

УДК 542.61

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ
ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ПАРАФИНОВЫМИ ЭМУЛЬСИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ
О,О-ДИПЕНТАДЕЦИЛФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ**

А.Р. Гарифзянов, С.В. Леонтьева, А.В. Волошин

Аннотация

Описан метод концентрирования ионов металлов путем экстракции квазижидкими эмульсиями на основе О,О-дипентадецилфосфорной кислоты (ДПДФК) и парафина. Кислотность, жесткость водной фазы, а также отношение масс водной к органической фазе влияют на степень извлечения. Показана возможность достижения более высоких коэффициентов концентрирования ($\geq 10^3$) при использовании парафиновых эмульсий по сравнению с жидкостной экстракцией. Парафиновые эмульсии, содержащие 40% ДПДФК, количественно извлекают ионы In^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ce^{3+} , UO_2^{2+} из водных растворов в диапазоне рН от 1.0 до 5.0 и ионы Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} в диапазоне 4.0–5.5.

Ключевые слова: дипентадецилфосфорная кислота, жидкостная экстракция, извлечение UO_2^{2+} , РЗЭ, экстракция парафиновыми эмульсиями.

Введение

Новые экстракционные процессы могут послужить базой для создания инновационных технологий выделения редких и рассеянных элементов и благородных металлов в гидрометаллургических процессах, при очистке отработанного ядерного топлива, для решения ряда экологических проблем, связанных с выбросом в водные объекты тяжелых токсичных металлов, а также при ликвидации последствий загрязнения окружающей среды радиоактивными отходами.

Одним из элементов усовершенствования методов концентрирования металлов является поиск рабочих условий проведения экстракции. Кроме того, возможно использование новых ранее не исследованных экстрагентов, сочетание ранее изученных реагентов и использование их бинарных смесей в различном мольном соотношении, изменение способа осуществления процесса извлечения, сочетание различных методов концентрирования, например сорбция с экстракцией. Новые способы концентрирования зачастую возникают на границах традиционных, расширяя тем самым общепринятую их классификацию, и демонстрируют попытки, как правило, успешные, объединения достоинств различных подходов.

Наиболее глубоко теоретически проработанным и широко используемым на практике методом концентрирования является жидкостная экстракция (ЖЭ). Единственным существенным недостатком этого метода является относительно невысокие значения (≤ 50) коэффициента концентрирования, обусловлен-

ные сложностью количественного отделения экстракта при высоких значениях отношения объемов водной и органической фаз [1]. Поэтому в настоящее время заметный интерес проявляется к аналитическим приемам, обеспечивающим получение твердых концентратов с использованием физико-химических процессов, лежащих в основе ЖЭ, например экстракции твердыми экстрагентами и экстракции легкоплавкими экстрагентами [2, 3].

Поиск новых методов концентрирования привел к разработке метода, занимающего промежуточное положение между экстракцией и сорбцией – экстракции квазижидкими эмульсиями (ЭКЖЭ) [4–6]. Основным преимуществом ЭКЖЭ перед жидкостной экстракцией является возможность достижения более высоких (до 10^4) значений коэффициента концентрирования. Поэтому метод ЭКЖЭ перспективен, прежде всего для решения ряда проблем, связанных с выделением ионов металлов из сильноразбавленных водных растворов с концентрацией целевых компонент менее 10^{-4} М, и может найти применение при концентрировании микроэлементов в аналитической химии, очистке сточных вод от высокотоксичных и радиоактивных компонентов, разработке безотходных технологий в гидрометаллургии и т. д.

1. Экспериментальная часть

Дипентадецилфосфорная кислота ($C_{15}H_{31}O$)₂P(O)OH, использованная в настоящей работе, была синтезирована по методике, приведенной в [7].

Для приготовления эмульсий использовали парафин для лабораторных целей, чистый, ТУ 6-09-3637-74. Растворы, содержащие ионы металлов, готовили из соответствующих нитратов и хлоридов марки «х.ч.» или «ч.д.а.» по точным навескам. При изучении жидкостной экстракции в качестве разбавителя использовали толуол «о.с.ч.». Рабочие растворы солей металлов готовили на дважды дистиллированной воде, по показателям соответствующей ГОСТ 6709-72. Для создания необходимой жесткости водной фазы использовали стандартный образец общей жесткости воды ГСО 7680-99.

Определение концентрации металлов в водной фазе проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) ELAN-DRC II.

