

## ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА(II) ЖИДКИМИ МЕМБРАНАМИ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2019 г. Т. Ж. Садырбаева\*

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

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

Поступила в редакцию 12.07.2018 г.

После доработки 31.10.2018 г.

Принята к публикации 27.11.2018 г.

В данной статье представлен новый процесс извлечения ионов цинка(II) с помощью жидких мембран в условиях гальваностатического электродиализа с электроосаждением металла в катодном растворе. В качестве жидких мембран использовали растворы ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты с добавками три-*n*-октиламина в 1,2-дихлорэтаноле. Изучено влияние плотности тока электродиализа, состава водных растворов и органических мембран на скорость извлечения, трансмембранного переноса и электроосаждения ионов металла. Получены мелкокристаллические катодные осадки цинка из растворов соляной, серной, хлорной и уксусной кислот. Показано, что в исследованном процессе достигается практически полное (>99.9%) извлечение ионов цинка(II) жидкими мембранами из исходного раствора, содержащего 0.01 М ZnSO<sub>4</sub>, за 1–2.5 ч электродиализа. Полученная максимальная степень реэкстракции металла составляет 98%, а степень электроосаждения – 78%. Показано, что форма хронопотенциограмм может служить критерием полноты извлечения цинка(II) из исходного раствора.

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

**DOI:** 10.1134/S0424857019050104

### ВВЕДЕНИЕ

Цинк широко используется в промышленности в качестве антикоррозионного покрытия железа и стали, в производстве аккумуляторов и батареек, в полиграфии, в органическом синтезе в качестве восстановителя, а также в сплавах с медью (латуни), алюминием и магнием. Сульфат и хлорид цинка применяют в медицине в качестве антисептических средств. Оксид цинка является вулканизатором в резиновой промышленности и применяется в качестве белого пигмента красок. Сульфид цинка используется в качестве люминофоров [1]. Таким образом, ионы цинка(II) содержатся в сточных водах многих предприятий, в том числе гальванических производств, предприятий цветной металлургии, лакокрасочной промышленности, производства вискозного волокна, фибры, стекла. Несмотря на то, что цинк является необходимым для человека микроэлементом и входит в состав различных ферментов, все соли этого металла токсичны, и сточные воды должны быть очищены от ионов цинка(II).

Для извлечения тяжелых металлов из водных растворов применяют различные методы: оса-

ждение, сорбцию, ионный обмен, гальванокоагуляцию, экстракцию, электродиализ [2]. К недостаткам этих методов относится высокая стоимость реагентов, большое количество используемых органических растворителей и экстрагентов. Метод мембранной экстракции перспективен для извлечения ионов металлов из разбавленных растворов [3]. Жидкая мембрана – это слой органического растворителя, содержащего селективный переносчик, разделяющий два водных раствора. Мембранная экстракция имеет ряд преимуществ по сравнению с жидкостной экстракцией: одновременная экстракция и реэкстракция в одну стадию процесса, высокая скорость переноса, минимальное количество органических реагентов.

В процессах жидкостной и мембранной экстракции из слабых и нейтральных растворов широко используется катионообменный экстрагент ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) [4]. Для мембранной экстракции цинка с помощью Д2ЭГФК применяли различные типы жидких мембран: импрегнированные [5, 6], комбинацию импрегнированной и эмульсионной жидких мембран [7], эмульсионные мембраны в экстрак-

торе с полыми волокнами [8], объемные жидкие мембраны [9]. В этих процессах движущей силой переноса является градиент рН между отдающим и принимающим водными растворами. Указывается на селективность извлечения цинка(II) и возможность его отделения от кальция(II), магния(II), меди(II) и частичную экстракцию железа(II).

Движущей силой переноса при электродиализе в системе с жидкой мембраной является градиент электрического потенциала [10]. Наложение электрического поля интенсифицирует перенос ионов через мембрану и облегчает экстракцию металлов из органической фазы. Процесс электродиализного транспорта может быть объединен с электроосаждением металла в принимающем растворе. При этом в отличие от традиционной мембранной экстракции не требуется высокая кислотность принимающего раствора, так как транспорт катионов металла сонаправлен с переносом ионов водорода. Процесс электродиализа через жидкие мембраны с одновременным катодным выделением металла был изучен нами ранее при извлечении ионов серебра(I) из азотнокислых растворов [11] и кобальта(II) из серноокислых растворов [12]. В литературе отсутствуют данные о применении мембранной экстракции в электрическом поле для извлечения цинка(II). Целью данной работы является изучение процесса извлечения цинка(II) из серноокислых растворов жидкими мембранами на основе Д2ЭГФК в условиях гальваностатического электродиализа с электроосаждением металла из принимающего катодного раствора.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

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 см<sup>3</sup>, ее толщина – 0.2 см, площадь контакта фаз – 7.1 см<sup>2</sup>. Электродные камеры имели объем 17 см<sup>3</sup>, объем отдающего раствора – 13 см<sup>3</sup>. Анодная камера была отделена от камеры отдающего раствора твердой анионообменной мембраной МА-40. Целлофановые пленки и твердые анионообменные мембраны предварительно вымачивали в дистиллированной воде. Постоянный ток подавали на плоские платиновые электроды в гальваностатическом режиме с помощью источника постоянного тока АХ-12001 DBL. Эксперименты проводили при комнатной температуре, растворы не перемешивались.

В качестве жидких мембран использовали растворы технической Д2ЭГФК с добавками три-*n*-

октиламина (ТОА) в 1,2-дихлорэтано. 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 применяли 0.19 М (10 об. %) растворы Д2ЭГФК с добавкой 0.05 М ТОА. Отдающий раствор готовили растворением навески сульфата цинка ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (марка “х. ч.”) в серной кислоте нужной концентрации, как правило 0.01 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Исходная концентрация соли цинка обычно составляла 0.01 М. Концентрацию ионов цинка в водных растворах определяли спектрофотометрическим методом с ксиленоловым оранжевым при 570 нм [13]. Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре Jenway 6300.

