

УДК 544.6+546.817

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СВИНЦА(II) В СИСТЕМАХ С ЖИДКИМИ МЕМБРАНАМИ

© 2019 г. Т. Ж. Садырбаева*

Институт неорганической химии Рижского технического университета, Рига, Латвия

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

Поступила в редакцию 19.09.2017 г.

После доработки 07.06.2018 г.

Принята к публикации 08.06.2018 г.

Исследован процесс извлечения ионов свинца(II) из азотнокислых растворов через жидкие мембраны в условиях гальваностатического электродиализа с электроосаждением металла из принимающего раствора хлорной, азотной или уксусной кислот. В качестве жидких мембран использовали растворы ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты с добавками три-*n*-октиламина в 1,2-дихлорэтане. Изучено влияние плотности тока электродиализа, состава исходного водного раствора и принимающего раствора (католита), а также состава органических жидких мембран на скорость трансмембранного переноса и электроосаждения ионов свинца(II). Определены оптимальные условия процесса. Получены мелкокристаллические, хорошо сцепленные с основой осадки свинца на платиновом катоде при осаждении из хлорнокислых растворов. Показано, что в изученном процессе степень извлечения ионов свинца(II) из исходного водного раствора превышает 90%, а степень электроосаждения достигает 60% в течение 5 ч электродиализа.

Ключевые слова: электродиализ, электроосаждение, свинец(II), жидкая мембрана, ди(2-этилгексил)фосфорная кислота

DOI: 10.1134/S0424857018130480

ВВЕДЕНИЕ

Свинец – тяжелый, мягкий, ковкий и устойчивый к коррозии металл, до настоящего времени широко применяющийся в промышленности. Свинец используется для производства пластин аккумуляторов, оболочек электрических кабелей, изготовления кислотоупорной аппаратуры, а также для защиты от ионизирующих излучений [1]. Сплавы свинца применяют в производстве подшипников, электрических предохранителей, типографских шрифтов и в качестве припоев. Соединения свинца используются для изготовления устойчивых к коррозии красок, стекол, глазурей, а также в пиротехнике. Таким образом, свинец(II) содержится в сточных водах различных предприятий тяжелой и легкой промышленности. Все растворимые соединения свинца(II) токсичны для человека, животных и растений, они вызывают изменения в нервной системе, крови и сосудах [2]. Поэтому разработка новых эффективных методов извлечения ионов Pb(II) из водных растворов и получения металлического свинца имеет важное практическое значение.

Для извлечения свинца(II) из водных растворов разработаны различные процессы: адсорбция, экстракция, ионный обмен, электролиз, обратный осмос, осаждение, коагуляция [3]. Эти

методы имеют некоторые недостатки, такие как затрудненная десорбция, большие количества органических реагентов и растворителей, высокая стоимость сорбентов, ионообменных материалов и обратноосмотических мембран, высокий расход реагентов, отсутствие специфичности, ограничения по концентрации извлекаемого металла. Метод мембранной экстракции перспективен для извлечения, разделения и концентрирования токсичных и редких элементов [4]. Жидкие мембраны имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционной жидкостной экстракцией: возможность обработки разбавленных растворов, одновременная экстракция и реэкстракция, минимальное количество органических веществ. Метод электродиализа с жидкими мембранами был впервые применен Б.А. Пуриным для концентрирования рения [5]. В процессах электродиализа через жидкие мембраны при наложении постоянного электрического поля интенсифицируется перенос ионов через мембрану. При этом появляется возможность выделения извлекаемого металла из катодного раствора в виде электродного осадка.

Ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) широко используется в гидрометаллургии как катионообменный экстрагент для извлечения

ионов металлов из нейтральных и слабокислых растворов [6]. Д2ЭГФК часто применяется и в процессах мембранной экстракции в качестве переносчика ионов различных металлов [4]. Извлечение свинца(II) с помощью Д2ЭГФК исследовали в системах с эмульсионными [7, 8], импрегнированными [9, 10] жидкими мембранами, в системах с полыми волокнами [11, 12] и полимерными мембранами [13, 14]. Движущей силой переноса ионов металла через жидкие мембраны является градиент pH между водными растворами, поэтому в этих процессах используются сильно-кислые принимающие растворы.

Метод электродиализа с жидкими мембранами успешно применялся нами ранее для извлечения ионов серебра(I) из азотнокислых растворов [15] и кобальта(II) из сернокислых растворов [16]

(+) Pt 0.1 М HNO ₃	Pb(NO ₃) ₂ HNO ₃	Д2ЭГФК ТОА	катодный раствор Pt (-)
-------------------------------	---	---------------	-------------------------

Объем жидкой мембраны составлял 2 см³, ее толщина – 0.2 см, площадь контакта фаз – 7.1 см². Электродные камеры имели объем 17 см³, объем отдающего раствора – 13 см³. Анодная камера была отделена от камеры отдающего раствора твердой катионообменной мембраной МК-40. Целлофановые пленки и твердые катионообменные мембраны предварительно вымачивали в дистиллированной воде. В качестве катодного раствора в большинстве экспериментов использовали растворы 0.2 М HClO₄. Постоянный ток подавали на плоские платиновые электроды в гальваностатическом режиме. В качестве источника тока использовали потенциостат П-5827М. Эксперименты проводили при комнатной температуре, без перемешивания.

