

**Методы концентрирования,
выделения и разделения веществ; их
применение в технологии (включая
природоохранную) и экоаналитике**

Гребенщикова А.С.

ФФ07-14с

Введение



- успешное решение проблемы охраны биосферы, снижение отрицательного влияния индустриализации на состояние природной среды и многие другие глобальные проблемы непосредственно связаны с разработкой эффективных методов анализа
- необходимость в простых по выполнению, точных, чувствительных методиках, которые позволяли бы определять компонент в сложной по составу смеси
- концентрирование расширило пределы применимости инструментальных методов (атомно-абсорбционной спектрометрии, хроматографии, спектрофотометрии, вольтамперометрии)

Приёмы количественного извлечения,
концентрирования,
разделения и очистки веществ используются в
большинстве:

- современных производств
- биохимической промышленности
- атомной промышленности
- полупроводниковой промышленности
- металлургической промышленности



- обширные экспериментальные результаты последних лет - в монографиях Ю.А. Золотова, Н.М. Кузьмина, Москвина Л.Н., Царициной Л.Г., Мицуике А., других авторов



Юрий Александрович Золотов — советский и российский химик-аналитик, академик РАН, заведующий лабораторией аналитической химии платиновых металлов ИОНХ РАН, заведующий кафедрой аналитической химии Химического факультета МГУ, доктор химических наук

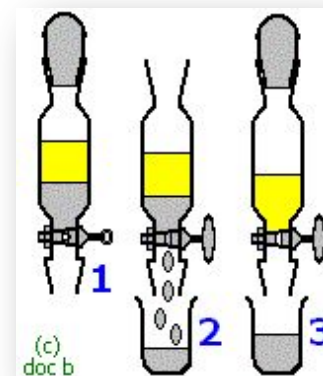
- наиболее распространенные методы:

- 1) экстракция (включая экстракционную хроматографию)
- 2) сорбционные методы (ионообменная и хелатная хроматография)
- 3) осаждение и соосаждение
- 4) электрохимические методы
- 5) мембранные методы
- 6) физические и физико-химические методы
- 7) флотация



Экстракция

Экстракция - это процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями (одним из них обычно является вода, вторым - органический растворитель)



- подчиняется правилу фаз Гиббса: $N + F = K + 2$,
где N - число фаз, F - число степеней свободы, K - число компонентов
- две фазы ($N = 2$), одно распределяемое вещество ($K = 1$) => система моновариантна ($F = 1$)
- соотношение между концентрациями растворенного вещества в каждой из фаз привело к формированию закона распределения



Экстракция используется для абсолютного и относительного концентрирования:

- 1) **абсолютное** заключается в увеличении концентрации вещества за счет его перевода из большого объема водной фазы в меньший объем органической
- 2) **относительное** - это разделение компонентов при резко различающихся их концентрациях (цель - замена матрицы, мешающей определению, на подходящий коллектор)

Концентрирование проводят либо экстрагируя матрицу, либо выделяя экстракцией микроэлементы



Основными преимуществами экстракционного метода являются :

- высокая избирательность и чистота разделения
- возможность работы как с большими, так и с малыми концентрациями
- отсутствие загрязнений продуктов
- легкость технологического и аппаратного оформления
- возможность осуществления непрерывного процесса
- автоматизация
- высокая производительность

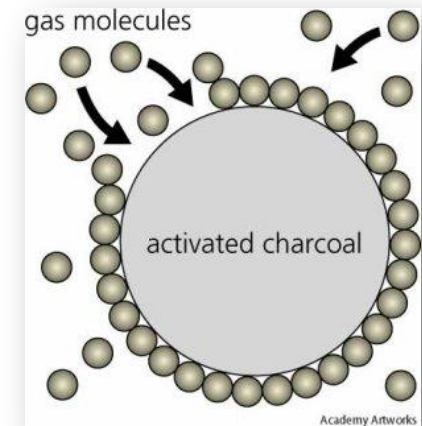
Области применения:

- 1) аналитическая химия
- 2) радиохимия
- 3) ядерная технология
- 4) технология цветных и редких металлов
- 5) научные исследования



Сорбционные методы

Сорбция – процесс поглощения газов, паров и растворённых веществ твёрдыми или жидкими поглотителями на твёрдом носителе