Для изучения влияния кислотности среды на ЖЭ металлов был проведен ряд экспериментов, в которых количество элемента, реагента и соотношение фаз постоянны. Экстракцию проводили при соотношении объемов фаз 1 : 1 (по 2 мл) в стеклянных пробирках; перемешивание осуществляли механически; время контакта фаз равнялось 30 мин.

Получение эмульсии. Смесь, состоящая из воды (4 мл на 1.5 г органической фазы), 60% (0.9 г) парафина, 40% (0.6 г) экстракционного реагента (ДПДФК) и 0.2 мл 1 М щелочи (для получения необходимого размера частиц эмульсии за счет поверхностно-активных свойств соли реагента), нагревали до температуры, превышающей температуру плавления парафина (70–80 °С) и при интенсивном перемешивании охлаждали до комнатной температуры при энергичном встряхивании. В результате образуется устойчивая эмульсия типа «масло в воде», частицы дисперсной фазы которой представляют собой застывший раствор экстракционного реагента в парафине. Затем полученную эмульсию переносили в исследуемый водный раствор целевого компонента. При этом происходит

извлечение ионов металлов в органическую фазу по механизмам подобным процессам, имеющим место при ЖЭ тех же металлов используемым реагентом. Поскольку концентрат является твердым, отделение его от водной фазы может быть осуществлено путем фильтрации через мембраны Владипор для микрофильтрации МФАС-ОС-2 (ацетатцеллюлозные) с диаметром пор 0.6 мкм.

2. Результаты и их обсуждение

Диалкилфосфорные кислоты широко применяются при разделении и концентрировании ионов металлов [8]. Поскольку механизм процесса ЭКЖЭ аналогичен ЖЭ, в первую очередь была изучена совместная ЖЭ металлов раствором ДПДФК в толуоле из солянокислых сред для установления возможности применения этого реагента для концентрирования ионов металлов. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Как можно видеть из приведенных зависимостей, извлечение одно- и двухзарядных элементов этим реагентом незначительно в кислых и слабокислых средах. К сожалению, в области более высоких рН проведение процесса ЖЭ одно-, двухзарядных и смеси ионов металлов III группы периодической системы и Fe(III) оказалось невозможным, так как в образцах образовалась белая творожистая масса во всем объеме за счет образования малорастворимых комплексов металлов с реагентом в толуоле. При самых низких значениях рН экстрагируются трехзарядные катионы с большим ионным радиусом. Интересная закономерность наблюдается при экстракции группы металлов из лантанидов и урана(II) – с увеличением радиуса иона металла увеличивается степень извлечения элемента, причем чем больше различие в радиусах, тем значительно выше экстрагируемость соответствующего металла. Это хорошо согласуется с литературными данными по ЖЭ ди-2-этилгексилфосфорной кислотой [8].

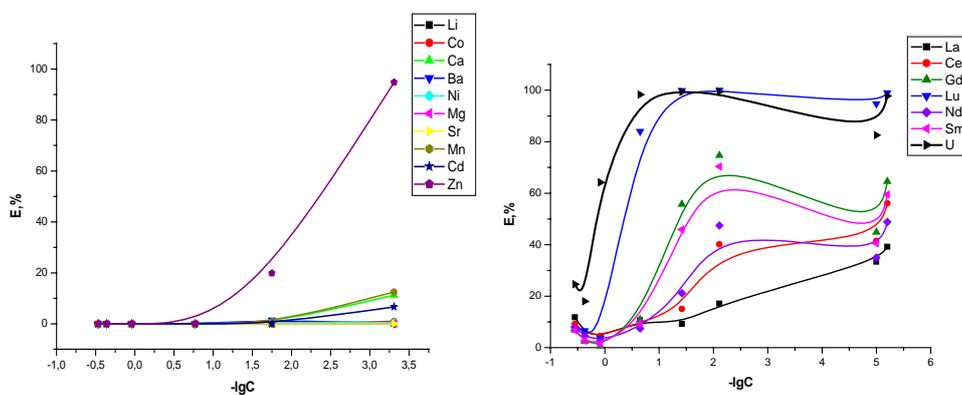
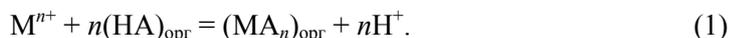


Рис. 1. Зависимости степени извлечения ионов металлов из солянокислых сред от кислотности водной фазы

Результаты ЖЭ металлов раствором О,О-дипентадецилфосфорной кислоты (ДПДФК) показали, что это соединение можно успешно применять для концентрирования ионов металлов. Одной из главных особенностей ЭКЖЭ является то, что процесс проводится при значительно более высоких значениях отношений

объемов водной (V) и органической ($V_{\text{орг}}$) фаз, чем при ЖЭ. Это оказывает определенное влияние на требования, предъявляемые к реагентам, прежде всего по обеспечению количественного извлечения ионов металлов из растворов заданного состава.

