

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) ЖИДКИМИ МЕМБРАНАМИ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДОВ ТРИ-*n*-ОКТИЛАММОНИЯ И ТРИАЛКИЛБЕНЗИЛАММОНИЯ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

© Т. Ж. Садырбаева

Институт неорганической химии Рижского технического университета,
LV-1048, Латвия, г. Рига, ул. Пауля Вальдена, д. 3/7
E-mail: sadyrbaeva@hotmail.com

Поступила в Редакцию 19 апреля 2021 г.

После доработки 18 июня 2021 г.

Принята к публикации 2 августа 2021 г.

*Показано, что наложение постоянного электрического поля позволяет осуществить перенос ионов $PdCl_4^{2-}$ через жидкие мембраны, содержащие хлориды три-*n*-октиламмония и триалкилбензиламмония, в разбавленные растворы соляной, серной, хлорной, азотной кислот и в воду. Изучено влияние состава водных и органических растворов, плотности тока электролиза, интенсивности перемешивания и толщины жидкой мембраны на скорость трансмембранного переноса палладия(II). Установлено, что величина потока ионов $PdCl_4^{2-}$ возрастает при повышении исходной концентрации металла и плотности тока, а увеличение концентрации соляной кислоты в отдающем растворе и содержания переносчиков в органической мембране негативно влияет на скорость извлечения палладия(II). Показано, что состав принимающего раствора, толщина жидкой мембраны и скорость перемешивания растворов не оказывают существенного влияния на скорость мембранной экстракции металла. Максимальный поток палладия(II) через жидкую мембрану составляет $120 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Изучены процессы мембранной экстракции палладия(II) из бинарных солянокислых смесей, содержащих макропримеси неблагородных металлов, и определены условия селективного извлечения. Полученные максимальные коэффициенты отделения ионов палладия(II) от никеля(II), железа(III), меди(II) составляют 5000, 770, 22 соответственно.*

Ключевые слова: палладий; жидкая мембрана; электролиз; три-*n*-октиламин; хлорид триалкилбензиламмония; разделение ионов металлов

DOI: 10.31857/S0044461821070161

Палладий имеет высокую коррозионную стойкость, каталитическую активность и способность к образованию сплавов. Этот благородный редкий металл широко применяется в автомобильных катализаторах, в производстве электротехники и электроники, в качестве катализатора в органическом синтезе и крекинге нефти, в гальванотехнике, в стоматологии, для производства медицинских инструментов, химической аппаратуры, а также в ювелирном и монетном деле [1, 2]. Стоимость палладия в

последние годы выросла в несколько раз в связи с ограниченностью природных ресурсов и растущим потреблением. Ионы палладия содержатся в сточных водах многих производств. Поэтому задача извлечения ионов палладия(II) из растворов переработки природного и вторичного сырья, а также из производственных сточных вод имеет большое практическое значение.

Для извлечения ионов металлов из водных растворов в настоящее время применяют осаждение, сорб-

цию, ионный обмен, экстракцию, обратный осмос, электродиализ [3, 4]. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. К недостаткам относятся высокий расход реагентов, затрудненная десорбция, большие количества органических реагентов и растворителей, низкая селективность, высокая стоимость сорбентов, ионообменных материалов и обратноосмотических мембран, ограничения по концентрации извлекаемого металла.

Метод мембранной экстракции перспективен для извлечения и разделения токсичных и ценных металлов [5, 6]. Мембранная экстракция имеет ряд преимуществ перед жидкостной экстракцией: одновременная экстракция и реэкстракция в одну стадию процесса, высокая скорость переноса, минимальное количество органических реагентов и растворителей. Существует несколько типов жидких мембран: объемные, импрегнированные, эмульсионные, мембраны с полыми волокнами, а также гибридные системы. В последние годы в объемных жидких мембранах в качестве переносчиков использовали производное каликс[4]арена [7] и обратные мицеллы на основе Triton X-100 и Aliquat 336 [8]. Импрегнированные жидкие мембраны, содержащие азамакроциклическое соединение [9] и производное тиакаликс[4]арена [10], применяли для извлечения палладия(II) из бинарных смесей с платиной(IV) и золотом(III). Оксим LIX 984N-C использовали в качестве переносчика палладия(II) в системе с эмульсионными жидкими мембранами [11]. Изучены процессы извлечения палладия(II) с помощью жидких мембран с полыми волокнами, содержащими смесь тиоридазина и олеиновой кислоты [12] и оксим LIX84-1 [13]. В обзоре [14] приведены обобщающие данные о применении объемных и эмульсионных жидких мембран для извлечения металлов платиновой группы.

Метод электродиализа с жидкими мембранами — комбинированный процесс, объединяющий мембранную экстракцию с электродиализом [15]. Движущей силой переноса ионов металла в данном процессе является градиент электрического поля. Наложение постоянного электрического поля интенсифицирует перенос ионов через мембрану и значительно облегчает реэкстракцию металлов из органической фазы. Этот метод позволяет эффективно разделять ионы металлов с разным знаком заряда на стадии экстракции или реэкстракции из жидкой мембраны.

Электродиализ с жидкими мембранами, содержащими анионообменные переносчики три-н-октиламин и хлорид триалкилбензиламмония, успешно применялся нами ранее для извлечения анионных комплексов хрома(VI) из солянокислых растворов [16].

Цель работы — изучение процессов извлечения ионов палладия(II) из солянокислых растворов жидкими мембранами, содержащими три-н-октиламин и хлорид триалкилбензиламмония, в условиях гальваностатического электродиализа.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали пятикамерную ячейку из фторопласта, состоящую из анодной и катодной камер, камер отдающего и принимающего растворов и органической жидкой мембраны, заключенной между вертикальными целлофановыми пленками. Объем жидкой мембраны в большинстве экспериментов составлял 3 см³, ее толщина — 0.4 см, площадь контакта фаз — 7.1 см². Электродные камеры объемом 17 см³ содержали растворы 0.05 М H₂SO₄ (ч.д.а., Chempur). Объем отдающего и принимающего раствора, как правило, составлял 13 см³. Электродные камеры были отделены твердыми катионообменными мембранами МК-40 (ООО «ИП Щекиноазот»). Целлофановые пленки и твердые катионообменные мембраны перед экспериментами вымачивали в дистиллированной воде более 2 ч. Электродами служили плоские платиновые пластины размером 2 × 1.6 см. В качестве источника постоянного тока использовали потенциостат П-5827М (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов»). Напряжение измеряли мультиметром UT801Н [Uni-Trend Technology (China) Co., Ltd]. Эксперименты проводили при комнатной температуре.