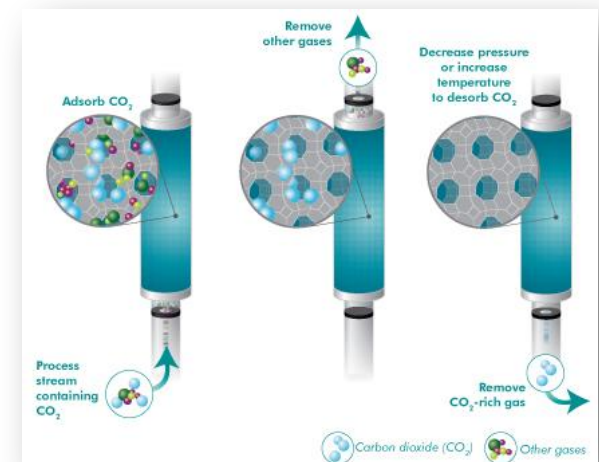


Классификация сорбционных методов:

- 1) адсорбция (физическая адсорбция и хемосорбция)
- 2) распределение веществ между двумя несмешивающимися фазами
- 3) капиллярная конденсация
- 4) ионный обмен

Основные преимущества:

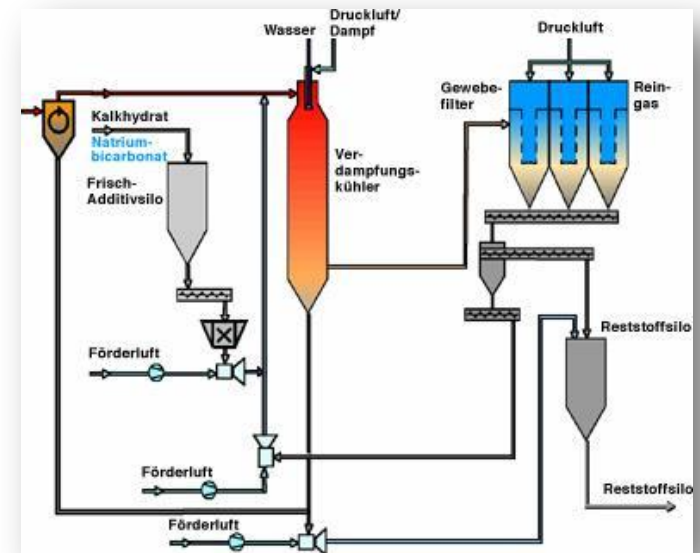
- хорошая селективность разделения
- высокая технологичность
- легкость автоматизации
- высокие значения коэффициентов концентрирования



При ионообменном концентрировании происходит **обменная адсорбция**: взамен адсорбированных ионов в раствор переходит эквивалентное количество других ионов, входящих первоначально в состав применённого адсорбента

В качестве адсорбентов применяют:

- активные угли
- цеолиты
- глинистые минералы
- силикагель
- оксид алюминия
- модифицированные сорбенты
- синтетические ионообменники и пр.



Сухая сорбция – это комбинация улавливания пыли, преобразования вредных веществ и адсорбции

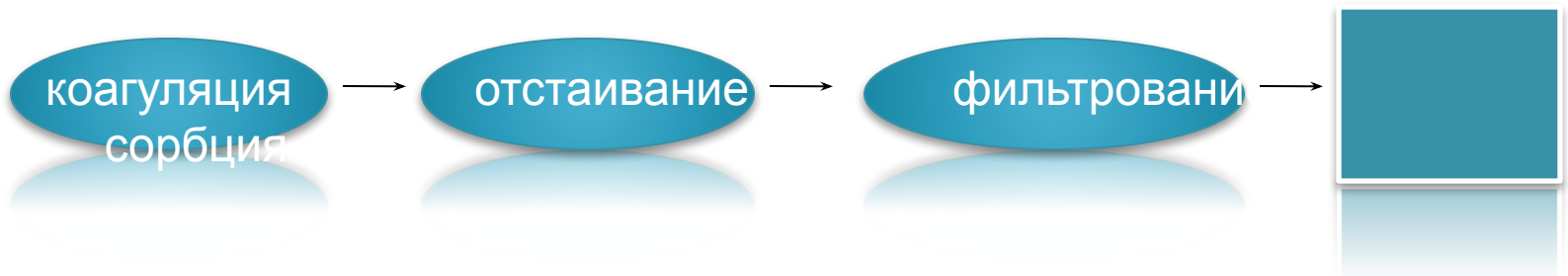
Эта технология позволяет добавлять самые различные адсорбенты, благодаря чему метод отличается очень широким диапазоном использования

