

УДК 546.3:66.087.97

## МЕМБРАННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ Ag(I), Co(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) ДИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА С ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ

© 2021 г. Т. Ж. Садырбаева\*

*Институт неорганической химии Рижского технического университета, Рига, Латвия*

*\*e-mail: sadyrbaeva@hotmail.com*

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 08.07.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Представлены новые методы извлечения ионов кобальта и цинка из серноокислых растворов, ионов серебра и свинца из азотноокислых растворов, а также ионов меди из солянокислых растворов жидкими мембранами на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в условиях гальваностатического электродиализа с катодным электроосаждением металлов. Достигнуто практически полное (93–100%) извлечение из водных растворов с исходной концентрацией солей металлов 0.01 М в течение 0.5–5.0 ч электродиализа. Показано, что критерием полноты извлечения ионов металлов в жидкую мембрану является резкий подъем напряжения в гальваностатическом режиме процесса. Изучено влияние состава катодного раствора, концентрации металла и кислоты в исходном растворе, состава органической жидкой мембраны, а также плотности тока электродиализа на скорость извлечения и электроосаждения ионов металлов. Определены оптимальные условия процессов. Мелкокристаллические, хорошо сцепленные с электродом катодные осадки кобальта, серебра и свинца получены при электроосаждении из разбавленных растворов хлорной кислоты; качественные медные покрытия получены из растворов серной кислоты, а цинковые покрытия – из солянокислых растворов.

*Ключевые слова:* кобальт, медь, свинец, серебро, цинк, жидкая мембрана, электродиализ, ди(2-этилгексил)фосфорная кислота

**DOI:** 10.31857/S0040357121060105

### ВВЕДЕНИЕ

Серебро обладает самой высокой электропроводностью, теплопроводностью и коррозионной стойкостью. Поэтому оно широко применяется для контактов электротехнических изделий, производства аккумуляторных батарей, как покрытие для зеркал, в качестве ювелирного материала, при производстве мединструментов и как катализатор. Галогениды серебра и нитрат серебра обладают высокой светочувствительностью и применяются в фотографии, йодистое серебро применяется для управления климатом [1].

Кобальт используется для изготовления сверхтвердых, жаропрочных, инструментальных и износостойких сплавов, постоянных магнитов, аккумуляторных батарей и для получения гальванических покрытий. Сплавы кобальта применяются в машиностроении, в авиационной технике, ракетостроении, электротехнической и атомной промышленности. Соединения кобальта используются в лакокрасочной, стекольной и керамиче-

ской отраслях промышленности в качестве синих красителей [2].

Медь, так же как и серебро, обладает высокой электропроводностью и теплопроводностью и применяется для изготовления кабелей, проводов, радиаторов отопления, водопроводных труб, для покрытия крыш, а также в органическом синтезе в качестве катализатора. Сплавы меди (латуни, бронзы, медно-никелевые сплавы) широко используются в машиностроительной и энергетической промышленности. Соединения меди применяются в гальванотехнике, в сельском хозяйстве как антисептики и фунгициды, в качестве катализаторов, в пиротехнике и в производстве красок [3].

Благодаря повышенной устойчивости к влиянию кислот и влаги, свинец используется для изготовления пластин аккумуляторных, оболочек электрических кабелей и кислотоупорной аппаратуры. Поскольку свинец хорошо поглощает  $\gamma$ -излучение, он применяется для радиационной защиты в рентгеновских установках и в ядерных реакторах. Спла-

вы свинца применяют в производстве подшипников, электрических предохранителей, типографских шрифтов и в качестве припоев. Соединения свинца используются для изготовления пигментов, стекол, фарфора, а также взрывчатых веществ [4].

Цинк широко используется в промышленности для защиты стали от коррозии, а также в химических источниках тока и в полиграфии. Сплавы цинка с алюминием и магнием применяются в машиностроении для точного литья. Соединения цинка находят применение в медицине в качестве антисептических средств, как белые пигменты в красках, как люминофоры и полупроводники [5].

Таким образом, ионы серебра, кобальта, меди, свинца и цинка содержатся в сточных водах многих предприятий тяжелой и легкой промышленности. Свинец, а также и все его соединения токсичны для человека, животных и растений, они вызывают изменения в нервной и сердечнососудистой системах, крови и почках. Несмотря на то, что кобальт, медь и цинк являются необходимыми для человека микроэлементами и входят в состав различных ферментов и витамина В<sub>12</sub>, все соли этих металлов токсичны, и сточные воды должны быть очищены от них [6]. Предельно допустимые концентрации ионов свинца, серебра, кобальта, меди и цинка в питьевой воде по современным нормам составляют 0.03, 0.05, 0.1, 1.0 и 5.0 мг/л соответственно.

Для извлечения тяжелых металлов из водных растворов в настоящее время применяют различные методы: осаждение, сорбцию, ионный обмен, экстракцию, обратный осмос, электродиализ [7]. Каждый из этих методов имеет определенные недостатки и ограничения, такие как высокий расход реагентов, затрудненная десорбция, большие количества органических реагентов и растворителей, недостаточная селективность, высокая стоимость сорбентов, ионообменных материалов и обратноосмотических мембран.

В течение последних 30 лет развивается перспективный метод извлечения ионов металлов из разбавленных растворов – экстракция жидкими мембранами [8–10]. Жидкая мембрана – это слой органического растворителя, содержащего селективный переносчик, разделяющий два водных раствора. Экстракция жидкими мембранами успешно применяется для извлечения, разделения и концентрирования токсичных и редких элементов. Мембранная экстракция позволяет одновременно осуществить экстракцию и реэкстракцию ионов металла за одну стадию процесса, характеризуется высокой скоростью переноса и требует минимального количества органических реагентов и растворителей. Существует несколько типов жидких мембран: объемные, импрегнированные, эмульсионные,

мембраны с полыми волокнами, а также гибридные системы.

В гидрометаллургических процессах для извлечения катионов различных тяжелых металлов из слабокислых и нейтральных растворов широко используется ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) [11]. Преимуществами этого экстрагента являются быстрая кинетика экстракции, низкая растворимость в водной фазе и доступность в промышленном масштабе. Д2ЭГФК применялась многими исследователями в качестве катионообменного переносчика ионов серебра [12, 13] и свинца [14, 15] в системах с импрегнированными и эмульсионными жидкими мембранами, кобальта [16, 17] с помощью импрегнированных и полволоконных жидких мембран, меди [18, 19] в системах с объемными и импрегнированными жидкими мембранами и цинка [20–22] с помощью эмульсионных и объемных жидких мембран. Движущей силой переноса в этих процессах является градиент рН между водными растворами, поэтому используются сильноокислые принимающие растворы.

Метод электродиализа с жидкими мембранами, объединяющий мембранную экстракцию с электродиализом, был предложен Б.А. Пуриным [23]. При наложении постоянного электрического поля значительно возрастает скорость переноса ионов металлов через жидкую мембрану и облегчается реэкстракция из органической фазы. В условиях электродиализа движущей силой переноса ионов металла является градиент электрического поля. В отличие от традиционной мембранной экстракции при электродиализе не требуется высокая кислотность принимающего раствора, так как транспорт катионов металла сонаправлен с переносом ионов водорода.

Ранее нами были изучены электродиализные процессы извлечения ионов меди(II) и марганца(II) жидкими мембранами на основе Д2ЭГФК из индивидуальных серноокислых растворов [24, 25]. В этих работах использовали 5-камерную ячейку с двумя отделенными электродными растворами. В случае переноса ионов металла в катодный раствор, мембранная экстракция может быть объединена с катодным электроосаждением металла. Целью данной работы является изучение процессов извлечения ионов серебра(I), кобальта(II), меди(II), свинца(II), цинка(II) из водных растворов жидкими мембранами, содержащими Д2ЭГФК, в условиях гальваностатического электродиализа с электроосаждением металлов в катодном растворе.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

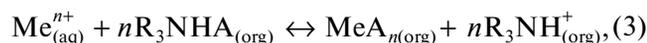
Из литературных данных следует, что Д2ЭГФК в малополярных растворителях суще-

ствует в форме димеров, в то время как в спиртах образуются мономеры, а в хлороформе и ацетоне существуют промежуточные комплексы [26]. В данной работе применяли растворы Д2ЭГФК в 1,2-дихлорэтаноле, диэлектрическая проницаемость которого достаточно высока ( $\epsilon > 10$ ). Можно предположить, что в условиях экспериментов в органических растворах мономеры и димеры Д2ЭГФК присутствуют в сравнимых количествах. Если в органической фазе содержится примесь три-*n*-октиламина, Д2ЭГФК взаимодействует с амином, и в результате реакции переноса протона образуется ионная пара  $R_3NH^+A^-$ , которая является бинарным экстрагентом [27]:



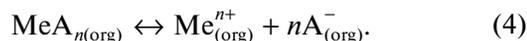
где  $R_3N$  – три-*n*-октиламин,  $HA$  – Д2ЭГФК.

Без учета частичной димеризации экстрагента Д2ЭГФК извлечение ионов металлов можно представить следующими уравнениями катионообменной экстракции:



где  $aq$  – водная фаза,  $org$  – органическая фаза.

В полярном растворителе экстрагируемый комплекс может диссоциировать:



Катионы металла за счет диффузии и электромиграции транспортируются из объема отдающего раствора к границе раздела фаз с органической жидкой мембраной и взаимодействуют с экстрагентом. Экстрагируемый комплекс  $MeA_n$  диффундирует через слой жидкой мембраны, разрушается на границе раздела фаз по реакциям, обратным реакциям экстракции (2), (3) и затем катионы металла транспортируются в объем катодного раствора и далее к поверхности катода, где восстанавливаются до металла. Экстрагируемый комплекс  $MeA_n$  может частично диссоциировать в 1,2-дихлорэтаноле. Катионы  $Me^{n+}$ , которые появляются в органической фазе в результате частичной диссоциации экстрагируемого комплекса, переносятся через жидкую мембрану за счет электромиграции. Молекулы переносчика ( $R_3NHA$ ,  $HA$ ) диффундируют обратно к границе раздела фаз с отдающим раствором по градиенту их концентрации. Ионы водорода транспортируются через жидкую мембрану в катодный раствор в том же направлении, что и катионы металла, взаимодействуя с переносчиком по межфазной реакции катионного обмена:



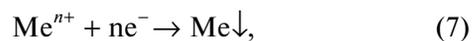
В процессах традиционной мембранной экстракции Д2ЭГФК потоки ионов металла и катионов водорода направлены противоположно, и необходимы высокая кислотность принимающего раствора и корректировка pH отдающего раствора [8]. Преимуществом электродиализа является возможность извлечения металла в слабокислые и нейтральные водные растворы.

