

**ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
РИЖСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

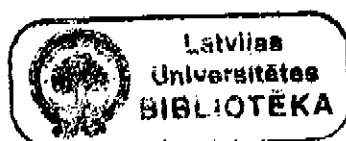
**Вера Серга**

**Кинетика и механизм извлечения анионов ( $\text{PdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ) и  
катионов ( $\text{Ni}^{2+}$ ) из кислых растворов жидкими ионообменными  
мембранами при наложении электрического поля**

**Диссертация**

на соискание ученой степени доктора химии

по специальности физическая химия



Научный руководитель:

**Б. Пуриньш**

академик, профессор,

Dr. hab. chem.

Рига 2000

Диссертационная работа на соискание ученой степени доктора химии выполнена в Институте неорганической химии Рижского технического университета в период с 1981 по 2000 годы.

**Характер работы :** диссертация по специальности физическая химия.

**Рецензенты :**

Dr. chem. проф. А.И.Холькин (Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН)

Dr. habil. phys. проф. Ю.Тиликс (Латвийский университет)

Dr. habil. chem. проф. Е.Шварц (Институт неорганической химии РТУ)

Защита состоится 29 августа 2000 года в 10 часов на заседании Ученого совета Латвийского университета по адресу : ул. Кр. Валдемара 48, Химический факультет Латвийского университета.

## Содержание

<b>1. Введение</b> .....	3
<b>2. Литературный обзор</b> .....	4
2.1. Жидкостная и мембранная экстракция анионов платины и палладия.....	4
2.2. Жидкостная и мембранная экстракция никеля.....	10
2.2.1. Жидкостная экстракция.....	11
2.2.2. Мембранная экстракция.....	20
<b>3. Методика экспериментов</b> .....	24
3.1. Неорганические вещества.....	24
3.2. Органические растворители. Мембраноактивные вещества.....	25
3.3. Конструкция электродиализной ячейки.....	26
3.3.1. Обработка результатов электрохимической экстракции и электродиализа.....	27
3.4. Измерение межфазного натяжения.....	28
3.4.1. Обработка результатов по определению межфазного натяжения.....	31
3.5. Вольтамперометрия жидких мембран.....	32
3.6. Методы аналитического контроля процессов массопереноса.....	32
<b>4. Результаты исследований и их обсуждение</b> .....	33
4.1. Экстракция анионов платиновых металлов жидкими мембранами на основе алкиламмониевых солей.....	33
4.1.1. Адсорбция на границе раздела фаз вода/толуол при экстракции тетрахлорпалладиата (II) три-н-октиламином.....	33
4.1.2. Адсорбция на границе раздела фаз вода/толуол при реэкстракции тетрахлорпалладиата (II) из экстрактов на основе три-н-октиламина.....	42
4.1.3. Адсорбция на границе раздела фаз вода/дихлорэтан при экстракции тетрахлорпалладиата (II) и гексахлорплатината (IV) хлоридами тетраоктил- и тетралауриламмония.....	44

4.2.Поляризация явления на жидких ионообменных мембранах.....	48
4.2.1.Вольтамперометрия жидких мембран на основе растворов хлорида три-н-октиламмония в дихлорэтано.....	49
4.2.2.Влияние электрического поля на адсорбцию катионов $\text{Oct}_3\text{NH}^+$ на границе раздела вода/дихлорэтан.....	51
4.2.3.Электрохимическая экстракция анионов платиновых металлов жидкими мембранами на основе растворов $\text{Oct}_3\text{NHCl}$ в толуоле.....	59
4.3.Электродиализное извлечение никеля из кислых сред жидкими мембранами.....	65
4.3.1.Влияние состава жидкой мембраны на ее электропроводность и эффективность электродиализа катионов никеля.....	66
4.3.2.Электродиализ катионов никеля через жидкие мембраны на основе смеси экстрагентов (20 об.% Д2ЭГФК и 1,5 об.% ТОА) в дихлорэтано.....	72
4.3.3.Схема электродиализного извлечения никеля из кислых растворов смесью экстрагентов (Д2ЭГФК и ТОА) в дихлорэтано.....	79
4.3.4.Возможности технологического использования электродиализа никеля через жидкие мембраны.....	81
4.4.Совместная адсорбция Д2ЭГФК и ТОА на границе раздела фаз вода/дихлорэтан.....	83
4.5.Перколяция проводимости при электродиализе ионов металлов через жидкие мембраны на основе эквимолярной смеси экстрагентов (Д2ЭГФК и ТОА) в дихлорэтано.....	88
<b>5.Заключение.....</b>	<b>93</b>
<b>6.Выводы.....</b>	<b>96</b>
7.Список цитируемой литературы.....	98
8.Список опубликованных работ.....	108

## 1. Введение

При переработке медно-никелевых шламов в технологических растворах наряду с платиновыми металлами в значительных количествах содержатся цветные металлы. Поэтому актуальной является задача максимального извлечения как платиновых металлов, так и никеля. Существует и проблема обезвреживания гальванических стоков и очистки промывных вод промышленных предприятий, содержащих никель.

В настоящее время экстракционная технология, в частности, жидкостная экстракция, заняла одно из центральных мест в переработке платиновых и цветных металлов.

С точки зрения экологии и экономики наиболее привлекательными являются различные приемы мембранной экстракции, в том числе извлечение металлов жидкими мембранами при наложении внешнего электрического поля на экстракционную систему. Возможности использования этого метода для экстракции и реэкстракции анионов платиновых металлов исследованы рядом авторов. Для прогнозирования поведения экстракционных систем и последующего их использования в технологии, необходимо изучение кинетики и механизма переноса ионов через жидкие мембраны.

С этой целью нами исследовались возможности применения таких методов, как метод висячей капли (измерение межфазного натяжения) и вольтамперометрия. Эти методы позволяют дифференцированно изучить процессы, происходящие на границах раздела фаз (отдающий раствор/жидкая мембрана, жидкая мембрана/принимающий раствор) и в объеме жидкой мембраны, соответственно, при прохождении постоянного электрического тока.

При извлечении платиновых металлов ( $\text{PtCl}_6^{2-}$  или  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ) микроколичества целевого компонента присутствуют на фоне макроколичеств

электролита фона (С1). Исследуемые нами разбавленные кислые никель-содержащие растворы, соответствующие по своему составу промывным водам гальванических производств, содержат два вида катионов ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ). Учитывая необходимость наиболее полного извлечения целевых компонентов, необходимо было оценить роль ионов электролита фона в исходных растворах, влияние состава жидких мембран, плотности тока в процессах электрохимической экстракции и электродиализа.

Результаты этих исследований имеют прикладное значение для разработки новых мембранных технологий извлечения металлов.

## **2. Литературный обзор**

### **2.1. Жидкостная и мембранная экстракция анионов платины и палладия**

К настоящему времени по жидкостной экстракции платиновых металлов, в частности платины и палладия, накоплен обширный экспериментальный материал, часть которого обобщена в обзорах [1-8]. Для экстракции платиновых металлов предложено большое число органических реагентов. Это спирты, кетоны, эфиры, кислоты ароматического и алифатического ряда, тиокислоты и их амиды и т.д. Однако подавляющее большинство этих реагентов предложено для аналитического определения платиновых металлов, как правило, фотометрического, где на первый план выступают такие свойства образующихся соединений, как высокая прочность, характерная окраска, хорошая растворимость в органических растворителях.

В промышленной практике выделения и разделения платиновых металлов нашли применение представители аминов и ЧАО (четвертичных аммониевых оснований) [1,2,7,8]. Эти реагенты являются классическими анионообменниками, образующими в кислых средах комплексы обмена, что делает возможным проведение реэкстракции.

Первичные амины  $\text{RNH}_2$  с алкильной цепью до шести углеродных атомов хорошо растворимы в воде. Увеличение алкильной цепи понижает растворимость в воде, но повышает склонность к образованию эмульсий. Эти же недостатки, хотя и в меньшей степени, присущи и вторичным аминам  $\text{R}_2\text{NH}$  [7]. Третичные амины  $\text{R}_3\text{N}$ , как правило, мало растворимы в воде и хорошо растворимы в различных органических растворителях, поэтому и находят более широкое применение. Экстракционная способность аминов к платиновым металлам возрастает в ряду :  $\text{RNH}_2 < \text{R}_2\text{NH} < \text{R}_3\text{N}$ .

На экстракцию платиновых металлов аминами влияет природа кислоты и ее концентрация в водной фазе. Коэффициент распределения палладия (II) при экстракции хлоридом три-*n*-октиламмония ( $\text{TOA} \cdot \text{HCl}$  или  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$ ) резко уменьшается с увеличением концентрации  $\text{HCl}$  в водной фазе от 0,03 М до 8,3 М [9]. Извлечение платины (II) раствором  $\text{TOA} \cdot \text{HCl}$  в толуоле с увеличением  $\text{C}_{\text{HCl}}$  тоже понижается [10].

Для извлечения платиновых металлов с успехом используются соли ЧАО общей формулы  $\text{R}_4\text{NX}$ , где  $\text{R}$  – ароматический или алифатический радикалы, а  $\text{X} - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}$  [4]. Соли ЧАО – классические анионообменники; они практически не дают комплексов внедрения [11], так как ему должно предшествовать труднопротекающее дезалкилирование [12]. Необходимо отметить, что при использовании солей ЧАО выбор органических растворителей несколько затруднен. Это связано не только с плохой растворимостью солей ЧАО с большой молекулярной массой, но и с низкой растворимостью комплексов платиновых металлов, особенно платины и иридия. Одним из наиболее пригодных разбавителей является 1,2-дихлорэтан с небольшой примесью алифатического спирта [13]. Установлено [4], что рост полярности растворителя снижает ассоциацию солей ЧАО, что приводит к росту экстракции.