Жидкими мембранами служили растворы технической Д2ЭГФК с добавками три-*n*-октиламина (марка “чистый”) в 1,2-дихлорэтано. Содержание основного вещества в технической Д2ЭГФК составляет приблизительно 63%, кроме того экстрагент содержит ~16% моноалкилфосфорной кислоты и около 6% триалкилфосфорной кислоты, а также спирты. В большинстве экспериментов в качестве жидких мембран использовали 0.38 М (20% об.) растворы Д2ЭГФК с добавкой 0.1 М ТОА. Отдающий раствор готовили растворением навески нитрата свинца Pb(NO₃)₂ (марка “х. ч.”) в азотной кислоте нужной концентрации, как правило 0.01 М HNO₃. Исходная концентрация нитрата свинца(II) обычно составляла 0.01 М. Содержание ионов свинца(II) в водных растворах определяли спектрофотометрическим методом с соляной кислотой по светопоглощению

в системах, содержащих Д2ЭГФК, с электроосаждением металлов из катодных хлорноокислых растворов. Целью данной работы является исследование процесса электродиализного транспорта ионов свинца(II) из азотнокислых растворов через жидкие мембраны на основе Д2ЭГФК с добавками три-*n*-октиламина (ТОА) и определение оптимальных условий извлечения и электроосаждения свинца в католите.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс мембранной экстракции ионов Pb(II) изучали с помощью четырехкамерной ячейки из фторопласта с жидкой мембраной, заключенной между вертикальными целлофановыми пленками, в системе:

нию анионов [PbCl₆]⁴⁻ при 267 нм [1]. Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре СФ-46.

Степень экстракции ионов свинца(II) в жидкую мембрану *E* определяли как:

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

где *C*₀ и *C*_f – начальная и текущая концентрации свинца(II) в отдающем растворе (М).

Степень реэкстракции металла *R* рассчитывали в соответствии с выражением:

$$R = (C_r/C_0)(V_r/V_f) \times 100\%, \quad (2)$$

где *C*_r – концентрация свинца(II) в катодном (принимающем) растворе (М), *V*_f и *V*_r – объемы отдающего и катодного раствора (л).

Эффективность катодного осаждения свинца характеризовали степенью электроосаждения *D*:

$$D = (m \times 100\%) / (MC_0V_r), \quad (3)$$

где *m* – масса катодного осадка (г), *M* – молярная масса свинца (г/моль).

Скорость трансмембранного переноса свинца(II) определяли как величину потока *J*:

$$J = (C_r V_r) / (St), \quad (4)$$

где *S* – видимая площадь жидкой мембраны (м²), *t* – продолжительность процесса (с).

МЕХАНИЗМ МАССОПЕРЕНОСА

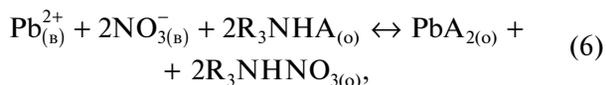
В смеси органической кислоты с органическим основанием образуется бинарный экстра-

гент. Взаимодействие Д2ЭГФК с три-*n*-октил-амином сопровождается переносом протона и образованием ионной пары $R_3NH^+A^-$ [17]:



где R_3N – три-*n*-октиламин, HA – ди(2-этилгексил)фосфорная кислота.

Извлечение катионов свинца(II) в жидкую мембрану протекает по механизму бинарной экстракции, при которой в органическую фазу совместно извлекаются катионы металла и анионы кислоты:



где *v* – водная фаза, *o* – органическая фаза.

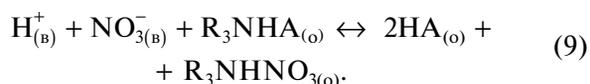
В условиях избытка экстрагента в органическом растворе часть ионов свинца(II) извлекается Д2ЭГФК по механизму катионообменной экстракции. Известно, что Д2ЭГФК существует в димерной форме в малополярных растворителях, образует мономеры в спиртах и промежуточные комплексы в хлороформе и ацетоне [18]. В полярном растворителе 1,2-дихлорэтано ($\epsilon > 10$) наиболее вероятно присутствие мономеров и димеров Д2ЭГФК в сравнимых количествах. Без учета частичной димеризации экстрагента извлечение ионов свинца(II) Д2ЭГФК можно записать как:



Экстрагируемый комплекс свинца(II) может частично диссоциировать в полярном органическом растворителе [19]:

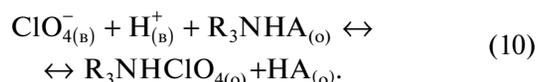


Катионы Pb^{2+} за счет диффузии транспортируются из объема отдающего раствора к границе раздела фаз с жидкой мембраной и взаимодействуют с переносчиком. Экстрагируемый комплекс PbA_2 диффундирует через слой жидкой мембраны и диссоциирует на границе с принимающим раствором по реакциям обратным (6, 7). Катионы Pb^{2+} , которые появляются в органической фазе в результате частичной диссоциации экстрагируемого комплекса, переносятся через жидкую мембрану за счет электромиграции. Молекулы переносчика диффундируют обратно к границе раздела фаз с отдающим раствором по градиенту их концентрации. Ионы водорода транспортируются через жидкую мембрану в принимающий раствор в том же направлении, что и катионы свинца(II), взаимодействуя с переносчиком по межфазной реакции:

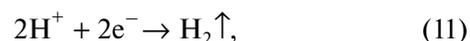


В условиях электродиализа не требуется ни высокая кислотность принимающего раствора, ни корректировка pH отдающего раствора, необходимые в процессах диализа [4], которые протекают по механизму противоположно направленных потоков ионов металла и катионов водорода.

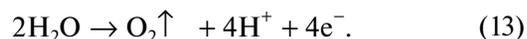
Если в катодном растворе содержится кислота $HClO_4$, перхлорат-ионы взаимодействуют с переносчиком на границе жидкой мембраны с катодным раствором, транспортируются через органическую фазу в обратном направлении по отношению к катионам свинца(II) и водорода, и переходят в отдающий раствор:



Окислительно-восстановительные реакции на электродах сопряжены с переносом ионов через жидкую мембрану. На катоде в хлорнокислом растворе происходит выделение водорода и электроосаждение свинца:



На инертном платиновом аноде в азотнокислом растворе выделяется кислород в результате окисления молекул воды:



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние состава катодного раствора

В предварительных экспериментах было установлено, что при использовании в ячейке твердых анионообменных мембран для отделения анодной камеры в ходе электродиализа наблюдается выпадение осадков нерастворимой в воде соли свинца на целлофановой пленке на границе отдающего раствора с жидкой мембраной. Поэтому в данной работе применяли твердые катионообменные мембраны, несмотря на возможную частичную абсорбцию катионов Pb^{2+} из исходного раствора.

Было установлено, что в отсутствие электрического поля за 100 мин в органическую фазу, содержащую 0.38 М Д2ЭГФК и 0.1 М ТОА, извлекается примерно 20% свинца(II) из исходного раствора 0.01 М $Pb(NO_3)_2$; при этом перенос металла через жидкую мембрану незначителен, составляет менее 2.5%. В условиях электродиализа транспорт ионов свинца(II) интенсифицируется, и наблюдается электроосаждение металла на платиновом катоде из разбавленных растворов хлорной, азотной и уксусной кислот. В системе с азотной кислотой получена более низкая скорость элект-

троосаждения и худшее сцепление осадка свинца с катодом, чем в случае использования хлорной кислоты. Система, содержащая уксусную кислоту, отличается высоким напряжением электродиализа и сильным образованием осадков нерастворимой в воде соли свинца, вероятно PbA_2 , на целлофановых пленках. Таким образом, для изучения закономерностей электродиализа был выбран хлорнокислый католиз.

Осадки свинца, полученные из растворов хлорной кислоты, имеют вид серых, мелкокристаллических, прочно сцепленных с электродом покрытий. Повышение концентрации хлорной кислоты в катодном растворе в пределах 0.1–1.0 М приводит к снижению скорости извлечения свинца(II) в органическую фазу (табл. 1). Это связано, по-видимому, с интенсификацией потока анионов ClO_4^- через жидкую мембрану. Максимальная степень электроосаждения металла была достигнута в системе с 0.1 М $HClO_4$, однако при низких (<0.2 М) концентрациях кислоты в катодном растворе наблюдалось образование осадка белого цвета PbA_2 на целлофановой пленке на границе жидкой мембраны с католизом, а также возможно помутнение католита из-за выхода органических катионов R_3NH^+ в объем водной фазы. Поэтому в последующих экспериментах в качестве католита использовали раствор 0.2 М $HClO_4$.

Влияние плотности тока

Скорость извлечения свинца(II) из отдающего раствора в органическую фазу пропорционально возрастает при повышении плотности тока от 0 до 10 mA/cm^2 , в дальнейшем зависимость выходит на

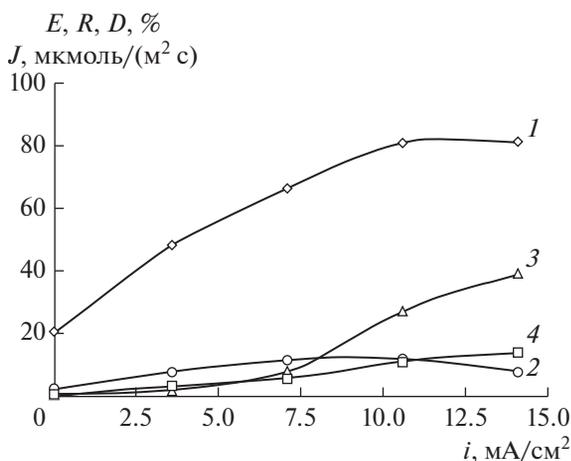


Рис. 1. Зависимости степени извлечения свинца(II) в жидкую мембрану E (1), в катодный раствор R (2), степени электроосаждения D (3) и скорости переноса металла J (4) от плотности тока. $C_{\text{ДЭГФК}} = 0.38 \text{ M}$; $C_{\text{ТОА}} = 0.1 \text{ M}$; $C_{\text{Pb}} = 0.01 \text{ M}$; $t = 100 \text{ min}$.

