

# ARTYKUŁY I MATERIAŁY

**Paweł MACIEJEWSKI\***  
**Waldemar ROBAK**

## **WZAJEMNA MIESZALNOŚĆ I NAPIĘCIE MIĘDZYFAZOWE W WYBRANYCH CIEKŁYCH UKŁADACH ROZPUSZCZALNIK ORGANICZNY – WODA**

### **Wstęp**

Rozwój przemysłu powoduje wzrost zapotrzebowania na surowce mineralne, w tym na surowce metali nieżelaznych. Wydobycie tych metali jest znacznie utrudnione, ponieważ łatwo dostępne złoża minerałów ulegają wyczerpaniu, a dostępne rudy metali nieżelaznych charakteryzują się dość niską zawartością składników użytecznych. Konieczne jest więc poszukiwanie skutecznych metod zagospodarowania ubogich surowców. Poszukiwania te idą również w kierunku rozwoju metod przerobu rozmaitych odpadów przemysłowych, które dotychczas nie miały znaczenia technicznego. Konieczne jest także oczyszczanie ścieków przemysłowych i wód z różnego rodzaju zanieczyszczeń, a szczególnie z pierwiastków toksycznych. Dlatego coraz większym zainteresowaniem cieszą się hydrometalurgiczne metody przerobu rud, odpadów i półproduktów. Podstawowe operacje stosowane w procesach hydrometalurgicznych do otrzymywania metali to ługowanie i koncentrowanie oraz selektywne wydzielanie jonów metali z roztworów wodnych. W procesie ługowania ubogich surowców otrzymuje się duże objętości roztworów o dość niskim stężeniu składników użytecznych, dlatego też istotną rolę we współczesnych technologiach hydrometalurgicznych zaczynają odgrywać fizykochemiczne metody koncentrowania i rozdzielania jonów, takie jak ekstrakcja rozpuszczalnikowa, wymiana jonowa, metody flotacyjne, sorpcja oraz procesy transportu przez membrany, w tym procesy transportu przez membrany ciekłe. Umożliwiają one selektywne wydzielenie określonych

---

\* mjr dr inż. Paweł MACIEJEWSKI, mjr mgr inż. Waldemar ROBAK – Wyższa Szkoła Oficerska Wojsk Lądowych

składników i stanowią pośredni etap chemicznego przerobu ubogich surowców, bądź zanieczyszczonych wód. Rozwój i doskonalenie metod koncentrowania i rozdzielania jonów metali z roztworów wodnych determinuje dalszy rozwój hydrometalurgii. Procesy tego typu mają również zastosowanie w wojskach inżynieryjnych podczas oczyszczania i uzdatniania wody, jak również w wojskach chemicznych w akcjach likwidacji skażeń po zdarzeniach typu ROTA NUC, np. z użyciem broni radiologicznej.

Celem artykułu jest wprowadzenie czytelnika w problematykę oraz prezentacja aktualnych osiągnięć w zakresie modelowania najczęściej spotykanych w hydrometalurgii ciekłych układów dwufazowych, tj. układów rozpuszczalnik organiczny (S) - woda (W). Autorzy zamierzają w kolejnych artykułach podjąć próbę modelowania bardziej złożonych układów, aby ostatecznie opisać rzeczywiste układy dwufazowe w procesach technologicznych.

### 1. Modelowanie układów dwufazowych rozpuszczalnik organiczny - woda

W ustalonej temperaturze stan równowagi w ciekłych układach dwufazowych charakteryzuje stała wartość napięcia międzyfazowego,  $\gamma_{12}$ , oraz wzajemne nasycenie obydwu faz. Napięcie międzyfazowe oraz stan wzajemnego nasycenia w tych układach zależy wyłącznie od temperatury. Do najczęściej spotykanych ciekłych układów dwufazowych należą układy rozpuszczalnik organiczny (S) - woda (W) lub rozpuszczalnik organiczny - wodne roztwory elektrolitów, ponieważ mają one duże znaczenie praktyczne dla różnych procesów stosowanych w hydrometalurgii, technologii chemicznej i biotechnologii (ekstrakcja rozpuszczalnikowa), przeróbce kopalin (aglomeracja olejowa) i ochronie środowiska (ciekłe membrany w technologii wody i ścieków) [1,2,3-5].

Stan wzajemnego nasycenia fazy wodnej rozpuszczalnikiem i fazy organicznej wodą wyraża się zazwyczaj odpowiednimi uławkami molowymi,  $x_{W,S}$  i  $x_{S,W}$  [6,7]. Należy podkreślić, że właściwości fizyczne każdej z obydwu faz, np. gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe, różnią się od właściwości czystej wody i czystego rozpuszczalnika organicznego.

Wielkością zależną od wzajemnej rozpuszczalności w ciekłych układach dwufazowych jest napięcie międzyfazowe. W układach rozpuszczalnik organiczny - woda napięcie międzyfazowe opisuje ilościowo, znana od dawna, korelacja Donahue-Bartella [8]:

$$\gamma_{12} = a - b \log(x_{S,W} + x_{W,S}) \quad (1)$$

Inna korelacja, sformułowana i sprawdzona w pracy [9], ma postać:

$$\gamma_{12} = a - b_1 \log x_{S,W} - b_2 \log x_{W,S} \quad (2)$$

Jeśli obydwie fazy w układach rozpuszczalnik organiczny - woda są wzajemnie nasycone, to po ich rozdzieleniu uzyskuje się dwie serie roztworów: nasycone roztwory wody w rozpuszczalnikach organicznych oraz nasycone roztwory rozpuszczalników w wodzie. W obydwu seriach uzyskanych roztworów dwuskładnikowych logarytmiczne wartości ułamek molowych  $x_{S,W}$  i  $x_{W,S}$  można skorelować z parametrami modelu Kamleta-Tafta.