Для приготовления жидких мембран использовали растворы три-н-октиламина (ч., Sigma-Aldrich, кат. № 808649) и хлорида триалкилбензиламмония (ч., алкил C₇–C₉, ООО «НПК «Реактив») в 1,2-дихлорэтане (ч.д.а., Carl Roth). Содержание основного вещества в три-н-октиламине составляет 95%; в хлориде триалкилбензиламмония — 87.8%. В большинстве экспериментов применяли 0.1 М растворы три-н-октиламина и 0.01 М растворы хлорида триалкилбензиламмония. Непосредственно перед экспериментом три-н-октиламин переводили в солянокислую форму R₃NHCl встряхиванием в течение 2 мин с равным объемом 1 М HCl (ч.д.а., Chempur). Растворы палладия(II), меди(II), железа(III) и никеля(II) готовили растворением навесок хлоридов металлов в соляной кислоте нужной концентрации, как правило 1 М HCl. Использовали соли PdCl₂ (ч., ОАО «Аурат»), CuCl₂·2H₂O, NiCl₂·2H₂O, FeCl₃·6H₂O (все — ч.д.а., ООО «АО Реакхим»).

Концентрацию ионов металлов в водных растворах определяли спектрофотометрическими методами.

Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре СФ-46 (ЛОМО). Содержание ионов палладия в отдающем и принимающем растворах определяли с помощью SnCl_2 [1]. Для определения концентрации ионов меди, никеля, железа применяли NH_4OH [17], диметилглиоксим в присутствии иода* и сульфосалициловую кислоту** соответственно.

Скорость извлечения палладия(II) в жидкую мембрану характеризовали величиной потока J_1 :

$$J_1 = [(c_0 - c_1)V_1]/(St), \quad (1)$$

где c_0 — исходная концентрация палладия(II) в отдающем растворе ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$), c_1 — концентрация палладия(II) в отдающем растворе после электродиализа ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$), V_1 — объем отдающего раствора (л), S — площадь жидкой мембраны (м^2), t — продолжительность процесса (с).

Скорость переноса палладия(II) через жидкую мембрану рассчитывали как величину потока J_2 :

$$J_2 = (c_2V_2)/(St), \quad (2)$$

где c_2 — концентрация палладия(II) в принимающем растворе ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$), V_2 — объем принимающего раствора (л).

Степень реэкстракции металлов из жидкой мембраны R вычисляли в соответствии с выражением

$$R = (c_2V_2)/(c_0V_1) \cdot 100\%. \quad (3)$$

Выход по току W для ионов палладия(II) определяли как

$$W = (2c_2V_2F \cdot 100\%)/(It), \quad (4)$$

где F — число Фарадея ($96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$), I — сила тока (А), t — продолжительность процесса (с).

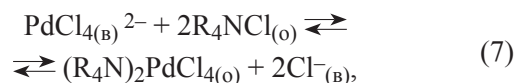
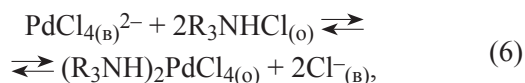
Эффективность отделения палладия(II) от железа(III), меди(II), никеля(II) характеризовали коэффициентом разделения $\alpha_{\text{Pd/Me}}$:

$$\alpha_{\text{Pd/Me}} = (c_{\text{Pd}}c_{\text{Me}}^0)/(c_{\text{Pd}}^0c_{\text{Me}}), \quad (5)$$

где c_{Pd}^0 и c_{Me}^0 — исходные концентрации палладия(II) и металла-примеси в отдающем растворе, c_{Pd} и c_{Me} — их концентрации в принимающем растворе ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$).

Обсуждение результатов

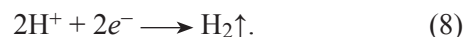
Извлечение ионов палладия(II) жидкими мембранами можно представить следующими уравнениями межфазных реакций анионного обмена:



где R_3NHCl — хлорид три-н-октиламмония, R_4NCl — хлорид триалкилбензиламмония, в — водная фаза, о — органическая фаза.

Анионы PdCl_4^{2-} переносятся за счет диффузии и электромиграции из объема отдающего раствора к границе раздела фаз с жидкой мембраной и взаимодействуют с экстрагентом. Экстрагируемые комплексы палладия(II) переносятся через слой жидкой мембраны и в условиях электродиализа разрушаются на границе раздела фаз с принимающим раствором в соответствии с реакциями реэкстракции, обратными (6) и (7). Анионы PdCl_4^{2-} транспортируются в объем принимающего раствора. Экстрагируемые комплексы палладия(II) частично диссоциируют в 1,2-дихлорэтане. Анионы PdCl_4^{2-} переносятся через жидкую мембрану за счет электромиграции. Молекулы переносчиков (R_3NHCl , R_4NCl) диффундируют обратно к границе раздела фаз с отдающим раствором по градиенту их концентрации. Ионы Cl^- из отдающего раствора взаимодействуют с переносчиками на границе отдающий раствор|жидкая мембрана по реакциям анионного обмена и транспортируются через жидкую мембрану в принимающий раствор. Необходимо отметить, что в отличие от традиционной мембранной экстракции солями аминов, при которой необходима высокая кислотность принимающего солянокислого раствора или присутствие комплексообразователей, в условиях электродиализа возможно извлечение палладия(II) в слабокислые и нейтральные водные растворы.

На инертных платиновых электродах протекают окислительно-восстановительные реакции, которые сопряжены с переносом ионов через жидкую мембрану и твердые катионообменные мембраны. На катоде в растворе серной кислоты происходит выделение водорода:



На инертном аноде в сернокислом растворе выделяется газообразный кислород в результате окисления молекул воды:

* Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1966. С. 624–625.