Экстракция платиновых металлов солями аминов и ЧАО в кислых средах протекает по механизму анионного обмена.  $\text{Pd}$  (II) и  $\text{Pt}$  (IV)

извлекаются из солянокислых сред с образованием соединений, включающих анионы  $\text{PdCl}_4^{2-}$  и  $\text{PtCl}_6^{2-}$  [4]. Однако при изучении экстракции хлоридных комплексов палладия  $\text{TOA} \cdot \text{HCl}$  в толуоле и 1,2-дихлорэтаноле при концентрациях палладия 0,1-0,5 г-ион/л и экстрагента 0,1-0,3 М обнаружена частичная экстракция палладия в виде двухъядерного соединения  $(\text{TOA})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6$  [14].

Соли третичных аминов являются эффективными экстрагентами платиновых металлов. Однако последующее извлечение этих металлов из органической фазы затруднено вследствие образования довольно прочных соединений. Поэтому для реэкстракции платиновых металлов при обычных температурах, как правило, используют многоступенчатый процесс обработки концентрированными кислотами, щелочами, растворами комплексообразователей или проводят предварительную подготовку [15].

Соли четвертичных аммониевых оснований, главным образом, аммониевых, являются более эффективными экстрагентами платиновых металлов, чем соли третичных аминов [13,16]. Однако при этом возникают трудности последующей реэкстракции платиновых металлов. Даже при многократной обработке органической фазы концентрированной соляной кислотой невозможно добиться полного извлечения платины (IV) из экстрактов на основе хлорида тетраоктиламмония [17]. Осуществить реэкстракцию платины удается при использовании в качестве реэкстрагента 0,4 М  $\text{HClO}_4$ , но при этом затрудняется перевод экстрагента из перхлоратной формы в хлоридную [18]. Для облегчения или ускорения реэкстракции рекомендуется введение в органическую фазу гидрофильных добавок, предпочтительно органических кислот [19].

Авторы работ [20-29] использовали эти реагенты для приготовления объемных жидких мембран, с помощью которых осуществили процессы электрохимической экстракции анионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  [20], электродиализного переноса анионов палладия [22,29], осмия [23-25] и электрохимической



резкстракции платины, палладия и рутения [26-28], отделения палладия от меди, железа и никеля [22].

При использовании растворов ТОА.НС1 в неполярных растворителях (толуол, бензол, н-гексан) отмечается низкая электропроводность систем [20,23-25]. Добавление изо-амилового спирта в фазу жидкой мембраны [25] позволяет увеличить проводимость системы, однако, по истечении ~ 1800 с эксперимента наступает «электрический пробой». Повысить электропроводность системы удастся за счет уменьшения толщины жидкой мембраны. Причем, авторы [20] установили, что степень извлечения анионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  в органическую фазу не зависит от толщины мембраны. В данной системе наблюдается накопление платинового металла в органической фазе при концентрации экстрагента, равной 0,3 М. В работе также отмечается незначительное влияние тока ( $i = 0,7 \text{ mA/cm}^2$ ) на степень извлечения  $\text{PdCl}_4^{2-}$  по сравнению с бестоковым режимом.

При изучении кинетики экстракции анионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  толуольными растворами ТОА.НС1 в ячейке с открытой границей раздела фаз установлено [21], что процесс экстракции лимитируется диффузией в водной фазе. При замене растворителя на более полярный – 1,2-дихлорэтан, в процессе электродиализа наблюдается перенос анионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  в принимающий раствор [22]. Показано, что увеличение плотности тока до  $10 \text{ mA/cm}^2$  приводит к увеличению скорости переноса палладия. При наличии переноса существует зависимость от толщины мембраны. Увеличение толщины от 4 до 19 мм снижает скорость переноса анионов палладия.

При изучении влияния состава отдающего раствора на эффективность электрохимической экстракции осмия (IV) [24] и палладия (II) [20] растворами ТОА.НС1 в слабополярном растворителе установлено, что при увеличении концентрации кислоты в отдающем растворе происходит уменьшение степени извлечения металла. Авторы [20] показали, что в переносе электричества через жидкую мембрану участвуют анионы хлора отдающего раствора.

Необходимо отметить, что во всех вышеупомянутых системах при определенных условиях (сила тока, время эксперимента) авторы [20,22] наблюдали «электрический пробой» систем.

Растворы различных ЧАО в бензоле (тетрафенилфосфоний хлорид, цетилтриметиламмоний бромид, триэтилбензиламмоний хлорид, метилтриоктиламмоний хлорид) использовали в работе [25] в качестве жидких мембран в процессах электродиализного извлечения сульфатных комплексов осмия (IV). Закономерности электродиализного транспорта хлоридных комплексов палладия (II) через жидкие мембраны, содержащие хлорид триалкилбензиламмония (ТАБАХ) в дихлорэтаноле изучали в работе [29]. Использование реагентов класса ЧАО позволило проводить процессы при высоких плотностях тока, что значительно увеличило скорость переноса анионов в принимающий раствор. Авторы [29] установили, что на величину потока анионов палладия из органической фазы в принимающий раствор практически не влияет ни концентрация, ни природа аниона кислоты принимающего раствора. Показано, что оптимальная плотность тока электролиза не должна превышать  $7 \text{ mA/cm}^2$ , так как при более высоких значениях происходят потери мембраноактивного вещества.

В работах [26-28] подробно изучены возможности рекстракции платиновых металлов в условиях наложения внешнего электрического поля из экстрактов на основе три-н-октиламина [26, 27] и ЧАО [27, 28].

Авторами [26] установлено, что Pd (II), Pt (IV) и Ru(IV) из экстрактов на основе ТОА.НСl в разбавленные минеральные кислоты (1 М) можно перевести путем пропускания постоянного электрического тока через систему, в которой экстракт, содержащий платиновый металл, служит жидкой мембраной. Найдено, что природа кислоты и ее концентрация в принимающем растворе (0,01-10 М) не оказывают существенного влияния на степень извлечения металлов. Отмечено, что существенную роль в процессах электрохимической рекстракции играет природа органического растворителя.

Изучение основных зависимостей (время эксперимента, плотность тока, концентрация и природа кислоты принимающего раствора) электрохимической реэкстракции палладия, платины и рутения из экстрактов на основе ТАБАХ в дихлорэтано [28] показало сходство с системами, содержащими в качестве жидкой мембраны экстракты на основе ТОА.НС1 [26]. Степень извлечения палладия, платины и рутения значительно повышаются при увеличении плотности тока, времени его пропускания, уменьшении концентрации соли экстрагента. Максимальная степень извлечения этих металлов из органической фазы в принимающий раствор  $\geq 90\%$ .

Аналогичные закономерности наблюдаются и при электрохимической реэкстракции палладия (II) из насыщенных экстрактов на основе хлоридов три-н-октиламмония и триалкилбензиламмония, в которых сосуществуют соединения с моно- и двухъядерными анионами  $\text{PdCl}_4^{2-}$  и  $\text{Pd}_2\text{Cl}_6^{2-}$  [27]. Также отмечается роль природы органического растворителя в процессах электрохимической реэкстракции. Степень извлечения палладия в принимающий раствор возрастает в ряду: метилизобутилкетон < бензиловый спирт < бензальдегид < 1,2-дихлорэтан < о-дихлорбензол.

На наш взгляд очень интересные результаты приведены в работах [30-33], в которых изучали механизм переноса ионов платины (IV) через импрегнированные трибутилфосфатом мембраны ( $l_m = 1-3$  мм) при наложении внешнего электрического поля. Несмотря на то, что авторы используют другой мембранный прием и реагент другого класса, применение внешнего электрического поля в этих процессах позволяет выявить много общего с процессами электродиализа с жидкими мембранами.

В работе [30] подробно рассмотрен механизм переноса микрокомпонента (анионный комплекс  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ) в присутствии макрокомпонента (1 М НС1) через жидкую мембрану с позиций диффузионной кинетики. Необходимо отметить, что реакция  $\text{PtCl}_6^{2-}$  с ТБФ характеризуется быстрой кинетикой [34]. Показано, что с увеличением силы тока, проходящего через сис-

тему (от 1 mA до 10 mA), наблюдается снижение коэффициента селективности жидкой мембраны. Исходя из этого факта авторы указывают на существенную роль неперемешиваемого слоя на границе раздела отдающий раствор/жидкая мембрана, который накладывает определенные ограничения на скорость подвода выделяемого микрокомпонента.

При изучении концентрационных профилей компонентов внутри жидкой экстракционной мембраны в процессе электродиализа найдено [31], что в диапазоне плотности тока  $0 \div 2 \text{ mA/cm}^2$  не происходит заметного нарушения равновесного распределения соляной кислоты на границе раздела фаз отдающий раствор/ТБФ. Авторы констатируют, что этот вывод справедлив для большинства минеральных кислот и их солей, используемых в качестве макрокомпонентов в экстракционных системах, при условии, что свойства приповерхностных слоев органической фазы остаются неизменными.

В работах [31-33] обсуждаются модели транспорта воды в импрегнированную мембрану при электродиализе: модель транспорта воды в гидратно-сольватной оболочке катиона гидроксония [31] и модель транспорта воды в сольватной оболочке аниона  $\text{Cl}^-$  [32,33]. Экспериментально установлено [32], что высвобождение лишних молекул воды из сольватной оболочки аниона хлора происходит при его переходе из органической фазы в водную. Поэтому предпочтение отдается так называемой «сольватационной» модели транспорта воды в экстрагент в составе ближайшего окружения анионов хлора. Однако эта гипотеза не согласуется с гидратно-сольватным механизмом экстракции неорганических кислот нейтральными экстрагентами [34], поэтому авторы [31-33] сочли ее недостаточно убедительной. На наш взгляд предложенная сольватационная модель вполне пригодна в качестве модели транспорта воды через жидкие мембраны на основе основных экстрагентов в процессах электродиализа.

## 2.2. Жидкостная и мембранная экстракция никеля

### 2.2.1. Жидкостная экстракция

В большинстве случаев в промышленных растворах никель и кобальт присутствуют совместно. Поскольку использование экстракционных методов особенно эффективно в том случае, когда должен быть получен электролитический кобальт высокого качества, значительная часть исследований направлена на поиск реагентов, позволяющих разделять кобальт и никель с преимущественным выделением кобальта. Для экстракционного извлечения никеля и отделения его от кобальта используются экстрагенты, являющиеся представителями различных классов. Возможности их применения в процессах жидкостной экстракции, преимущества и недостатки подробно изложены в обзоре [35]. Ниже будут рассмотрены экстрагенты, которые представляют интерес с точки зрения применения в процессах электродиализа для извлечения никеля, а также его отделения от других металлов.