Ogólną postać modelu Kamleta-Tafta przedstawia równanie (3):

$$Y = f(\pi^*, \alpha, \beta, \delta_H^2) \quad (3)$$

gdzie:  $\pi^*$  - bezwymiarowy parametr efektów polaryzacji/polaryzowalności,

$\alpha$  - bezwymiarowy parametr zdolności rozpuszczalnika do donacji wiązania wodorowego,

$\beta$  - bezwymiarowy parametr zdolności rozpuszczalnika do akceptacji ( $\beta$ ) wiązania wodorowego,

$\delta_H^2$  - kwadrat parametru rozpuszczalności Hildebranda.

W przypadku serii roztworów lub ciekłych układów dwufazowych zawierających substancje rozpuszczone należące do tego samego szeregu homologicznego należy model (3) zmodyfikować, wprowadzając takie deskryptory, które pozwalają te substancje odróżnić od siebie. W wielu przypadkach zadowalające wyniki uzyskuje się, stosując objętość molową McGowana ( $V_x$ ) i bilans hydrofilowo-hydrofobowy ( $HLB$ ) [10]. Modyfikację modelu Kamleta-Tafta stosowaną przez autorów dla potrzeb niniejszej pracy przedstawia równanie (4):

$$Y = f(\pi^*, \alpha, \beta, \delta_H^2, V_x, HLB) \quad (4)$$

gdzie:  $V_x$  - objętość molowa McGowana,

$HLB$  - bilans hydrofilowo-hydrofobowy w skali McGowana.

Według Leggetta [11], model Kamleta-Tafta dany równaniem (3) można zmodyfikować do postaci:

$$Y = f(\pi^*, \pi^{*2}, \alpha, \beta, \alpha\beta) \quad (5)$$

gdzie kwadrat parametru rozpuszczalności Hildebranda wyrażony jest liniową kombinacją parametrów  $\pi^{*2}$  i  $\alpha\beta$ . Analogicznie do równania (4) stosowany w pracy model Leggetta przyjmie postać

$$Y = f(\pi^*, \pi^{*2}, \alpha, \beta, \alpha\beta, V_x, HLB) \quad (5)$$

Kolejny przypadek modyfikacji dotyczy właściwości  $Y$  mierzonej w serii roztworów różnych substancji rozpuszczonych w wybranym rozpuszczalniku. Tym razem właściwość ta zależy wyłącznie od cech substancji rozpuszczonych, dlatego odpowiednia forma modelu Kamleta-Tafta i Leggetta dana jest równaniami:

$$Y = f(\pi_m^*, \alpha_m, \beta_m, V_x, HLB) \quad (5)$$

i

$$Y = f(\pi_m^*, \pi_m^{*2}, \alpha_m, \beta_m, \alpha_m\beta_m V_x, HLB) \quad (6)$$

gdzie,  $\pi_m^*$ ,  $\alpha_m$ ,  $\beta_m$  oznaczają solwatochromowe parametry monomerycznych cząsteczek substancji rozpuszczonych.

Wartości parametrów Kamleta-Tafta dla substancji analizowanych w pracy przedstawiono w tabeli 1, natomiast w tabeli 2 zamieszczone są wartości napięcia międzyfazowego ( $\gamma_{12}$ ) i wzajemnej rozpuszczalności w wybranych układach rozpuszczalnik organiczny - woda w 25°C [6,18-26]. Wzajemne rozpuszczalności wyrażone są jako ułamki molowe:  $x_{W,S}$  - rozpuszczalników w fazie wodnej i  $x_{S,W}$  - wody w fazie organicznej.

Tabela 1. Wartości parametrów Kamleta-Tafta dla wybranych związków ciekłych jako rozpuszczalników i substancji rozpuszczonych [12 - 17]