Если в принимающем катодном растворе содержится кислота  $HX$ , ее анионы взаимодействуют с экстрагентом на границе с жидкой мембраной:

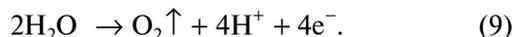


Образовавшаяся соль амина  $R_3NHX$  переносится через слой органической фазы в обратном направлении по отношению к катионам металла и водорода, и затем анионы  $X^-$  реэкстрагируются из жидкой мембраны в отдающий раствор.

Окислительно-восстановительные реакции на платиновых электродах сопряжены с переносом ионов через жидкую мембрану и твердые ионообменные мембраны. На катоде в растворах хлорной, серной или соляной кислоты, использовавшихся в экспериментах, происходит выделение водорода и электроосаждение металлов:



На инертном аноде в серно- или азотно-кислом растворе выделяется кислород в результате окисления молекул воды:



Процесс электродиализного извлечения металлов в системе с жидкой мембраной схематически изображен на рис. 1.

Скорость экстракции ионов металлов из отдающего раствора в жидкую мембрану характеризуется степенью извлечения  $E$ :

$$E = (1 - C_f/C_0) \times 100\%, \quad (10)$$

где  $C_0$  и  $C_f$  – начальная и текущая концентрации металлов в отдающем растворе ( $M$ ).

Степень электроосаждения металлов рассчитывается в соответствии с выражением

$$D = (m \times 100\%) / (MC_0V_f), \quad (11)$$

где  $m$  – масса катодного осадка (г),  $M$  – молярная масса металла (г/моль),  $V_f$  – объем отдающего раствора (л).

Степень реэкстракции из жидкой мембраны  $R$  вычисляется с учетом концентрации металла в катодном растворе и количества осажденного на катоде металла:

$$R = ((C_cV_c)/(C_0V_f) \times 100\%) + D, \quad (12)$$

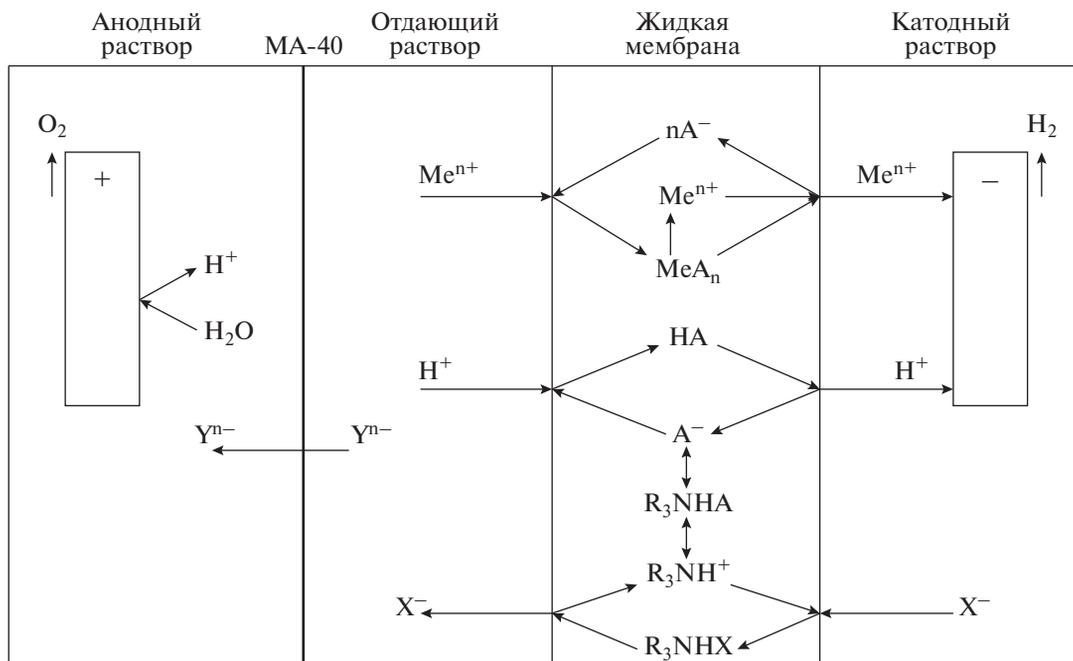


Рис. 1. Схема мембранной экстракции в процессе электролиза с электроосаждением ионов металла.

где  $C_c$  – концентрация ионов металла в катодном растворе (M),  $V_c$  – объем катодного раствора (л).

Для характеристики скорости переноса металлов через жидкую мембрану определяется величина потока ионов  $J$ :

$$J = (C_c V_c) / (St), \quad (13)$$

где  $S$  – видимая площадь жидкой мембраны ( $m^2$ ),  $t$  – продолжительность процесса (с).

Выход по току  $\eta$  для ионов металлов рассчитывается как

$$\eta = (nC_0 V_f RF) / (It), \quad (14)$$

где  $n$  – заряд иона,  $F$  – число Фарадея (96485 Кл/моль),  $I$  – сила тока (А).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Описание установки.** В экспериментах использовали четырехкамерную ячейку из фторопласта, состоящую из двух электродных камер, камеры отдающего раствора и жидкой мембраны, заключенной между вертикальными целлофановыми пленками. Объем жидкой мембраны составлял  $2 \text{ см}^3$ , ее толщина – 0.2 см, площадь контакта фаз –  $7.1 \text{ см}^2$ . Электродные камеры имели объем  $17 \text{ см}^3$ , объем отдающего раствора –  $13 \text{ см}^3$ . Анодная камера была отделена от камеры отдающего раствора твердой анионообменной мембраной MA-40 в системах для извлечения кобальта(II), меди(II) и цинка(II) или катионообменной мембраной МК-40 в случае извлечения свин-

ца(II) и серебра(I). Целлофановые пленки и твердые анионообменные мембраны перед экспериментами вымачивали в дистиллированной воде более 2 ч. Постоянный ток подавали на плоские электроды, как правило, платиновые в гальваностатическом режиме с помощью потенциостата П-5827М или источника постоянного тока AX-12001 DBL. Напряжение измеряли мультиметром UT801Н. Морфологию поверхности катодных осадков изучали с помощью портативного сканирующего электронного микроскопа SEC Mini-SEM (Южная Корея), а также с помощью оптических микроскопов Eclipse L150/L150A (Nikon, Япония) и Biolux NV (Bresser, Германия). Величину pH водных растворов измеряли цифровым pH-метром AD12 (Adwa, Венгрия). Эксперименты проводили при комнатной температуре, растворы не перемешивались.

**Водные и органические растворы.** В качестве жидких мембран использовали растворы технической Д2ЭГФК с добавками три-*n*-октиламина (ТОА) в 1,2-дихлорэтаноле. Содержание основного вещества в технической Д2ЭГФК составляет ~63%, кроме того экстрагент содержит ~ 16% моноалкилфосфорной кислоты и ~ 6% триалкилфосфорной кислоты, а также спирты. В большинстве экспериментов при изучении мембранной экстракции кобальта(II), меди(II), свинца(II) и серебра(I) применяли 0.4 М (20 об. %) растворы Д2ЭГФК с добавкой 0.1 М ТОА, а для извлечения цинка(II) обычно использовали 0.2 М (10 об. %) растворы Д2ЭГФК с добавкой 0.05 М ТОА. Исходная кон-

**Таблица 1.** Влияние состава катодного раствора на степень извлечения ионов металлов ( $E$ ), степень реэкстракции ( $R$ ), степень электроосаждения ( $D$ ) и поток ( $J$ ) ( $C_{Me} = 0.01$  М;  $i = 2.8$  мА/см<sup>2</sup>;  $C_{Д2ЭГФК} = 0.4$  М;  $C_{ТОА} = 0.1$  М)

Металл	Катодный раствор	$t$ , мин	$E$	$R$	$D$	$J$ , мкмоль/(м <sup>2</sup> с)
			%			
Co(II)	0.01 М HClO <sub>4</sub>	45	52	10	7	7
Co(II)	0.01 М HCl	45	57	15	3	10
Co(II)	0.01 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45	59	15	—	10
Cu(II)	0.1 М HClO <sub>4</sub>	180	69	62	37	11
Cu(II)	0.1 М HCl	180	100	80	67	14
Cu(II)	0.1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180	97	83	45	14
Pb(II)*	0.2 М HClO <sub>4</sub>	100	81	39	27	12
Pb(II)*	0.2 М HNO <sub>3</sub>	100	80	33	17	10
Pb(II)*	0.2 М CH <sub>3</sub> COOH	100	96	38	22	12
Zn(II)**	0.02 М HClO <sub>4</sub>	170	100	34	26	6
Zn(II)**	0.02 М HCl	150	100	37	18	8
Zn(II)**	0.02 М CH <sub>3</sub> COOH	150	100	43	37	9

\*  $i = 10.6$  мА/см<sup>2</sup>. \*\*  $C_{Д2ЭГФК} = 0.2$  М;  $C_{ТОА} = 0.05$  М.

центрация металлов и кислот в отдающем растворе обычно составляла 0.01 М.

Отдающий раствор готовили растворением навески нитрата серебра AgNO<sub>3</sub> (марка “ч. д. а.”) или нитрата свинца Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (марка “х. ч.”) в азотной кислоте, сульфата кобальта CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (марка “ч. д. а.”) или сульфата цинка ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (марка “х. ч.”) в серной кислоте, хлорида меди CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (марка “ч. д. а.”) в соляной кислоте. В качестве анодного раствора использовали 0.2 М серную кислоту или 0.1 М азотную кислоту. Катодным раствором, как правило, служили 0.025 М, 0.05 М и 0.2 М растворы хлорной кислоты в системах, содержащих кобальт(II), серебро(I) и свинец(II), соответственно. При извлечении меди(II) в качестве катодного раствора обычно использовали 0.1 М серную кислоту, а в процессе мембранной экстракции цинка(II) – 0.02 М соляную кислоту.