Наиболее подробно изучена экстракция металлов фосфорорганическими кислотами. Эти реагенты обычно рассматривают как кислые или катионообменные экстрагенты.

Экстракция в ди-2-этилгексилфосфорную кислоту ( Д2ЭГФК ) – широко известный процесс, который используется в гидрометаллургии для извлечения и разделения редких и цветных металлов. Впервые Д2ЭГФК была предложена для экстракции кобальта и отделения его от никеля Г.М. Ритчи и А.В. Эшбруком [36]. Экстракция кобальта и никеля фосфорорганическими кислотами характеризуется быстрой кинетикой [37]. Так, например, экстракционное равновесие с Д2ЭГФК с двухвалентными металлами устанавливается менее, чем за 30 с [38]. При этом величины коэффициентов разделения мало зависят от продолжительности контакта фаз при

экстракции никеля и кобальта, что свидетельствует об отсутствии кинетического фактора разделения на стадии экстракции.

Установлено [39,40], что наиболее важными факторами разделения кобальта и никеля при экстракции растворами Д2ЭГФК в различных разбавителях является рН водной фазы и температура, при которой проводится процесс. Причем, при рН 3,5-4,5 увеличение температуры приводит к росту коэффициента распределения кобальта, в то время как для никеля эта величина остается постоянной. Найдено, что из хлоридных сред ( $C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ M}$ ) никель и кобальт растворами Д2ЭГФК ( $C_{\text{Д2ЭГФК}} = 0,63 \text{ M}$ ) в толуоле не экстрагируются [41]. Экстракция никеля из сульфатного раствора, содержащего  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , растворами Д2ЭГФК (15 об. %) в алифатическом растворителе марки «Escaid 110» с модифицирующей добавкой ТБФ (5 об. %) эффективна при рН 4,5; однако при этом наблюдается соэкстракция  $\text{NH}_4^+$  в Д2ЭГФК. Если в качестве модифицирующей добавки используется 2-этилгексональдоксим (ЭГО) (4 - 5 об.%), то экстракция эффективна при рН 2 - 3 и при этом экстрагируется лишь небольшое количество  $\text{NH}_4^+$  [42].

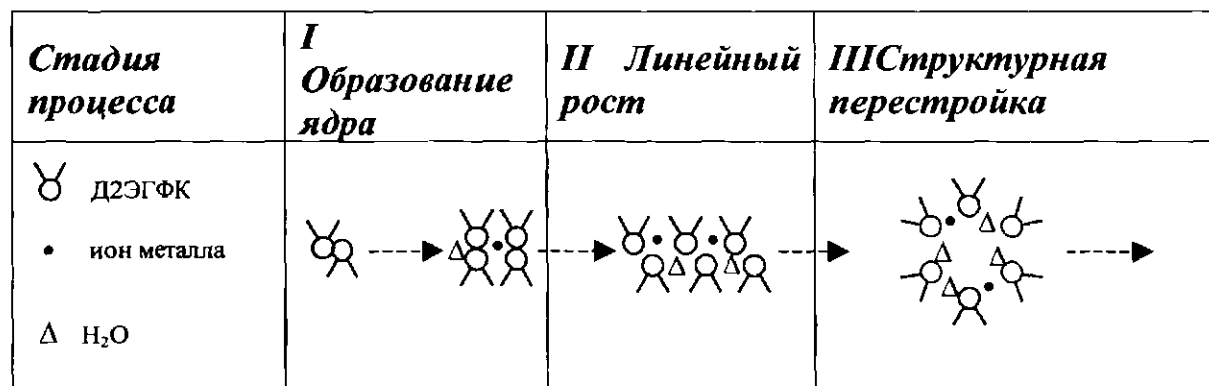
Установлено [43], что процесс экстракции никеля Д2ЭГФК сопровождается образованием конденсированных межфазных пленок, влияющих на кинетику межфазного переноса. Прочность этих пленок меняется в процессе экстракции: увеличивается при повышении рН водной фазы и уменьшается при возрастании концентрации соли в органической фазе. При увеличении концентрации Д2ЭГФК прочность межфазной пленки растет, а время ее образования уменьшается. Причем отмечается [44], что при экстракции никеля пленка появляется со стороны органической фазы.

В последние годы выполнен большой объем исследований как органических фаз реальных экстракционных систем с Д2ЭГФК, так и специально приготовленных растворов солей Д2ЭГФК различных металлов в безводных или содержащих фиксированное количество воды органических растворителях методами ИК- или ЯМР-спектроскопии. Установлено, что

при определенных условиях в экстракционных системах, содержащих фосфорорганические кислоты, и в частности, Д2ЭГФК, возможно образование обратных мицелл в органической фазе, что приводит к реализации экстракционного извлечения по так называемому мицеллярному механизму [45]. На наш взгляд, работы, проведенные в этой области, заслуживают особого внимания, так как позволяют лучше понять как структурообразование в экстракционных системах влияет на такие параметры экстракционного процесса, как коэффициенты распределения и разделения веществ, а также скорость экстракции. Известно [46,47], что в слабополярных органических растворителях молекулы Д2ЭГФК (  $\text{HX}$  ) существуют в виде прочных димеров (  $\text{H}_2\text{X}_2$  ). При высоких концентрациях Д2ЭГФК могут образовываться обратные мицеллы. Так, например, критическая концентрация мицеллообразования для Д2ЭГФК в толуоле  $7,6 \cdot 10^{-2}$  М [48]. В реальных экстракционных системах большое влияние на строение экстрагируемых форм оказывает вода. В работе [49] показано, что вода также может взаимодействовать с Д2ЭГФК, присоединяясь обоими своими протонами к двум кислородам каждой из  $\text{POO}$ - групп димера и образуя в результате новую частицу  $(\text{HX} \cdot \text{H}_2\text{O})_2$ . Известно [50], что в слабокислых сульфатных растворах никель находится в форме октаэдрических гексааквакомплексов  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)$ . Соль  $\text{NiX}_2$  в органических растворителях образует тетраэдрические полимеры и циклические три и /или тетрамеры с координационным числом к.ч. = 6 [51]. Подробно исследовано взаимодействие  $\text{NiX}_2$  с водой [52]. Первая и вторая молекулы воды присоединяются непосредственно к циклическим тримерам  $(\text{NiX}_2)_3$ , переводя их в  $(\text{NiX}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_6$ , если концентрация соли невелика, или переводя в эту же форму линейные полимеры при высокой первоначальной концентрации соли (вынужденная циклизация под действием воды). В равновесии с водой при  $25^\circ \text{C}$  отношение  $\text{H}_2\text{O}/\text{NiX}_2$  всегда равно 1:1, независимо от исходной концентрации соли (от 0,02 до 0,5 М в расчете на мономер) и природы органического растворителя (  $\text{CCl}_4, \text{C}_6\text{H}_6, \text{n-C}_6\text{H}_{14}$  ). Приведенные исследования позволили авторам констатировать образова-

ние устойчивых обратных мицелл  $(NiX_2 \cdot 11H_2O)_p$ . Близкие экспериментальные данные о составе мицелл ( в среднем 10,7 молекул воды на мономер  $NiX_2$  при  $20^\circ C$ ) получены в работе [53]. Авторы предложили новую модель стержневидной мицеллы, в двух открытых каналах которой располагаются молекулы воды [53,54].

Упрощенная модель агрегации комплексов металл-экстрагент в жидкостных экстракционных системах, содержащих ионы  $Ni^{2+}; Co^{2+}; Zn^{2+}$  в водной фазе и растворы Д2ЭГФК в н-гексане (н-гептане) приведена Нейманом с сотр. [46] :



Из предложенной схемы видно, что солюбилизация воды начинается с образованием обратных мицелл. Авторы отмечают, что комплексы кобальта с Д2ЭГФК образуют обратные мицеллы при более жестких условиях, чем никель. При экстракции никеля при pH 6 размер агрегатов достигает величины 12 нм, который находится в области микроэмульсии.

При исследовании структур ассоциатов в органической фазе, образующихся в процессе гидрометаллургической экстракции никеля из его нитратных водных растворов 0,25 М раствором Д2ЭГФК в н-гептане показано [55], что агрегаты металл-экстрагент представляют собой цилиндрические обратные мицеллы, содержащие 5–6 молекул воды в расчете на одну молекулу Д2ЭГФК. Отмечено, что вода в обратных мицеллах находится в трех состояниях : в свободном, связанном в ядре агрегатов и в виде молекул, «захваченных» межфазным слоем углеводородных цепей молекул Д2ЭГФК вблизи ядра мицелл.



Подробно изучены экстракционные свойства таких реагентов, как диоктилфенилфосфорная кислота (ДОФФК), которая является более сильной кислотой, чем Д2ЭГФК ( $pK_{\text{ДОФФК}}=1,39$ ;  $pK_{\text{Д2ЭГФК}}=2,23$ ), изододецилфосфтановая кислота (ИДДФК) и диалкилфосфиновая кислота (ДАФК) [56]. Полученные изотермы экстракции  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  растворами фосфорорганических кислот в керосине при равновесных рН от 3 до 4,5 и температуре 23°C показали [57], что ДОФФК практически одинаково экстрагирует кобальт и никель. Рост кислотных свойств в ряду ИДДФК  $\approx$  ДАФК < Д2ЭГФК < ДОФФК приводит к сдвигу эффективной экстракции металлов в более кислую область.

Экстракция никеля растворами ИДДФК в керосине достигает максимума при рН = 6–7 [58]. Авторы установили, что ион никеля в экстрагируемом комплексе находится в октаэдрическом окружении  $[\text{NiX}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Сравнительно новыми органическими реагентами являются алкилфосфиновые кислоты и их производные. На примере Суапех CN, Суапех CNS и Суапех 272 (ди (- 2,4,4 – триметилфенил) фосфиновая кислота) авторы [59] показали, что этот тип реагентов более селективен к кобальту по сравнению с никелем, чем Д2ЭГФК.