Применение сорбционных методов для очистки сточных вод:

Сорбционная обработка целесообразна как "финишная" операция, после механической и других более дешевых видов очистки от грубодисперсных, коллоидных и части растворенных примесей



Оптимальная последовательность процессов
очистки:



Методы осаждения и соосаждения

- применяют для разделения неорганических веществ

Разделение путем осаждения основано на различной растворимости соединений, преимущественно в водных растворах

Применяют органические и неорганические осадители

Для повышения эффективности комбинируют с кислотно-основными, окислительно-восстановительными реакциями и реакциями комплексообразования

При концентрировании методом осаждения обычно выделяют матрицу, а не микрокомпонент



Соосаждение – явление загрязнения осадка примесями из раствора,

которые в данных условиях осаждения сами по себе не могут образовывать малорастворимые соединения

Соосаждение можно рассматривать в двух аспектах:

- 1) как нежелательный эффект, сопровождающий процесс осаждения и приводящий к загрязнению осадка
- 2) как процесс направленного выделения микропримесей



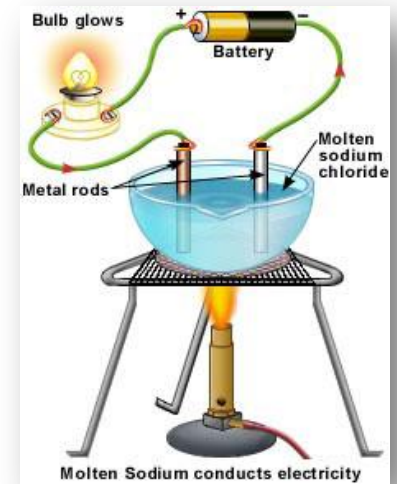
Электрохимические методы концентрирования

- для концентрирования микрокомпонентов используют прежде всего электролиз и цементацию



Преимуществами методов являются:

- уменьшение опасности загрязнения объекта
- избирательность
- высокая чувствительность
- автоматический контроль



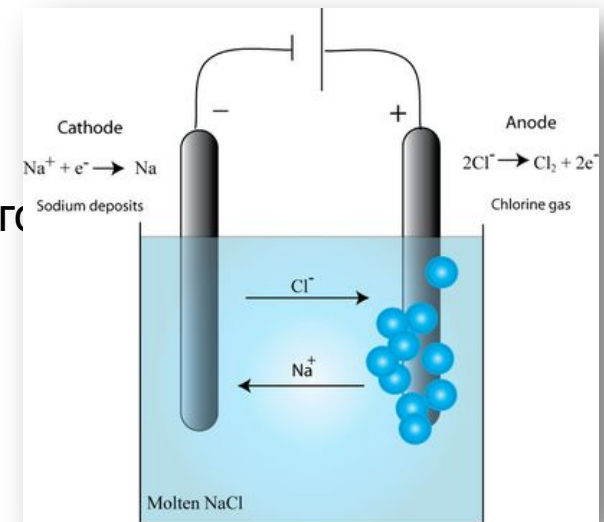
Электролиз – совокупность электрохимических окислительно-восстановительных процессов, происходящих при прохождении электрического тока через электролит с погруженными в него электродами

Путем электролиза производят H_2 и O_2 из воды,
 Cl_2 из водных растворов NaCl ,
 F_2 из расплава KF в KH_2F_3

Электролиз используют непосредственно для катодного выделения металла после того как он переведен из руды в раствор (**электроэкстракция**)

Также для очистки металла – **электролитического рафинирования**

Электролиз расплавов электролитов - важный способ производства многих металлов



Цементация стали — поверхностное диффузионное насыщение малоуглеродистой стали углеродом с целью повышения твёрдости, износостойчивости

Цементации подвергают низкоуглеродистые (обычно до 0.2 % С) и легированные стали

Процесс проводится при температурах:

- 1) 900—950 °С твёрдый карбюризатор
- 2) 850—900 °С газообразный карбюризатор

Карбюризатор представляет собой зерна древесного угля размером 3,6

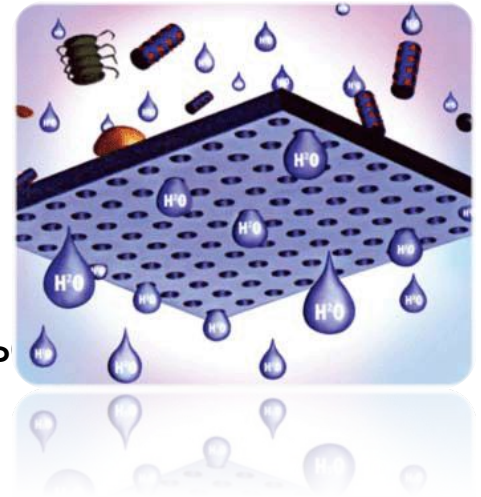
10 мм, покрытые пленкой углекислого бария

После цементации изделия подвергают термообработке



Мембранные методы

Мембрана – пленка , плоское тело,
протяженность которого по двум координатам
значительно превышает протяженность по треть



Мембраны могут быть:

- 1) непроницаемые упругие (применяют в микрофонах, телефонах)
- 2) избирательно проницаемые (позволяют разделять смеси веществ)

Мембрана – самый совершенный инструмент
для разделения веществ в
живых организмах

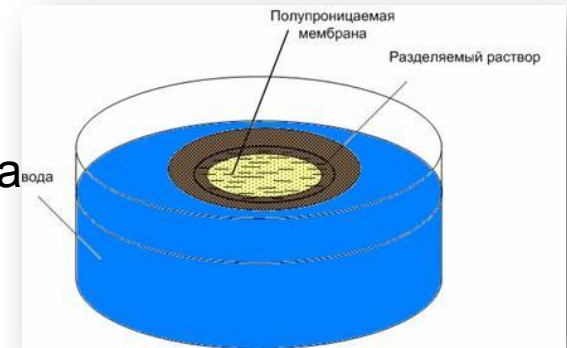
Диализ – метод мембранного разделения, использующий в качестве движущей силы процесса разность концентраций вещества на границах мембраны

Электродиализ – метод, использующий разность электрических потенциалов по обе стороны мембраны

Перепад давления по обе стороны мембраны лежит в основе баромембранных методов разделения:

- 1) микрофльтрация
- 2) ультрафльтрация
- 3) обратный осмос

Методы широко применяются при определении компонентов природных вод, атмосферного воздуха, технологических сред, биологических и медицинских препаратов



Эксперимент Томаса Грэхема



Обратный осмос — прохождение воды или других растворителей

через мембрану из более концентрированного в менее концентрированный раствор в результате воздействия давления,

превышающего разности растворов

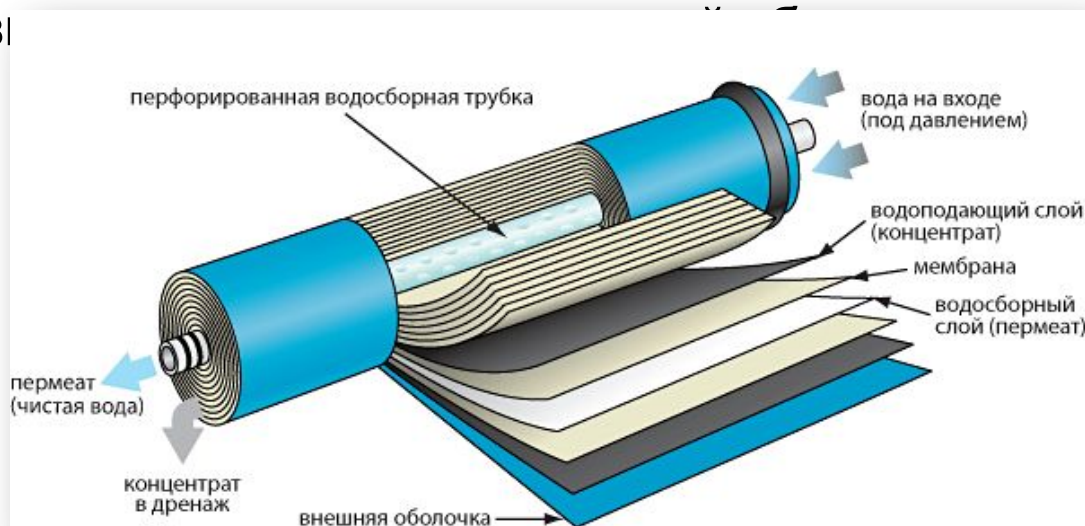
Селективная мембрана

Основная задача:

задерживание растворенных солей, а также различных органических веществ, к которым можно отнести гумусовые соединения, железо

Преимущества:

- минимум воздействия на состав проб
- зависимость результатов от легко регулируемых факторов
- высокие коэффициенты концентрирования



Строение обратноосмотической мембраны

Физические и физико-химические методы

- основаны на зависимости физических свойств вещества от его природы

Могут включать:

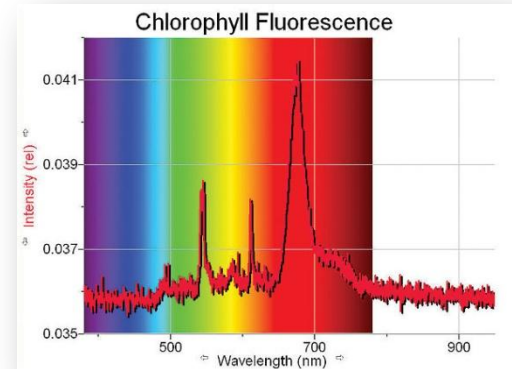
- химические превращения определяемого соединения
- растворение образца
- концентрирование анализируемого компонента
- маскирование мешающих веществ и др.

В качестве аналитического сигнала используют:

- интенсивность излучения
- силу тока
- электропроводность
- разность потенциалов и др.

Методы, основанные на исследовании испускания и поглощения электромагнитного излучения в различных областях спектра:

- 1) люминесцентный анализ
- 2) спектральный анализ
- 3) нефелометрия
- 4) турбидиметрия



Электрохимические методы, использующие измерение электрических свойств вещества:

- 1) кондуктометрия
- 2) кулонометрия
- 3) потенциометрия и др.



Хроматография:

- газовая
- жидкостная
- ионообменная
- тонкослойная



Chromatography

All chromatographic techniques flow the mixture, that is to be separated, through a material that **retains some components more than others.**

This causes different components to flow through the material at different speeds, so they separate.



Методы, основанные на измерении:

- 1) скоростей химических реакций (кинетические методы анализа)
- 2) тепловых эффектов реакций (термометрическое титрование)
- 3) на разделении ионов в магнитном поле (масс-спектрометрия)



Флотация

- сложный физико-химический процесс, заключающимся в создании комплекса частица-пузырек воздуха или газа, всплывании этого комплекса и удалении образовавшегося пенного слоя



Существуют следующие способы флотационной очистки:

- 1) флотация пузырьками, образующимися путем механического дробления воздуха (импеллерами, форсунками и др.)
- 2) флотация пузырьками, образующимися из пересыщенных растворов воздуха в воде (вакуумная, напорная)
- 3) электрофлотация

В. Хайнсу (Великобритания, 1860)

Масляная флотация: при перемешивании измельченной руды с маслом и водой сульфидные минералы избирательно смачиваются маслом и всплывают вместе с ним на поверхность воды, а порода осаждается

А. Нибелиус (США, 1892) и Маквистен (Великобритания, 1904)

Пленочная флотация: из тонкого слоя измельченной руды, находящегося на поверхности потока воды, выпадают гидрофильные частицы

С. Поттер (США, 1902)

Пенная флотация: обработанные реагентами частицы выносятся на поверхность воды пузырьками воздуха, образуя пенный слой, устойчивость которого регулируется добавлением пенообразователей

50-ые гг. 20 века

Ионная флотация: отдельные ионы взаимодействуют с флотационными реагентами-собираателями и извлекаются

И.С. Громека (Россия, конец 19 века)

Основные положения процесса смачивания

Л.Г. Гурвич (Россия, начало 20 века)

Положения о гидрофобности и гидрофильности



The HydroFloat Dissolved Air Flotation System

Существенное влияние *на развитие современной теории флотации* оказали труды А. Годена, А. Таггарта, И. Уорка, П.А.

Ребиндера, А.Н. Фрумкина, И.Н. Плаксина, Б.В. Дерягина и др.

Литература

- Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 288 с;
- Коренман, Я.И. Экстракция органических соединений: общие закономерности и применение в анализе. Жур. аналит. химии. – 2002.-Том 57; № 10-С. 1064-1071;
- Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988;
- Мещеряков Н. Флотация, Флотационные машины, М., 1972;
- Глембоцкий В. А., Классен В. И., Флотация, М., 1973; Справочник по обогащению руд, М., 1974.