Związek	$\pi^*$	$\alpha$	$\beta$	$\delta_H^2$ , MJ/m	$\pi_m^*$	$\alpha_m$	$\beta_m$
Heksan	-0,08	0	0	225,00	-0,08	0	0
Heptan	-0,08	0,00	0,00	231,04	-0,08	0,00	0,00
Oktan	0,01	0,00	0,00	243,36	0,01	0,00	0,00
2,2,4-Trimetylopentan	0,01	0,00	0,00	204,49	0,01	0,00	0,00
Nonan	0,02	0,00	0,00	243,36	0,02	0,00	0,00
Dekan	0,03	0,00	0,00	249,64	0,03	0,00	0,00
Undekan	0,04	0,00	0,00	256,00	0,04	0,00	0,00
Dodekan	0,05	0,00	0,00	262,44	0,05	0,00	0,00
Tetradekan	0,06	0,00	0,00	265,69	0,06	0,00	0,00
Heksadekan	0,08	0,00	0,00	268,96	0,08	0,00	0,00
1-Trideken <sup>a</sup>	0,08	0,00	0,07	-	0,08	0,00	0,07
1-Tetradeken <sup>a</sup>	0,08	0,00	0,07	-	0,08	0,00	0,07
1-Pentadeken <sup>a</sup>	0,08	0,00	0,07	-	0,08	0,00	0,07
1-Heksadeken <sup>a</sup>	0,08	0,00	0,07	-	0,08	0,00	0,07
Benzen	0,59	0,00	0,10	353,44	0,59	0	0,10
Toluen	0,54	0,00	0,11	334,89	0,54	0,00	0,11
Chloroform	0,58	0,20	0,10	357,21	0,58	0,20	0,10
1,1-Dichloroetan	0,48	0,10	0,10	342,25	0,48	0,10	0,10
1,2-Dichloroetan	0,81	0,00	0,10	416,16	0,81	0,00	0,10
Octan etylu	0,55	0,00	0,45	345,96	0,55	0,00	0,45
Chlorooctan etylu	0,67	0,00	0,35	-	0,67	0,00	0,35
1-Propanol <sup>b</sup>	0,52	0,84	0,90	590,49	0,40	0,33	0,45
1-Butanol <sup>b</sup>	0,47	0,84	0,84	542,89	0,40	0,33	0,45
1-Pentanol <sup>b</sup>	0,40	0,84	0,86	497,29	0,40	0,33	0,45
1-Heksanol <sup>b</sup>	0,40	0,80	0,84	479,61	0,40	0,33	0,45
1-Heptanol	-	-	-	470,89	0,40	0,33	0,45
1-Oktanol <sup>b</sup>	0,40	0,77	0,81	445,21	0,40	0,33	0,45
1-Nonanol	-	-	-	428,49	0,40 <sup>c</sup>	0,33 <sup>c</sup>	0,45 <sup>c</sup>
1-Dekanol <sup>b</sup>	0,45	0,70	0,82	420,25	0,40 <sup>c</sup>	0,33 <sup>c</sup>	0,45 <sup>c</sup>
1-Dodekano <sup>b</sup>	0,42	-	-	400,00	0,40 <sup>c</sup>	0,33 <sup>c</sup>	0,45 <sup>c</sup>
Anilina	0,73	0,26	0,50	445,21	0,73	0,16	0,45

Źródło: Opracowanie własne

<sup>a</sup> założono parametry,  $\pi^* = \pi_m^*$ ,  $\alpha = \alpha_m$  i  $\beta = \beta_m$ , takie jak parametry dla 1-butenu <sup>b</sup> parametry  $\pi^*$ ,  $\alpha$  i  $\beta$  bezwodnych alkoholi; <sup>c</sup> parametry takie, jak u wcześniejszych homologów

Tabela 2. Napięcie międzyfazowe i wzajemna rozpuszczalność w 25 °C w wybranych układach rozpuszczalnik organiczny - woda

Rozpuszczalnik	$V_x$	$HLB$	$\gamma_{12}$ mN/m	$-\log x_{w,s}$ eks.	$-\log x_{w,s}$ obl.	$-\log x_{s,w}$ eks.	$-\log x_{s,w}$ obl.	Lit.
Heksan	95,40	3,785	50,38	5,556	5,635	3,218	3,094	73,239
Heptan	109,49	3,310	50,71	6,301	6,319	3,153	3,114	73,239
Oktan	123,58	2,835	51,16	6,959	6,867	3,096	3,145	73,239
2,2,4-Trimetylopentan	123,58	2,835	49,73	6,456	6,867	3,071	3,145	73,240
Nonan	137,67	2,361	51,63	7,686	7,498	3,250	3,169	73,239, 241
Dekan	151,76	1,886	51,98	8,208	8,129	3,245	3,193	73,239, 241
Undekan	165,85	1,411	52,25	9,300	8,761	3,223	3,216	73,239, 241
Dodekan	179,94	0,936	52,55	9,420	9,392	3,212	3,240	73,239, 241
Tetradekan	208,12	-0,014	52,92	9,680*	10,666	-	3,288	240,241
Heksadekan	236,30	-0,963	53,30	10,150*	11,929	3,169	3,334	73,240, 241
1-Trideken	189,73	0,606	49,29	-	9,427	-	3,002	242
1-Tetradeken	203,82	0,131	47,77	-	10,069	-	3,026	242
1-Pentadeken	217,91	-0,344	47,66	-	10,711	-	3,051	242
1-Heksadeken	232,00	-0,818	47,51	-	11,353	-	3,075	242
Benzen	71,64	4,586	34,00	3,398	3,346	2,599	2,366	73,243
Toluen	85,73	4,111	35,40	3,947	3,986	2,625	2,409	73,244
Chloroform	61,67	4,922	30,80	2,924	2,902	2,232	2,379	73,244
1,1,1-Trichloroetan	75,76	4,447	36,60	3,759	4,182	2,602	2,835	73,244
1,1,2-Trichloroetan	75,76	4,447	29,60	3,230	3,234	2,140	2,105	73,244
Octan etylu	74,66	7,484	6,40	1,796	1,624	0,860	1,006	73,244
Chlorooctan etylu	86,90	7,071	16,00	2,533	2,599	1,316	1,247	245,246
4-Metylo-2-pentanon	96,97	5,232	10,40	2,465	2,372	1,000	0,909	73,244
1-Butanol	73,09	6,037	1,67	1,716	1,710	0,291	0,421	73,247
1-Pentanol	87,18	5,562	4,50	2,426	2,352	0,466	0,447	73,247
1-Heksanol	101,27	5,087	6,45	2,983	2,994	0,538	0,496	73,247
1-Heptanol	115,36	4,612	7,48	3,553	3,636	0,573	-	73,247
1-Oktanol	129,45	4,138	8,24	4,153	4,278	0,684	0,607	73,247
1-Nonanol	143,54	3,663	8,49	4,790	4,920	0,578	-	73,247
1-Dekanol	157,36	3,188	8,33	5,376	5,550	0,573	0,533	73,247
1-Dodekanol	185,81	2,238	7,65	6,648	6,846	0,893	-	73,247
Anilina	81,62	5,749	6,90	2,168	1,752	0,662	0,819	73,244