Скорость экстракции ионов цинка(II) из отдающего раствора в жидкую мембрану характеризуется степенью извлечения  $E$ :

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

где  $C_0$  и  $C_f$  – начальная и текущая концентрации цинка(II) в отдающем растворе (М).

Степень электроосаждения цинка рассчитывали в соответствии с выражением:

$$D = (m/100\%)/(MC_0V_f), \quad (2)$$

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

Степень экстракции металла из жидкой мембраны  $R$  вычисляли, учитывая концентрацию ионов цинка(II) в катодном растворе, а также количество осажденного на катоде металла:

$$R = ((C_k V_k)/(C_0 V_f) \times 100\%) + D, \quad (3)$$

где  $C_k$  – концентрация ионов цинка(II) в катодном растворе (М),  $V_k$  – объем катодного раствора (л).

Для характеристики скорости переноса цинка(II) через жидкую мембрану рассчитывали величину потока  $J$ :

$$J = (C_k V_k)/(St), \quad (4)$$

где  $S$  – видимая площадь жидкой мембраны (м<sup>2</sup>),  $t$  – продолжительность процесса (с).

Выход по току  $\eta$  для катионов цинка(II) определяли как:

$$\eta = (2C_0 V_f R F)/(It), \quad (5)$$

где  $F$  – число Фарадея (96 485 Кл/моль),  $I$  – сила тока (А),  $t$  – продолжительность процесса (с).

#### МЕХАНИЗМ МАССОПЕРЕНОСА

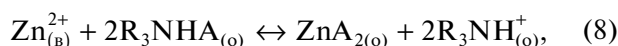
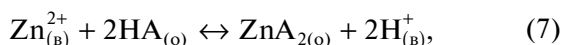
Из литературных данных известно, что Д2ЭГФК существует в димерной форме в неполярных растворителях, образует мономеры в

спиртах и промежуточные комплексы в хлороформе и ацетоне [14]. Можно предположить, что в достаточно полярном растворителе 1,2-дихлорэтане ( $\epsilon > 10$ ), который использовался в данной работе, мономеры и димеры Д2ЭГФК существуют в сравнимых количествах. В присутствии в органической фазе примеси три-*n*-октиламина в результате реакции переноса протона образуется ионная пара  $R_3NH^+A^-$ , которая является бинарным экстрагентом [15]:



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

Без учета частичной димеризации экстрагента Д2ЭГФК извлечение ионов цинка(II) можно предсказать следующими уравнениями катионообменной экстракции:



где в – водная фаза, о – органическая фаза.

Катионы  $Zn^{2+}$  за счет диффузии и электромиграции транспортируются из объема отдающего раствора к границе раздела фаз с органической жидкой мембраной и взаимодействуют с экстрагентом. Экстрагируемый комплекс  $ZnA_2$  диффундирует через слой жидкой мембраны, разрушается на границе раздела фаз по реакциям обратным реакциям экстракции (7), (8), и катионы цинка(II) транспортируются в объем принимающего раствора и далее к поверхности катода, где восстанавливаются до металла. Экстрагируемый комплекс цинка может частично диссоциировать в 1,2-дихлорэтане. Катионы  $Zn^{2+}$ , 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 принимающий раствор в том же направлении, что и катионы цинка(II), взаимодействуя с переносчиком по межфазной реакции катионного обмена:



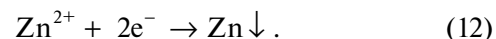
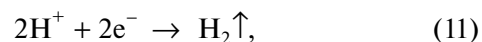
В отличие от традиционной мембранной экстракции Д2ЭГФК, при которой потоки ионов металла и катионов водорода направлены противоположно и необходимы высокая кислотность принимающего раствора и корректировка pH отдающего раствора [3], при электродиализе возможно извлечение металла в слабокислые и нейтральные водные растворы.

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



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

Окислительно-восстановительные реакции на платиновых электродах сопряжены с переносом ионов через жидкую мембрану и твердую анионообменную мембрану. На катоде в растворах серной или соляной кислоты, обычно использовавшихся в экспериментах, происходит выделение водорода и электроосаждение цинка:



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



Процесс электродиализного извлечения цинка(II) в системе с жидкой мембраной схематически изображен на рис. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Влияние состава катодного раствора*

В экспериментах было установлено, что при наложении постоянного электрического поля на систему с жидкой мембраной происходит перенос ионов цинка(II) в катодный сернокислый раствор, и в определенных условиях наблюдается электроосаждение цинка на катоде. При плотности тока  $5.7 \text{ mA/cm}^2$  полное извлечение цинка(II) из отдающего раствора достигается за 1–1.5 ч электродиализа при использовании в качестве католита разбавленных ( $< 0.1 \text{ M}$ ) растворов  $H_2SO_4$ . Повышение концентрации серной кислоты в катодном растворе в пределах  $0.01–0.1 \text{ M}$  оказывает негативное влияние на степень экстракции цинка(II) в органическую фазу и степень электроосаждения металла (табл. 1). Это связано, вероятно, с усилением противонаправленного потока анионов  $SO_4^{2-}$  через жидкую мембрану, что приводит к снижению выхода по току для катионов  $Zn^{2+}$ . Увеличение продолжительности электродиализа способствует более полной реэкстракции металла из органической фазы. Наиболее высокая степень электроосаждения цинка(II) была достигнута в системе с  $0.01 \text{ M H}_2SO_4$  в католите, однако в