При изучении кинетики экстракции никеля из водных сульфатных сред смесями Суапех 272 (HX) и ее натриевой соли (NaX) в керосине установлено [60], что экстракции  $\text{Ni}^{2+}$  способствует присутствие в органической фазе NaX. Отмечено, что скорость экстракции возрастает с увеличением температуры от 25 до 55°C.

В работе [61] сообщается об экстракционных свойствах растворов ди-(1-метилгептил)фосфиновой кислоты (ДМГФК) в гептане и керосине. Проводится сравнение с экстракционной способностью ДМГФК с Д2ЭГФК и ЭГЭГФК (2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфорной кислоты с концентрацией 10 об.% в керосине) при извлечении никеля из сульфатных растворов. В системе с Д2ЭГФК максимальная степень извлечения никеля

(60 %) наблюдается при рН 5, в системе с ЭГЭГФК (55 %) при рН 6.

При использовании ДМГФК в данном интервале рН степень извлечения никеля составляет 10 %.

Изучена кинетика экстракции никеля из растворов 0,01 – 0,44 М NiSO<sub>4</sub> растворами монометилгептилового эфира гексилфосфорной кислоты в гептане при рН водной фазы 3 - 7 [62]. Установлено, что скорость экстракции металла определяется как скоростью диффузии ионов никеля в водном растворе, так и скоростью реакции образования комплекса на границе раздела фаз.

Более реакционноспособными по сравнению с ДЭГФК являются диалкилфенилфосфорные кислоты (ДАФФК) [63]. Использование этих реагентов для коллективного концентрирования металлов (медь, кобальт, никель), особенно при суммарном содержании 0,1–0,2 М, более эффективно, чем применение ДЭГФК. Эти металлы могут быть извлечены из более кислых растворов при меньшей концентрации экстрагента в органической фазе.

В работах [64,65] показана перспективность использования ди-2-этилгексидитиофосфорной кислоты (ДТФК) для экстракции и разделения кобальта и никеля. ДТФК является сильной кислотой и может экстрагировать катионы металлов из сильноокислых сред. Возможность извлечения этих металлов существует как при извлечении из сульфатных сред [64], так и из нитратных и хлоридных [65]. Показано, что этот реагент может быть использован как для экстракции никеля из кобальтсодержащих растворов, так и кобальта – из никельсодержащих.

В связи с практически полной димеризацией диалкилфосфорных кислот в неполярных растворителях в процессах жидкостной экстракции используются различные донорные добавки (модификаторы). Установлено, что при длительном времени экстракции [66] уменьшение селективности системы по отношению к никелю происходит с ростом донорной способ-

ности добавок: изодеканол < трибутилфосфат (ТБФ) < трифенилфосфин оксид (ТФФО) < триоктилфосфиноксид (ТОФО).

Однако при малом времени контакта фаз получен другой эффект: введение добавок приводит к резкому увеличению коэффициентов распределения кобальта, но при этом не оказывает влияния на скорость экстракции никеля.

Для разделения никеля и кобальта впервые в промышленном масштабе были использованы монокарбоновые кислоты [67]. Поскольку эти системы характеризуются сравнительно невысокими коэффициентами разделения ( $\beta_{Ni/Co} \approx 1,8$ ), были предложены  $\alpha$ -разветвленные монокарбоновые кислоты (ВИК) [68], использование которых позволило увеличить коэффициент разделения никеля и кобальта в 1,5 – 2 раза. В работах [69-71] показано, что при экстракции никеля и кобальта смесями монокарбоновых кислот и оксимов различного строения вследствие образования экстрагируемых комплексов со смешанными лигандами наблюдаются синергетические эффекты. Отмечаются увеличение коэффициентов  $\beta_{Ni/Co}$  [69], а также влияние кислотности водной фазы на состав экстрагируемых комплексов [70]. В работе [71] приведены результаты исследования экстракции никеля и кобальта смесями монокарбоновых кислот (ВИК фракции  $C_5 - C_9$ ) и гептанальдоксима из сульфатных растворов. Показано, что для смеси оксима и ВИК (1:1,1) значение  $\beta_{Ni/Co} = 30 - 70$  при  $pH > 2,9$ , в то время как при использовании только ВИК  $\beta_{Ni/Co} = 2,2 - 2,3$  при более высоких значениях  $pH (> 4,2)$ .

В работе [72] изучена экстракция цветных металлов, в том числе никеля, из сульфатных растворов растворами Versatic 911 (смесь третичных монокарбоновых кислот  $C_7 - C_9$ ) в керосине. Показано, что использование этого экстрагента позволяет проводить совместное концентрирование никеля и кобальта при  $pH 5,5 - 5,6$ .

Алкиларилсульфоокислоты являются более сильными экстрагентами, чем алкилфосфорные или карбоновые кислоты, но из-за высокой гидро-

фильности сульфогрупп трудно получить реагенты, нерастворимые в воде. Согласно литературным данным [73], только динонилнафталинсульфокислота (ДННС) удовлетворяет технологическим требованиям. Показано [74], что никель и кобальт совместно экстрагируются 10 % раствором ДННС в керосине при pH 1. Использование ДННС в смеси с различными пиридинкарбоксилатными эфирами позволяет извлекать никель из смеси, содержащей кальций и магний [75]. При pH 3,0 достигается максимальное извлечение никеля (95 %) и соэкстрагируется кальция и магния 4 % и 3%, соответственно.

Селективной экстракции металлов можно добиться, используя внутрикомплексные соли. Несмотря на то, что многие реагенты-комплексобразователи дороги, растворимы в водных растворах и мало растворимы в органических растворителях, в литературе имеются примеры их использования при разделении никеля и кобальта [76-79].

Экспериментальные данные показывают, что с помощью алкоксибензофеноноксима [76] можно селективно извлекать никель из аммиачно-сульфатных растворов. Кобальт в этих условиях остается в растворе.

Изучена экстракция никеля замещенным 8 – гидроксифинолином LIX 26 [77]. Установлено, что полная экстракция никеля 1 об.% LIX 26 в МВК наблюдается при pH  $\approx$  8,6 и процесс характеризуется быстрой кинетикой. В промышленных масштабах никель извлекают из сульфатных растворов, содержащих сульфат аммония, с помощью LIX 84-1 [78]. За одну стадию процесса в органическую фазу переходит >98 % никеля. Реэкстракцию никеля проводят в растворы серной кислоты. В работе [79] проводили экстракцию никеля ( $C = 0,5$  г/л) из аммиачной среды растворами LIX 54 в алифатическом разбавителе. Найдена константа экстракции, которая составляет  $4 \cdot 10^{-14}$ .

Разработаны экстрагенты в 2-3 раза дешевле, чем LIX – гидразиды нафтеновых кислот (ГНК) общей формулы  $RCONHNH_2$ , где R – радикал

нафтеновых кислот, содержащий 15-22 атома углерода [80]. Изучена экстракция  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  из серно- и солянокислых растворов с помощью ГНК в присутствии кобальта, цинка и железа [81]. Установлено, что ГНК эффективно экстрагируют оба металла (в сульфатных средах при pH 3 степень извлечения никеля составляет 85 %) и могут быть использованы для отделения от других металлов. Необходимо отметить, что селективность ГНК в хлоридных средах выше, чем в сульфатных. Увеличение pH от 3 до 5 приводит к снижению коэффициентов разделения никеля и кобальта от 24 до 2.

Новые возможности селективной экстракции открываются при использовании смесей экстрагентов. В работе [82] показаны преимущества применения смеси экстрагентов при экстракции никеля из аммиачно-сульфатных растворов. Первый экстрагент представляет собой смесь LIX 64N (2-гидрокси-5-нонилбензофеноноксима) и KELEX 100 (3:1); второй – KELEX 100 и ДННС (4:1). При концентрации экстрагента 0,1 М за 600 с удается извлечь в случае первой смеси 53 % никеля, в случае второй – 87 %, в то время как при использовании каждого экстрагента в отдельности в аналогичных условиях удается экстрагировать только 43% никеля.

Описан процесс экстракции с использованием смеси LIX 63 (20%), ДННС (15%) и изодеканола (5%) [83]. При pH < 2,5 никель и кобальт экстрагируются такой смесью совместно. С увеличением концентрации LIX 63 в смеси повышается селективность извлечения никеля.

Изучена экстракция  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  растворами бинарных экстрагентов ( $\text{R}_4\text{NA}$ ) в смеси с гептанальдоксимом (Ох) в толуоле [84]. В качестве бинарных экстрагентов использовали соли триалкилбензиламмония, триалкилметиламмония и тетраоктиламмония с анионами различных кислот (НА): каприловой и  $\alpha, \alpha$ -диалкилмонокарбоновой (фракции  $\text{C}_5 - \text{C}_9$ , ВИК). Установлено, что экстракция металлов не зависит от pH водной фазы. Коэффициенты разделения из сульфатных и нитратных растворов составляют  $\beta_{\text{Ni/Co}} = 50 - 60$ ; из хлоридных -  $\beta_{\text{Ni/Co}} = 8 - 10$ .

## 2.2.2. Мембранная экстракция

Мембранная экстракция является перспективным технологическим приемом, обеспечивающим по сравнению с жидкостной экстракцией более высокую степень извлечения целевых соединений из сильно разбавленных растворов и более эффективное разделение близких по свойствам элементов при меньших затратах органических реагентов. Эти преимущества делают мембранную экстракцию привлекательной как с экономической, так и с экологической точки зрения.

Для извлечения и разделения никеля и кобальта [85-103] предложены различные варианты мембранной экстракции, главным образом, импрегнированные жидкостные мембраны и мембранная экстракция во множественной эмульсии. Мембранная экстракция катионов этих металлов осуществляется по схеме противоположно направленного транспорта с применением катионообменных переносчиков и кислого рэкстрагирующего раствора.