Предположим, что ион M^{n+} экстрагируется реагентом НА по катионообменному механизму с образованием комплекса MA_n :



С учетом материального баланса степень извлечения металла R_M равна:

$$R_M = 100 [(MA_n)_{\text{орг}}]V / \{[(MA_n)_{\text{орг}}]V_{\text{орг}} + [M^{n+}]V\}. \quad (2)$$

Объединение уравнений (1) и (2) приводит к соотношению, позволяющему, исходя из заданных значений степени извлечения R и отношения объемов фаз q , оценить минимальное значение константы экстракции K_{ex} , обеспечивающее достижение поставленной задачи:

$$K_{\text{ex}} \geq R_M [H^{n+}]^n q / (100 - R_M) [(НА)_{\text{орг}}]^n, \quad (3)$$

где $q = V / V_{\text{орг}}$.

Поскольку величина q имеет существенно большие значения, чем при ЖЭ, для ЭКЖЭ следует выбирать эффективные экстрагенты с высокими величинами K_{ex} .

Другое важное требование касается распределения самого реагента между парафином и водной фазой. Необходимо, чтобы экстрагент хорошо растворялся в парафине и не вымывался в заметной степени из органической фазы, поскольку это приводит к ряду осложнений при проведении ЭКЖЭ [4]. Минимальную величину коэффициента распределения реагента $D_{\text{НА}}$, при которой в водную фазу перейдет не более $R_{\text{НА}}$ процентов реагента, можно рассчитать из соотношения:

$$D_{\text{НА}} > (100 - R_{\text{НА}})q / R_{\text{НА}} \quad (4)$$

Кроме указанных выше двух факторов, необходимо учитывать и другие требования, предъявляемые к экстрагентам, – высокую термическую и гидролитическую устойчивость, селективное действие при извлечении целевых компонентов из растворов сложного состава, доступность и т. д. Как было показано в работе [4], для ЭКЖЭ можно использовать экстракционные реагенты, для которых константа распределения между водой и органическим растворителем превышает 10^8 . Этим условиям удовлетворяет ДПДФК, для которой $\lg P$, рассчитанный по методу предложенному в [9], равен 11.

Изучение зависимости степени извлечения ионов исследуемых металлов от pH среды проводилось в диапазоне pH от 0.1 до 6 (рис. 2). Необходимый уровень pH от 3 до 6 устанавливали аммиачно-ацетатным буферным раствором, не оказывающим влияние на последующее измерение на масс-спектрометре с ИСП, а также не взаимодействующим с составляющими эмульсии. Более кислые растворы создавали подкислением соляной кислотой. Величину pH измеряли в аликвоте фильтрата после проведения экстракции. Коэффициент концентрирования в данном эксперименте составляет 550.

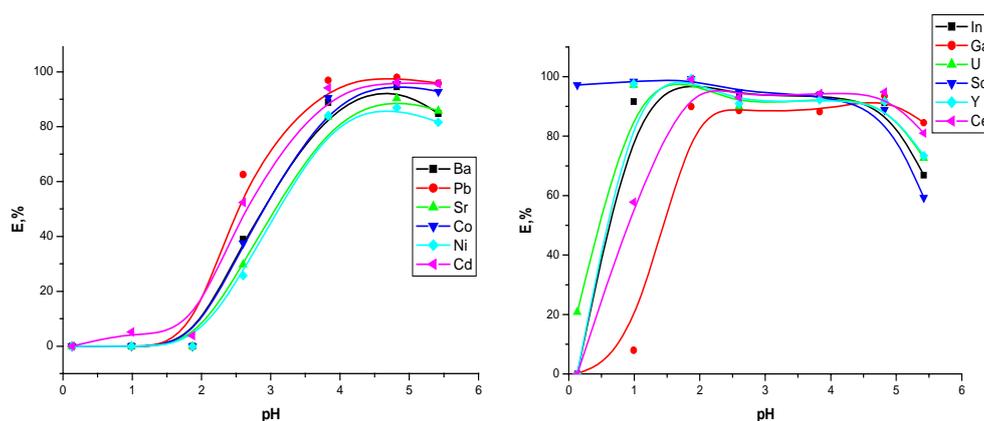


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов металлов от pH водной фазы при совместной ЭКЖЭ, $V_{в.ф.} = 15$ мл; $m_{эм} = 0.1$ г; $m_{орг.ф.в.эм} = 27.3$ мг; $C_{Me} = 100$ мкг/л