**Анализ водных растворов.** Концентрацию ионов металлов в водных растворах определяли спектрофотометрическими методами. Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометрах Jenway 6300 и СФ-46. Содержание ионов серебра(I) и меди(II) в отдающем и катодном растворах определяли с рубеановодородной кислотой при 470 и 388 нм соответственно [28, 29]. Концентрацию ионов кобальта определяли с помощью KSCN в водно-ацетоновой среде при 620 нм [30]. Содержание ионов свинца в водных растворах определяли с соляной кислотой по светопоглощению анионов [PbCl<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> при 267 нм [4]. Концентрацию ионов цинка в водных растворах опреде-

ляли спектрофотометрическим методом с ксилеоловым оранжевым при 570 нм [31].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Влияние состава катодного раствора.** В предварительных экспериментах было установлено, что в отсутствие электрического поля экстракция ионов серебра(I), кобальта(II), меди(II) и цинка(II) в жидкую мембрану, содержащую Д2ЭГФК и ТОА, незначительна, а реэкстракция металлов практически не наблюдается. Из исходного раствора 0.01 М Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в органическую фазу извлекается примерно 20% ионов свинца(II) за 100 мин, но реэкстракция металла в катодный раствор составляет менее 2.5%. При наложении постоянного электрического поля интенсифицируется экстракция в жидкую мембрану, происходит перенос ионов всех изученных металлов в катодный раствор, и в ходе электродиализа происходит электроосаждение металлов на катоде из разбавленных растворов различных кислот.

При умеренной плотности тока 2.8 мА/см<sup>2</sup> возможен перенос ионов кобальта(II) из сернокислого раствора через жидкую мембрану в 0.01 М растворы хлорной, соляной и серной кислот (табл. 1). Наиболее высокая степень электроосаждения кобальта получена при использовании хлорнокислого катодного раствора.

Полное извлечение меди(II) из отдающего солянокислого раствора достигается за 3 ч электродиализа при использовании в качестве катодного раствора 0.1 М растворов серной или соляной кислот. В этих системах получена максимальная

скорость переноса металла через жидкую мембрану 14 мкмоль/(м<sup>2</sup>с) и максимальная степень электроосаждения 67%. Наиболее высокая степень реэкстракции меди(II) из органической фазы достигнута в системе с серноокислым катодным раствором.

В условиях электродиализа при высокой плотности тока 10.6 мА/см<sup>2</sup> в течение 100 мин возможно практически полное извлечение свинца(II) из отдающего азотнокислого раствора и электроосаждение металла на платиновом катоде из 0.2 М растворов хлорной, азотной и уксусной кислот. В случае использования уксуснокислого катодного раствора электродиализ отличается высоким напряжением и осложняется образованием осадков нерастворимой в воде соли свинца (вероятно PbA<sub>2</sub>) на целлофановых пленках. Наиболее высокие степени реэкстракции и электроосаждения свинца(II) получены в системе с хлорнокислым катодным раствором. Надо отметить, что в системе для извлечения свинца(II) возможна частичная абсорбция ионов Pb<sup>2+</sup> из отдающего раствора твердой катионообменной мембраной МК-40.

Было показано, что в ходе электродиализа достигается полное извлечение цинка(II) из отдающего серноокислого раствора и возможно электроосаждение металла из 0.02 М растворов хлорной, соляной и уксусной кислот. Учитывая, что напряжение в системе с уксусной кислотой значительно выше, чем в других случаях, а степень реэкстракции цинка(II) из органической фазы и поток металла через жидкую мембрану в системе с хлорной кислотой ниже, чем в системе с соляной кислотой, для изучения закономерностей электродиализа растворов цинка(II) был выбран солянокислый катодный раствор.

**Влияние плотности тока.** Повышение плотности тока от 0 до 4.2 мА/см<sup>2</sup> приводит к пропорциональному росту степени экстракции меди(II) из отдающего раствора в органическую фазу, степени реэкстракции в катодный серноокислый раствор, величины потока ионов меди(II) через жидкую мембрану и степени электроосаждения на катоде, а при увеличении плотности тока до 5.7 мА/см<sup>2</sup> первые три зависимости выходят на плато (рис. 2). При дальнейшем повышении плотности тока сокращается продолжительность процесса электродиализа из-за полного извлечения меди(II) из отдающего раствора. Наиболее высокая степень извлечения металла в жидкую мембрану, полученная при плотности тока 5.7 мА/см<sup>2</sup>, составляет 98%, а максимальная скорость трансмембранного переноса меди(II) достигает 53 мкмоль/(м<sup>2</sup> с). Величина выхода по току для переноса ионов меди(II), рассчитанная по видимой площади жидкой мембраны, составляет около 25% при плотности тока 1.4 мА/см<sup>2</sup>. Увеличение плотности тока приводит к незначительному снижению выхода по току.

Ток через жидкую мембрану в этой системе переносится в основном катионами водорода из отдающего раствора и сульфат-ионами из катодного раствора.

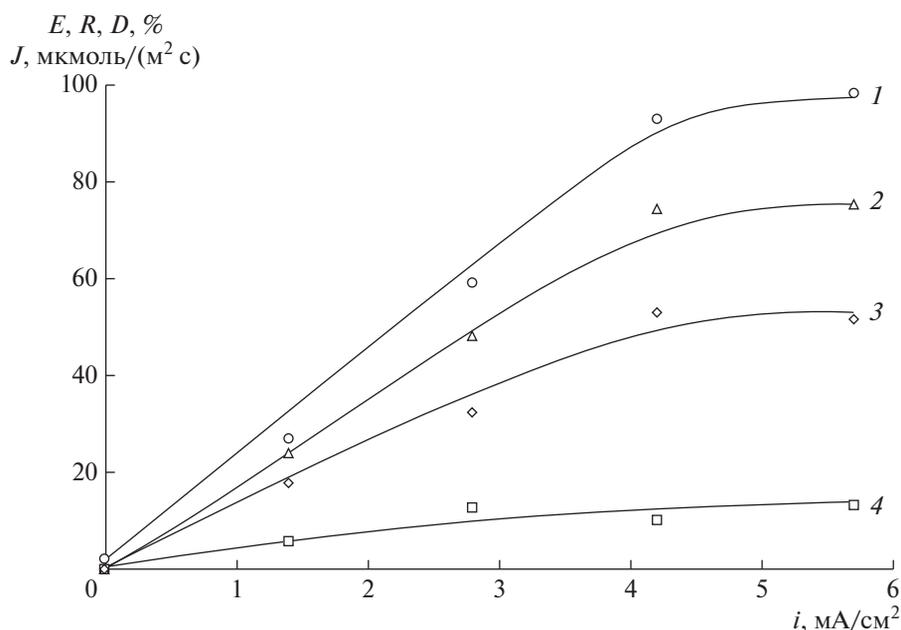
Степени экстракции цинка(II) из отдающего раствора и реэкстракции в катодный солянокислый раствор, а также скорость переноса ионов металла через жидкую мембрану значительно возрастают при повышении плотности тока в интервале от 0 до 4.2 мА/см<sup>2</sup> (рис. 3). При дальнейшем увеличении плотности тока наблюдается резкое повышение напряжения в системе в течение 1 ч электродиализа, связанное с полной экстракцией цинка(II) из отдающего раствора. Наиболее высокая степень извлечения металла в жидкую мембрану достигает 99%, а максимальная величина потока ионов цинка(II), полученная при плотности тока 4.2 мА/см<sup>2</sup>, составляет 22 мкмоль/(м<sup>2</sup> с).

В системе для извлечения меди(II) получены значительно более высокие значения степени реэкстракции и скорости переноса ионов металла через жидкую мембрану, чем в процессе мембранной экстракции цинка(II). В условиях экспериментов происходит электроосаждение меди, однако не наблюдается электроосаждение цинка. Полученные результаты свидетельствуют о затрудненной стадии реэкстракции цинка(II) из органической фазы, содержащей ДЭГФК.

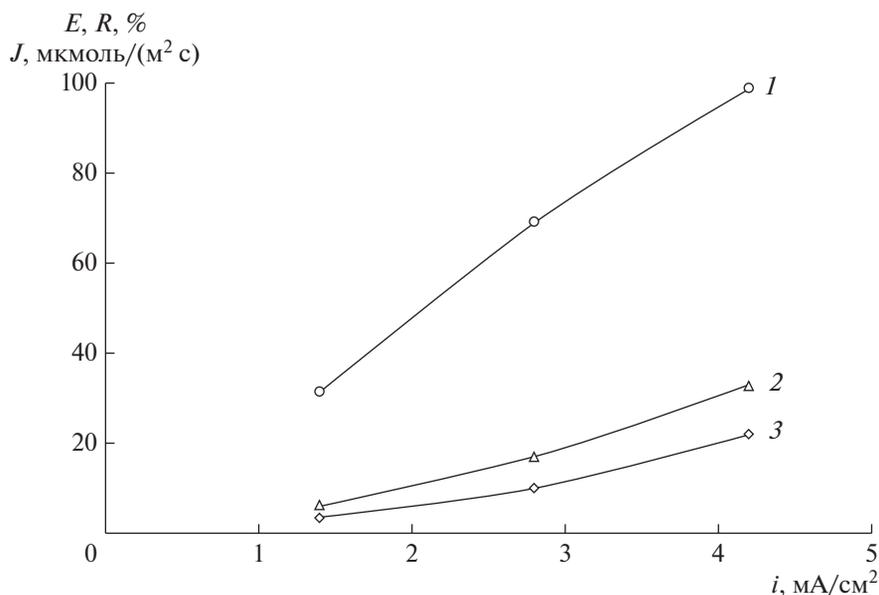
**Структура катодных осадков.** Серебряные покрытия осаждали на платиновом и медном электродах при разных плотностях тока из катодных растворов, содержащих 0.05 М HClO<sub>4</sub>. Покрытия во всех случаях были серебристого цвета, матовые, плотные, хорошо сцепленные с электродом и равномерно распределенные по поверхности. На рис. 4 показана типичная микрофотография катодного осадка, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа. Осадок серебра имеет характерную губчатую структуру. Треммерная структура осадка образуется в условиях одновременного осаждения серебра и выделения водорода на катоде.

В ходе электродиализа получали осадки кобальта на платиновом и медном катодах при электроосаждении из растворов, содержащих 0.025 М HClO<sub>4</sub>. Кобальтовые покрытия были плотными, темного цвета и прочно сцеплены с электродом. Как видно из рис. 5, осадки кобальта, полученные при умеренной плотности тока 6 мА/см<sup>2</sup> (в расчете на площадь жидкой мембраны плотность тока 2.1 мА/см<sup>2</sup>), имеют мелкокристаллическую структуру. Надо отметить, что при повышении плотности тока происходит увеличение пористости кобальтовых покрытий.