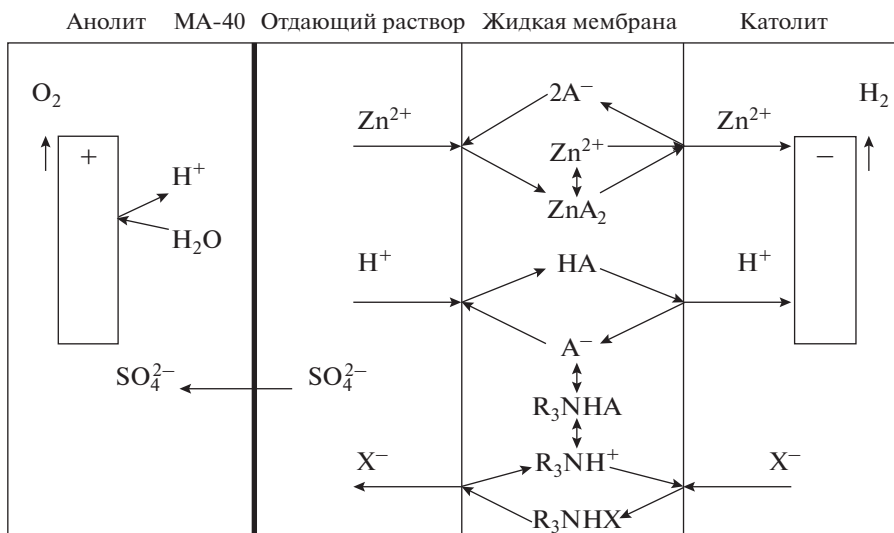


Рис. 1. Схема процесса электродиализа с жидкой мембраной.

этих условиях извлечение металла сопровождается негативными явлениями, такими как образование темного осадка, возможно, восстановленного цинка на целлофановой пленке на границе жидкой мембраны с католитом и помутнение католита из-за выхода органических катионов  $R_3NH^+$  в объем водной фазы. Органические катионы начинают участвовать в переносе тока через границу раздела фаз жидкая мембрана/катодный раствор при недостаточном количестве электролита в катодной камере. В последующих экспериментах использовали в качестве католита растворы кислот с концентрацией 0.02 М.

Напряжение в системе в ходе гальваностатического электродиализа изменяется по-разному в зависимости от условий эксперимента (рис. 2). При низкой концентрации серной кислоты в католите (<0.05 М) продолжительность электродиализа ограничена резким подъемом напряжения

(кривые 1, 2), в то время как в системах с более концентрированным раствором  $H_2SO_4$  наблюдается непрерывное снижение напряжения (кривые 3, 4). Снижение напряжения в ходе электродиализа обычно связано с накоплением воды в фазе жидкой мембраны. Было установлено, что резкое падение электропроводности и повышение напряжения в системе соответствует практически полному ( $\geq 99\%$ ) извлечению цинка(II) в жидкую мембрану и вызвано обессоливанием отдающего раствора в результате экстракции катионов металла и водорода в органическую фазу и переноса анионов  $SO_4^{2-}$  через твердую анионообменную мембрану в анодную камеру. При более высокой концентрации серной кислоты в католите количественное извлечение цинка(II) из отдающего раствора не достигается, и подъем напряжения не происходит. Таким образом, форма хронopotенциограмм может служить критерием полноты извлечения металла в жидкую мембрану.

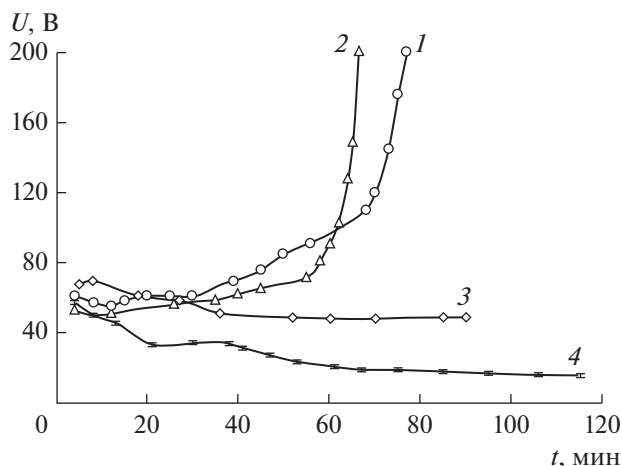
В табл. 2. показано влияние состава катодного раствора на транспорт и электроосаждение цинка(II). В качестве католита использовали разбав-

Таблица 1. Влияние концентрации серной кислоты в катодном растворе на степень извлечения ионов цинка(II) в жидкую мембрану (E), степень реэкстракции (R), степень электроосаждения (D) и поток (J).  $i = 5.7 \text{ mA/cm}^2$ ,  $C_{Zn} = 0.01 \text{ M}$ ,  $C_{\text{д2эгфк}} = 0.19 \text{ M}$ ,  $C_{\text{тоа}} = 0.05 \text{ M}$

$C_{H_2SO_4}, \text{ M}$	$t, \text{ мин}$	$E$	$R$	$D$	$J, \text{ мкмоль}/(\text{м}^2 \text{ с})$
		%			
0.01	77	100	42	23	18
0.02	66	100	54	6	27
0.03	67	100	59	—	29
0.05	90	99	76	—	29
0.1	150	63	55	—	12

Таблица 2. Влияние природы кислоты в катодном растворе на скорость извлечения и электроосаждения ионов цинка(II).  $i = 2.8 \text{ mA/cm}^2$

Кислота ( $C = 0.02 \text{ M}$ )	$t, \text{ ч}$	$E$	$R$	$D$	$J, \text{ мкмоль}/(\text{м}^2 \text{ с})$
		%			
HCl	2.5	100	37	18	8
HClO <sub>4</sub>	2.8	100	34	26	6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.5	76	41	10	8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.0	98	98	78	10
CH <sub>3</sub> COOH	2.5	100	43	37	9



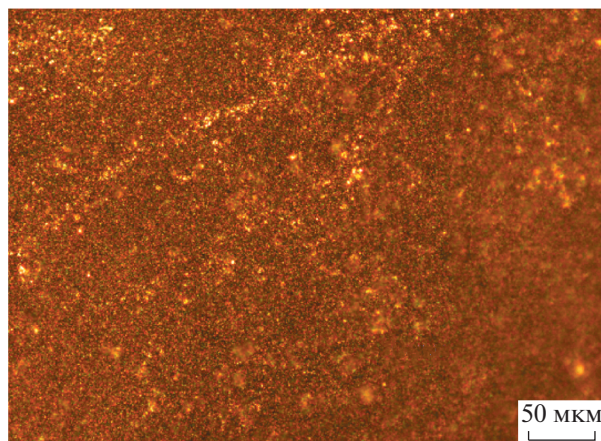
**Рис. 2.** Влияние концентрации серной кислоты в католите на кинетические зависимости изменения напряжения.  $i = 5.7 \text{ mA/cm}^2$ ;  $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , М: 1 – 0.01; 2 – 0.02; 3 – 0.05; 4 – 0.1.