Źródło: Opracowanie własne

\* dane pominięte w obliczeniach

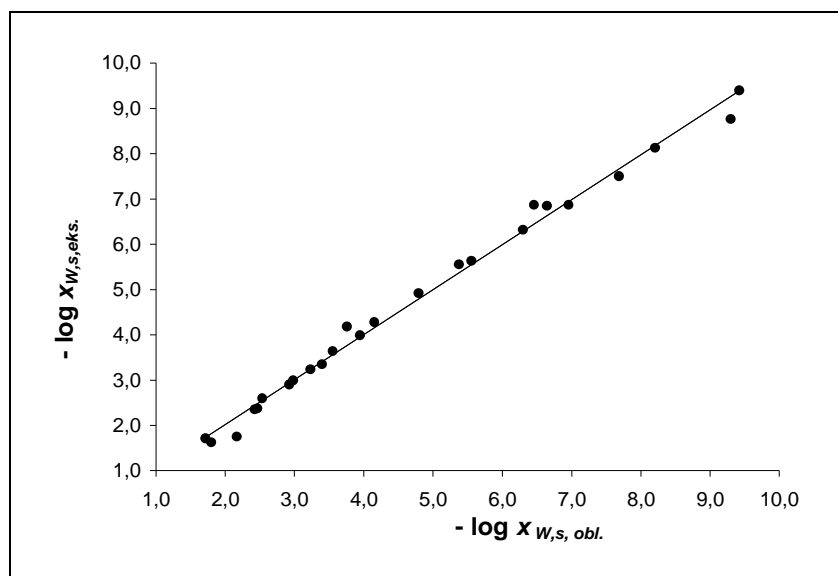
### 1.1. Rozpuszczalność rozpuszczalników organicznych w wodzie

Rozpuszczalność związków organicznych w wodzie należy, zgodnie z modelem Kamleta-Tafta, korelować z parametrami ich monomerycznych cząsteczek:  $\pi_m^*$ ,  $\alpha_m$ ,  $\beta_m$ ,  $V_{xm}$ . Rozpuszczalności tetradekanu i heksadekanu są zawyżone, dlatego zostały pominięte w obliczeniach, natomiast analiza pozostałych danych z tabeli 2 doprowadziła autorów do korelacji w następującej postaci:

$$\log x_{w,s} = -(1,25 \pm 0,23) + (1,05 \pm 0,28)\pi_m^* + (5,43 \pm 0,28)\beta_m - (0,0455 \pm 0,0016)V_{xm}$$

$$R^2 = 0,9911, \text{ S.D.} = 0,22, F = 889,3, N = 25 \quad (7)$$

z odchyleniem +3,21 S.D. dla zaniżonej rozpuszczalności undekanu.



Rys. 1. Rozpuszczalność wybranych rozpuszczalników organicznych w wodzie zgodnie z równaniem (7)

*Źródło: Opracowanie własne*

Rozpuszczalność rozpuszczalników organicznych w wodzie wzrasta ze wzrostem zdolności ich cząsteczek do akceptacji wiązań wodorowych oraz ich oddziaływań niespecyficznych z cząsteczkami wody. Potwierdza to, że wyniki uzyskane przez autorów, przedstawione na rys. 1, pozostają w dobrej zgodności z wynikami obliczeń Kamleta i współpracowników [15]. Korelacja (7), pomimo swej prostoty, daje porównywalne lub znacznie dokładniejsze wyniki niż korelacje proponowane przez innych autorów [9,27,28]. Zatem korelacja ta ma również znaczenie praktyczne, ponieważ pozwala przewidzieć nieznanne wartości rozpuszczalności rozpuszczalników organicznych w wodzie lub skorygować niepewne dane. Rozpuszczalność wyższych alkenów (1-tridekenu, 1-tetradekenu, 1-pentadekenu i 1-heksadekenu) w wodzie obliczono, zakładając, że ich parametry,  $\pi^* = \pi_m^* = 0,08$ ,  $\alpha = \alpha_m = 0$  i  $\beta = \beta_m = 0,07$  są takie same, jak parametry 1-butenu [16]. Obliczone rozpuszczalności rozpuszczalników organicznych w wodzie zamieszczone są w tabeli 2.

## 1.2. Rozpuszczalność wody w rozpuszczalnikach organicznych

Rozpuszczalność różnych związków chemicznych, w tym wody, w różnych rozpuszczalnikach zależy od ich właściwości mierzonych parametrami  $\pi^*$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  oraz gęstością energii kohezji, która jest nieznaną w przypadku wyższych alkenów i chlorooctanu etylu. Z tego powodu autorzy zastosowali model Leggetta, w którym gęstość energii kohezji rozpuszczalników zastępuje się liniową kombinacją parametrów  $\pi^{*2}$  i  $\alpha\beta$ :

$$\log x_{s,w} = -(3,18 \pm 0,05) + (1,21 \pm 0,26)\pi^{*2} + (3,80 \pm 0,31)\beta - (1,08 \pm 0,36)\alpha\beta$$