При электроосаждении меди из растворов 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образуются покрытия розового цвета, хорошо сцепленные с электродом, которые



**Рис. 2.** Зависимости степени извлечения меди(II) в жидкую мембрану  $E$  (1), степени реэкстракции  $R$  (2), скорости переноса металла  $J$  (3) и степени электроосаждения  $D$  (4) от плотности тока ( $C_{\text{Д2ЭГФК}} = 0.4 \text{ M}$ ;  $t = 45 \text{ мин}$ ; катодный раствор –  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ).

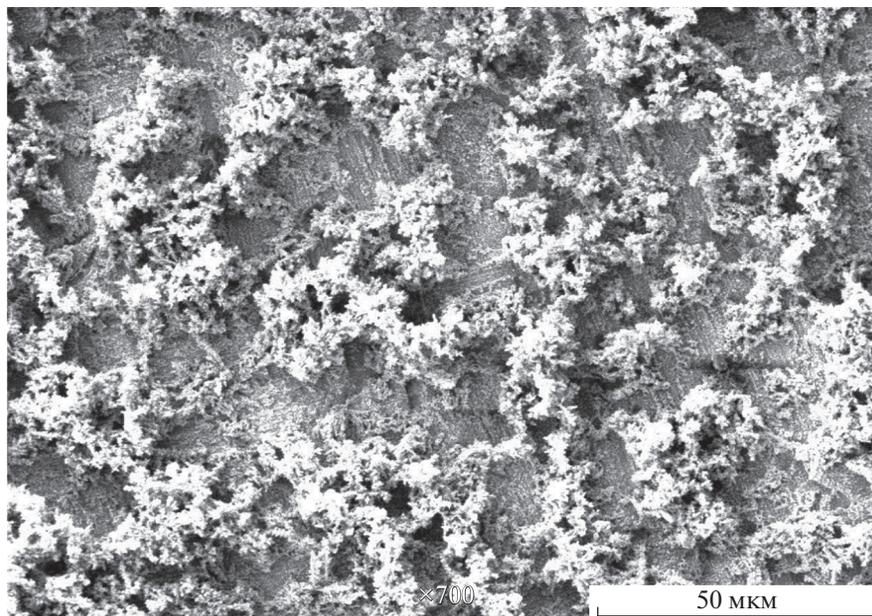


**Рис. 3.** Степень извлечения цинка(II) в жидкую мембрану  $E$  (1), степень реэкстракции  $R$  (2) и скорость переноса металла  $J$  (3) в зависимости от плотности тока ( $C_{\text{Д2ЭГФК}} = 0.19 \text{ M}$ ;  $t = 1 \text{ ч}$ ; катодный раствор –  $0.02 \text{ M HCl}$ ).

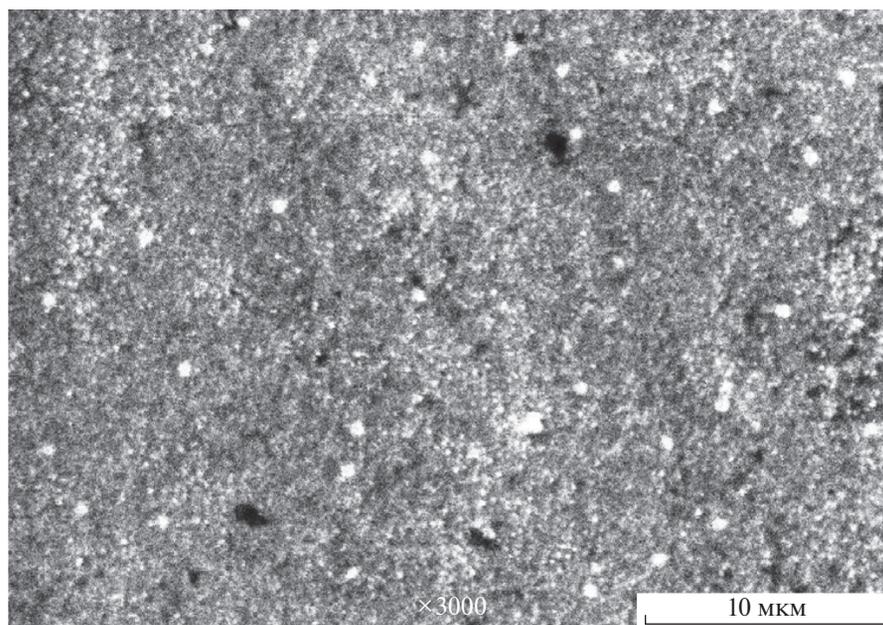
могут быть матовыми или блестящими в зависимости от плотности тока и продолжительности электролиза. Микрофотография катодного осадка меди, полученная при плотности тока  $4.2 \text{ mA/cm}^2$ , представлена на рис. 6. Покрытие имеет губчатую структуру, так как электрооса-

ждение меди на катоде происходит одновременно с выделением газообразного водорода.

Свинцовые покрытия осаждали на платиновом электроде из разбавленных растворов различных кислот. Из хлорнокислых растворов получены покрытия серого цвета, матовые, плотные



**Рис. 4.** Микрофотография серебряного покрытия, осажденного из 0.05 М  $\text{HClO}_4$  на платиновом катоде при плотности тока  $5.7 \text{ mA/cm}^2$ .

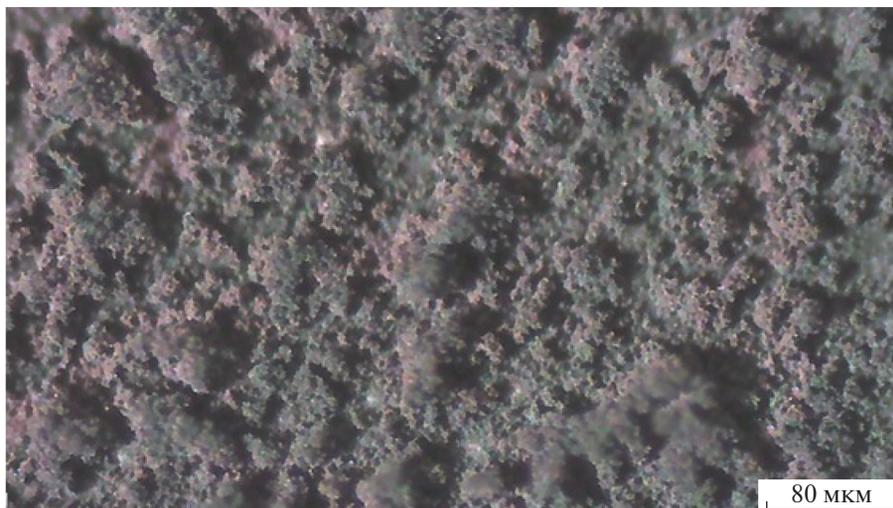


**Рис. 5.** Микрофотография кобальтового покрытия, осажденного из 0.025 М  $\text{HClO}_4$  на медном катоде при плотности тока  $6.0 \text{ mA/cm}^2$ .

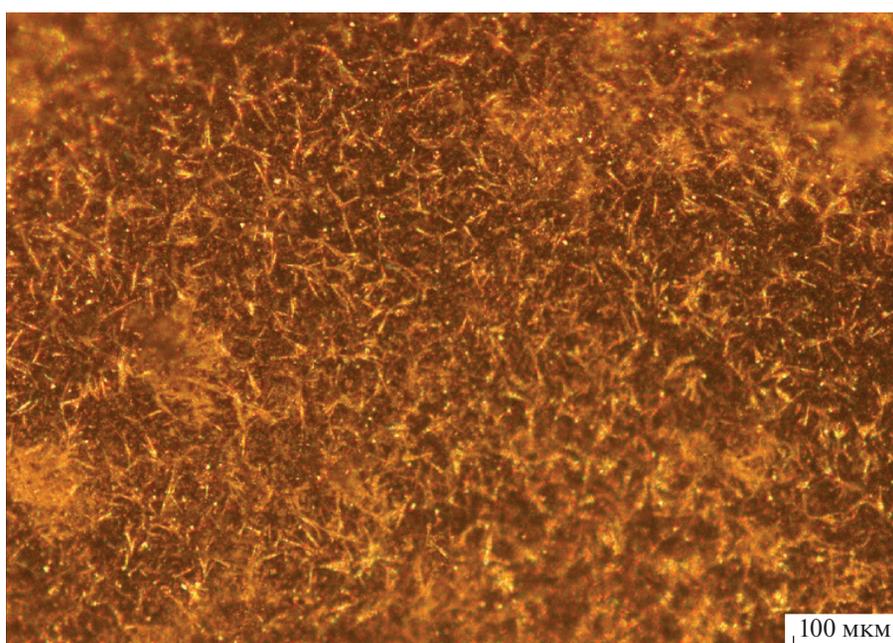
и лучше сцепленные с поверхностью катода, чем осадки из растворов других кислот. Морфологию поверхности свинцовых покрытий изучали методом оптической микроскопии. Микрофотография катодного осадка, полученного при плотности тока  $10.6 \text{ mA/cm}^2$  из раствора 0.2 М  $\text{HClO}_4$ , приведена на рис. 7. Осадок свинца имеет игольчатую структуру, в которой длина игл составляет

20–40 мкм. Надо отметить, что в отличие от других изученных систем, электроосаждение свинца проводили при высокой плотности тока.

Цинковые покрытия получали на платиновом катоде из разбавленных солянокислых растворов в виде темно-серых, матовых, достаточно прочно сцепленных с электродом осадков. Микрофотография катодного осадка, полученного при низ-



**Рис. 6.** Микрофотография медного покрытия, осажденного из 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на платиновом катоде при плотности тока  $4.2 \text{ mA/cm}^2$ .