Таблица 1. Влияние состава катодного раствора на степень извлечения ионов свинца(II) в жидкую мембрану (E), в катодный раствор (R), степень электроосаждения (D) и поток (J) $C_{\text{Pb}} = 0.01 \text{ M}$; $C_{\text{HNO}_3} = 0.01 \text{ M}$; $i = 10.6 \text{ mA/cm}^2$; $C_{\text{ДЭГФК}} = 0.38 \text{ M}$; $C_{\text{ТОА}} = 0.1 \text{ M}$; $t = 100 \text{ min}$

Катодный раствор	C, M	E	R	D	$J, \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$
		%			
$HClO_4$	0.05	88	4	21	8
$HClO_4$	0.1	89	7	33	12
$HClO_4$	0.2	81	12	27	12
$HClO_4$	0.3	74	13	24	11
$HClO_4$	0.5	69	10	27	11
$HClO_4$	1.0	62	9	28	11
HNO_3	0.2	80	16	17	10
CH_3COOH	0.2	96	16	22	12

плато (рис. 1, кривая 1). Содержание свинца(II) в католите проходит через максимум (кривая 2), а поток ионов металла через жидкую мембрану и степень электроосаждения возрастают во всем изученном интервале плотностей тока 0–14 mA/cm^2 (кривые 3, 4). Наиболее высокая скорость трансмембранного переноса свинца(II), полученная при плотности тока 14 mA/cm^2 , достигает 14 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$.

Напряжение в системе в ходе экспериментов постепенно или скачкообразно снижается, в зависимости от величины плотности тока (рис. 2). Иногда на хронопотенциограммах наблюдается непродолжительное повышение напряжения в начальном периоде электродиализа (кривая 3).

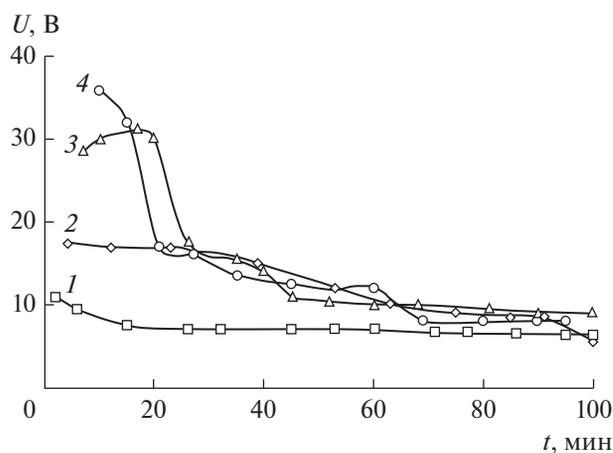


Рис. 2. Кинетические зависимости изменения напряжения при разных плотностях тока электродиализа. $C_{\text{Pb}} = 0.01 \text{ M}$; i (mA/cm^2): 1 – 3.5; 2 – 7.1; 3 – 10.6; 4 – 14.1.

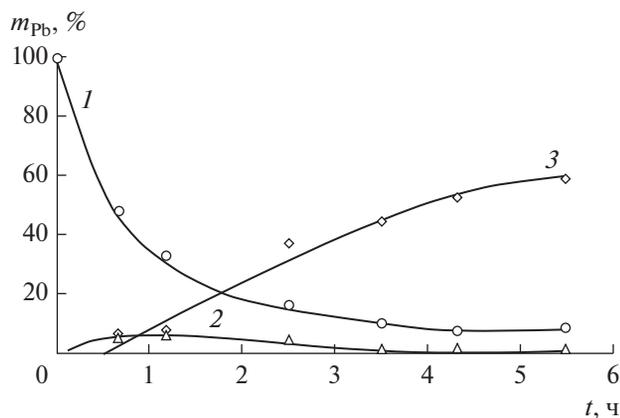


Рис. 3. Кинетические зависимости изменения содержания свинца(II) в исходном растворе (1), в катодном растворе (2) и осаждения на катоде (3). $C_{Pb} = 0.01$ М, $C_{Д2ЭГФК} = 0.38$ М, $C_{ТОА} = 0.1$ М, $i = 10.6$ МА/см².

Электропроводность системы с жидкой мембраной, как правило, определяется составом органической фазы. Повышение электропроводности и снижение напряжения связано с увеличением общей концентрации ионов в органической фазе вследствие извлечения ClO_4^- и NO_3^- , а также с накоплением воды в фазе жидкой мембраны. Вода переносится в жидкую мембрану в составе гидратно-сольватных оболочек экстрагируемых ионов и за счет электроосмоса [20]. В течение электродиализа вода накапливается в жидкой мембране в количестве до 0.5 мл при общем объеме органической фазы 2 мл. В начале процесса, когда содержание воды в органической фазе незначительно, может наблюдаться повышение напряжения в системе вследствие экстракции свинца(II) и образования в органической фазе нейтрального комплекса PbA_2 (кривая 3).