** Там же. С. 738–739.



В отсутствие электрического поля поток ионов палладия(II) через жидкие мембраны на основе три-*n*-октиламина и хлорида триалкилбензиламмония в раствор 1 М HCl практически равен нулю. В условиях электродиализа осуществляется перенос ионов палладия(II) в принимающий раствор. Увеличение плотности тока приводит к повышению скорости переноса палладия(II) через межфазные границы в обеих изученных системах (рис. 1). Ток через границы раздела фаз переносят анионы PdCl_4^{2-} и Cl^- , а при высоких плотностях тока в системе с хлоридом триалкилбензиламмония в переносе тока через границу жидкой мембраны с отдающим раствором начинают участвовать органические катионы R_4N^+ , и наблюдается образование эмульсии в водной фазе. В этой системе при плотности тока $i > 2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ скорость переноса палладия(II) в принимающий раствор примерно равна скорости его извлечения в жидкую мембрану, и процесс мембранной экстракции протекает в стационарном режиме. Выход по току для переноса палладия(II) при повышении плотности тока снижается (рис. 1, *a*). В условиях экспериментов концентрация ионов Cl^- намного превышает концентрацию ионов палладия(II), и ток через мембрану переносят в основном ионы Cl^- . В отдающем растворе HCl играет роль фонового электролита. Снижение селективности переноса при повышении плотности тока свидетельствует о существенной роли диффузии извлекаемого компонента через прилегающий к жидкой мембране слой отдающего раствора. Обеднение примембранного слоя по ионам PdCl_4^{2-} , т. е. концентрационная поляризация, вызывает перенос анионов фонового электролита через межфазную границу. Плотность тока электродиализа в системе с хлори-

дом триалкилбензиламмония не должна превышать $7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, так как при более высокой плотности тока происходят потери мембраноактивного вещества.

В системе с три-*n*-октиламином поток палладия(II) через жидкую мембрану возрастает при повышении плотности тока до $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, но дальнейшее увеличение плотности тока не влияет на скорость переноса металла (рис. 1, *б*). Это связано с электрическим пробоем жидкой мембраны, т. е. резким падением напряжения, происходящим в ходе гальваностатического электродиализа. Электрический пробой связан с накоплением воды и образованием сквозных водных каналов в органической фазе [18]. Скорость переноса палладия(II) в принимающий раствор в этой системе существенно ниже, чем скорость его извлечения в жидкую мембрану. Это свидетельствует о значительной роли стадии резкстракции металла в общей скорости процесса мембранной экстракции.

Потоки ионов палладия(II) в принимающий раствор прямо пропорциональны исходной концентрации металла в отдающем растворе в интервалах концентраций $3\cdot 10^{-4}$ – $6\cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ в системе с хлоридом триалкилбензиламмония и $1.4\cdot 10^{-3}$ – 0.13 моль·л⁻¹ в системе с три-*n*-октиламином (рис. 2). Это свидетельствует о диффузионном контроле стадии извлечения ионов PdCl_4^{2-} в жидкие мембраны. Выход по току также пропорционально возрастает при повышении исходной концентрации палладия(II), а степени резкстракции не изменяются. Селективность переноса извлекаемого компонента пропорциональна его содержанию в отдающем растворе. Наиболее высокий выход по току, полученный в системе с три-*n*-октиламином, составляет 38%, а максимальный поток палладия(II) достигает $120 \text{ мкмоль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ при начальной концентрации металла в отдающем растворе $0.13 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

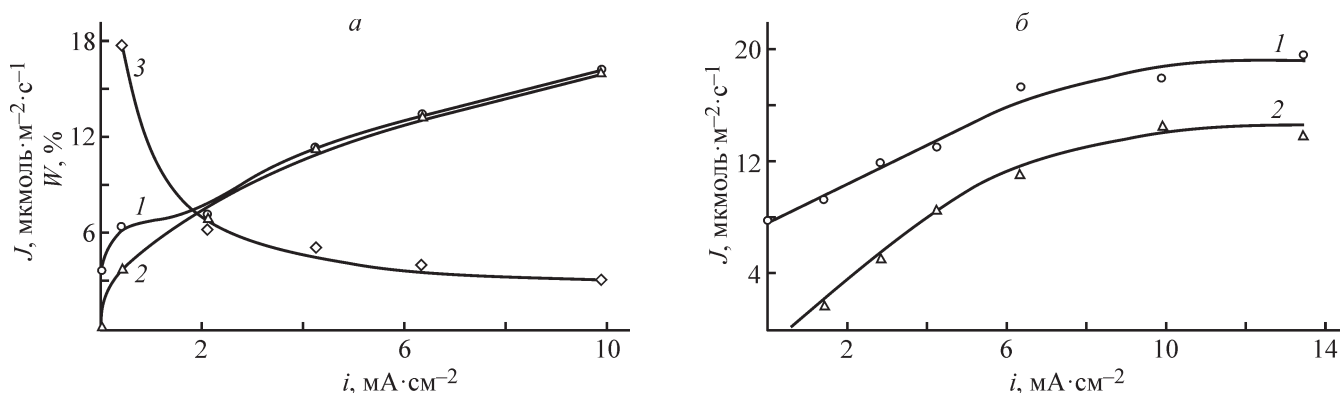


Рис. 1. Зависимости скорости извлечения ионов PdCl_4^{2-} в жидкую мембрану (1), в принимающий раствор (2) и выхода по току (3) от плотности тока в системах с хлоридом триалкилбензиламмония ($c = 0.01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) (а) и три-*n*-октиламином ($c = 0.1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) (б).

$$c_{\text{Pd}} = 1.4\cdot 10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}, t = 1 \text{ ч.}$$