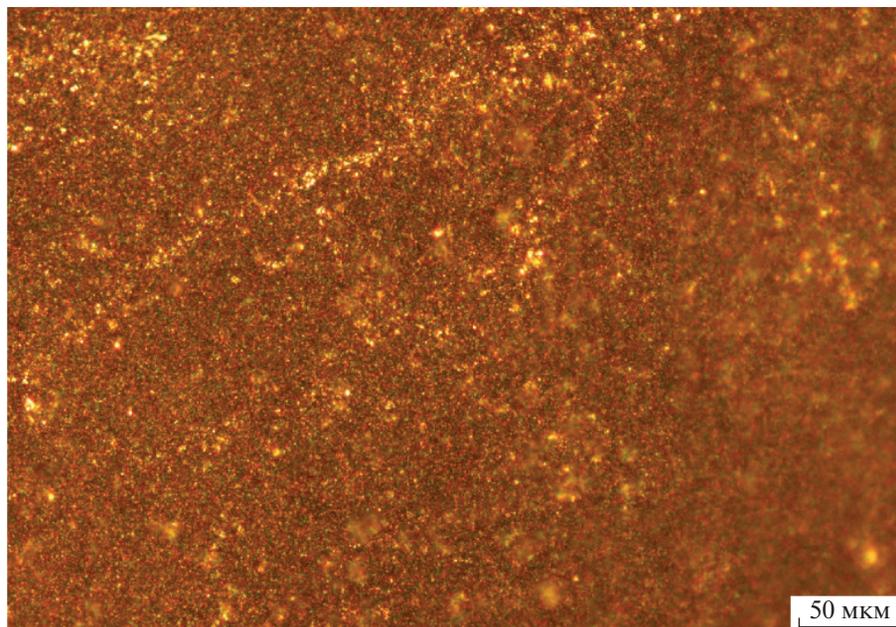
**Рис. 7.** Микрофотография свинцового покрытия, осажденного из 0.2 М  $\text{HClO}_4$  на платиновом катоде при плотности тока  $10.6 \text{ mA/cm}^2$ .

кой плотности тока  $2.8 \text{ mA/cm}^2$  представлена на рис. 8. Как видно из рисунка, осадок цинка имеет мелкокристаллическую структуру.

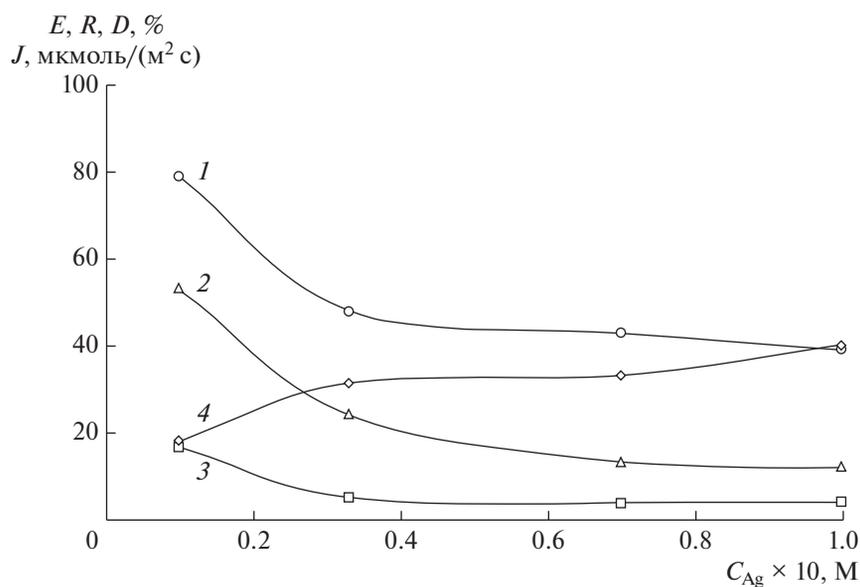
Катодные осадки металлов, образующиеся в процессе электролиза, имеют различную структуру в зависимости от природы металла и типа кислоты в катодном растворе. Как правило, осаждаются матовые серебряные, кобальтовые, свинцовые и цинковые покрытия. При определенных услови-

ях электролиза на платиновом катоде получают блестящие медные покрытия.

**Влияние исходной концентрации металла.** Повышение исходной концентрации серебра(I) в азотнокислом растворе от 0.01 до 0.1 М приводит к увеличению потока ионов  $\text{Ag}^+$  в катодный раствор и массы катодного осадка, но степени извлечения, рекстракции и электроосаждения при этом снижаются (рис. 9). Выход по току для пере-



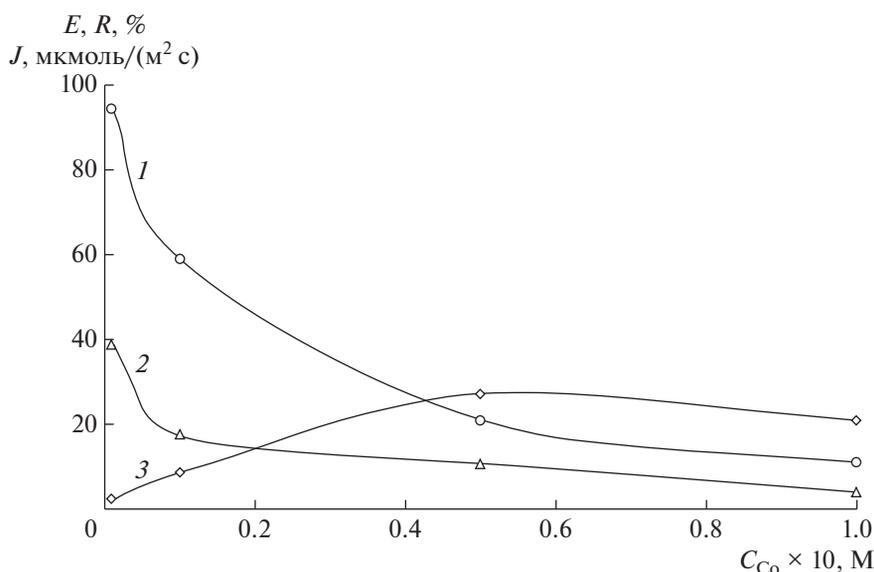
**Рис. 8.** Микрофотография цинкового покрытия, осажденного из 0.02 М НСl на платиновом катоде при плотности тока 2.8 мА/см<sup>2</sup>.



**Рис. 9.** Зависимости степени извлечения серебра(I) в жидкую мембрану  $E$  (1), степени реэкстракции  $R$  (2), степени электроосаждения  $D$  (3) и скорости переноса  $J$  (4) от исходной концентрации металла ( $i = 5.7 \text{ мА}/\text{см}^2$ ;  $t = 45 \text{ мин}$ ; катодный раствор –  $0.05 \text{ М НСlO}_4$ ).

носа ионов серебра(I) через жидкую мембрану не высок, составляет ~7% и несколько возрастает при увеличении начальной концентрации металла. В условиях экспериментов ток через жидкую мембрану переносят в основном ионы водорода из отдающего раствора и перхлорат-ионы из катодного раствора.

Поток ионов кобальта(II) в катодный раствор возрастает при повышении начальной концентрации металла в отдающем сернокислом растворе от  $1 \times 10^{-3}$  до  $0.05 \text{ М}$  с дальнейшим выходом на плато (рис. 10). Повышение исходной концентрации кобальта(II) приводит к снижению степени извлечения металла в жидкую мембрану, а также степени реэкстракции в катодный раствор. Выход



**Рис. 10.** Зависимости степени извлечения кобальта(II) в жидкую мембрану  $E$  (1), степени реэкстракции  $R$  (2) и скорости переноса  $J$  (3) от исходной концентрации металла ( $i = 2.8 \text{ мА}/\text{см}^2$ ;  $t = 1 \text{ ч}$ ; катодный раствор —  $0.025 \text{ М НСlO}_4$ ).

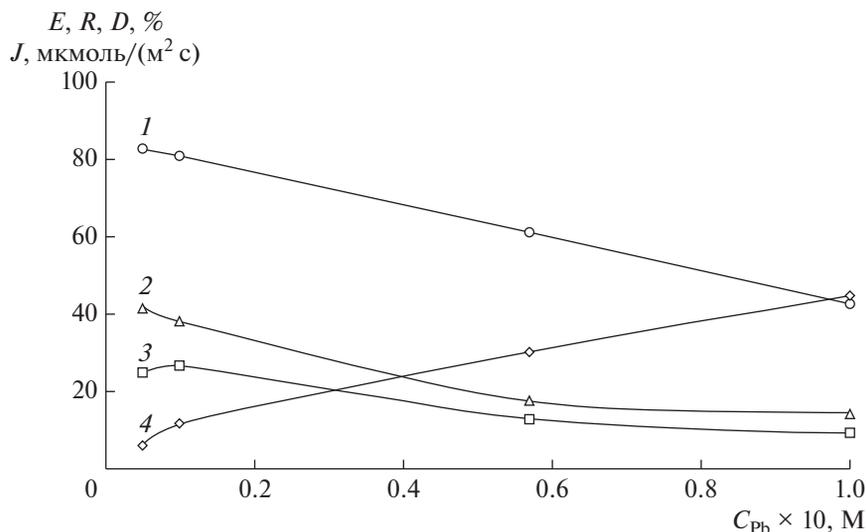
по току возрастает при увеличении концентрации кобальта(II); наиболее высокий выход по току составляет ~24% при исходной концентрации металла в отдающем растворе  $0.05 \text{ М}$ . Продолжительность электродиализа в системе с низкой концентрацией кобальта(II)  $1 \times 10^{-3} \text{ М}$  ограничена резким повышением напряжения в течение 40 мин, связанным с полным извлечением металла в жидкую мембрану и обессоливанием отдающего раствора.

При повышении исходной концентрации свинца(II) в отдающем азотнокислом растворе от  $5 \times 10^{-3}$  до  $0.1 \text{ М}$  скорость переноса ионов металла через жидкую мембрану, а также масса катодного осадка пропорционально возрастают, однако степени извлечения, реэкстракции и электроосаждения свинца(II) снижаются (рис. 11). Выход по току для переноса катионов  $Pb^{2+}$  возрастает при увеличении начальной концентрации свинца(II), но в условиях наиболее высокой концентрации  $0.1 \text{ М Pb(NO}_3)_2$  не превышает 8%. Не высокий выход по току означает, что ток через жидкую мембрану переносят в основном ионы фоновых электролитов отдающего и катодного растворов.