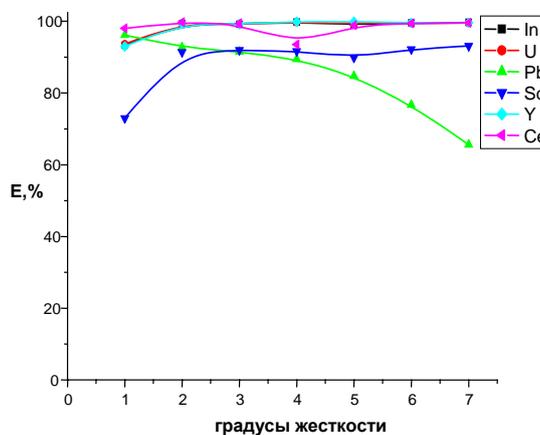


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ионов металлов от величины жесткости водной фазы после ЭКЖЭ, $V_{в.ф.} = 15$ мл; $m_{эм} = 0.1$ г; $m_{орг.ф.в.эм} = 27.3$ мг

Полученные результаты хорошо согласуются с полученными ранее зависимостями при ЖЭ. Эмульсии на основе ДПДФК позволяют эффективно и количественно извлекать ионы РЗЭ и UO_2^{2+} в широком диапазоне pH (от 1.0 до 5.0), а также ионы двухзарядных металлов для pH 4.0–5.5.

Водные объекты, а также выбросы от источников загрязнения водоемов в своем составе содержат значительные количества ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , обуславливающие общую жесткость воды. Для оценки влияния присутствующих в водах ионов кальция и магния был проведен ряд экспериментов, в которых варьировали величину жесткости (рис. 3).

Соли жесткости не оказывают существенного влияния на концентрирование трехзарядных элементов и урана, однако понижают степени извлечения двухзарядного свинца.

При ЭКЖЭ, как уже отмечалось выше, важно добиться высоких значений коэффициента концентрирования (отношение массы концентрата к массе исходного раствора). В связи с этим было изучено влияние отношений масс водной

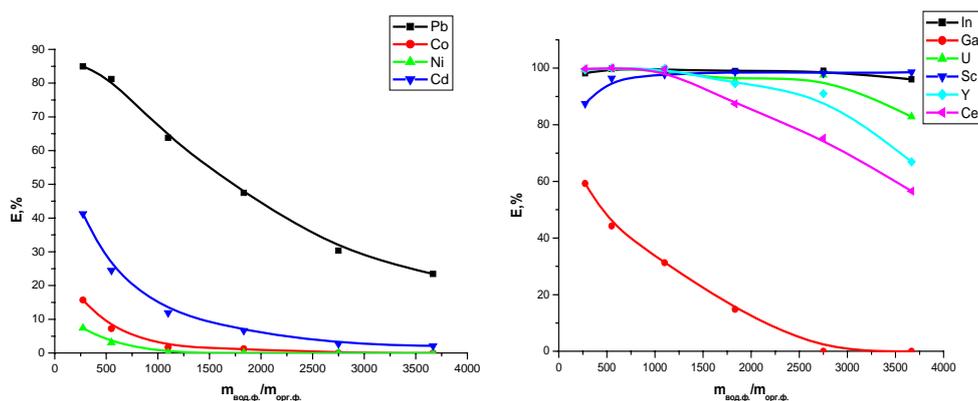


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ионов металлов от отношения масс водной и органической фаз, $m_{\text{орг. ф. в эм}} = 27.3$ мг; $C_{\text{Me}} = 100$ мкг/л; pH 5.8; жесткость 4.0

Табл. 1

Результаты определения степени извлечения (%) металлов из искусственной смеси, содержащей соли жесткости. $m_{\text{эм}} = 0.1$ г; $m_{\text{орг. ф. в эм}} = 27.3$ мг; $V_{\text{в. ф.}} = 15$ мл; $C_{\text{Me}} = 100$ мкг/л; pH (фильтратов) 4.8 ± 0.2 ; жесткость 3.5 ($n = 5$, $P = 0.95$, $t = 2.766$)