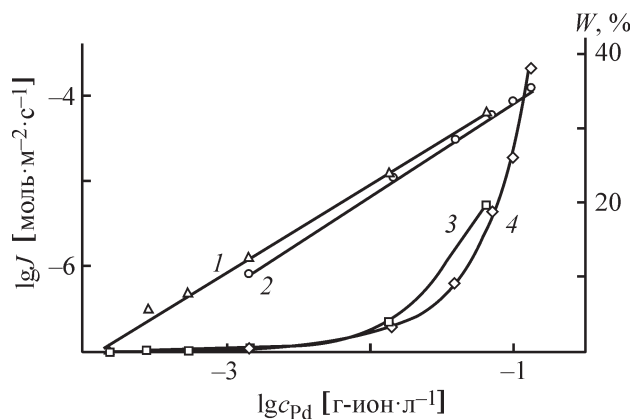


Рис. 2. Зависимости скорости переноса ионов PdCl_4^{2-} в принимающий раствор (1, 2) и выхода по току (3, 4) от исходной концентрации металла [0.01 М хлорид триалкилбензиламмония (1, 3), 0.1 М три-*n*-октиламин (2, 4)].
 $i = 6.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t = 1 \text{ ч}$.

Повышение кислотности отдающего раствора от 0.05 до 5.0 М при постоянной концентрации палладия(II) приводит к значительному снижению скоростей извлечения металла в жидкие мембраны в обеих изученных системах (рис. 3). Потоки ионов PdCl_4^{2-} в принимающий раствор также показывают тенденцию к снижению при увеличении концентрации HCl в растворе палладия(II). Негативное влияние кислотности отдающего раствора на эффективность электродиализного извлечения металла связано с повышением потока ионов Cl^- через жидкую мембрану при увеличении содержания фонового электролита. Следует отметить, что некоторое влияние на величину потока в жидкую мембрану, рассчитанную по убыли содержания ионов PdCl_4^{2-} в отдающем растворе, может оказать абсорбция катионных форм палладия(II) твер-

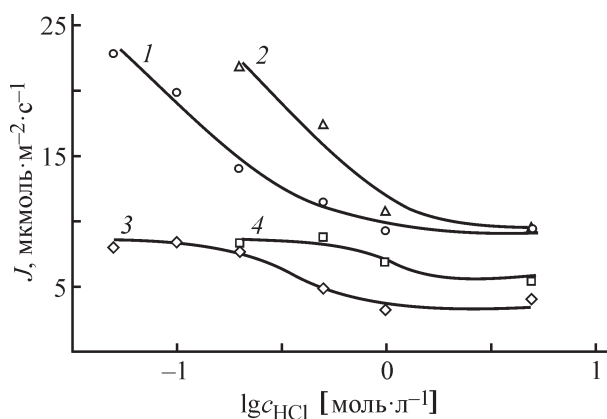


Рис. 3. Влияние концентрации HCl в отдающем растворе на потоки ионов PdCl_4^{2-} в жидкую мембрану (1, 2) и в принимающий раствор (3, 4) [0.01 М хлорид триалкилбензиламмония (1, 3), 0.1 М три-*n*-октиламин (2, 4)].
 $i = 4.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, t (мин) = 45 (1, 3), 60 (2, 4).

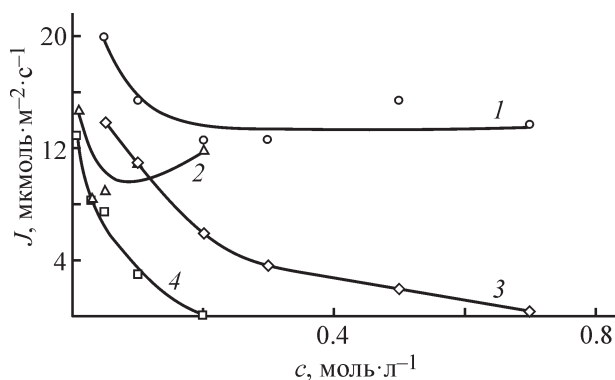


Рис. 4. Зависимости скорости извлечения ионов PdCl_4^{2-} в жидкую мембрану (1, 2) и в принимающий раствор (3, 4) от концентрации три-*n*-октиламина (1, 3) и хлорида триалкилбензиламмония (2, 4) в жидкой мембране.

$$c_{\text{Pd(II)}} = 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, i = 4.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}, t = 1 \text{ ч}.$$

дой катионообменной мембраной МК-40, которая наблюдается при концентрации соляной кислоты ниже $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

При увеличении концентрации три-*n*-октиламина в жидкой мембране от 0.05 до $0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ поток ионов палладия(II) в жидкую мембрану снижается, а затем в интервале 0.2 – $0.7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ не зависит от содержания переносчика в органической фазе (рис. 4). В обеих изученных системах с три-*n*-октиламином и хлоридом триалкилбензиламмония скорость извлечения металла в принимающий раствор резко снижается при повышении концентрации переносчиков. Палладий(II) после электродиализа накапливается в жидкой мембране. В условиях избытка переносчиков в органической фазе основная часть тока через границу жидкая мембрана|принимающий раствор переносится ионами Cl^- хлоридов три-*n*-октиламмония и триалкилбензиламмония. Реэкстракция палладия(II) затрудняется, и основной лимитирующей стадией процессов становится стадия переноса PdCl_4^{2-} через межфазную границу жидкая мембрана|принимающий раствор. Для мембранной экстракции палладия(II) в условиях электродиализа оптимальные концентрации хлорида триалкилбензиламмония и три-*n*-октиламина — 0.01 и $0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ соответственно. Необходимо отметить, что при повышении концентрации переносчиков увеличивается электропроводность жидких мембран и снижается напряжение в системе в условиях гальваностатического электродиализа.