$$R^2 = 0,9839, S.D. = 0,15, F = 448,0, N = 23 \quad (8)$$

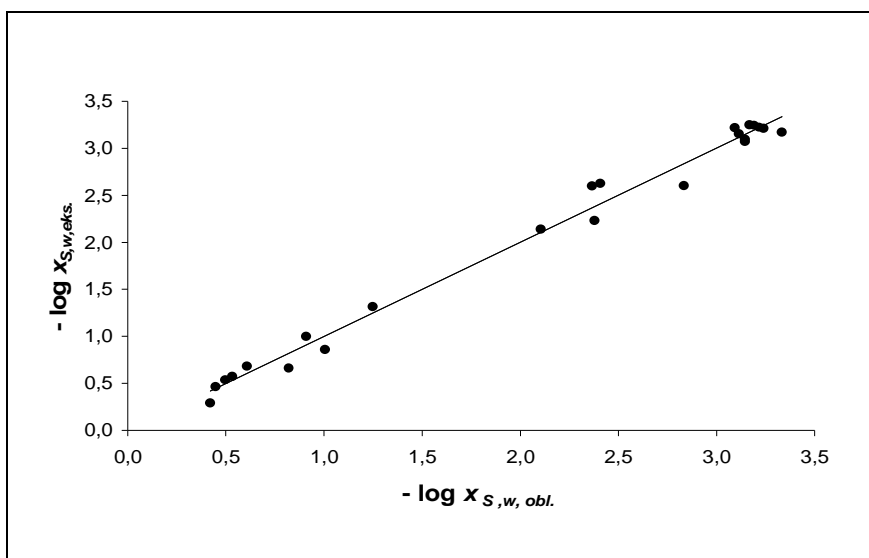
Uzyskaną korelację cechuje duża istotność, dobra jakość statystyczna i brak odchyleń powyżej  $\pm 3S.D.$ . Rozpuszczalność wody w danym rozpuszczalniku zależy głównie od jego zdolności do akceptacji wiązań wodorowych, ale kolejna, wyznaczona

przez autorów korelacja wskazuje, że pewne znaczenie odgrywa również jego hydrofobowość:

$$\log x_{s,w} = -(3,29 \pm 0,07) + (0,95 \pm 0,26)\pi^{*2} + (3,59 \pm 0,30)\beta - (0,94 \pm 0,34)\alpha\beta + (0,051 + 0,024)HLB$$

$$R^2 = 0,9865, S.D. = 0,13, F = 403,0, N = 23 \quad (9)$$

Doświadczalne i obliczone w oparciu o korelację (9) rozpuszczalności wody w rozpuszczalnikach organicznych pozostają w dobrej zgodności, o czym świadczą wyniki zamieszczone w tabeli 2 i przedstawione na rys. 2.



Rys. 2. Rozpuszczalność wody w wybranych rozpuszczalnikach organicznych zgodnie z równaniem (9)

*Źródło: Opracowanie własne*

Jakość korelacji (8) i (9) jest porównywalna lub znacznie lepsza od korelacji proponowanych przez innych autorów [9,27-30].

## 2. Zależność napięcia międzyfazowego od wzajemnej rozpuszczalności w układach rozpuszczalnik organiczny - woda

Im większa jest wzajemna rozpuszczalność w układzie rozpuszczalnik organiczny-woda, tym mniejsze napięcie międzyfazowe [8,9,27,28,30]. Obliczone wartości ułamków molowych określających wzajemne rozpuszczalności w 28 układach rozpuszczalnik organiczny - woda (tabela 2) można poddać weryfikacji, stosując odpowiednie korelacje empiryczne [8,9] do obliczeń napięcia międzyfazowego.

a) Korelacja Donahue – Bartella (D-B) [8]:

$$\gamma_{12} = -(4,70 \pm 1,02) - (17,28 \pm 0,41)\log(x_{s,w} + x_{w,s})$$

$$R^2 = 0,9878, S.D. = 2,41, F = 1754, N = 28 \quad (10)$$

Jednoparametrową korelację (5.63) charakteryzuje dobra jakość i istotność statystyczna oraz jedno odchylenie powyżej 3 S.D., mianowicie -3,88 S.D. w układzie 1,1,1-trichloroetan –woda.

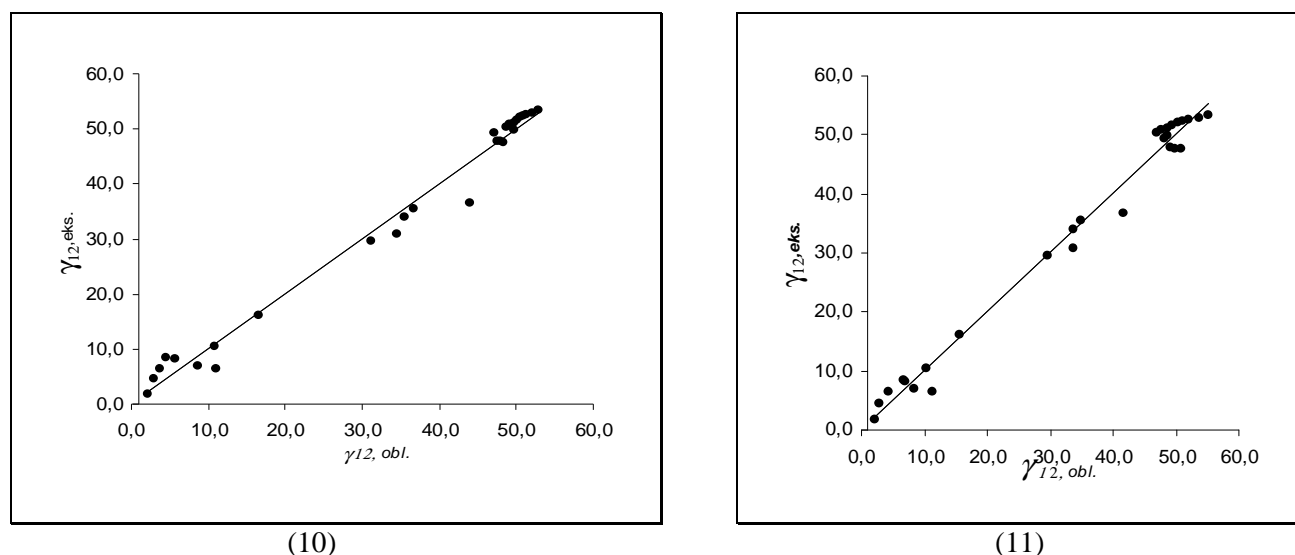
b) Korelacja Apostoluka – Szymanowskiego (A-S) [9]:

$$\gamma_{12} = -(5,73 \pm 1,01) - (15,69 \pm 0,63) \log x_{s,w} - (0,729 \pm 0,210) \log x_{w,s}$$

$$R^2 = 0,9860, \text{ S.D.} = 2,31, F = 950, N = 28 \quad (11)$$

Korelacja (11) świadczy dobitnie, że napięcie międzyfazowe w układach rozpuszczalnik organiczny - woda zależy głównie od rozpuszczalności wody w fazie organicznej. Współczynnik determinacji ( $R^2$ ) i statystyka (F) są co prawda mniejsze niż odpowiednie wartości w korelacji (10), ale nie oznacza to mniejszej istotności i gorszej jakości dwuparametrowej korelacji (11). O jej jakości świadczy mniejsze odchylenie standardowe i brak odchyień powyżej  $\pm 3\text{S.D.}$

Korelacja (10) daje lepsze dopasowanie danych w obszarze dużych wartości napięcia międzyfazowego (układy z alkanami i alkenami), natomiast korelacja (11) dobrze sprawdza się w zakresie mniejszych wartości napięcia międzyfazowego (rys. 3.).



Rys. 3. Napięcie międzyfazowe w 28 układach rozpuszczalnik organiczny - woda zgodnie z korelacjami (10) i (11)

Źródło: Opracowanie własne

## 2.1. Napięcie międzyfazowe w układach rozpuszczalnik organiczny - woda w świetle parametrów modelu Kamleta -Tafta

Pierwszą historycznie pracą, wskazującą na bezpośredni związek między napięciem międzyfazowym w układach rozpuszczalnik organiczny – woda, a empirycznymi parametrami rozpuszczalników, jest publikacja autorów rosyjskich [30]. Po raz pierwszy kompleksową analizę korelacyjną napięcia międzyfazowego w układach rozpuszczalnik - woda przeprowadzili Apostoluk i Szymanowski [9], stosując czteroparametrową korelację (5.63).



trowe modele Koppela-Palma i Kamleta-Tafta oraz odpowiednie parametry rozpuszczalników. Freitas i współpracownicy [31] komentując wyniki pracy [9], stwierdzili, że lepsze wyniki uzyskuje się, korelując napięcie międzyfazowe z parametrami monomerycznych cząsteczek rozpuszczalników. Autorzy zastosowali pięcioparametrowy model Abrahama substancji rozpuszczonych [32]. Apostołuk Drzymała [33] poddali weryfikacji obliczenia Freitas i współpracowników, usuwając z analizowanego przez nich zbioru napięć międzyfazowych te dane, które są błędne lub obciążone grubymi błędami doświadczalnymi.

Model Kamleta-Tafta ma, w zależności od potrzeb, dwie postaci i operuje parametrami rozpuszczalników lub substancji rozpuszczonych (tabela 1). Autorzy w przeprowadzonych obliczeniach porównali obydwie formy modelu Kamleta-Tafta w zastosowaniu do bezpośredniej analizy napięć międzyfazowych w ciekłych układach dwufazowych z tabeli 2, a także wykorzystali odpowiednią postać modelu Leggetta. Wówczas, gdy właściwości rozpuszczalników organicznych decydują o napięciu międzyfazowym, to dla 22 układów z tabeli 2 spełniona jest następująca korelacja:

$$\gamma_{12} = (89,33 \pm 4,44) - (22,56 \pm 1,65)\pi^* - (28,86 \pm 1,84)\beta - (0,17 \pm 0,02)V_x - (6,16 \pm 0,59)HLB$$

$$R^2 = 0,9962, \text{ S.D.} = 1,29, \text{ F} = 1374, \text{ N} = 22 \quad (12)$$

Pomimo że korelację (12) cechuje dobra jakość i znacząca istotność statystyczna, to model Kamleta-Tafta z parametrami monomerycznych cząsteczek rozpuszczalników pozwala zwiększyć do 25 liczbę analizowanych układów z tabeli 2, a także zmniejszyć odchylenie standardowe kolejnej korelacji:

$$\gamma_{12} = (74,88 \pm 7,29) - (12,16 \pm 2,05)\pi_m^* - (20,69 \pm 4,76)\alpha_m - (51,52 \pm 6,13)\beta_m$$

$$- (0,0178 \pm 0,0075)\delta_H^2 - (0,0804 \pm 0,0343)V_x - (3,49 \pm 0,99)HLB$$

$$R^2 = 0,9969, \text{ S.D.} = 1,17, \text{ F} = 1292, \text{ N} = 25 \quad (13)$$