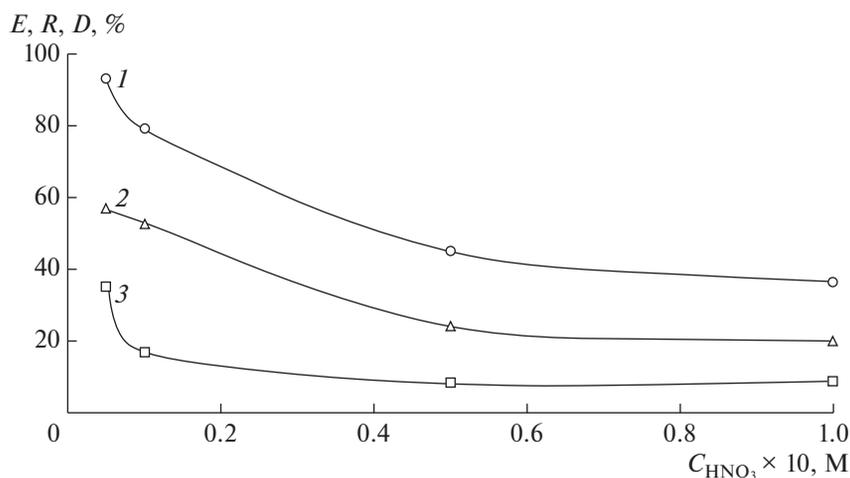
Скорость переноса ионов металла через жидкую мембрану достигает наиболее высокого значения ( $45 \text{ мкмоль}/(\text{м}^2 \text{с})$ ) в системе, содержащей свинец(II), так как электродиализ растворов  $Pb(NO_3)_2$  проводили при высокой плотности тока  $10.6 \text{ мА}/\text{см}^2$ . В этой же системе получена самая высокая степень электроосаждения металла. При извлечении кобальта(II) в условиях низкой плотности тока  $2.8 \text{ мА}/\text{см}^2$  образование катодных осадков не наблюдается.

**Влияние кислотности отдающего раствора.** Увеличение концентрации азотной кислоты в исходном растворе в интервале  $5 \times 10^{-3}$ – $0.1 \text{ М}$  приводит к снижению степеней экстракции, реэкстракции и электроосаждения ионов серебра(I) (рис. 12). Негативное влияние избытка кислоты на транспорт катионов  $Ag^+$  обусловлено снижением экстракционной способности ДЭГФК при повышении кислотности водной фазы [11], а также повышением потока катионов водорода через жидкую мембрану. Азотная кислота играет роль фонового электролита, и повышение ее концентрации приводит к снижению выхода по току катионов металла. Оптимальная кислотность исходного раствора серебра(I) —  $5 \times 10^{-3} \text{ М HNO}_3$ . В этой системе за 1 ч электродиализа при умеренной плотности тока извлечение катионов  $Ag^+$  из исходного раствора достигает 90%, реэкстракция в принимающий хлорнокислый раствор составляет 60%, и на катоде осаждается ~40% серебра(I).

При повышении содержания серной кислоты в отдающем растворе в пределах  $1 \times 10^{-3}$ – $0.1 \text{ М}$  степени извлечения, реэкстракции, а также поток ионов кобальта(II) через жидкую мембрану значительно снижаются (рис. 13). Из  $0.1 \text{ М}$  серной кислоты в условиях экспериментов извлечение кобальта(II) в жидкую мембрану незначительно, а перенос в катодный раствор практически не наблюдается. Определена оптимальная кислотность отдающего раствора, содержащего кобальт(II) —  $1 \times 10^{-3}$ – $1 \times 10^{-2} \text{ М H}_2\text{SO}_4$ . В этих условиях за 100 мин достигается количественное извлечение металла из исходного раствора с достаточно высокой степенью реэкстракции ( $R =$



**Рис. 11.** Зависимости степени извлечения свинца(II) в жидкую мембрану  $E$  (1), степени реэкстракции  $R$  (2), степени электроосаждения  $D$  (3) и скорости переноса  $J$  (4) от исходной концентрации металла ( $i = 10.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ;  $t = 100 \text{ min}$ ; катодный раствор –  $0.2 \text{ M HClO}_4$ ).



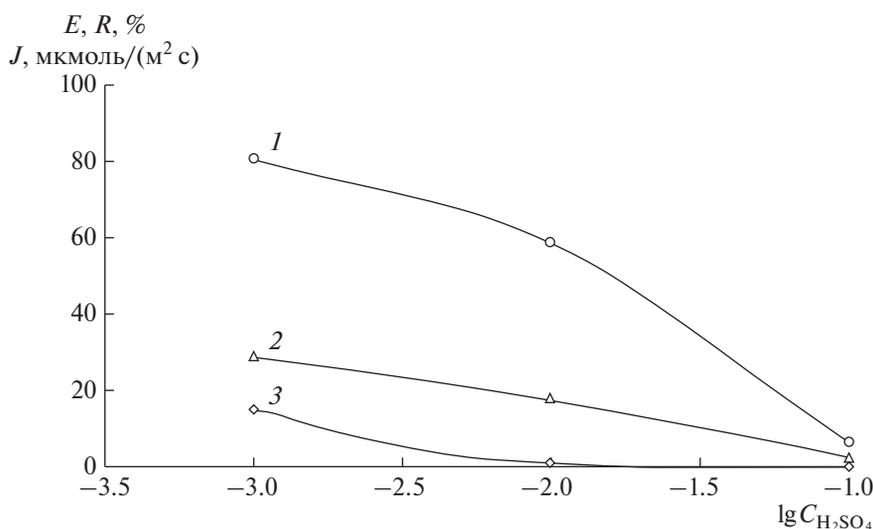
**Рис. 12.** Зависимости степени извлечения серебра(I) в жидкую мембрану  $E$  (1), степени реэкстракции  $R$  (2) и степени электроосаждения  $D$  (3) от концентрации  $\text{HNO}_3$  в отдающем растворе ( $i = 5.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ;  $t = 1 \text{ ч}$ ; катодный раствор –  $0.05 \text{ M HClO}_4$ ).

= 70–75%) и электроосаждения ( $D = 30 \%$ ) при низкой плотности тока.

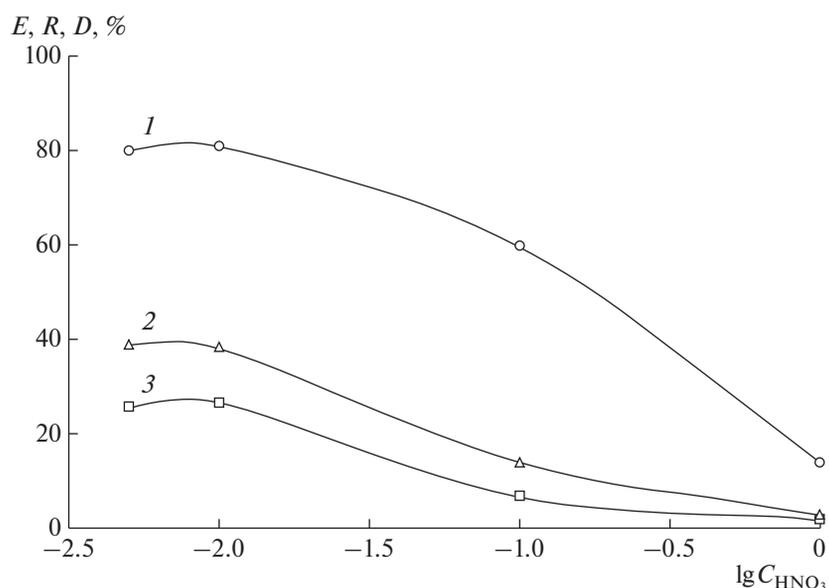
Повышение концентрации азотной кислоты в отдающем растворе, содержащем  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , от 0.01 до 1.0 M приводит к значительному снижению степени извлечения ионов свинца(II) в жидкую мембрану, степени реэкстракции, а также степени электроосаждения (рис. 14). Из 1 M серной кислоты перенос ионов свинца(II) через жидкую мембрану практически не происходит даже в условиях высокой плотности тока. Оптимальное содержание азотной кислоты в отдающем растворе свинца(II) –  $5 \times 10^{-3}$ –0.01 M  $\text{HNO}_3$ . При этих

условиях степень извлечения катионов  $\text{Pb}^{2+}$  в жидкую мембрану достигает 80%, а степень реэкстракции в катодный хлорнокислый раствор составляет около 40% за 100 мин электродиализа.

Во всех изученных системах нежелательно повышение концентрации кислоты в отдающем растворе выше 0.01 M. Для мембранной экстракции кобальта(II) из сернокислых растворов требуется более низкая кислотность (<0.1 M) по сравнению с процессами извлечения свинца(II) и серебра(I) из азотнокислых растворов. Это может быть связано с частичным образованием анионных комплексов кобальта(II) в среде 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



**Рис. 13.** Зависимости степени извлечения кобальта(II) в жидкую мембрану  $E$  (1), степени реэкстракции  $R$  (2) и скорости переноса  $J$  (3) от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в отдающем растворе ( $i = 2.8 \text{ мА/см}^2$ ;  $t = 1 \text{ ч}$ ; катодный раствор  $-0.025 \text{ М НСlO}_4$ ).



**Рис. 14.** Зависимости степени извлечения свинца(II) в жидкую мембрану  $E$  (1), степени реэкстракции  $R$  (2) и степени электроосаждения  $D$  (3) от концентрации  $\text{HNO}_3$  в отдающем растворе ( $i = 10.6 \text{ мА/см}^2$ ;  $t = 100 \text{ мин}$ ; катодный раствор  $-0.2 \text{ М НСlO}_4$ ).

**Влияние состава жидкой мембраны.** Таблица 2 иллюстрирует влияние концентраций переносчика Д2ЭГФК и добавки ТОА в жидкой мембране на скорость извлечения и электроосаждения ионов металлов. Повышение содержания Д2ЭГФК от 0.2 до 0.6 М (10–30 об. %) при постоянной концентрации амина 0.1 М увеличивает степень извлечения ионов  $\text{Ag}^+$  из азотнокислого раствора в органическую фазу, но слабо влияет на скорость трансмембранного переноса в катодный

хлорноокислый раствор. Некоторое снижение степеней извлечения и электроосаждения серебра в системе, содержащей 0.8 М (40 об. %) Д2ЭГФК, можно объяснить увеличением вязкости органической фазы.