Повышение кислотности принимающего раствора соляной кислоты от 0.01 до 5.0 M приводит лишь к незначительному повышению величины потока палладия(II) через жидкие мембраны, содержащие хлорид триалкилбензиламмония (табл. 1). Преимуществом электродиализа перед традиционной

Таблица 1

Влияние состава принимающего раствора на скорость переноса ионов палладия
(0.01 М хлорид триалкилбензиламмония,
 $i = 6.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t = 1 \text{ ч}$)

Принимающий раствор, моль · л ⁻¹	Поток ионов PdCl ₄ ²⁻ , мкмоль · м ⁻² · с ⁻¹
0.01 HCl	12
0.1 HCl	13
1.0 HCl	14
5.0 HCl	14
1.0 H ₂ SO ₄	13
1.0 HNO ₃	13
1.0 HClO ₄	12
H ₂ O	11

мембранной экстракцией без тока является возможность извлекать ионы металла в слабокислые и нейтральные растворы. Природа кислоты в принимающем растворе также не имеет решающего значения. Скорость переноса палладия(II) в 1 М растворы HCl, H₂SO₄ и HNO₃ примерно одинакова. Некоторое снижение величины потока при использовании в качестве принимающего раствора 1 М HClO₄, 0.01 М HCl и дистиллированной воды связано с электрическим пробоем жидкой мембраны в течение эксперимента. Время наступления пробоя при электродиализе зависит от плотности тока, состава органической фазы, а также от продолжительности процесса.

Изменение толщины жидких мембран от 4 до 20 мм приводит к некоторому увеличению скорости извлечения палладия(II) в жидкие мембраны в обеих системах, а в случае хлорида триалкилбензиламмония наблюдается также заметное повышение величины потока в принимающий раствор (табл. 2).

Это связано, по-видимому, с разогревом водных и органических растворов в экспериментах с «толстыми» мембранами. Напряжение в ходе гальваностатического электродиализа пропорционально толщине органического слоя. В системе, содержащей три-н-октиламин, наблюдается снижение величины трансмембранного потока металла только при толщине жидкой мембраны 20 мм. Таким образом, в условиях изучения закономерностей извлечения палладия(II) ($l = 4 \text{ мм}$) стадия переноса экстрагируемого соединения через жидкую мембрану не лимитирует скорость извлечения металла. Снижение скорости транспорта палладия(II) через «толстые» мембраны на основе три-н-октиламина может быть обусловлено повышением вязкости органического раствора.

Было установлено, что перемешивание отдающего раствора не влияет на скорость извлечения и трансмембранного переноса палладия(II). В изученных системах с диффузионно лимитируемой стадией экстракции наибольшее сопротивление массопереносу палладия(II) через границу отдающий раствор/жидкая мембрана оказывает целлофановая пленка на границе раздела фаз. В ряде экспериментов проводили перемешивание жидких мембран толщиной 1 см. В бестоковом режиме скорость переноса палладия(II) в принимающий раствор 1 М HClO₄ в системе с три-н-октиламином невысока, но перемешивание органической фазы приводит к некоторому увеличению скорости переноса (табл. 3). При наложении электрического поля величина трансмембранного потока палладия(II) возрастает во много раз. В условиях электродиализа поток палладия(II) в жидкую мембрану, содержащую хлорид триалкилбензиламмония, повышается при увеличении скорости перемешивания. Это подтверждает вывод о диффузионном контроле стадии извлечения палладия(II) в органическую фазу. Перемешивание слабо влия-

Таблица 2

Влияние толщины жидких мембран на скорость извлечения ионов палладия в жидкую мембрану и в принимающий раствор ($i = 6.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t = 1 \text{ ч}$)

Толщина мембраны, мм	0.1 М три-н-октиламин		0.01 М хлорид триалкилбензиламмония	
	поток в мембрану, мкмоль · м ⁻² · с ⁻¹	поток в принимающий раствор, мкмоль · м ⁻² · с ⁻¹	поток в мембрану, мкмоль · м ⁻² · с ⁻¹	поток в принимающий раствор, мкмоль · м ⁻² · с ⁻¹
4	17	11	15	14
8	17	12	—	—
10	17	10	16	14
12	17	10	—	—
15	—	—	18	16
20	18	4	18	16

ет на поток палладия(II) в принимающий раствор при концентрации хлорида триалкилбензиламмония $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, что свидетельствует об отсутствии диффузионных ограничений на стадии переноса PdCl_4^{2-} через жидкую мембрану. Транспорт ионов через слой органической фазы в условиях экспериментов осуществляется за счет электромиграции, так как диффузионная составляющая при плотности тока $6.4 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ пренебрежимо мала. В системах, содержащих 0.1 М растворы три-*n*-октиламина и хлорида триалкилбензиламмония, наблюдается снижение потоков палладия(II) через жидкие мембраны при увеличении скорости перемешивания. Можно предположить, что при «медленной» стадии реэкстракции палладий(II) накапливается у границы жидкая мембрана|принимающий раствор, а интенсивное перемешивание выравнивает концентрацию металла в объеме органической фазы и замедляет его извлечение в водный раствор.

Для изучения возможностей отделения палладия(II) от сопутствующих благородных металлов использовали бинарные солянокислые растворы, содержащие совместно с палладием(II) макроприме-

си железа(III), меди(II) и никеля(II). Концентрации ионов металлов соответствовали составу производственных растворов [2]. Было установлено, что в ходе электролиза благородные металлы частично извлекаются через жидкие мембраны в принимающий раствор 1 М HCl . В экспериментах наблюдается абсорбция ионов железа(III), меди(II) и никеля(II) катодной катионообменной мембраной МК-40 и электроосаждение меди на катоде. При извлечении из раствора 1 М HCl степени реэкстракции благородных металлов и выходы по току для всех металлов, кроме меди(II), невысоки (табл. 4). В этих условиях ток через границу жидкая мембрана|принимающий раствор переносят в основном хлорид-ионы. Было установлено, что присутствие макропримесей не влияет на кинетику извлечения ионов PdCl_4^{2-} в жидкую мембрану в течение 1 ч электролиза, но при увеличении продолжительности процесса до 2 ч наблюдается незначительное снижение скорости извлечения палладия(II). В случае совместного присутствия в отдающем растворе трех благородных металлов перенос палладия(II) в принимающий раствор существенно подавляется макропримесями. Анионные

Таблица 3

Влияние интенсивности перемешивания жидких мембран, содержащих три-*n*-октиламин и хлорид триалкилбензиламмония, на скорость извлечения ионов палладия в жидкую мембрану J_1 и в принимающий раствор J_2 ($l_m = 1 \text{ см}$, $i = 6.4 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, $t = 1 \text{ ч}$)