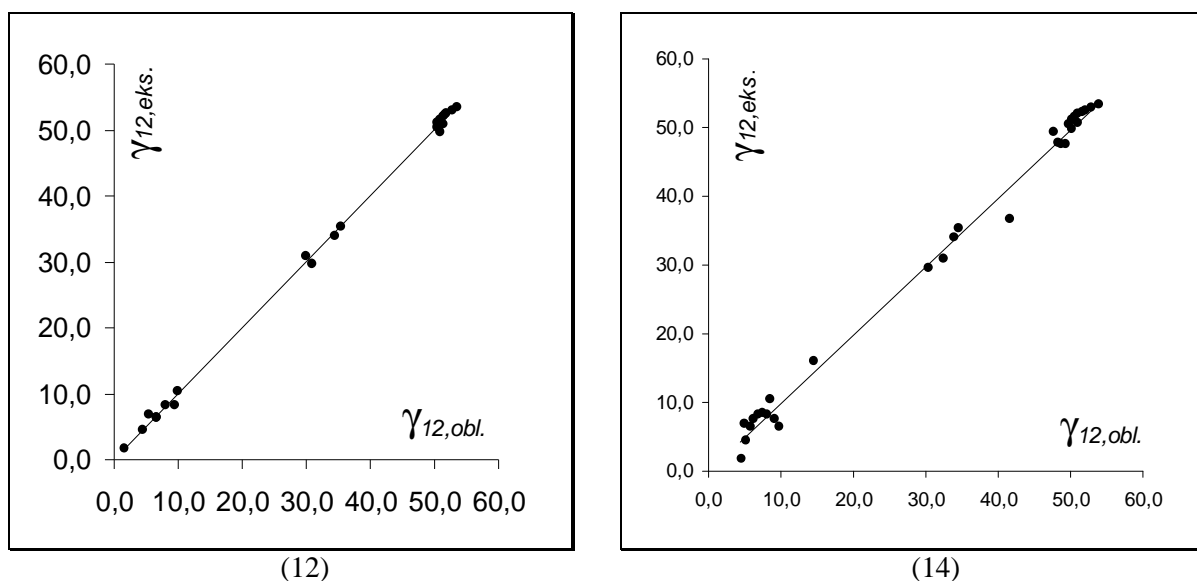
W omawianym przypadku jedynie układ 1-dodekanol – woda ma odchylenie powyżej -3 S.D. Niezbyt istotny wkład gęstości energii kohezji rozpuszczalników (nieznany dla wyższych alkenów i chlorooctanu etylu) można oczywiście pominąć, ale uproszczona korelacja będzie miała gorszą jakość niż korelacja (13). Aby wyeliminować gęstość energii kohezji rozpuszczalników, a tym samym zwiększyć liczbę danych doświadczalnych poddawanych analizie, autorzy zastosowali model Leggetta:

$$\gamma_{12} = (53,82 \pm 0,46) - (13,97 \pm 1,83)\pi_m^* - (61,01 \pm 3,42)\beta_m - (59,96 \pm 7,85)\alpha_m\beta_m$$

$$- (1,20 \pm 0,18)HLB$$

$$R^2 = 0,9950, \text{ S.D.} = 1,45, \text{ F} = 1442, \text{ N} = 30 \quad (14)$$

Z bezpośredniej interpretacji korelacji (12 - 14) wynika, że wzrost hydrofilowości oraz polarności rozpuszczalników organicznych, mierzona gęstością ich energii kohezji i zdolnością do akceptacji wiązań wodorowych, prowadzi do znacznego zmniejszenia napięcia międzyfazowego w układach badanych przez autorów (rys. 4). Znamienny dla tych korelacji jest bardzo znaczący wkład bilansu hydrofilowo - lipofilowego w skali McGowana cząsteczek rozpuszczalników, co różni je zasadniczo od korelacji proponowanych przez innych autorów [9,28,28,30,31,33].



Rys. 4. Napiecie międzyfazowe w wybranych układach rozpuszczalnik organiczny - woda zgodnie z równaniami (12) i (14)

*Źródło: Opracowanie własne*

### Podsumowanie

Przedstawione wyniki obliczeń nie przesądzają o wyższości którejkolwiek formy modelu Kamleta-Tafta lub modelu Leggetta nad innymi modelami oddziaływania substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik. Ponadto wyniki te nie stanowią jednoznacznego dowodu, przemawiającego za przyjęciem lub odrzuceniem postulatu Freitas'a i współpracowników [31], że napięcie międzyfazowe w układach rozpuszczalnik organiczny – woda należy korelować z parametrami monomerycznych cząsteczek rozpuszczalników. Autorzy uważają, że w tej kwestii można mieć odmienne zdanie. Po pierwsze świadczą o tym ich własne obliczenia oraz wyniki Apostoluka i Szymanowskiego [9], które mogą dowodzić, że dominujący wpływ na napięcie międzyfazowe ma rozpuszczalność wody w rozpuszczalnikach organicznych. Po drugie rozpuszczalność wody w cieczach organicznych zależy od parametrów charakteryzujących ich właściwości jako rozpuszczalników, a nie jako substancji rozpuszczonych. Poszerzenie rozważań na bardziej złożone układy badawcze może znaleźć militarne zastosowania w wojskowych inżynierskich i chemicznych w procesach oczyszczania, uzdatniania wody, jak również utylizacji roztworów skażonych radioizotopami. Szczegółowa znajomość rzeczywistych układów dwufazowych i procesów zachodzących na powierzchni międzyfazowej umożliwi również dobór optymalnych parametrów realizacji fizykochemicznych procesów wydzielania, celem najefektywniejszego usunięcia rozpuszczonych, toksycznych i radioaktywnych substancji z roztworów wodnych. Jest to szczególnie istotne w świetle działań asymetrycznych z użyciem broni radiologicznej.