Растворы технической Д2ЭГФК, которые использовались в качестве жидких мембран, обладают довольно низкой электропроводностью из-за содержания значительного количества сильно ассоциированной моноалкилфосфорной кисло-

**Таблица 2.** Влияние состава жидкой мембраны на скорость мембранной экстракции и электроосаждения металлов ( $C_{Me} = 0.01$  М;  $t = 60$  мин)

Металл	$i$ , мА/см <sup>2</sup>	Катодный раствор	$C_{Д2ЭГФК}$ , М	$C_{ТОА}$ , М	$E$	$R$	$D$	$J$ , мкмоль/(м <sup>2</sup> с)
					%			
Ag(I)	5.7	0.05 М НСlO <sub>4</sub>	0.2	0.1	61	57	19	20
Ag(I)	5.7	0.05 М НСlO <sub>4</sub>	0.4	0.1	79	53	17	18
Ag(I)	5.7	0.05 М НСlO <sub>4</sub>	0.6	0.1	82	72	26	24
Ag(I)	5.7	0.05 М НСlO <sub>4</sub>	0.8	0.1	74	49	15	18
Ag(I)	5.7	0.05 М НСlO <sub>4</sub>	0.4	0.05	92	60	19	21
Ag(I)	5.7	0.05 М НСlO <sub>4</sub>	0.4	0.3	71	45	14	16
Co(II)	2.8	0.025 М НСlO <sub>4</sub>	0.1	0.1	68	17	—	9
Co(II)	2.8	0.025 М НСlO <sub>4</sub>	0.6	0.1	59	17	—	9
Co(II)	2.8	0.025 М НСlO <sub>4</sub>	1.0	0.1	69	15	—	8
Co(II)	2.8	0.025 М НСlO <sub>4</sub>	0.6	0.05	65	17	—	9
Co(II)	2.8	0.025 М НСlO <sub>4</sub>	0.6	0.4	61	14	—	7
Cu(II)**	2.8	0.1 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1	0.1	69	69	31	18
Cu(II)**	2.8	0.1 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.4	0.1	88	76	41	19
Cu(II)**	2.8	0.1 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.6	0.1	95	82	44	21
Cu(II)**	2.8	0.1 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.4	0.05	99	99	53	26
Cu(II)**	2.8	0.1 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.4	0.4	64	61	29	16
Pb(II)*	10.6	0.2 М НСlO <sub>4</sub>	0.2	0.1	76	38	30	11
Pb(II)*	10.6	0.2 М НСlO <sub>4</sub>	0.4	0.1	81	39	27	12
Pb(II)*	10.6	0.2 М НСlO <sub>4</sub>	0.8	0.1	84	27	19	8
Pb(II)*	10.6	0.2 М НСlO <sub>4</sub>	0.4	0.05	81	39	29	12
Pb(II)*	10.6	0.2 М НСlO <sub>4</sub>	0.4	0.4	58	9	3	3
Zn(II)	2.8	0.02 М НСl	0.2	0.05	69	17	—	9
Zn(II)	2.8	0.02 М НСl	0.4	0.05	75	19	—	10
Zn(II)	2.8	0.02 М НСl	1.0	0.05	74	8	—	4
Zn(II)	2.8	0.02 М НСl	0.2	0.1	69	16	—	8
Zn(II)	2.8	0.02 М НСl	0.2	0.5	45	15	—	8

\*  $t = 100$  мин. \*\*  $t = 120$  мин.

ты [11]. Поэтому индивидуальные растворы Д2ЭГФК в электродиализных экспериментах не применяли. Для повышения электропроводности органических растворов в них вводили добавки три-*n*-октиламина. Было установлено, что увеличение концентрации ТОА в жидкой мембране от 0.05 до 0.3 М при концентрации Д2ЭГФК 0.4 М приводит к некоторому снижению степеней извлечения, рекстракции и электроосаждения серебра(I). Повышение концентрации амина вызывает усиление переноса через жидкую мембрану перхлорат-ионов из катодного раствора и приводит к снижению выхода по току для переноса катионов серебра(I).

Данные табл. 2 показывают, что изменение концентрации Д2ЭГФК в органической фазе от 0.1 до 1.0 М (5–50 об. %) при постоянной концентрации ТОА 0.1 М не оказывает значительного влияния на степень извлечения кобальта(II) из сернокислого раствора в жидкую мембрану, а также на скорость трансмембранного переноса ионов металла в катодный хлорноокислый раствор. При повышении содержания добавки ТОА в жидкой мембране от 0.05 до 0.4 М и постоянной концентрации переносчика Д2ЭГФК 0.6 М наблюдается некоторое снижение скорости транспорта ионов кобальта(II) через жидкую мембрану. Влияние концентрации ТОА на степень экстракции кобальта(II) в органическую фазу не установлено.

Повышение содержания технической Д2ЭГФК в жидкой мембране от 0.1 до 0.6 М (5–30 об. %) при постоянной концентрации три-*n*-октиламина 0.1 М приводит к увеличению степени извлечения меди(II) из отдающего солянокислого раствора, степени реэкстракции металла, степени электроосаждения и скорости переноса через мембрану в катодный сернокислый раствор (табл. 2). При дальнейшем повышении концентрации Д2ЭГФК сокращается продолжительность процесса из-за полного извлечения меди(II) в жидкую мембрану. Оптимальная концентрация Д2ЭГФК – от 0.4 до 0.6 М. Повышение содержания ТОА в жидкой мембране в интервале 0.05–0.4 М при постоянной концентрации Д2ЭГФК 0.4 М приводит к снижению степени извлечения меди(II) из отдающего раствора, степени реэкстракции, степени электроосаждения металла и скорости переноса через мембрану. Повышение содержания ТОА способствует интенсификации переноса сульфат-ионов из катодного раствора через жидкую мембрану, и это приводит к снижению потока катионов меди(II). Оптимальная концентрация добавки ТОА – от 0.05 до 0.1 М.

Было установлено, что при повышении концентрации переносчика Д2ЭГФК в органической фазе от 0.2 до 0.8 М (10–40 об. %) и постоянной концентрации добавки амина 0.1 М степень извлечения свинца(II) из отдающего азотнокислого раствора в жидкую мембрану возрастает, однако наблюдается понижение степени реэкстракции и электроосаждения свинца, а также скорости трансмембранного переноса металла в катодный хлорнокислый раствор при максимальной концентрации Д2ЭГФК 0.8 М (табл. 2). Полученные данные свидетельствуют о том, что стадия переноса катионов  $Pb^{2+}$  через границу отдающий раствор/жидкая мембрана не определяет скорость процесса мембранной экстракции свинца(II). Известно, что жидкостная экстракция свинца(II) в системах, содержащих Д2ЭГФК, является быстрым процессом [32], а в наших экспериментах установлено, что перенос свинца(II) через жидкую мембрану в отсутствие электрического поля незначителен. Поэтому наиболее вероятной скоростьюопределяющей стадией мембранной экстракции свинца(II) можно считать стадию реэкстракции ионов  $Pb^{2+}$  из органической фазы в катодный раствор.

Было установлено, что увеличение содержания ТОА в жидкой мембране в интервале 0.05–0.4 М при постоянной концентрации Д2ЭГФК 0.4 М приводит к значительному снижению степени извлечения, реэкстракции и электроосаждения ионов свинца(II), а также скорости трансмембранного переноса. Повышение содержания амина приводит к увеличению концентрации бинарного переносчика  $R_3NHA$  и соответствующему сниже-

нию концентрации катионообменного переносчика – свободной Д2ЭГФК в органической фазе. В результате интенсифицируется перенос анионов  $ClO_4^-$  из катодного раствора через жидкую мембрану и снижается выход по току для переноса катионов свинца(II). Определена оптимальная концентрация добавки ТОА – 0.1 М.

При повышении содержания Д2ЭГФК в жидкой мембране от 0.2 до 1.0 М (10–50 об. %) при постоянной концентрации три-*n*-октиламина 0.05 М степень извлечения цинка(II) из отдающего сернокислого раствора несколько возрастает, но степень реэкстракции и скорость переноса ионов  $Zn^{2+}$  в катодный солянокислый раствор значительно снижаются при максимальной концентрации переносчика (табл. 2). Повышение вязкости органического раствора при увеличении содержания Д2ЭГФК обуславливает негативное влияние избытка переносчика Д2ЭГФК на скорость трансмембранного переноса цинка(II). Определена оптимальная концентрация Д2ЭГФК в жидкой мембране – 0.2–0.4 М.

Увеличение концентрации добавки ТОА в жидкой мембране в интервале 0.05–0.5 М при постоянной концентрации Д2ЭГФК 0.2 М не оказывает значительного влияния на степень реэкстракции и величину трансмембранного потока ионов  $Zn^{2+}$ , но при максимальной концентрации 0.5 М ТОА приводит к снижению степени извлечения ионов металла в органическую фазу (табл. 2). Избыток анионообменного переносчика ТОА приводит к увеличению потока хлорид-ионов из катодного раствора через жидкую мембрану. Оптимальная концентрация добавки ТОА не должна превышать 0.1 М.

Полученные результаты показывают, что повышение концентрации добавки ТОА во всех изученных системах оказывает негативное влияние на скорость мембранной экстракции металлов. Увеличение концентрации переносчика, как правило, способствует повышению скорости извлечения ионов металлов в жидкую мембрану, но при высокой концентрации Д2ЭГФК возможно снижение степени реэкстракции, степени электроосаждения и величины трансмембранного потока ионов металла вследствие увеличения вязкости органической фазы.

**Измерения pH растворов.** Было показано, что перенос ионов кобальта(II) через жидкую мембрану сопровождается значительным повышением величины pH отдающего и катодного водных растворов и некоторым снижением величины pH анодного раствора (табл. 3). Повышение величины pH отдающего раствора, содержащего кобальт(II), связано с извлечением ионов водорода в жидкую мембрану. Снижение кислотности катодного раствора вызвано расходом ионов водорода в электродной реакции выделения газооб-

**Таблица 3.** Изменение величины pH водных растворов в ходе электродиализа ( $C_{Me} = 0.01$  М в 0.01 М кислоте)

Состав растворов			$i$ , мА/см <sup>2</sup>	$t$ , мин	pH		
Отдающий раствор	Катодный раствор	Анодный раствор			Отдающий раствор	Катодный раствор	Анодный раствор
CoSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.15 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	1.8	1.7	0.8
			5.7	34	3.8	2.4	0.7
CuCl <sub>2</sub> HCl	0.1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.2 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	2.0	1.4	1.2
			4.2	40	2.7	1.4	1.1
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HNO <sub>3</sub>	0.2 М HClO <sub>4</sub>	0.1 М HNO <sub>3</sub>	0	0	2.0	1.0	1.2
			10.6	240	1.0	1.8	1.2
ZnSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.02 М HCl	0.2 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	2.0	1.9	1.0
			2.8	150	3.2	5.1	0.9

разного водорода (8). В анодном растворе в ходе электродиализа происходит накопление серной кислоты в результате выделения ионов водорода в электродной реакции (9) и транспорта сульфат-ионов из отдающего раствора через твердую анионообменную мембрану МА-40. Количество ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, которое накапливается в анодном растворе, соответствует снижению величины pH этого раствора.