Интенсивность перемешивания, мин^{-1}	0.1 М три- <i>n</i> -октиламин				хлорид триалкилбензиламмония		
	1 М HClO_4		1 М HCl		0.01 М		0.1 М
	J_2 (без тока), $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	J_2 , $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	J_1 , $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	J_2 , $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	J_1 , $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	J_2 , $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	J_2 , $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$
	0	0.6	11	17	10	16	14
100	—	—	—	—	—	—	0.5
165	4	11	18	10	17	14	0.5
300	4	9	16	7	18	15	0.2
400	4	9	18	6	18	15	—

Таблица 4

Степени реэкстракции R , выходы по току W и коэффициенты разделения $\alpha_{\text{Pd/Me}}$ при извлечении ионов металлов из бинарных смесей ($i = 4.2 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$)

Металл	c , г-ион $\cdot \text{л}^{-1}$, в 1 М HCl	0.01 М хлорид триалкилбензиламмония ($t = 1 \text{ ч}$)			0.1 М три- <i>n</i> -октиламин ($t = 2 \text{ ч}$)
		R , %	W , %	$\alpha_{\text{Pd/Me}}$	$\alpha_{\text{Pd/Me}}$
Pd(II)	0.015	13.5	4.7	—	—
Ni(II)	0.46	0.016	0.18	840	290
Cu(II)	0.45	2.5	25.0	5.3	1.25
Fe(III)	0.092	4.5	4.5	3.2	0.65

хлоридные комплексы железа(III), меди(II), а также хлорид-ионы конкурируют с анионами PdCl_4^{2-} при переносе тока через границу жидкая мембрана|принимающий раствор.

В условиях экспериментов осуществляется эффективное разделение палладия(II) и никеля(II) жидкими мембранами на основе три-*n*-октиламина и хлорида триалкилбензиламмония, но в присутствии макропримесей железа(III) и меди(II) селективность электродиализного извлечения невысока (табл. 4). Более высокие коэффициенты разделения получены в ходе более коротких экспериментов в системе с хлоридом триалкилбензиламмония. Поведение благородных металлов и возможности их отделения от палладия(II) определяются равновесными характеристиками экстракционных систем. Никель(II) незначительно экстрагируется солями аминов из солянокислых растворов, так как образует только катионные аквакомплексы при $c_{\text{HCl}} < 3$ моль·л⁻¹ [19, 20]. Коэффициенты распределения меди(II) и железа(III) при экстракции три-*n*-октиламином возрастают при повышении концентрации соляной кислоты [21, 22]. Поэтому было изучено влияние кислотности отдающего раствора на мембранную экстракцию палладия(II) из бинарных солянокислых смесей. Принимающим раствором в этих экспериментах служила 0.05 М H_2SO_4 , объемы отдающего и принимающего растворов составляли 5 и 7 см³.

Было установлено, что в условиях электродиализа никель(II) не извлекается через жидкие мембраны на основе три-*n*-октиламина и хлорида триалкилбензиламмония во всем изученном интервале концентраций соляной кислоты ($1 \cdot 10^{-3}$ –1.0 моль·л⁻¹). Содержание ионов никеля(II) в принимающем растворе было ниже пределов обнаружения спектрофотометрической методики. Степени извлечения палладия(II) из

растворов, содержащих железо(III) и медь(II), через жидкие мембраны с три-*n*-октиламином значительно выше, чем степени извлечения благородных металлов (рис. 5, а), однако в присутствии значительных количеств меди(II) и никеля(II) наблюдается некоторое снижение скорости переноса PdCl_4^{2-} по сравнению с индивидуальными растворами палладия(II). Скорость переноса меди(II) постоянна при повышении кислотности отдающего раствора от $1 \cdot 10^{-3}$ до 0.1 М HCl и повышается при дальнейшем росте концентрации кислоты, а скорость извлечения в принимающий раствор железа(III) монотонно возрастает в изученном интервале концентраций 0.02–1.0 моль·л⁻¹ HCl . Наблюдается корреляция между зависимостями степеней реэкстракции от кислотности отдающего раствора для палладия(II) и благородных металлов, обусловленная, как было отмечено выше, конкуренцией между хлоридными комплексами PdCl_4^{2-} , FeCl_4^- , CuCl_4^{2-} при переносе тока через границу жидкая мембрана|принимающий раствор.

Процессы электродиализного извлечения палладия(II) из индивидуальных растворов и бинарных смесей с железом(III) через жидкие мембраны в системе с хлоридом триалкилбензиламмония при концентрации HCl в отдающем растворе ниже 1 моль·л⁻¹ сопровождаются выходом органических катионов R_4N^+ в водный раствор, что приводит к образованию эмульсии, повышению электрического сопротивления и ухудшению условий переноса транспортируемого соединения. В присутствии макропримесей CuCl_2 и NiCl_2 высокое содержание ионов Cl^- обеспечивает ток на границе отдающий раствор|жидкая мембрана, переносчик сохраняется в органической фазе, и скорость переноса палладия(II) несколько повышается по сравнению с железосодержащими растворами (рис. 5, б).