W następnym artykule autorzy zamierzają podjąć próbę opisu bardziej złożonych układów, a przez to zbliżonych do rzeczywistych, tj. dwufazowych układów rozpuszczalnik organiczny - wodne roztwory elektrolitów.

**LITERATURA**

- [1] M. Cox, Solvent Extraction in Hydrometallurgy, w *monografii*: Solvent Extraction Principles and Practice, J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin Eds., Marcel Dekker, New York, 2004, Chapter 11, s. 455-505.
- [2] J. Szymanowski, Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy, CRC Press, Boca Raton, FL, 1993.
- [3] R. Wennerstern, Extraction of Organic Compounds, w *monografii*: Solvent Extraction Principles and Practice, J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin Eds., Marcel Dekker, New York, 2004, Chapter 10, s. 415-453.
- [4] J. Drzymała, Podstawy mineralurgii, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2001, s. 432-466.
- [5] R. Wódzki, Zastosowania ciekłych membran, w *monografii*: Membrany i membranowe techniki rozdzielania, praca zbiorowa pod red. A. Narębskiej, UMK, Toruń, 1997, s. 401-426.
- [6] J. M. Sørensen, W. Artl, Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Binary Systems, Chemistry Data Series, Vol. V, Part 1, Dechema, Frankfurt/Main, 1979.
- [7] IUPAC-NIST Solubility Database, Version 1\_0  
[http://srdata.nist.gov/solubility/sol\\_main\\_search.asp](http://srdata.nist.gov/solubility/sol_main_search.asp) (21.06.2007).
- [8] D.J. Donahue, F.E. Bartell, Journal of Physical Chemistry, 56, s. 480-484, 1952.
- [9] J. McGowan, R. Sowada, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 58, s. 357-361, 1993.
- [10] W. Apostoluk, J. Szymanowski, Solvent Extraction and Ion Exchange, 14, s. 635-651, 1996.
- [11] D.C. Leggett, Analytical Chemistry, 65, s. 2907-2909, 1993.
- [12] Y. Marcus, Chemical Society Reviews, 22, s. 409-416, 1993.
- [13] Y. Marcus, The Properties of Solvents, John Wiley & Sons, Chichester, 1998, s. 145-152.
- [14] Y. Marcus, Journal of Physical Chemistry, 95, s. 8886-8891, 1991.
- [15] M.J. Kamlet, R.M. Doherty, M.H. Abraham, P.W. Carr, R.F. Doherty, R.W. Taft, Journal of Physical Chemistry, 91, s. 1996-2004, 1987.
- [16] M.J. Kamlet, R.M. Doherty, M.H. Abraham, Y. Marcus, R.W. Taft, Journal of Physical Chemistry, 92, s. 5244-5255, 1988.
- [17] Y. Marcus, Principles of Solubility and Solutions, w *monografii*: Solvent Extraction Principles and Practice, J. Rydberg, M. Cox, C. Musicas, G.R. Choppin Eds., Marcel Dekker, New York - Basel, 2004, Chapter 2, s. 27-80.
- [18] S. Zeppieri, J. Rodriguez, A.L. Lopez de Ramos, Journal of Chemical & Engineering Data, 46, s. 1086-1088, 2001.
- [19] R. Aveyard, D.A. Haydon, Transactions of the Faraday Society, 61, s. 2255-2261, 1965.
- [20] M.H. Abraham, Journal of Chemical Society, Faraday Transactions, 1, 80, s. 153-181, 1984.
- [21] J.J. Jasper, J.C. Duncan, Journal of Chemical & Engineering Data, 15, s. 257-259, 1967.
- [22] J.E. Shewmaker, C.E. Vogler, E.R. Washburn, Journal of Physical Chemistry, 58, s. 945-948, 1954.
- [23] H.M. Backes, J.J. Ma, F. Bender, G. Maurer, Chemical Engineering Science, 45, s. 275-286, 1990.

- [24] J.J. Jasper, W.J. Mayer, *Journal of the American Chemical Society*, 72, s. 4767-4769, 1950.
- [25] Y. Marcus, *The Properties of Solvents*, John Wiley & Sons, Chichester, 1998, s. 175-183.
- [26] D. Villers, J.K. Platten, *Journal of Physical Chemistry*, 92, s. 4023-4024, 1988.
- [27] J. Fu, B. Li, Z. Wang, *Chemical Engineering Science*, 41, s. 2673-2679, 1986.
- [28] A.H. Demond, A.S. Lindner, *Environmental Science & Technology*, 27, s. 2318-2331, 1993.
- [29] G.L. Amidon, S.H. Yalkowsky, S.T. Anik, S.C. Valvani, *Journal of Physical Chemistry*, 79, s. 2239-2246, 1975.
- [30] E.A. Mezhev, I.L. Khanashvili, V.S. Shmidt, *Radyokhimiya*, 30, s. 278-281, 1988.
- [31] A.A. Freitas, F.H. Quina, F.A. Carroll, *Journal of Physical Chemistry B*, 101, s. 7488-7493, 1997.
- [32] M.H. Abraham, *Chemical Society Reviews*, 22, s. 73-83, 1993.
- [33] W. Apostoluk, J. Drzymała, *Journal of Colloid and Interface Science*, 262, s. 483-488, 2003.