ленные растворы соляной, серной, хлорной и уксусной кислот. Из данных табл. 2 следует, что во всех случаях происходит полное извлечение ионов цинка(II) из отдающего раствора. Система с серной кислотой отличается более низкой скоростью экстракции металла, но увеличение продолжительности электродиализа приводит к практически полной реэкстракции цинка(II) и повышению степени электроосаждения до 78%. В случае использования в качестве католита уксусной кислоты, являющейся слабым электролитом, напряжение в ходе электродиализа значительно выше, чем в других системах. Процесс извлечения цинка(II) в хлорнокислые растворы может осложняться образованием белого осадка  $\text{ZnA}_2$  на целлофановой пленке на границе с катодным раствором и появлением органической фазы с образованием эмульсии в католите в ходе продолжительных экспериментов. Таким образом, для изучения закономерностей электродиализного транспорта был выбран катодный раствор, содержащий соляную кислоту.

Осадки цинка, полученные из растворов соляной кислоты, имеют вид матовых, темно-серых, мелкокристаллических, достаточно прочно сцепленных с электродом покрытий. Структура осадка представлена на рис. 3.

*Влияние плотности тока*

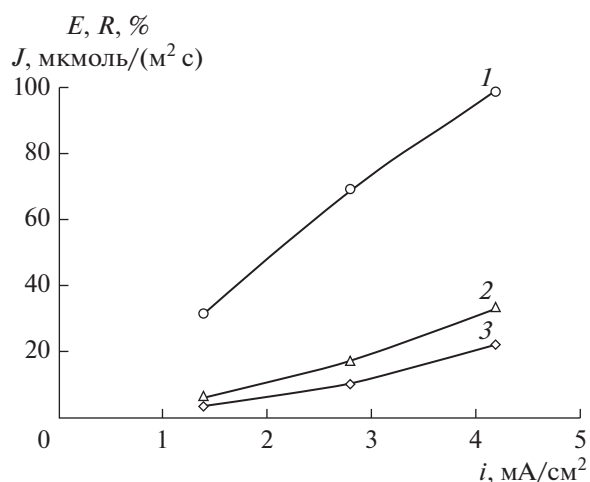
Повышение плотности тока в интервале от 1.4 до  $4.2 \text{ mA/cm}^2$  приводит к значительному увеличению скорости извлечения цинка(II) в жидкую мембрану, а также степени реэкстракции и величины потока ионов металла в катодный раствор (рис. 4). Дальнейшее увеличение плотности тока



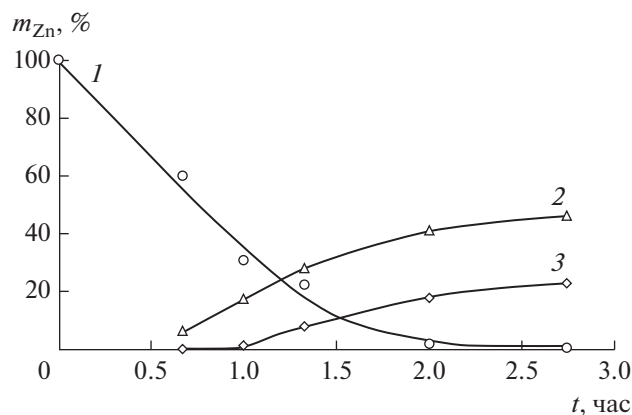
**Рис. 3.** Микрофотография цинкового покрытия, осажденного из 0.02 М HCl на платиновом катоде.  $i = 2.8 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 2.5 \text{ ч}$ .

в условиях экспериментов ограничено полной экстракцией цинка(II) из отдающего раствора и резким повышением напряжения в системе. Наиболее высокая скорость трансмембранного переноса цинка(II), полученная при плотности тока  $4.2 \text{ mA/cm}^2$ , достигает  $22 \text{ мкмоль}/(\text{м}^2 \text{ с})$ .

Кинетические зависимости извлечения, трансмембранного переноса и электроосаждения ионов цинка(II) из 0.02 М раствора HCl при плотности тока  $2.8 \text{ mA/cm}^2$  представлены на рис. 5. В этих условиях полное извлечение металла из отдающего раствора достигается за 2–2.5 ч электродиализа. Около половины цинка(II) реэкстрагируется в катодный раствор, и такое же количество



**Рис. 4.** Степень извлечения цинка(II) в жидкую мембрану  $E$  (1), степень реэкстракции  $R$  (2), а также скорость переноса металла  $J$  (3) в зависимости от плотности тока.  $\text{C}_{\text{Zn}} = 0.01 \text{ М}$ ,  $t = 1 \text{ ч}$ ,  $\text{C}_{\text{ДЭГФК}} = 0.19 \text{ М}$ ,  $\text{C}_{\text{ТОА}} = 0.05 \text{ М}$ , католит – 0.02 М HCl.



**Рис. 5.** Кинетические зависимости извлечения цинка(II) из исходного раствора (1), реэкстракции в катодит (2) и электроосаждения на катоде (3).  $C_{Zn} = 0.01$  М,  $C_{Д2ЭГФК} = 0.19$  М,  $C_{ТОА} = 0.05$  М,  $i = 2.8$  мА/см<sup>2</sup>, катодит – 0.02 М НСl.