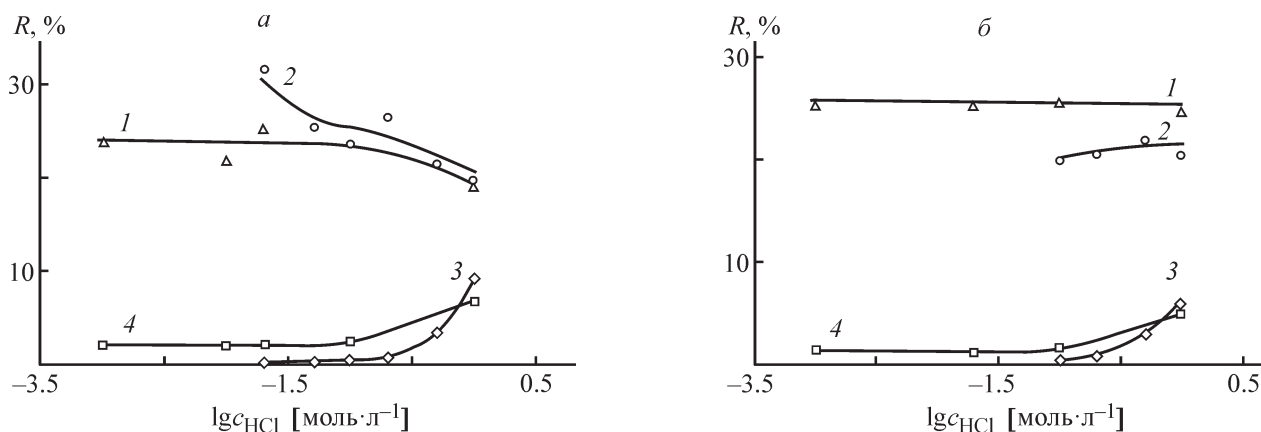


Рис. 5. Влияние концентрации HCl в отдающем растворе на скорость переноса в принимающий раствор ионов железа (3), меди (4), ионов палладия в присутствии меди (1) и железа (2) в системе с три-*n*-октиламином (а) и хлоридом триалкилбензиламмония (б).

$$i = 4.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}; t (\text{мин}) = 45 (\text{б}); 60 (\text{а}); c_{\text{Pd}} = 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}; c_{\text{Cu}} = 0.48 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}; c_{\text{Fe}} = 0.08 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Степень реэкстракции палладия(II) из бинарных смесей с медью(II) не зависит от кислотности отдающего раствора во всем интервале концентраций $1 \cdot 10^{-3}$ – 1.0 моль \cdot л $^{-1}$ HCl. Скорость извлечения меди(II) так же, как в системе с три-*n*-октиламином, не изменяется при повышении концентрации соляной кислоты от $1 \cdot 10^{-3}$ до 0.1 моль \cdot л $^{-1}$ и возрастает при $c_{\text{HCl}} > 0.1$ моль \cdot л $^{-1}$, но величины степеней реэкстракции меди(II) в системе, содержащей хлорид триалкилбензиламмония, несколько ниже. Извлечение железа(III) в принимающий раствор незначительно при концентрации HCl < 0.5 моль \cdot л $^{-1}$, но увеличивается при повышении кислотности до 1 М HCl. Полученные данные согласуются с литературными данными о повышении экстракции меди(II) и железа(III) солями аминов и четвертичных аммониевых оснований при увеличении концентрации ионов Cl $^{-}$ в водной фазе. Для эффективного отделения палладия(II) от макропримесей меди(II) и железа(III) содержание соляной кислоты в отдающем растворе не должно превышать 0.1 моль \cdot л $^{-1}$. Кислотность отдающего раствора не влияет на эффективность отделения палладия(II) от никеля(II). Коэффициент разделения превышает 5000 во всем интервале концентраций $1 \cdot 10^{-3}$ – 1.0 моль \cdot л $^{-1}$ HCl в системах с три-*n*-октиламином и хлоридом триалкилбензиламмония.

Коэффициенты разделения палладия(II) и меди(II) мало зависят от концентрации соляной кислоты в интервале $1 \cdot 10^{-3}$ – 0.1 моль \cdot л $^{-1}$ в обеих изученных системах (рис. 6). Наиболее высокий коэффициент разделения $\alpha_{\text{Pd/Cu}} = 22$ получен при извлечении жидкими мембранами, содержащими хлорид триалкил-

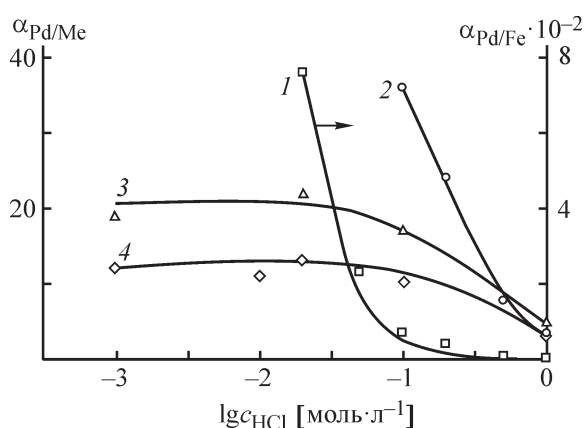


Рис. 6. Зависимости коэффициентов разделения ионов PdCl_4^{2-} и FeCl_4^- (1, 2), PdCl_4^{2-} и CuCl_4^{2-} (3, 4) от концентрации HCl в отдающем растворе в системах с три-*n*-октиламином (1, 4) и хлоридом триалкилбензиламмония (2, 3) [t (мин) = 45 (2, 3), 60 (1, 4)].

$i = 4.2$ мА \cdot см $^{-2}$, $c_{\text{Pd}} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$, $c_{\text{Cu}} = 0.48$ моль \cdot л $^{-1}$, $c_{\text{Fe}} = 0.08$ моль \cdot л $^{-1}$.

бензиламмония. Эффективность отделения палладия(II) от железа(III) резко снижается при повышении кислотности отдающего раствора. Более глубокое разделение достигается в системе с три-*n*-октиламином; максимальный коэффициент разделения $\alpha_{\text{Pd/Fe}}$ составляет 770 при извлечении из 0.02 М раствора HCl. В случае жидких мембран на основе хлорида триалкилбензиламмония уменьшение концентрации HCl ниже 0.1 моль \cdot л $^{-1}$ не представляется возможным из-за низкой электропроводности системы. Полученные результаты показывают, что для отделения палладия(II) от макропримесей меди(II) эффективнее жидкие мембраны, содержащие хлорид триалкилбензиламмония, а для разделения палладия(II) и железа(III) целесообразнее применять жидкие мембраны на основе три-*n*-октиламина.