Кинетические зависимости извлечения и электроосаждения катионов свинца(II) из раствора 0.2 М $HClO_4$ при плотности тока 10.6 МА/см² приведены на рис. 3. В этих экспериментальных условиях за 4–5 ч электродиализа из отдающего

Таблица 2. Изменение величины рН водных растворов в ходе электродиализа $C_{Pb} = 0.01$ М; $C_{HClO_4} = 0.2$ М; $C_{HNO_3} = 0.01$ М; $i = 10.6$ МА/см²

t , ч	Исходный раствор $(PbNO_3)_2$	Катодит $HClO_4$	Анолит HNO_3
0	2	1	1.2
2	1.2	1.2	1.2
4	1	1.8	1.2

раствора извлекается более 90% свинца(II), а электроосаждение металла на катоде достигает 60%. После электродиализа около 30% свинца(II) остается в жидкой мембране и, возможно, некоторая часть этого количества абсорбируется твердой катионообменной мембраной. Масса катодного осадка свинца в ходе процесса непрерывно возрастает, в то время как концентрация металла в катодном растворе достигает максимальной величины через 40–70 мин электродиализа, после чего содержание свинца(II) в катодите уменьшается и в конце эксперимента составляет менее 1% (рис. 3, кривая 2).

Надо отметить, что в ходе длительных (более 4 ч) экспериментов в условиях высокой плотности тока или низкой концентрации $HClO_4$ в катодите может наблюдаться помутнение катодного раствора в результате выхода органических ионов из жидкой мембраны в водную фазу. При недостаточном количестве ионов водного электролита у границы жидкой мембраны с катодным раствором в переносе тока через эту границу начинают участвовать органические катионы три-*n*-октил-аммония.

Измерения рН растворов

Было показано, что извлечение свинца(II) через жидкую мембрану сопровождается значительным изменением величины рН отдающего и катодного растворов, при этом кислотность анодного азотнокислого раствора практически не изменяется (табл. 2). Снижение величины рН исходного раствора, содержащего свинец(II), свидетельствует о накоплении ионов водорода в результате их переноса из анодной камеры через твердую катионообменную мембрану в отдающий раствор. Ионы водорода генерируются на аноде в ходе электродной реакции (13). В отдающем растворе накапливается хлорная кислота, так как транспорт ионов водорода сопряжен с переносом перхлорат-ионов через жидкую мембрану. Присутствие перхлорат-ионов в исходном растворе после электродиализа было доказано качественной реакцией на ионы ClO_4^- с раствором $CsNO_3$ [21]. Повышение величины рН и снижение кислотности катодного раствора обусловлено расходом катионов H^+ в электродной реакции выделения газообразного водорода (11).

Влияние состава исходного раствора

Повышение концентрации свинца(II) в отдающем растворе от 5×10^{-3} до 0.1 М приводит к пропорциональному увеличению потока ионов Pb^{2+} через жидкую мембрану и массы катодного осадка, однако степени извлечения и электроосаждения при этом снижаются (рис. 4). Выход по

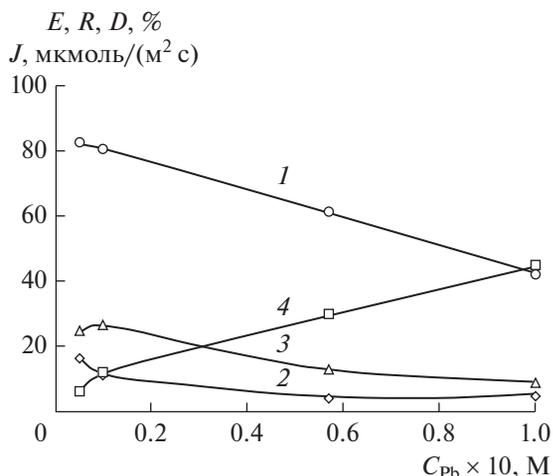


Рис. 4. Зависимости степени извлечения свинца(II) в жидкую мембрану E (1), в принимающий раствор R (2), степени электроосаждения D (3) и скорости переноса J (4) от исходной концентрации металла. $C_{HNO_3} = 0.01$ M; $i = 10.6$ mA/cm²; $t = 100$ мин.