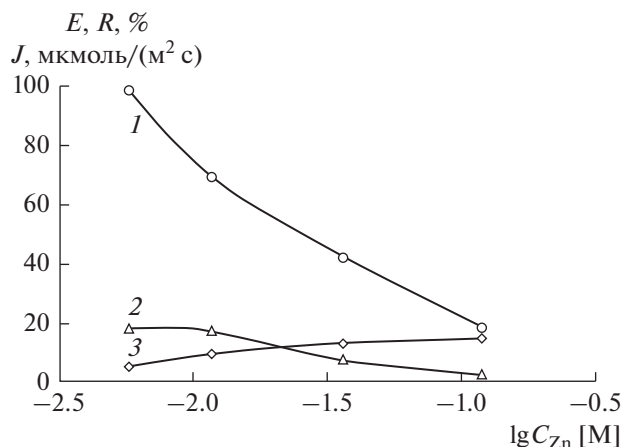
металла остается после электродиализа в жидкой мембране. Электроосаждение цинка(II) начинается примерно через 1 ч и к концу эксперимента составляет 23%. Процесс заканчивается резким ростом напряжения в системе. Надо отметить, что после 2 ч электродиализа в условиях обеднения отдающего раствора по катионам цинка(II) и водорода может происходить выход органических катионов три-*n*-октиламмония из жидкой мембраны в водную фазу с образованием эмульсии. Ранее было показано, что достижение практически полной реэкстракции цинка(II) (98%) и повышение степени электроосаждения до 78% возможно в ходе 5-часового электродиализа в системе с сернокислым катодным раствором, в которой скорость извлечения металла в жидкую мембрану ниже, чем в случае солянокислого катодита (табл. 2).

#### Измерения рН растворов

Было показано, что мембранная экстракция цинка(II) в условиях электродиализа сопровождается значительным повышением величины рН катодного и отдающего растворов и некоторым снижением рН анодного сернокислого раствора (табл. 3). Повышение величины рН отдающего

**Таблица 3.** Изменение величины рН водных растворов в ходе электродиализа.  $i = 2.8$  мА/см<sup>2</sup>

t, ч	Исходный раствор 0.01 М ZnSO <sub>4</sub>	Катодит 0.02 М НСl	Анолит 0.2 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0	2.0	1.9	1.0
2.5	3.2	5.1	0.9



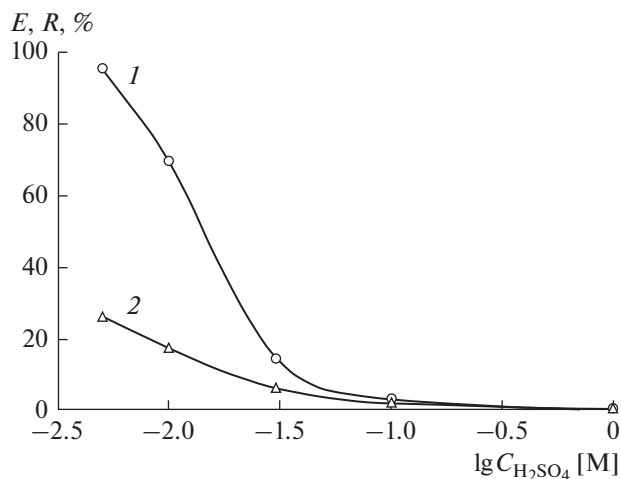
**Рис. 6.** Степень извлечения цинка(II) в жидкую мембрану  $E$  (1), степень реэкстракции  $R$  (2), а также скорость переноса  $J$  (3) в зависимости от исходной концентрации металла.  $i = 2.8$  мА/см<sup>2</sup>,  $t = 1$  ч; катодит – 0.02 М НСl.

раствора, содержащего цинк(II), обусловлено извлечением ионов водорода в жидкую мембрану. Сульфат-ионы из отдающего раствора, а также хлорид-ионы, которые переносятся через жидкую мембрану в отдающий раствор из катодита, транспортируются через твердую анионообменную мембрану МА-40 в анолит. Перенос сульфат-ионов и хлорид-ионов в анолит сопряжен с образованием ионов водорода в ходе анодной реакции (13). Таким образом, в ходе электродиализа происходит накопление серной кислоты в анолите и обессоливание отдающего раствора. Сильное повышение величины рН и снижение кислотности катодного раствора связано с участием катионов Н<sup>+</sup> в электродной реакции выделения газообразного водорода (11). В катодите в начале процесса накапливается раствор хлорида цинка(II), из которого затем происходит электроосаждение металла.

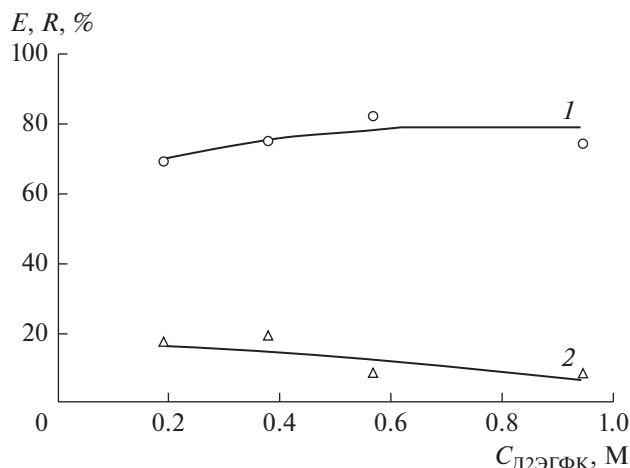
#### Влияние состава исходного раствора

При повышении концентрации цинка(II) в отдающем растворе от  $6 \times 10^{-3}$  до 0.12 М поток ионов металла через жидкую мембрану возрастает, но степени извлечения и реэкстракции снижаются (рис. 6). Увеличение исходной концентрации цинка(II) приводит к повышению величины выхода по току, рассчитанной по видимой площади жидкой мембраны, однако при максимальной концентрации металла выход по току составляет 10% (табл. 4). Таким образом, ток через жидкую мембрану переносят главным образом ионы водорода из отдающего раствора и хлорид-ионы из катодита. Величина выхода по току зависит также от силы тока и продолжительности процесса. Наблюдается некоторое увеличение выхода по току





**Рис. 7.** Степень извлечения цинка(II) в жидкую мембрану  $E$  (1) и степень реэкстракции  $R$  (2) в зависимости от концентрации серной кислоты в исходном растворе.  $i = 2.8 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 1 \text{ ч}$ , католит  $- 0.02 \text{ M HCl}$ .