Широко используемая в жидкостной экстракции Д2ЭГФК предложена также для эффективного извлечения и разделения кобальта, никеля и меди из сернокислых растворов во множественной эмульсии [85-89]. В работе [85] показано, что мембранная экстракция кобальта и никеля в Д2ЭГФК в  $CCl_4$  во множественной эмульсии обеспечивает их глубокое (свыше 95 %) одноступенчатое извлечение из водных растворов с начальной концентрацией металлов не более  $1,0 \text{ кг/м}^3$ , но не позволяет отделить один элемент от другого. Для проведения эффективного извлечения необходимо поддерживать постоянное значение  $pH = 5,0$  в исходном растворе. Концентрация переносчика (Д2ЭГФК) в мембране имеет оптимальное значение, которое составляет  $0,05 - 0,1 \text{ кмоль/м}^3$ . При большем содержании Д2ЭГФК наблюдается быстрое разрушение эмульсии, а при меньшем – массообмен протекает слишком медленно [85]. В этой же работе показано,

что в диффузионной ячейке с импрегнированной мембраной ( ядерный фильтр, пропитанный раствором Д2ЭГФК в  $CCl_4$  ) активный транспорт никеля и кобальта протекает аномально медленно, что объясняется образованием конденсированных межфазных пленок на необновляемой границе раздела фаз [43,44,86]. Диффузионная ячейка со свободной перемешиваемой мембраной [85] обеспечивает практически полное извлечение  $Co^{2+}$  уже за 300 с контакта фаз при всех изученных условиях. Металл полностью переходит в реактрирующий раствор серной кислоты с концентрацией 2 кмоль/м<sup>3</sup>.

Мембранная экстракция никеля из сильно разбавленных растворов в растворы Д2ЭГФК во множественной эмульсии проведена в работах [87, 88]. Результаты исследований, также как и в работе [85], показали эффективность использования этого метода. За 240 с эксперимента в внутреннюю фазу переходит 99,2 % никеля.

Мембранная экстракция никеля в смеси экстрагентов LIX 63 (5,8-диметил-7-гидроксидодекан-6-оксим) и Д2ЭГФК (I) и LIX 63 и диолеин-фосфорная кислота (ДОЛФК) (II) во множественной эмульсии имеет синергетический эффект, причем для второй смеси он гораздо выше [89]. Значительный синергетический эффект этой смеси авторы объясняют образованием смешанно-лигандного комплекса со стехиометрией  $Ni^{2+}:LIX\ 63:ДОЛФК = 1:2:2$ .

Д2ЭГФК предложена [90] также для экстракции  $Co(II)$  через импрегнированную мембрану, где в качестве матрицы используются ядерные фильтры (10 мкм) и ацетатцеллюлозные пленки (150 мкм).

Изучены возможности диализа никеля из разбавленных растворов растворами Д2ЭГФК в гексане через полисульфоновые ультрафильтрационные мембраны [91]. Показано, что при pH отдающего раствора < pH 5 скорость процесса лимитируется скоростью образования экстрагируемого комплекса. А при более высоких значениях pH – как диффузией никеля в

водной фазе, так и диффузией экстрагента или образованного комплекса в органической фазе.

С помощью жидкостных мембран, импрегнированных в пористых полипропиленовых пленках или полисульфоновых волокнах и содержащих хелатирующие реагенты (LIX 54, Kelex 100, X1-51), разработаны [92,93] процессы разделения кобальта, никеля и меди из аммиачных растворов (рН 9-11).

Селективно извлекать кобальт в присутствии никеля из нейтральных сред позволяют поропластовые мембраны, пропитанные раствором X1-51 в ароматическом разбавителе Aromatic 150 с добавкой тридецилового спирта [94,95]. Повышая рН исходного раствора с 7,0 до 8,5 и вводя цианид натрия в кислый принимающий раствор ( рН 2,3 по серной кислоте), можно добиться преимущественного извлечения никеля.

Перенос  $\text{Co}^{2+}$  через импрегнированную в полипропиленовой матрице экстракционную мембрану обеспечивает смесь ДННС и LIX 63 [96]. Авторы предполагают, что в мембране существуют мицеллы состава  $(\text{ДННС})_v \cdot 3\text{LIX } 63$ , которые катализируют транспорт кобальта.

Полинонилнафталинсульфо кислота в додекане предложена в качестве жидкой фазы, импрегнированной в политетрафторэтиленовую матрицу с диаметром пор 0,2 мкм, для переноса ионов  $\text{Co}^{2+}$  [97]. Установлено, что максимальный перенос кобальта через такую мембрану наблюдается при рН 4,6 в исходном растворе и рН 0,72 – в принимающем. Более эффективному транспорту кобальта способствует повышение температуры исходного раствора.

В качестве твердой основы предлагаются [98] также гидрофобные микропористые материалы (полипропилен, полиэтилен, полисульфон, тетрафторэтилен) в виде пленки толщиной 25-50 мкм и с диаметром пор 0,02-1,0 мкм. Такие пленки включены в промышленный аппарат спирального типа, который используется для разделения  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ .



С целью увеличения стабильности и длительности работы импрегнированных мембран авторы [99] предлагают спиральный модуль с проточной мембраной для разделения никеля и кобальта с помощью РС-88А в додекане.

Установлена [100] высокая селективность импрегнированной жидкостной мембраны, представляющей собой раствор ЭГЭГФК в н-додекане, предложенной для извлечения и разделения никеля и кобальта из нитратных растворов. В работе [101] ЭГЭГФК в керосине использовали в качестве переносчика в импрегнированной жидкостной мембране. Было найдено, что коэффициенты проницаемости  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  через такую мембрану зависят от величины рН водной фазы, концентрации мембранного переносчика и скорости потока водных растворов. Экспериментальные данные показывают, что разделение увеличивается с повышением скорости потока водных растворов и увеличением рН питающего раствора, однако оно уменьшается с возрастанием концентрации реагента в органической фазе.

Возможность разделения никеля, меди и цинка с использованием полых волокон изучена в работе [102]. В качестве переносчика использовали Alamine 336. Для эффективного разделения необходимо, чтобы концентрация соляной кислоты в отдающем растворе была не ниже 3,0 М. Понижение концентрации HCl приводит к увеличению  $\beta_{\text{Zn/Cu}}$ , никель же в этих условиях не извлекается. Alamine 336 в качестве переносчика использовали в работе [103] при изучении транспорта и разделения никеля, кобальта и меди через плоские импрегнированные мембраны. Авторы отмечают влияние состава органической фазы и концентрации соляной кислоты в отдающем растворе на транспорт кобальта и меди. Найдено, что максимальный поток ионов этих металлов через мембрану наблюдается при 50 % концентрации Alamine в керосине ; никель в этих условиях не экстрагируется.

Объемные жидкостные мембраны, предлагаемые для извлечения неорганических веществ в условиях наложения внешнего электрического поля [104,105], имеют ряд преимуществ [106] перед рассмотренными выше импрегнированными жидкостными мембранами и мембранной экстракцией во множественной эмульсии. Возможности применения объемных мембран в процессах электродиализного извлечения никеля рассмотрены в работах [107-109].

### 3. Методика экспериментов

#### 3.1. Неорганические вещества

В процессах электродиализа и электрохимической экстракции использовали кислоты  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  марки "х.ч"; соли  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки "ч.д.а". Синтез  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  и  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  проводили по методике [110].

Для проведения опытов по измерению межфазного натяжения использовали азеотроп  $\text{HCl}$  ( $t_{\text{кип.}} = 108,6^\circ\text{C}$ ;  $C_{\text{аз.}} = 6,08 \text{ M}$ ). Растворы  $\text{NiCl}_2$  очищали следующим образом: равные объемы очищаемого раствора и растворителя (1,2- дихлорэтан) встряхивали в течение 15 мин. После расслаивания органическую фазу и часть водной, прилегающей к границе раздела, отбрасывали. Эту операцию повторяли трижды. Такой способ позволяет избавиться практически от всех поверхностно-активных веществ (ПАВ), присутствующих в виде примесей к неорганическим реактивам [111]. Соль  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  синтезировали, используя растворы  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ , по методике [110]. Для приготовления растворов  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  использовали соль  $\text{PdCl}_2$ , которую предварительно прокаливали при  $t \sim 500^\circ\text{C}$  с последующим растворением в 1 М  $\text{HCl}$ . Соли  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{KCl}$  дважды перекристаллизовывали из бидистиллята. Водные растворы готовили на бидистилляте.

### 3.2. Органические растворители. Мембраноактивные вещества.

Толуол марки "ч.д.а." использовали только в электродиализных системах. Для проведения измерения межфазного натяжения толуол и 1,2-дихлорэтан очищали по методике [112] и перед использованием предварительно насыщали водой. Три-н-октиламин  $(C_8H_{17})_3N$  марки "ч" производства Германии содержал 95% основного вещества и имел характеристики:  $n_d^{20} = 1,449$ ,  $d_4^{20} = 0,811$ . Непосредственно перед проведением исследований по экстракции три-н-октиламин переводили в солянокислую соль, встряхивая равные объемы раствора реагента в толуоле соответствующей концентрации и 2 М HCl. При обработке амина соляной кислотой такой концентрации сверхстехиометрического присоединения HCl по отношению к амину не происходит [113].

Для проведения измерений межфазного натяжения соли три-н-октиламмония приготавливались по методике Кертеса [114]. Бензольные растворы ТОА с концентрацией 0,1 М в течение двух часов встряхивались с 0,5 М растворами соответствующих кислот ( платинахлористоводородная, соляная). Бензольный раствор затем упаривался и высушивался при 40°C. Растворы тетрахлорпалладиата три-н-октиламмония в толуоле получали путем двукратной экстракции.

Ди-2-этилгексилфосфорную кислоту -  $(C_8H_{17}O)_2(OH)PO$  очищали по методике, описанной в работе [115]. Содержание основного вещества после очистки не менее 95 % .