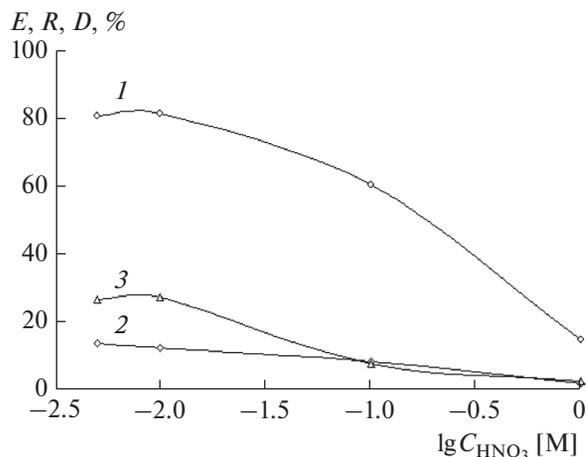


Рис. 5. Зависимости степени извлечения свинца(II) в жидкую мембрану E (1), в принимающий раствор R (2) и степени электроосаждения D (3) от концентрации азотной кислоты в исходном растворе. $C_{Pb} = 0.01$ M; $i = 10.6$ mA/cm²; $t = 100$ мин.

току для переноса катионов Pb^{2+} , рассчитанный по видимой площади жидкой мембраны, возрастает при увеличении начальной концентрации свинца(II), но в условиях высокой плотности тока не превышает 8%. Ток через жидкую мембрану переносится в основном катионами водорода из отдающего раствора и анионами ClO_4^- из катодного раствора.

При увеличении концентрации азотной кислоты в исходном растворе в интервале 0.01–1.0 M значительно снижается степень извлечения ионов свинца(II) в жидкую мембрану, а также скорость трансмембранного переноса и степень электроосаждения (рис. 5). Негативное влияние избытка кислоты на транспорт катионов Pb^{2+} обусловлено повышением потока катионов водорода через жидкую мембрану, а также снижением экстракционной способности Д2ЭГФК при повышении кислотности водной фазы [6]. Оптимальная кислотность исходного раствора свинца(II) – $5 \times 10^{-3} - 0.01$ M HNO_3 . В таких системах за 100 мин электродиализа извлечение катионов Pb^{2+} из отдающего раствора достигает 80%, и реэкстракция в принимающий хлорноокислый раствор составляет около 40%.

Влияние состава жидкой мембраны

Повышение концентрации переносчика Д2ЭГФК в органической фазе от 0.19 до 0.77 M (10–40 об. %) при постоянной концентрации амина приводит к увеличению степени извлечения свинца(II) в жидкую мембрану, но скорости трансмембранного переноса и электроосаждения

металла снижаются (табл. 3). Это свидетельствует о том, что скорость мембранной экстракции свинца(II) не определяется стадией переноса катионов Pb^{2+} через границу отдающий раствор/жидкая мембрана. Известно, что экстракция свинца(II) в системах с Д2ЭГФК протекает быстро [22], но перенос металла через жидкую мембрану в отсутствие электрического поля незначителен, поэтому наиболее вероятная скоростьопределяющая стадия мембранной экстракции это реэкстракция ионов $Pb(II)$ в катодный раствор. Негативное влияние избытка переносчика на скорость транспорта металла может быть связано с повышением вязкости органической фазы.

Таблица 3. Влияние состава жидкой мембраны на скорость извлечения и электроосаждения ионов свинца(II) $C_{Pb} = 0.01$ M; $C_{HNO_3} = 0.01$ M; $C_{HClO_4} = 0.2$ M; $i = 10.6$ mA/cm²; $t = 100$ мин

$C_{Д2ЭГФК}$, M	$C_{ТОА}$, M	E	R	D	J , мкмоль/(м ² с)
		%			
0.19	0.1	76	8	30	11
0.38	0.1	81	12	27	12
0.58	0.1	81	9	23	10
0.77	0.1	84	8	19	8
0.38	0.05	81	10	29	12
0.38	0.2	71	7	11	6
0.38	0.4	58	6	3	3

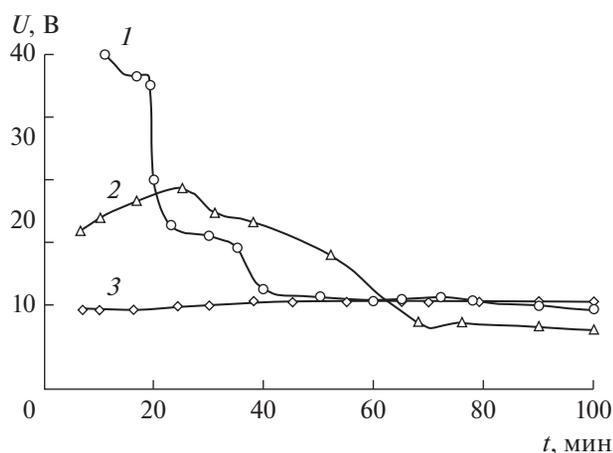


Рис. 6. Влияние концентрации добавки три-*n*-октил-амин в жидкой мембране на кинетику изменения напряжения. $C_{\text{Д2ЭГФК}} = 0.38 \text{ М}$; $i = 10.6 \text{ мА/см}^2$; $C_{\text{ТОА}} (\text{М})$: 1 – 0.05; 2 – 0.2; 3 – 0.4.