	$E, \%$	S	S_r
Rb ⁺	–		
Cs ⁺	–		
Cd ²⁺	12 ± 3	2.4	0.19
Pb ²⁺	57 ± 3	2.6	0.05
Sc ³⁺	94.1 ± 0.9	0.6	0.006
Ga ³⁺	89 ± 2	1.4	0.015
Y ³⁺	98.5 ± 0.9	0.6	0.006
In ³⁺	98.4 ± 0.1	0.4	0.004
Ce ³⁺	98.3 ± 0.7	0.5	0.005
UO ₂ ²⁺	97 ± 1	0.9	0.009

и органической фаз на степень извлечения металлов. Полученные результаты приведены на рис. 4. Как и следовало ожидать, с повышением объемов фаз степень извлечения понижается.

Возможность использования эмульсии на основе ДПДФК для решения экологических проблем, связанных с возможными выбросами некоторыми элементами в объекты окружающей среды, доказана удалением их из искусственной смеси (табл. 1).

Таким образом, парафиновыми эмульсиями на основе ДПДФК наиболее эффективно экстрагируются трехзарядные ионы металлов и UO₂²⁺, для которых степени извлечения превышают 90% при pH водной фазы от 1.0 до 5.0, а значения коэффициентов концентрирования превышают 10³.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00580-а).

Summary

A.R. Garifzyanov, S.V. Leonteva, A.V. Voloshin. Extraction Preconcentration of Metal Ions from Aqueous Solutions by Wax Emulsions Containing O,O-Dipentadecylphosphoric Acid.

A new method for preconcentration of metal ions by extraction with quasi-liquid emulsions based on O,O-dipentadecylphosphoric acid (DPDPA) and paraffin is proposed. The influence of pH, hardness of water phase, and water to organic phase mass ratio on the degree of metal extraction with quasi-liquid emulsions is studied. The possibility of achieving high concentration factors ($\geq 10^3$) by using wax emulsions compared to liquid extraction is shown. Wax emulsions containing 40% of DPDPA quantitatively extract In^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ce^{3+} , UO_2^{2+} ions from aqueous solutions in the pH range from 1.0 to 5.0 and Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ions in the range of 4.0–5.5.

Key words: dipentadecylphosphoric acid, liquid extraction, extraction of U(II), rare earth elements, extraction with wax emulsions.

Литература

1. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. – М.: Наука, 1988. – 267 с.
2. Быховцев И.В., Быховцева Т.Т., Церковницкая И.А. Применение твердых экстрагентов на основе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты для концентрирования и отделения бериллия при люминесцентном анализе // Журн. анал. химии. – 1985. – Т. 40, Вып. 5. – С. 814–817.
3. Лобанов Ф.И., Буяновская А.Г., Гибало И.М. Групповое концентрирование элементов экстракцией расплавами оксихинолина // Журн. анал. химии. – 1971. – Т. 26, Вып. 8. – С. 1655–1657.
4. Гарифзянов А.Р., Крюков С.В., Молгачева И.В., Торопова В.Ф. Основные принципы экстракции квазижидкими эмульсиями. Применение для концентрирования ионов тяжелых металлов в РФСА // Сб. науч. тр. «Электрохимические, оптические и кинетические методы в химии». – Казань, 2000. – С. 83–94.
5. Молгачева И.В. Концентрирование ионов тяжелых металлов с применением эмульсий на основе парафина и комплексообразующих реагентов: Дис. ... канд. хим. наук. – Казань, 1993. – 138 с.
6. Гарифзянов А.Р., Амиров Р.Р. Экстракция редких и рассеянных металлов квазижидкими эмульсиями в гидрометаллургии // Изв. вузов. Цветн. металлургия. – 1995. – № 2. – С. 25–29.
7. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972. – 228 с.
8. Мартынов Б.В. Справочник по экстракции. Т. 3. Экстракция органическими кислотами и их солями. – М.: Атомиздат, 1978 – 368 с.
9. Broto P., Moreau G., Vandycke C. Molecular structures: perception, autocorrelation descriptor and SAR studies. Autocorrelation descriptor // Eur. J. Med. Chem. – 1984. – V. 19, No 1. – P. 66–70.

Поступила в редакцию
30.01.12

Гарифзянов Айрат Ризванович – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Airat.Garifzyanov@ksu.ru*

Леонтьева Светлана Владимировна – аспирант кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *LeontevaSV@gmail.com*

Волошин Александр Викторович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, зам. заведующего НИЛ аналитической спектроскопии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Alexandr.Voloshin@ksu.ru*