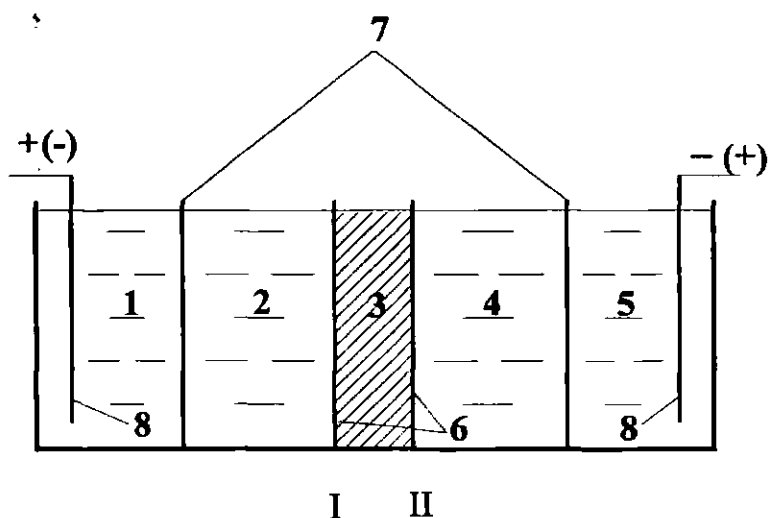
Трибутилфосфат  $-(C_4H_9O)_3PO$  после промывки раствором соды, водой и сушки над безводным  $CaCl_2$  перегоняли под вакуумом.

Хлорид тетраоктиламмония –  $(C_8H_{17})_4NCl$  синтезировали и очищали по методике [116].

Тетралауриламмоний хлорид –  $(C_{12}H_{25})_4NCl$  производства фирмы «Serva» дополнительной очистке не подвергался.

### 3.3. Конструкция электродиализной ячейки

Для изучения электрохимической экстракции ионов использовали сборную пятикамерную ячейку из фторопласта (рис.1). Такая конструкция позволяет менять объемы водных и органической фаз.



*Рис.1. Схема электродиализатора: 1 и 5 – камеры с 0,05 М  $H_2SO_4$ ; 2 – камера экстракции (отдающий раствор); 3 – жидкая мембрана; 4 – камера рекстракции (принимающий раствор); 6 – целлофановые пленки; 7 – твердые ионообменные мембраны; 8 – платиновые электроды I – граница раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана; II – граница раздела фаз жидкая мембрана/принимающий раствор.*

Исследуемый раствор (отдающий) заливали в камеру 2; жидкую мембрану (раствор экстрагента в органическом растворителе) помещали между двумя целлофановыми пленками камеры 3, толщина которой в большинстве случаев составляла 2 мм. Площадь контакта водной и органической фаз на видимую поверхность целлофановой пленки составляет  $7,1 \text{ см}^2$ . Перед проведением опытов целлофан вымачивали в дистиллированной воде в течение суток. Как показали исследования [117], целлофан можно считать продолжением водной фазы с ограниченной поверхностью раздела, определяемой пористостью пленки. Данные по пористости и величине пор в промышленном целлофане существенно отличаются друг от друга [118,119]. Вероятно, это связано со структурой пор целлофана. Авторы [120] проводили исследования целлофановой пленки методом элект-

ронной микроскопии и установили, что поры, которые образуются лишь в процессе набухания целлофана, в основной массе разветвлены и не ориентированы перпендикулярно поверхности, причем различные участки целлофановой пленки значительно отличаются друг от друга. Наличие целлофановой пленки на границе раздела фаз существенно сокращает площадь контакта водной и органической фаз. Установлено [121], что наличие целлофана может накладывать диффузионные ограничения на экстракционный процесс. Это необходимо учитывать при интерпретации получаемых результатов. В камеру 4 помещали принимающий раствор; в камеры 1 и 5 заливали 0,05 М раствор  $H_2SO_4$  и вводили платиновые электроды. Камеры 1 и 5 отделяли от камер 2 и 4 твердыми ионообменными мембранами : МК–40 при изучении электрохимической экстракции анионов и МА–40 при изучении процессов с участием катионов. Изучение электрохимической экстракции и переноса ионов через жидкую мембрану проводили в гальваностатическом режиме. В качестве источника тока использовали потенциостат П – 5827М, падение напряжения в системе измеряли вольтметром В7 – 23.

Электродиализная ячейка (конструкция приведена в [122]), используемая при снятии вольтамперных характеристик жидких мембран, несколько отличается от электродиализатора (рис.1): объемы водных камер составляют 20 мл, камеры экстракции (2) и реэкстракции (4) снабжены специальными отводами, находящимися вне действия электрического поля при электродиализе, в которые помещаются хлорсеребряные электроды; в камерах 2 и 4 расположены стеклянные мешалки. Площадь контакта водной и органической фаз ( на видимую площадь поверхности ) составляет  $7,0 \text{ см}^2$ . Толщина жидкой мембраны  $l_m = 2 \text{ мм}$ .

### 3.3.1.Обработка результатов электрохимической экстракции и электродиализа

Для характеристики электропроводности жидких мембран с известной толщиной ( $l$ ), площадью контакта водной и органической фаз ( $S$ ) и сопротивлением ( $R$ ) использовали удельную электропроводность :

$$\chi = \frac{l}{R \cdot S} \quad (\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}) \quad (1)$$

Для оценки эффективности процессов массопереноса использовали величину скорости потока извлекаемых ионов ( $j$ ): количество вещества, прошедшего через единицу площади границы раздела фаз в единицу времени:

$$j = \frac{M}{S \cdot t} \quad (\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}) \quad (2)$$

Для оценки доли тока, переносимой данным видом ионов, использовали числа переноса ( $t_i^\pm$ ), расчет которых вели по формуле:

$$t_i^\pm = \frac{q_i \cdot F}{Q}, \quad (3)$$

где  $Q$  - количество прошедшего электричества;

$F$  - число Фарадея;

$q_i$  – количество вещества, фактически перенесенного током.

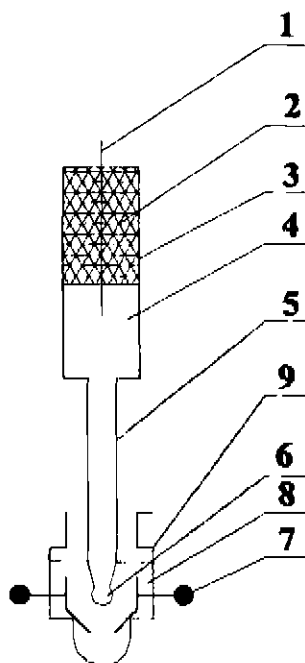
### 3.4. Измерение межфазного натяжения

Межфазное натяжение измеряли методом объема капли на установке, устройство которой и детали измерений описаны в работе [111].

Зависимость между объемом водной капли, формирующейся на торце стеклянного капилляра, наружным диаметром капилляра и межфазным натяжением описывается уравнением [123] :

$$\sigma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot V}{2\pi \cdot r} \cdot \varphi \left( \frac{r}{V^{1/3}} \right) \quad (4)$$

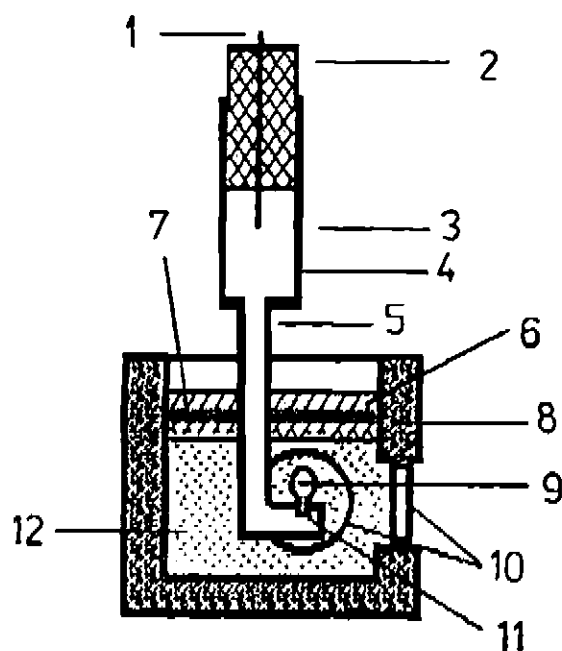
где  $r$  – радиус капилляра;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\Delta\rho$  – разность удельных масс фаз;  $V$  – объем оторвавшейся капли;  $\varphi$  – безразмерная поправочная функция, зависящая от аргумента  $r/V^{1/3}$ . В работе использовали поправочную функцию, табулированную Уилкинсоном [124]. Независимость межфазного натяжения от дальнейшего уменьшения скорости образования капли служила критерием того, что адсорбция на границе раздела близка к равновесной. Если органическая фаза легче воды (толуол), то использовали капилляр с  $r = 0,0715$  см (рис.2, позиция 5), если – тяжелее, то использовали перевернутый капилляр (рис.3, позиция 5) с  $r = 0,1069$  см. Точность измерения межфазного натяжения была не ниже 0,1дин/см, воспроизводимость значений межфазного натяжения при адсорбции ПАВ не ниже 0,2 дин/см.



*Рис.2. Фрагмент экспериментальной установки для измерения межфазного натяжения методом объема капли.*

- 1,7 – полярные хлорсеребряные электроды;*
- 2 – тефлоновый поршень;*
- 3 – стеклянный цилиндр;*
- 4 – водный раствор;*
- 5 – тефлоновая оправка капилляра;*
- 6 – капля водного раствора;*
- 8 – органическая фаза;*
- 9 – измерительный сосуд.*

Для изучения влияния электрического тока на межфазное натяжение использовали метод висючей капли [111]. Этот метод сводится к тому, что подвешивается капля определенного объема и измеряется время от момента включения тока до момента отрыва капли. В качестве вспомогательных электродов использовали хлорсеребряные электроды. Один электрод был запрессован в торец поршня, другой – кольцевой электрод- помещался в измерительный сосуд (рис.2, позиции 1 и 7). Плотность тока определяли из средней площади поверхности развивающейся капли, за форму которой принимали шаровой сегмент. В таком исполнении изучали систему  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$  в дихлорэтане/ солянокислые растворы платины и  $(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{PtCl}_6$  в дихлорэтане/ растворы соляной кислоты.