Растворы технической Д2ЭГФК, используемые в качестве жидких мембран, обладают низкой электропроводностью из-за содержания значительного количества сильно ассоциированной моноалкилфосфорной кислоты [6]. Для их применения в электродиализе необходимо введение повышающих электропроводность добавок, например солей аминов. Повышение концентрации ТОА в жидкой мембране приводит к увеличению электропроводности и значительно снижает величину начального напряжения в системе (рис. 6). При низкой концентрации амина на хронопотенциограмме наблюдаются участки резкого падения напряжения (кривая 1), связанные с образованием в органической фазе перхлората триоктиламмония, а также с накоплением воды. Увеличение электропроводности жидких мембран при появлении в органической фазе липофильных анионов, таких как перхлорат-ион, наблюдалось авторами [23].

Было установлено, что увеличение содержания ТОА в жидкой мембране в интервале 0.1–0.4 М при постоянной концентрации Д2ЭГФК приводит к снижению скоростей извлечения ионов свинца(II) в органическую фазу, в принимающий раствор и скорости электроосаждения (табл. 3).

Транспорт анионов ClO_4^- из катодного раствора через жидкую мембрану интенсифицируется при повышении концентрации бинарного переносчика R_3NHA и снижении содержания катионообменного переносчика – свободной Д2ЭГФК в органической фазе. Усиление потока перхлорат-ионов через жидкую мембрану приводит к снижению выхода по току для ионов свинца(II). Оптимальная концентрация добавки ТОА – 0.1 М.

Таким образом, изучение закономерностей электродиализной мембранной экстракции свинца(II) показало возможность применения этого метода для извлечения ионов Pb^{2+} из водных растворов через жидкие мембраны с одновременным получением катодных осадков свинца из разбавленных растворов хлорной кислоты. Процесс обеспечивает одностадийную экстракцию, реэкстракцию и катодное электроосаждение металла. Наложение электрического поля интенсифицирует перенос свинца(II) через мембрану по сравнению с традиционной мембранной экстракцией, и применение жидкой мембраны повышает скорость переноса ионов металла по сравнению с обычным электродиализом. В предложенном процессе не требуется градиент pH между отдающим и принимающим растворами. Жидкие мембраны, ограниченные целлофановыми пленками, стабильнее чем импрегнированные и эмульсионные жидкие мембраны, использующиеся в настоящее время [4]. В отличие от традиционного электролиза метод электродиализа позволяет проводить электроосаждение из католита, отличающегося по составу от исходного раствора, содержащего извлекаемый металл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наложение постоянного электрического поля позволяет осуществить перенос ионов Pb^{2+} из азотнокислых растворов через жидкие мембраны, содержащие Д2ЭГФК с добавками ТОА в 1,2-дихлорэтаноле, и электроосаждение свинца из разбавленных растворов различных кислот. Скорости извлечения ионов свинца(II) в растворы хлорной, азотной и уксусной кислот сравнимы. Наиболее высокая скорость электроосаждения свинца(II) достигается в системе с HClO_4 в катодном растворе. В ходе электродиализа получены осадки свинца на платиновом катоде в виде мелкокристаллических покрытий, прочно сцепленных с основой. Скорость трансмембранного переноса ионов Pb^{2+} возрастает при увеличении исходной концентрации металла в отдающем растворе и плотности тока. Изменение концентрации HClO_4 в католите слабо влияет на величину потока ионов свинца(II). Увеличение содержания азотной кислоты в отдающем растворе, а также повышение концентраций Д2ЭГФК и ТОА в органической фазе оказывают негативное влияние на скорость извлечения ионов свинца(II) через жидкую мембрану.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полянский, Н.Г. *Свинец*, М.: Наука, 1986. 357 с. [Polansky, N.G., *Lead* (in Russian), Moscow: Nauka, 1986. 357 p.]
2. *Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Т. 3. Неорганиче-*