Выводы

В условиях гальваностатического электролиза осуществляется перенос ионов PdCl_4^{2-} через жидкие мембраны, содержащие хлорид три-*n*-октиламмония и хлорид триалкилбензиламмония, в разбавленные растворы минеральных кислот и в воду. Скорость извлечения палладия(II) в принимающий раствор возрастает при повышении исходной концентрации металла и плотности тока. Увеличение концентрации переносчиков в жидкой мембране и повышение кислотности отдающего солянокислого раствора негативно влияют на скорость трансмембранного переноса палладия(II). Состав принимающего раствора, толщина жидкой мембраны, а также перемешивание отдающего раствора и органической фазы не оказывают значительного влияния на величину потока ионов PdCl_4^{2-} . Изученные жидкие мембраны осуществляют эффективное отделение палладия(II) от макропримесей никеля(II) при извлечении из растворов $1 \cdot 10^{-3}$ – 1.0 моль \cdot л $^{-1}$ HCl. Селективное извлечение палладия(II) из растворов, содержащих макропримеси железа(III) и меди(II), возможно при концентрации HCl в отдающем растворе ниже 1.0 моль \cdot л $^{-1}$.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Садырбаева Татьяна Жармухамедовна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4896-9764>

Список литературы

- [1] Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В., Шленская В. И., Бельский Н. К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. С. 5–16, 321.
- [2] Crundwell F. K., Ramachandran V., Davenport W. G., Moats M. S., Robinson T. G. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals. London: Elsevier, 2011. P. 395–409. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-63541-8>
- [3] Barakat M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // Arab. J. Chem. 2011. V. 4. P. 361–367. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>
- [4] Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review // J. Environ. Manag. 2011. V. 92. P. 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- [5] Tajabadi F., Ghambarian M. Carrier-mediated extraction: Applications in extraction and microextraction methods // Talanta. 2020. V. 206. ID 120145. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120145>
- [6] Liquid membranes. Principles and applications in chemical separations and wastewater treatment / Ed. V. S. Kislik. Oxford: Elsevier, 2010. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-18491-X>
- [7] Akin I., Erdemir S., Yilmaz M., Ersoz M. Calix[4]arene derivative bearing imidazole groups as carrier for the transport of palladium by using bulk liquid membrane // J. Hazard. Mater. 2012. V. 223–224. P. 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.043>
- [8] Reddy T. R., Meeravali N. N., Reddy A. V. R. Novel reverse mixed micelle mediated transport of platinum and palladium through a bulk liquid membrane from real samples // Separ. Purif. Technol. 2013. V. 103. P. 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.025>
- [9] Masllorens J., Roglans A., Antico E., Fontas C. New applications of azamacrocyclic ligands in ion recognition, transport and preconcentration of palladium // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 560. P. 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.12.052>
- [10] Zaghbani A., Tayeb R., Dhahbi M., Hidalgo M., Vocanson F., Bonnamour I., Seta P., Fontas C. Selective thiocalix[4]arene bearing three amide groups as ionophore of binary Pd(II) and Au(III) extraction by a supported liquid membrane system // Separ. Purif. Technol. 2007. V. 57. P. 374–379. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.03.025>
- [11] Praipruke S., Kriausakul K., Tantayanon S. Extraction of palladium from acidic chloride media into emulsion liquid membranes using LIX 984N-C // Int. J. Nonfer. Metal. 2012. V. 1. P. 13–22. <https://doi.org/10.4236/ijnm.2012.12003>
- [12] Chaturabul S., Wongkaew K., Pancharoen U. Selective transport of palladium through a hollow fiber supported liquid membrane and prediction model based on reaction flux // Separ. Sci. Technol. 2013. V. 48. N 1. P. 93–104. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.673336>
- [13] Wongkaew K., Pancharoen U., Phatanasri S., Leepipatpiboon N., Lothongkum A. W. Effect of diluent polarity on membrane stability in the separation of trace Pd(II) from wastewater by HFSLM using LIX84-I // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 21. P. 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.027>
- [14] Moyo F., Tandlich R. Mini-review on the use of liquid membranes in the extraction of platinum group metals from mining and metal refinery wastewaters/side-streams // J. Biorem. Biodegr. 2014. V. 5. N 4. 1000228. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000228>
- [15] Пурин Б. А. Влияние электрического поля на мембранную экстракцию веществ // Хим. технология. 2001. № 9. С. 22–25.
- [16] Sadyrbaeva T. Zh. Removal of chromium(VI) from acidic solutions using a hybrid liquid membrane-electrodialysis process // Chem. Eng. Proc. Proc. Intensif. 2016. V. 99. P. 183–191. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccep.2015.07.011>
- [17] Малкина Т. Г., Подчайнова В. И. Определение больших количеств меди методом дифференциальной фотометрии // ЖАХ. 1964. Т. 19. № 6. С. 668–670 [Malkina T. G., Podchainova V. I. Determination of large quantities of copper by differential photometry // J. Anal. Chem. 1964. V. 19. N 6. P. 668–670].
- [18] Голубев В. Н., Пурин Б. А. Исследование электрического пробоя жидкостных мембран при переносе через них некоторых анионов // ДАН СССР. 1977. Т. 232. № 6. С. 1340–1342 [Golubev V. N., Purin B. A. Investigation of the electrical breakdown of the liquid membranes during anions transfer // Doklady AN SSSR. 1977. V. 232, N 6. P. 1340–1342].
- [19] Florence T. M., Farrar Y. I. Liquid-liquid extraction of nickel with long-chain amines from aqueous and nonaqueous halide media // Analyt. Chem. 1968. V. 40. N 8. P. 1200–1206.
- [20] Щукарев С. А., Андреев С. Н., Бурков К. А. Комплексообразование в системе NiCl₂–HCl–H₂O // ДАН СССР. 1962. Т. 144. № 2. С. 371–373 [Shchukarev S. A., Andreyev S. N., Burkov K. A. Complexation in the system NiCl₂–HCl–H₂O // Doklady AN SSSR. 1962. V. 144. N 2. P. 371–373].
- [21] Sato T., Kato T. The stability constants of the chloro complexes of copper(II) and zinc(II) determined by tri-n-octylamine extraction // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V. 39. N 7. P. 1205–1208.
- [22] Juznic K. To the extraction of Fe(III) from hydrochloride media with TOA in benzene // Radiochim. Acta. 1971. V. 16. N 1. P. 51–53.