*Рис.3. Фрагмент экспериментальной установки для измерения межфазного натяжения границы раздела органическая фаза/водный раствор методом висючей капли: 1 – серебряная проволока; 2 – тефлоновый поршень; 3 – стеклянный цилиндр; 4 – 0,003 М  $\text{NiCl}_2$  (1 М  $\text{HCl}$ ); 5 – тефлоновая оправка капилляра; 6 – 0,1 М  $\text{HCl}$ ; 7 – поляризующий хлорсеребряный электрод; 8 – тефлоновая ячейка; 9 – капля 0,003 М  $\text{NiCl}_2$ ; 10 – оптические окна; 11 – стеклянный капилляр; 12 – эквимольный раствор смеси ДЭГФК + ТОА в дихлорэтане.*



При изучение влияния тока на адсорбцию Д2ЭГФК , эквимольной смеси Д2ЭГФК+ГОА на границе раздела фаз дихлорэтан/растворы NiCl<sub>2</sub> (НС1) использовали специальную ячейку [125], позволяющую проводить измерения в трехфазной системе ( рис.3).

В качестве источника тока использовался потенциостат П – 5827М.

### 3.4.1.Обработка результатов по определению межфазного натяжения

Поверхностная концентрация адсорбированного вещества, которая для разбавленных растворов ПАВ совпадает с поверхностным избытком  $\Gamma$ , вычислялась по уравнению Гиббса ( $T = 293 \text{ K}$ ):

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \frac{d\pi}{d \lg c} . \quad ( 5 )$$

Производную  $\frac{d\pi}{d \lg c}$  находили графическим дифференцированием изотерм поверхностного давления. В качестве количественной характеристики поверхностной активности использовали работу адсорбции, определяемую из начального участка изотермы как

$$W_{\text{адс}} = RT \ln \left( \frac{\pi}{c} \right)_{c \rightarrow 0} , \quad ( 6 )$$

где  $\pi = \sigma_0 - \sigma$  - поверхностное давление в мН/м;  $\sigma_0$  и  $\sigma$ - межфазное натяжение в отсутствии и присутствии ПАВ;  $c$  – объемная концентрация в моль/л (поверхностное давление не более 3 мН/м ) [126].

Для описания адсорбции применяли изотерму Фрумкина

$$B \cdot c = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp ( - 2 a \Theta ) , \quad ( 7 )$$

где  $\Theta$  - степень заполнения монослоя;  $B$  – константа адсорбционного равновесия;  $c$  - объемная концентрация ПАВ;  $a$  – аттракционная постоянная [127].

Площадь,приходящуюся на молекулу адсорбированного в монослое ПАВ определяли :

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\Gamma \cdot N_A} , \quad (8)$$

где  $N_A$  – число Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$ )

Применение уравнения (5) с коэффициентом перед  $RT$  равным 1 равносильно предположению, что двойной электрический слой расположен в двух фазах [128], причем в водной содержится избыток электролита с тем же анионом, что и у алкиламмониевой соли.

### 3.5. Вольтамперометрия жидких мембран

В лаборатории электрохимии Института неорганической химии на базе серийно выпускаемой аппаратуры была создана установка, позволяющая автоматически регистрировать вольтамперные характеристики (ВАХ) жидких мембран,имеющих низкую электропроводность, на двухкоординатном самописце при линейной развертке внешнего напряжения [129]. Источником тока служит УИП-1, дополненный схемой, дающей возможность управлять выходным напряжением с помощью внешнего генератора напряжения (ГЗ-33, Г6-15, линейная развертка потенциостата П-5827М). Установка позволяет осуществлять линейную развертку напряжения в пределах 0-700 В со скоростью развертки до  $10^5$  В/с.

### 3.6.Методы аналитического контроля процесса массопередачи

В процессах электрохимической экстракции и электродиализа эффективность массопереноса ионов оценивалась по изменению их концентрации в отдающем и принимающем растворах. Содержание ионов в мембране рассчитывали как разность между начальным количеством этих ионов и их количеством в водных фазах в текущий момент.

Определение палладия в виде роданидного комплекса выполняли спектрофотометрическим методом [130]. Платину также определяли спектрофотометрически при помощи хлорида олова [131]. Никель определяли с помощью диметилглиоксима в присутствии иода спектрофотометрически [132]. Концентрацию ионов хлора определяли фотометрически с роданидом ртути [133].

#### **4. Результаты исследований и их обсуждение**

##### **4.1. Экстракция анионов платиновых металлов жидкими мембранами на основе алкиламмониевых солей.**

Накоплен обширный экспериментальный материал по диализному и электродиализному извлечению анионов платиновых металлов жидкими мембранами, заключенными между двумя целлофановыми перегородками [20,22,29,121]. Однако для интерпретации полученных результатов требуется привлечение дополнительных методов исследований. Одним из них является метод измерения межфазного натяжения. Установлено [134], что строение межфазного слоя не влияет на константу ионного равновесия, но может сказываться на кинетике экстракции. Состояние границы раздела фаз вода/масло, очевидно, адекватно отражает процессы, происходящие при экстракции анионов жидкими мембранами [121].

##### **4.1.1. Адсорбция на границе раздела фаз вода/толуол при экстракции тетрахлорпалладиата (II) три-*n*-октиламином**

Экстракцию, протекающую по механизму ионного обмена, можно рассматривать как реакцию обмена противоионов с монослоем экстрагента, адсорбированного на межфазной границе, с последующим переносом образовавшегося соединения в объем органической фазы. По

современным представлениям о механизмах ионообменной экстракции такой обмен противоионов происходит либо на поверхности раздела, либо в слоях водной или органической фаз, непосредственно прилегающих к границе раздела [4,44]. Различные соли одного и того же алкиламмониевого катиона имеют разную поверхностную активность при адсорбции из неводной фазы, поэтому о составе зоны, прилегающей к границе раздела фаз, можно судить из изотерм поверхностного давления [135,136]. При адсорбции на границе раздела фаз происходит понижение межфазного натяжения  $\sigma$  и как результат, повышение поверхностного давления  $\pi$ . Следовательно, по повышению  $\pi$  можно судить об увеличении активности ПАВ на границе раздела фаз с данным анионом и об ухудшении его экстракции.

Таблица 1.

Работа адсорбции и предельная площадь на молекулу в монослоях три-н-октиламина и его солей на границе раздела фаз вода/толуол

Состав органической Фазы	Состав водной фазы	Работа адсорбции $W_{\text{адс}}$ , кДж/моль	Предельная площадь, $\text{\AA}^2$
$\text{Oct}_3\text{NHCl}^*$	0,1 HCl	$29,5 \pm 0,5$	$180 \pm 10$
$\text{Oct}_3\text{NHCl}$	Вода	$21,1 \pm 0,3$	$73 \pm 5$
$\text{Oct}_3\text{NHCl}$	1 M KCl	$24,0 \pm 0,3$	$140 \pm 10$
$(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{PdCl}_4$	0,1 M HCl + 0,1 M $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$	$24,5 \pm 0,5$	$410 \pm 20$
$\text{Oct}_3\text{N}^{**}$	0,5 M KCl	$19,0 \pm 0,3$	$56 \pm 4$

\*Предельное заполнение монослоя достигается начиная с концентрации  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$   $2 \cdot 10^{-4}$  M.

\*\* Адсорбция на границе раздела фаз вода / бензол. Предельное заполнение начинается с концентрации  $\text{Oct}_3\text{N}$   $1,5 \cdot 10^{-2}$  M [111].

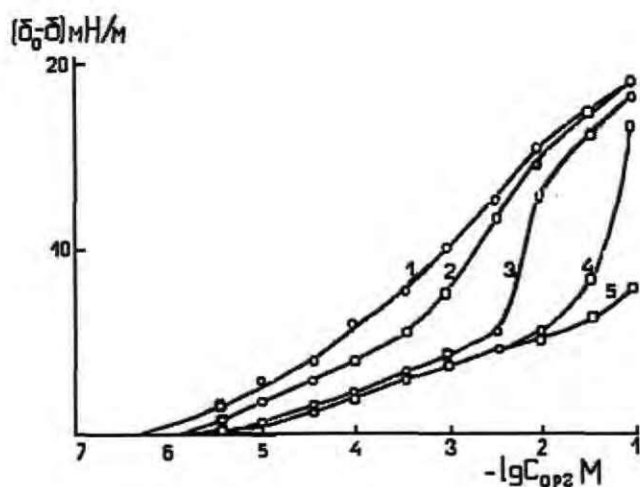


Рис.4. Изотермы поверхностного давления растворов 1-4 –  $Oct_3NHCl$ ; 5 –  $(Oct_3NH)_2PdCl_4$  в толуоле на границе раздела фаз с водными растворами: 1 – 0,1 М  $HCl$ ; 2 – 0,1 М  $HCl + 10^{-3}$  М  $H_2[PdCl_4]$ ; 3 – 0,1 М  $HCl + 10^{-2}$  М  $H_2[PdCl_4]$ ; 4,5 – 0,1 М  $HCl + 10^{-1}$  М  $H_2[PdCl_4]$ .