- ские и элементоорганические соединения, под ред. Лазарева Н.В., Гадаскиной И.Д., Л.: Химия, 1977. 608 с. [*Harmful substances in industry: A handbook for chemists, engineers and physicians. vol. 3. Inorganic and elementorganic compounds*, Lazarev N.V. and Gadaskina I.D., Eds (in Russian), Leningrad: Khimiya, 1977. 608 p.]
- Arbabi, M., Hemati, S., and Amiri, M., Removal of lead ions from industrial wastewater: A review of removal methods, *Intern. J. Epidemiol. Res.*, 2015, vol. 2, no. 2, p. 105.
 - Ивахно, С.Ю., Юртов, Е.В. *Мембранная экстракция*, М.: ВИНТИ, 1990. 174 с. [Ivakhno, S.Yu. and Yurtov, E.V., *Membrane extraction* (in Russian), Moscow: VINITI, 1990. 174 p.]
 - Пурин, Б.А. Экстракционно-электрохимический метод получения особо чистых металлов и их соединений. *Изв. АН ЛатвССР*. 1971. № 5 (286). С. 31. [Purin, B.A., Electrochemical extraction as the method of production of pure metals and their compounds, *Izvestiya AN Latv.SSR* (in Russian), 1971, no. 5 (286), p. 31.]
 - Ягодин, Г.А., Каган, С.З., Тарасов, В.В. и др. *Основы жидкостной экстракции*, М.: Химия, 1981. 400 с. [Yagodin, G.A., Kagan, S.Z., Tarasov, V.V. et al, *Fundamentals of liquid-liquid extraction* (in Russian), Moscow: Khimiya, 1981. 400 p.]
 - Raghuraman, B.J., Tirmizi, N.P., Kim, B.S., and Wiencek, J.M., Emulsion Liquid Membranes for Wastewater Treatment: Equilibrium Models for Lead and Cadmium Di-2-ethylhexyl Phosphoric Acid Systems, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, vol. 29, № 4, p. 979.
 - Sabry, R., Hafez, A., Khedr M., and El-Hassanin, A., Removal of lead by an emulsion liquid membrane. Part I, *Desalination*, 2007, vol. 212, no. 1–3, p. 165.
 - Azzoug, S., Arous, O., and Kerdjoudj, H., Metallic ion extraction and transport in supported liquid membrane using organo-phosphoric compounds as mobile carriers, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2014, vol. 2, no. 1, p. 154.
 - Bhatluri, K.K., Manna, M.S., Ghosal A.K., and Saha, P., Supported liquid membrane based removal of lead(II) and cadmium(II) from mixed feed: Conversion to solid waste by precipitation, *J. Hazard. Mater.*, 2015, vol. 299, p. 504.
 - Suren, S., Wongsawa, T., Pancharoen, U. et al., Uphill transport and mathematical model of Pb(II) from dilute synthetic lead-containing solutions across hollow fiber supported liquid membrane, *Chem. Eng. J.*, 2012, vol. 191, p. 503.
 - Suren, S., Pancharoen, U., and Kheawhom, S., Simultaneous extraction and stripping of lead ions via a hollow fiber supported liquid membrane: Experiment and modelling, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014, vol. 20, no. 4, p. 2584.
 - Kozłowska, J., Kozłowski, C.A., and Koziol, J.J., Transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) across CTA plasticized membranes containing organophosphorous acids as an ion carriers, *Separ. Purif. Technol.*, 2007, vol. 57, no. 3, p. 430.
 - Gherasim, C.-V.I., Bourceanu, G., Olariu, R.-I., and Arsene, C., Removal of lead(II) from aqueous solutions by a polyvinyl-chloride inclusion membrane without added plasticizer, *J. Membr. Sci.*, 2011, vol. 377, no. 1–2, p. 167.
 - Sadyrbaeva, T.Zh., Liquid membrane system for extraction and electrodeposition of silver(I), *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 648, no. 2, p. 105.
 - Sadyrbaeva, T.Zh., Recovery of cobalt(II) by the hybrid liquid membrane—electrodialysis—electrolysis process, *Electrochim. Acta.*, 2014, vol. 133, p. 161.
 - Kholkin, A.I., Belova, V.V., Pashkov G.L. et al., Solvent binary extraction, *J. Molec. Liq.*, 1999, vol. 82, no. 1–2, p. 131.
 - Михайлов, В.А. *Химия экстракции металлов диалкилфосфорными кислотами и их солями, в сб.: Современные проблемы химии и технологии экстракции*. М.: РАН, 1999. Т. 1. С. 72. [Mikhailov, V.A., *Chemistry of extraction of metals by dialkyl phosphoric acids and their salts*, in: *Modern problems of extraction chemistry and technology* (in Russian), Moscow: RAN, 1999. vol. 1, p. 72.]
 - Гиндин, Л.М. *Экстракционные процессы и их применение*, М.: Наука, 1984. 144 с. [Gindin, L.M., *Extraction Processes and their Application* (in Russian), Moscow: Nauka, 1984. 144 p.]
 - 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. [Golubev, V.N. and Purin, B.A., Investigation of the Electrical Breakdown of the Liquid Membranes during Anions Transfer, *Doklady AN SSSR* (in Russian), 1977, vol. 232, no. 6, p. 1340]
 - Шумахер, И. *Перхлораты: свойства, производство и применение*, М.: ГНТХИЛ, 1963. 276 с. [Schumacher, J.C., *Perchlorates: their properties, manufacture, and uses*, New York: Reinhold Pub Corp, 1960. 257 p.]
 - Holdich, R.G. and Lawson, G.J., The solvent extraction of lead from chloride solutions using di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Hydrometallurgy*, 1985, vol. 14, no. 3, p. 387.
 - Попов, А.Н., Тимофеева, С.К., Серга, В.Э. Вольтамперометрия жидких мембран. IX. Растворы солей *n*-триоктиламина в 1,2-дихлорэтано. Влияние неперемешиваемых слоев на селективность транспорта анионов. *Latvijas Kimijas Zurnals*. 1991. № 6. С. 675. [Popov, A.N., Timofeyeva, S.K., and Serga, V.E., Voltammetry of liquid membranes. IX. Solutions of *n*-trioctylamine salts in 1,2-dichloroethane. Influence of nonintermixing layers on the selectivity of anion transfer, *Latvijas Kimijas Zurnals* (in Russian), 1991, no. 6, p. 675.]