**Рис. 8.** Зависимости степени извлечения цинка(II) в жидкую мембрану  $E$  (1) и в принимающий раствор  $R$  (2) от концентрации Д2ЭГФК в жидкой мембране.  $i = 2.8 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 1 \text{ ч}$ , католит  $- 0.02 \text{ M HCl}$ .

при повышении силы тока электродиализа. Надо отметить, что при силе тока  $30 \text{ mA}$  ( $4.2 \text{ mA/cm}^2$ ) происходит предельный рост напряжения в системе после 53 мин процесса, вызванный обессоливанием отдающего раствора. Повышенное напряжение приводит к увеличению потока ионов цинка(II) через жидкую мембрану и к повышению выхода по току. Выход по току возрастает также при увеличении продолжительности процесса до 2 ч. В начальный период электродиализа происходит преимущественно перенос ионов водорода через жидкую мембрану.

Повышение кислотности отдающего раствора от  $5 \times 10^{-3}$  до  $1.0 \text{ M}$  при постоянной концентрации цинка(II) приводит к снижению степеней извлечения, реэкстракции, а также электроосаждения металла (рис. 7). Из одномолярной серной кислоты цинк(II) практически не извлекается. Такое значительное влияние кислотности цинк-содержащего раствора на эффективность электродиализного извлечения связано со снижением экстракционной способности Д2ЭГФК при повышении кислотности водной фазы [4], а также с повышением потока катионов водорода через жидкую мембрану при увеличении содержания фонового электролита. Напряжение в ходе электродиализа при минимальной концентрации серной кислоты ( $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) непрерывно возрастает из-за снижения содержания электролита в отдающем растворе, в то время как в системах, содержащих растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией выше  $0.01 \text{ M}$ , значительного изменения напряжения не происходит. Оптимальная кислотность исходного раствора цинка(II)  $- 5 \times 10^{-3} - 0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

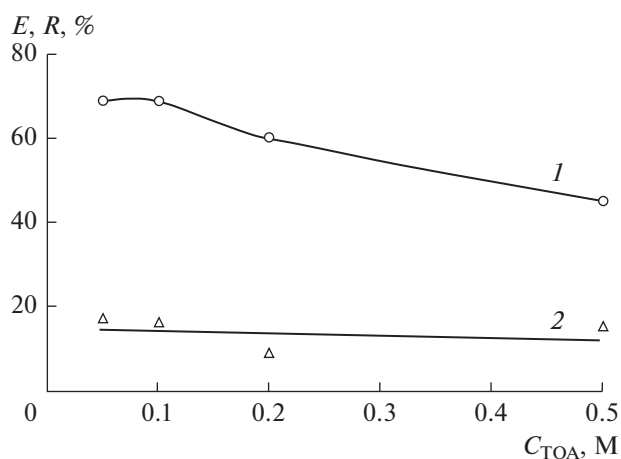
*Влияние состава жидкой мембраны*

Повышение содержания технической Д2ЭГФК в жидкой мембране от 0.19 до 0.95 M ( $10-50 \text{ об. \%}$ ) при постоянной концентрации три-*n*-октиламина  $0.05 \text{ M}$  приводит к незначительному увеличению степени извлечения цинка(II) из отдающего раствора и к некоторому снижению степени реэкстракции металла (рис. 8). Наблюдающееся негативное влияние избытка переносчика Д2ЭГФК на скорость трансмембранного переноса цинка(II) может быть обусловлено повышением вязкости органического раствора. Оптимальная концентрация Д2ЭГФК  $- 0.2-0.4 \text{ M}$ .

Из литературы известно, что экстракция цинка Д2ЭГФК характеризуется быстрым установлением равновесия за 30 с [16] или, по другим данным, в течение 5 мин [17]. Скорость переноса цинка(II) через импрегнированную жидкую мем-

**Таблица 4.** Влияние силы тока и концентрации цинка(II) в отдающем растворе на выход по току ( $\eta$ ).  $C_{\text{Д2ЭГФК}} = 0.19 \text{ M}$ ,  $C_{\text{ТОА}} = 0.05 \text{ M}$ , католит  $- 0.02 \text{ M HCl}$

$t$ , мин	$I$ , mA	$C_0$ , M	$\eta$ , %
60	10	0.01	5
60	20	0.01	7
53	30	0.01	10
40	20	0.01	4
80	20	0.01	8
120	20	0.01	8
60	20	0.006	4
60	20	0.04	9
60	20	0.12	10

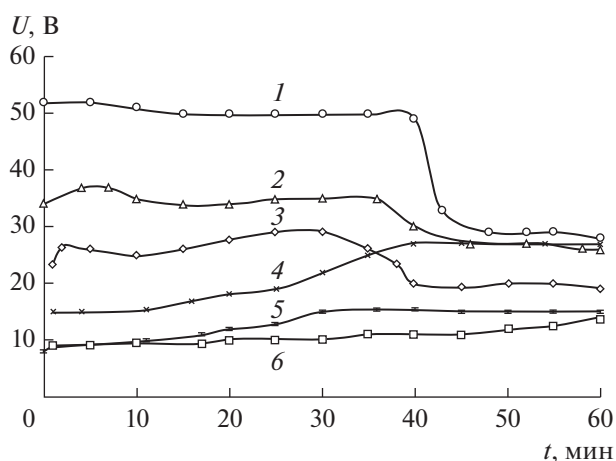


**Рис. 9.** Зависимости степени извлечения цинка(II) в жидкую мембрану  $E$  (1) и в принимающий раствор  $R$  (2) от концентрации ТОА в жидкой мембране.  $i = 2.8 \text{ мА/см}^2$ ,  $t = 1 \text{ ч}$ , катодит –  $0.02 \text{ М НСl}$ .

брану, содержащую Д2ЭГФК, в основном контролируется диффузией в мембране [18]. Учитывая, что перенос цинка(II) через жидкую мембрану в условиях электродиализа происходит частично за счет электромиграции, а реэкстракция в разбавленные растворы кислот в отсутствие электрического поля незначительна, можно предположить, что скоростьопределяющей стадией трансмембранного переноса цинка(II) является реэкстракция металла из органической фазы.