В процессе электродиализного извлечения меди(II) также наблюдалось значительное повышение величины pH отдающего раствора и некоторое снижение pH анодного сернокислого раствора, однако в условиях эксперимента кислотность катодного раствора не изменялась (табл. 3). Снижение кислотности отдающего раствора связано с экстракцией ионов водорода в органическую фазу. В этой системе хлорид-ионы из отдающего раствора, а также сульфат-ионы, которые переносятся через жидкую мембрану в отдающий раствор из катодного раствора, транспортируются через твердую анионообменную мембрану в анодный раствор. Перенос хлорид-ионов и сульфат-ионов в анодный раствор сопряжен с образованием ионов водорода в ходе анодной реакции (9). В ходе процесса снижается величина pH анодного сернокислого раствора в результате накопления в нем соляной кислоты. Кислотность катодного раствора за время электродиализа не изменяется, так как расход ионов водорода в катодной реакции (8) компенсируется притоком катионов H<sup>+</sup> из отдающего раствора через жидкую мембрану.

Извлечение свинца(II) через жидкую мембрану в процессе электродиализа сопровождается снижением величины pH отдающего раствора и повышением величины pH катодного раствора (табл. 3). Кислотность анодного азотнокислого раствора в ходе электродиализа практически не изменяется. Понижение величины pH отдающего

раствора, содержащего Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, обусловлено переносом ионов водорода из анодного раствора через твердую катионообменную мембрану МК-40 в отдающий раствор. Кислотность анодного раствора остается постоянной благодаря электродной реакции (9), в ходе которой на аноде генерируются ионы водорода. Таким образом, в ходе электродиализа в отдающем растворе накапливается хлорная кислота, так как транспорт ионов водорода из анодного раствора сопряжен с переносом перхлорат-ионов из катодного раствора через жидкую мембрану в отдающий раствор. С помощью качественной реакции на перхлорат-ионы с раствором нитрата цезия [33] было доказано присутствие ионов ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> в отдающем растворе после электродиализа. Наблюдающееся повышение величины pH катодного раствора связано с протеканием электродной реакции выделения газообразного водорода (8).

Было показано, что в ходе электродиализного извлечения цинка(II) значительно повышается величина pH отдающего и катодного растворов и наблюдается некоторое снижение pH анодного сернокислого раствора (табл. 3). Снижение кислотности отдающего раствора, содержащего цинк(II), обусловлено, так же как в системе с кобальтом(II), переносом ионов водорода через жидкую мембрану, а сильное повышение величины pH катодного раствора связано с протеканием катодной реакции (8) выделения газообразного водорода. В ходе электродиализа сульфат-ионы из отдающего раствора переносятся через твердую анионообменную мембрану МА-40 в анодный раствор. В отдающем растворе после перехода через жидкую мембрану из катодного раствора появляются хлорид-ионы, которые также могут транспортироваться дальше через твердую анионообменную мембрану в анодный раствор. Процесс накопления сульфат-ионов и хлорид-ионов в анодном растворе сопряжен с процессом образования ионов водорода

да в ходе анодной реакции (9). Таким образом, в ходе мембранной экстракции ионов цинка(II) в условиях электродиализа происходит накопление серной кислоты с примесью соляной кислоты в анодном растворе.

Во всех системах, в которых раствор, содержащий ионы металла, отделен от анодного раствора твердой анионообменной мембраной, наблюдается повышение величины рН отдающего раствора и снижение рН анодного раствора после электродиализа. Если отдающий раствор отделен от анодного раствора катионообменной мембраной, рН отдающего раствора понижается. Кислотность катодного раствора в процессе электродиализного извлечения металлов, как правило, значительно снижается в результате катодной реакции выделения водорода.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод мембранной экстракции в условиях гальваностатического электродиализа позволяет осуществить одностадийное извлечение ионов серебра, кобальта, меди, свинца и цинка из водных растворов, перенос через жидкие мембраны на основе Д2ЭГФК и электроосаждение металлов из разбавленных растворов различных кислот. В оптимальных условиях достигается практически полное извлечение ионов металлов из 0.01 М растворов  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ . Скорость трансмембранного переноса ионов металлов возрастает при повышении плотности тока электродиализа и начальной концентрации металлов в отдающем растворе. Повышение кислотности отдающего и катодного водных растворов, а также увеличение концентрации добавки ТОО в жидкой мембране, как правило, приводит к снижению скорости мембранной экстракции металлов. Повышение концентрации переносчика Д2ЭГФК в большинстве систем не оказывает значительного влияния на величину потока ионов металла. Структура катодных осадков зависит от природы извлекаемого металла и состава катодного раствора.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$C$	концентрация, М
$D$	степень электроосаждения, %
$E$	степень извлечения, %
$F$	число Фарадея, 96485 Кл/моль
$R$	степень реэкстракции, %
$I$	сила тока, А
$i$	плотность тока, $\text{mA}/\text{cm}^2$
$J$	поток ионов, моль/ $(\text{m}^2 \cdot \text{с})$
$M$	молярная масса (г/моль)

$m$	масса, г
$S$	площадь, $\text{m}^2$
$t$	время, с
$V$	объем, л
$\epsilon$	диэлектрическая проницаемость
$\eta$	выход по току, %

### ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
aq	водная фаза
c	катодный раствор
f	отдающий раствор
Me	металл
org	органическая фаза

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975.
2. *Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я.* Кобальт и никель. М.: Наука, 1975.
3. *Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н.* Медь. М.: Наука, 1990.
4. *Полянский Н.Г.* Свинец. М.: Наука, 1986.
5. *Живопищев В.П., Селезнева Е.А.* Аналитическая химия цинка. М.: Наука, 1975.
6. *Илларионова Е.А., Сыроватский И.П.* Химико-токсикологический анализ тяжелых металлов. Иркутск: ИГМУ, 2016.
7. *Долина Л.Ф.* Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов. Днепропетровск: Континент, 2008.
8. *Ивахно С.Ю., Юртов Е.В.* Мембранная экстракция. М.: ВИНТИ, 1990.
9. *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment / Ed. Kislik V.S.* Oxford: Elsevier, 2010.
10. *Tajabadi F., Ghambarian M.* Carrier-mediated extraction: Applications in extraction and microextraction methods // *Talanta*. 2020. V. 206. Article number 120145.
11. *Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. и др.* Основы жидкостной экстракции. М.: Химия, 1981.
12. *Gherrou A., Kerdjoudj H., Molinari R., Drioli E.* Removal of silver and copper ions from acidic thiourea solutions with a supported liquid membrane containing D2EHPA as carrier // *Sep. Purif. Technol.* 2002. V. 28. № 3. P. 235.
13. *Tang B., Yu G., Fang J., Shi T.* Recovery of high-purity silver directly from dilute effluents by an emulsion liquid membrane – crystallization process // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 177. P. 377.
14. *Azzoug S., Arous O., Kerdjoudj H.* Metallic ion extraction and transport in supported liquid membrane using organo-phosphoric compounds as mobile carriers // *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. V. 2. № 1. P. 154.

15. *Mohammed A.A., Selman H.M., Abukhanfer G.* Liquid surfactant membrane for lead separation from aqueous solution: Studies on emulsion stability and extraction efficiency // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 6923.
16. *Verbeke K., Vanheule B., Pinoy L., Verhaege M.* Cobalt removal from waste-water by means of supported liquid membranes // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2009. V. 84. P. 711.
17. *Vernekar P.V., Jagdale Y.D., Patwardhan A.W. et al.* Transport of cobalt(II) through a hollow fiber supported liquid membrane containing di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier // *Chem. Eng. Res. Des.* 2013. V. 91. P. 141.
18. *Kermiche M., Djerad S.* Facilitated transport of copper through bulk liquid membrane containing di-2-ethylhexylphosphoric acid // *Desalin. Water Treat.* 2011. V. 36. P. 261.
19. *Ncib S., Barhoumi A., Bouguerra A., Larchet C., Damak L., Hamrouni B., Elaloui E.* Copper(II) Removal from Synthetic Wastewater Solutions Using Supported Liquid Membrane and Polymer Inclusion Membrane // *J. Environ. Eng.* 2020. V. 146. № 2. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001643](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001643)
20. *Fouad E.A., Bart H.-J.* Emulsion liquid membrane extraction of zinc by a hollow-fiber contactor // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 307. P. 156.
21. *Singh R., Mehta R., Kumar V.* Simultaneous removal of copper, nickel and zinc metal ions using bulk liquid membrane system // *Desalination.* 2011. V. 272. P. 170.
22. *Szczepanski P.* Treatment of multi-ionic solutions by a hybrid membrane system. Separation, concentration and recovery of Zn<sup>2+</sup> cations // *Chem Eng. Res. Des.* 2018. V. 132. P. 123.
23. *Пурин Б.А.* Влияние электрического поля на мембранную экстракцию веществ // *Хим. технол.* 2001. № 9. С. 22.
24. *Садырбаева Т.Ж., Пурин Б.А.* Мембранная экстракция меди(II) ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой в условиях электродиализа // *Хим. технол.* 2000. № 11. С. 23.
25. *Садырбаева Т.Ж.* Извлечение марганца(II) жидкими мембранами на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в условиях электродиализа // *Ж. прикл. хим.* 2009. Т. 82. № 6. С. 952. [*Sadyrbaeva T.Zh.* Recovery of manganese(II) by electrodiagnosis with liquid membranes based on di(2-ethylhexyl)phosphoric acid // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. V. 82. № 6. P. 1008.]
26. *Михайлов В.А.* Химия экстракции металлов диалкилфосфорными кислотами и их солями // *Современные проблемы химии и технологии экстракции.* М.: РАН, 1999. Т. 1. С. 72.
27. *Kholkin A.I., Belova V.V., Pashkov G.L. et al.* Solvent binary extraction // *J. Mol. Liq.* 1999. V. 82. № 1–2. P. 131.
28. *Левитман Х.Я., Горская Е.В.* Турбидиметрическое определение серебра при помощи рубановодородной кислоты // *Сб. научн. трудов Белорус. политехн. ин-та.* 1959. Вып. 87. С. 55.
29. *Fornea V., Trupină Ş., Iosub A.V., Bulgariu L.* Spectrophotometric determination of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions in mono and multi-component systems // *Bul. Inst. Politeh. Iasi, Sect. 2: Chim. Ing. Chim.* 2016. V. 62. P. 9.
30. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971.
31. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотокolorиметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1968.
32. *Holdich R.G., Lawson G.J.* The solvent extraction of lead from chloride solutions using di(2-ethylhexyl)phosphoric acid // *Hydrometallurgy.* 1985. V. 14. № 3. P. 387.
33. *Шумахер И.* Перхлораты: свойства, производство и применение. М.: ГНТХИЛ, 1963.