Растворы технической Д2ЭГФК, которые использовались в качестве жидких мембран, характеризуются низкой электропроводностью из-за содержания в них значительного количества сильно ассоциированной моноалкилфосфорной кислоты [4]. Это затрудняет применение в электродиализе индивидуальных растворов Д2ЭГФК. Для повышения электропроводности органических растворов в них вводили добавки три- $n$ -октиламина. При изучении влияния количества добавки на скорость мембранной экстракции цинка(II) было показано, что повышение содержания ТОА в жидкой мембране в интервале  $0.05\text{--}0.5 \text{ М}$  при постоянной концентрации Д2ЭГФК  $0.19 \text{ М}$  мало влияет на степень реэкстракции, но значительно снижает степень извлечения ионов металла в органическую фазу (рис. 9). Избыток анионообменного переносчика ТОА способствует интенсификации переноса хлорид-ионов из католита через жидкую мембрану, и это приводит к снижению выхода по току для катионов цинка(II). Оптимальная концентрация добавки ТОА –  $0.05\text{--}0.1 \text{ М}$ .

Рисунок 10 иллюстрирует изменение формы хронопотенциограмм в зависимости от состава жидкой мембраны. Увеличение концентрации переносчика Д2ЭГФК в органической фазе при-

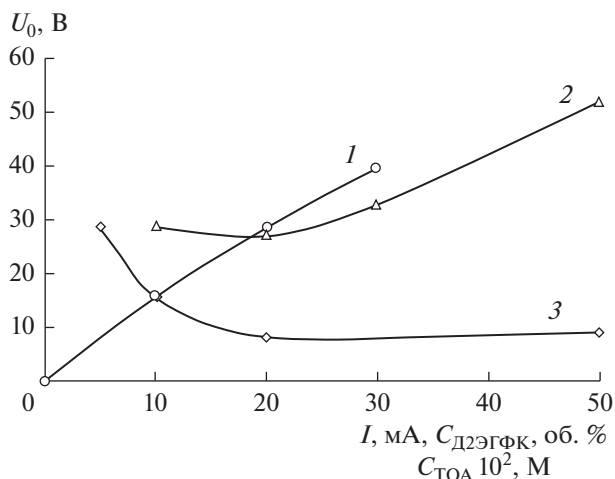


**Рис. 10.** Влияние концентрации Д2ЭГФК и ТОА в жидкой мембране на кинетику изменения напряжения.  $i = 2.8 \text{ мА/см}^2$ ; катодит –  $0.02 \text{ М НСl}$ ;  $C_{\text{Д2ЭГФК}}$ , М: 1 –  $0.95$ ; 2 –  $0.57$ ; 3, 4, 5, 6 –  $0.19$ ;  $C_{\text{ТОА}}$ , М: 1, 2, 3 –  $0.05$ ; 4 –  $0.1$ ; 5 –  $0.2$ ; 6 –  $0.5$ .

водит к снижению электропроводности системы и увеличению начального напряжения электродиализа (кривые 1–3). Увеличение содержания ТОА повышает электропроводность и способствует снижению начального напряжения (кривые 3–6). В ходе экспериментов напряжение в системе может скачкообразно снижаться после нескольких десятков минут электродиализа, а в других условиях наблюдается непрерывный рост напряжения. Электропроводность системы с жидкой мембраной, как правило, определяется составом органической фазы. Снижение напряжения в ходе электродиализа связано с накоплением воды в фазе жидкой мембраны. Вода переносится в жидкую мембрану в составе гидратно-сольватных оболочек экстрагируемых ионов и за счет электроосмоса [19]. После длительных экспериментов наблюдается накопление воды в органической фазе в количестве до  $0.5 \text{ мл}$  при общем объеме жидкой мембраны  $2 \text{ мл}$ . Непрерывное повышение напряжения в течение электродиализа можно объяснить экстракцией цинка(II) с образованием в органической фазе нейтрального комплекса  $\text{ZnA}_2$ .

На рис. 11 приведена вольтамперная характеристика жидкой мембраны, содержащей  $10 \text{ об. } \%$  ( $0.19 \text{ М}$ ) Д2ЭГФК и  $0.05 \text{ М}$  ТОА, а также показано влияние состава органической фазы на величину начального напряжения электродиализа. Некоторая нелинейность вольтамперограммы (1) может быть связана с использованием органических растворов, хранившихся до эксперимента различного времени, а также разных образцов анионообменных мембран и целлофана. Начальное напряжение в системе значительно повышается при увеличении концентрации Д2ЭГФК в жидкой





**Рис. 11.** Зависимость начального напряжения от силы тока (1), концентрации Д2ЭГФК (2) и ТОА (3) в жидкой мембране.  $t = 1$  ч, катодит – 0.02 М НСl.

мембране до 50 об. % (0.95 М), что связано с низкой электропроводностью растворов технического экстрагента. Увеличение концентрации ТОА в органической фазе до 0.2 М приводит к понижению начального напряжения, но при дальнейшем повышении содержания амина изменения начального напряжения не происходит, так как при стехиометрическом соотношении реагентов Д2ЭГФК полностью переходит в ионную форму  $R_3NH^+A^-$ . Данные рис. 11 показывают, что в целях снижения напряжения при гальваностатическом электродиализе желательно использовать оптимальные концентрации переносчика и добавки амина.

Таким образом, изученный процесс обеспечивает одностадийную экстракцию, реэкстракцию и катодное электроосаждение цинка(II) из разбавленных растворов серной, соляной, хлорной и уксусной кислот. Наложение электрического поля интенсифицирует перенос цинка(II) через жидкую мембрану и облегчает реэкстракцию металла по сравнению с традиционной мембранной экстракцией. Жидкие мембраны, ограниченные целлофановыми пленками, использованные в данной работе, стабильнее чем импрегнированные и эмульсионные жидкие мембраны, применяющиеся в настоящее время. Испарение органической фазы, которое является одной из причин нестабильности импрегнированных мембран, не имеет существенного значения в случае объемной жидкой мембраны. В предложенном методе отсутствуют недостатки эмульсионных жидких мембран – коалесценция эмульсии, а также трудность разрушения эмульсии [3]. Время работы использованных в экспериментах жидких мембран достигает 5 ч. Компоненты жидкой мембраны не выходят из органической фазы при электродиа-

лизе, если концентрация фонового электролита (кислоты) в водных растворах достаточно высока. Путем изменения параметров электродиализа: плотности тока, времени, концентрации компонентов, можно достигнуть полного извлечения металла из исходного раствора и повысить степени реэкстракции и электроосаждения. Дополнительной возможностью повышения стабильности объемной жидкой мембраны является увеличение ее толщины. Преимуществом метода электродиализа по сравнению с традиционным электролизом является возможность получать катодные осадки металла из растворов, отличающихся по составу от исходного раствора цинка(II).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод мембранной экстракции в условиях гальваностатического электродиализа позволяет осуществить одностадийное извлечение ионов  $Zn^{2+}$  из сернокислых растворов, перенос через жидкие мембраны на основе Д2ЭГФК и электроосаждение цинка из катодитов, содержащих разбавленные растворы различных кислот. Получены мелкокристаллические катодные осадки цинка, достаточно хорошо сцепленные с электродом, при осаждении из растворов 0.02 М НСl,  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ,  $CH_3COOH$ . Показано, что в ходе электродиализа полное извлечение цинка(II) из отдающего раствора в жидкую мембрану происходит за 1–2.5 ч процесса. Наиболее высокая степень электроосаждения металла составляет 78%, и степень реэкстракции цинка(II) в катодит достигает 98%. Резкий рост напряжения в системе может служить критерием полноты извлечения металла в жидкую мембрану и обессоливания отдающего раствора. Степени извлечения и реэкстракции металла возрастают при повышении плотности тока, продолжительности процесса, снижении исходной концентрации цинка(II) и серной кислоты в отдающем растворе, снижении концентрации переносчика Д2ЭГФК и добавки ТОА в органической фазе слабо влияет на скорость переноса цинка(II) через жидкую мембрану. В ходе электродиализа происходит значительное снижение кислотности катодита и отдающего раствора и некоторое повышение кислотности анолита.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Живописцев, В.П., Селезнева, Е.А. *Аналитическая химия цинка*. М.: Наука, 1975. 200 с. [Zhivopistsev, V.P. and Selezneva, E.A., *Analytical chemistry of zinc* (in Russian), Moscow: Nauka, 1975. 200 p.]
2. Долина, Л.Ф. *Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов*. Днепропетровск: Континент, 2008. 254 с. [Dolina, L.F., *Modern techniques and technologies for purifi-*

- cation of wastewater from salts of heavy metals* (in Russian), Dnepropetrovsk: Kontinent, 2008. 254 p.]
3. 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.]
  4. 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.]
  5. Ata, O.N., Bese, A.V., Colak, S., et al., Effect of parameters on the transport of zinc ion through supported liquid membrane, *Chem. Eng. Process.*, 2004, vol. 43, p. 895.
  6. Ata, O.N. and Colak, S., Modelling of zinc transport through a supported liquid membrane, *Hydrometallurgy*, 2005, vol. 80, p. 155.
  7. He, D., Luo, X., Yang, Ch. et al., Study of transport and separation of Zn(II) by a combined supported liquid membrane/strip dispersion process containing D2EHPA in kerosene as the carrier, *Desalination*, 2006, vol. 194, p. 40.
  8. Fouad, E.A. and Bart, H.-J., Emulsion liquid membrane extraction of zinc by a hollow-fiber contactor, *J. Membr. Sci.*, 2008, vol. 307, p. 156.
  9. Singh, R., Mehta, R., and Kumar, V., Simultaneous removal of copper, nickel and zinc metal ions using bulk liquid membrane system, *Desalination*, 2011, vol. 272, p. 170.
  10. Попов, А., *Electrodialysis through Liquid Ion-exchange Membranes and the Oil-water Interface, in Liquid-liquid Interface: Theory and Methods*, Volkov, A. and Deamer, D., Eds, New York, London, Tokyo: CRC Press, 2006, p. 333.
  11. Sadyrbaeva, T.Zh., Liquid membrane system for extraction and electrodeposition of silver(I), *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 648, no. 2, p. 105.
  12. Sadyrbaeva, T.Zh., Recovery of cobalt(II) by the hybrid liquid membrane - electrodialysis - electrolysis process, *Electrochim. Acta.*, 2014, vol. 133, p. 161.
  13. Булатов, М.И., Калинин, И.П. *Практическое руководство по фотокolorиметрическим и спектрофотометрическим методам анализа*, изд. 2-е. Ленинград: Химия, 1968. С. 215–224. [Bulatov, M.I. and Kalinkin, I.P., *Practical guide to photometric and spectrophotometric methods of analysis*, 2nd ed. (in Russian), Leningrad: Khimiya, 1968. p. 215-224.]
  14. 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.]
  15. Kholkin, A.I., Belova, V.V., Pashkov G.L. et al., Solvent binary extraction, *J. Molec. Liq.*, 1999, vol. 82, nos. 1–2, p. 131.
  16. Jafari, H., Abdollahi, H., Gharabaghi, M., and Balesini, A.A., Solvent extraction of zinc from synthetic Zn–Cd–Mn chloride solution using D2EHPA: optimization and thermodynamic studies, *Separ. Purif. Technol.*, 2018, vol. 197, p. 210.
  17. Pereira, D.D., Rocha, S.D.F., and Mansur, M.B., Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexylphosphoric acid), *Separ. Purif. Technol.*, 2007, vol. 53, p. 89.
  18. Huang, T.C. and Juang, R.S., Transport of zinc through a supported liquid membrane using D2EHPA as a mobile carrier, *J. Membr. Sci.*, 1987, vol. 31, nos. 2–3, p. 209.
  19. 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.]