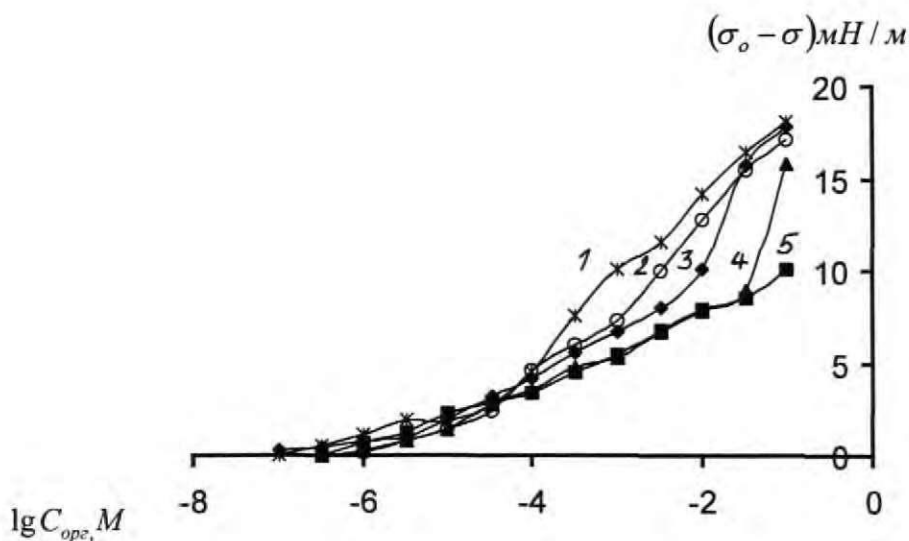


Рис.5. Изотермы поверхностного давления растворов 1 – 4 –  $Oct_3NHCl$ ; 5 –  $(Oct_3NH)_2PdCl_4$  в толуоле на границе раздела фаз с водными растворами: 1 – 1 М  $HCl$ ; 2 – 1 М  $HCl + 10^{-3}$  М  $H_2[PdCl_4]$ ; 3 – 1 М  $HCl + 10^{-2}$  М  $H_2[PdCl_4]$ ; 4,5 – 1 М  $HCl + 10^{-1}$  М  $H_2[PdCl_4]$ .

На рис.4 и 5 приведены изотермы поверхностного давления на границе раздела фаз растворов хлорида три-н-октиламмония ( $Oct_3NHCl$ ) и тетрахлорпалладиата (II) три-н-октиламмония ( $(Oct_3NH)_2PdCl_4$ ) в толуоле/водные растворы 0,1 М  $HCl$ , содержащие добавки  $H_2[PdCl_4]$

различной концентрации (рис.4) и /водные растворы 1 М HCl с различным содержанием  $H_2[PdCl_4]$  (рис.5). Приведенные ниже расчеты относятся к первой системе (рис.4).

Как следует из рис.4,5 и таблицы 1,  $Oct_3NHCl$  обладает более высокой поверхностной активностью по сравнению с  $(Oct_3NH)_2PdCl_4$ .

По данным [135,136], между работой адсорбции из неводной фазы алкиламмониевой соли и энергией гидратации анионов существует линейная зависимость, причем менее экстрагируемые соли обладают большей поверхностной активностью. Использование подобной корреляции дает значение энергии гидратации ионов  $PdCl_4^{2-}$  равное  $\sim 270$  кДж/моль. Однако данная величина носит ориентировочный характер из-за возможного несоответствия состава соли формуле  $(Oct_3NH)_2PdCl_4$ . Из полученной нами ранее зависимости между работой адсорбции дибензо-18-краун-6 из неводной фазы (бензол) и энергией гидратации анионов, определить энергию гидратации ионов  $PdCl_4^{2-}$  не удалось, т.к.эта зависимость не является линейной [137]. Предельная площадь, приходящаяся на молекулу  $Oct_3N$  на границе раздела фаз вода/бензол, равна  $56 \text{ \AA}^2$  [111]. Это позволило автору считать, что все три углеводородных радикала расположены перпендикулярно границе раздела фаз, а упаковка углеводородных цепей предельно плотная. По нашим данным, величина предельного значения площади на один катион  $Oct_3NH^+$  в монослое составляет  $180 \text{ \AA}^2$  для  $Oct_3NHCl$  и  $200 \text{ \AA}^2$  для  $(Oct_3NH)_2PdCl_4$  (на границе раздела с соответствующими 0,1 М кислотами) (табл.1). Среднее значение  $190 \text{ \AA}^2$  практически совпадает с площадью, приходящейся на три октильных радикала, расположенных параллельно поверхности раздела (вычислено, исходя из удельной массы три-н-октиламина  $0,812 \text{ г/см}^3$  и поперечной площади одного углеводородного радикала  $18,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ ). Адсорбция три-н-октиламина и его солей формально описывается уравнением изотермы Фрумкина (7),  $a = -1,8$  для  $Oct_3NHCl$  и  $a = -3$  для  $(Oct_3NH)_2PdCl_4$ . Отрицательные значения аттрак-

ционной постоянной указывают на отталкивание адсорбированных ионов третичных аминов в заряженных монослоях.

Изотермы поверхностного давления  $\text{Oct}_3\text{NHC1}$  имеют характерную S-образную форму, что связано с их ассоциацией в неводной фазе (рис.4,5) [138]. По методам, предложенным в [139,140], было определено число мономеров для агрегатов  $\text{Oct}_3\text{NHC1}$  в толуоле. Агрегация ионных пар  $\text{Oct}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$  в толуоле заметна, начиная с концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  М (начало перегиба на изотерме поверхностного давления), степень агрегации равна 4, что согласуется с данными, полученными другими методами [4]. Для соли  $(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{PdCl}_4$  степень агрегации из изотерм поверхностного давления определить нельзя, так как перегиб кривых практически незаметен (рис.4,5). Такой ход изотерм, вероятно, связан с тем, что агрегация этой соли в толуоле начинается с концентраций, при которых еще не достигнуто предельное заполнение монослоя на границе раздела фаз [139].

Преыдушие результаты относились к случаю, когда и в водной, и в органической фазах присутствовал только один вид анионов ( $\text{Cl}^-$  или  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ) (рис.3,4,кр.1,5). При совместном нахождении этих ионов в водной и органической фазах картина адсорбции усложняется (кр.2-4), так как в зоне границы раздела фаз происходит реакция ионного обмена и состав этой зоны будет отличаться от состава объема фаз. Начальные участки изотерм 3,4 (рис.4) практически совпадают с изотермой поверхностного давления для системы  $0,1 \text{ М } \text{H}_2[\text{PdCl}_4] + 0,1 \text{ М } \text{HCl}$ / толуольные растворы  $(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{PdCl}_4$ . Это означает, что в качестве противоионов в монослое, образованном адсорбированными катионами  $\text{Oct}_3\text{NH}^+$ , присутствуют только ионы тетрахлорпалладиата (II). Если водный раствор содержит более концентрированную  $\text{HCl}$  (рис.5), то по начальным участкам кривых 2-4 трудно судить о составе зон, прилегающих к границе раздела (до концентрации  $\text{Oct}_3\text{NHC1}$  в толуоле  $10^{-4}$  М).

При концентрации  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  в водной фазе, равной  $10^{-3}$  М (рис.4,

кр.2) и концентрациях  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$   $10^{-3}$  М и  $10^{-2}$  М (рис.5,кр.2,3), изотермы занимают промежуточное положение между изотермами для  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$  и  $(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{PdCl}_4$ . В качестве противоионов в двойном электрическом слое присутствуют оба вида анионов –  $\text{Cl}^-$  и  $\text{PdCl}_4^{2-}$ . После того, как концентрация экстрагента ( $\text{Oct}_3\text{NHCl}$ ) превысит концентрацию ионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  в водной фазе, происходит замещение последних в двойном электрическом слое на ионы  $\text{Cl}^-$ , что сопровождается резким подъемом поверхностного давления. Выше определенной концентрации алкиламмониевой соли поверхностное давление почти достигает величины, характерной для системы, в которой полностью отсутствуют ионы тетрахлорпалладиата (II). Однако полного слияния изотерм не происходит. Это указывает на то, что в монослое в качестве противоионов наряду с  $\text{Cl}^-$  присутствуют и ионы  $\text{PdCl}_4^{2-}$ .

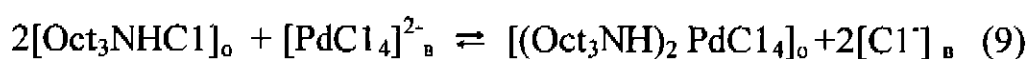
Для систем, состав которых соответствует участкам изотерм с резким изменением межфазного натяжения при конкурентном замещении анионов в монослое, характерна механическая нестабильность (рис.4, кр.2 - 4). Особенно ярко она проявляется при концентрации  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$   $3,3 \cdot 10^{-2}$  М и выше, а  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  в водной фазе –  $10^{-1}$  М. Формирующаяся капля раскачивается из стороны в сторону с амплитудой, сравнимой по размаху с размерами капли. Эта механическая нестабильность обусловлена локальными изменениями межфазного натяжения на поверхности капли, вызванными неравномерностью подвода веществ к отдельным участкам развивающейся капли.

При изучении межфазных слоев в экстракционных системах с солями ЧАО установлено [141], что малое сродство к воде анионов  $\text{ClO}_4^-$  не способствует втягиванию их в водную фазу, и адсорбционный слой целиком располагается в органической фазе. Увеличение сродства к воде хлоридных анионов в молекулах этих солей способствует большей адсорбционной активности последних на границе раздела фаз. Анионы молекул этих солей все сильнее втягиваются в водную фазу, что способствует уве-



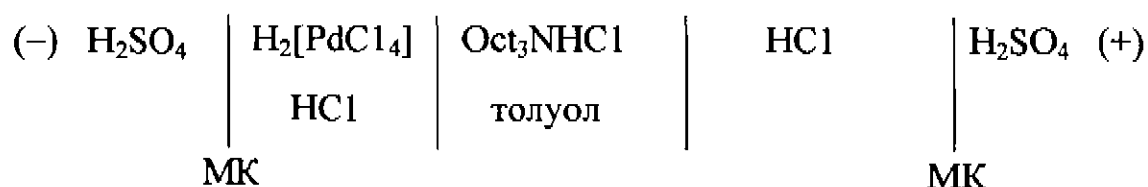
личению диэлектрической проницаемости среды в межфазном слое до величины близкой к величине диэлектрической проницаемости воды в хлоридной системе. Поэтому совпадение начальных участков изотерм 3,4 (рис.4) с равновесной изотермой системы  $(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{PdCl}_4$  в толуоле/ $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  в воде позволяет считать, что реакция ионного обмена, происходящая либо на поверхности раздела фаз, либо в слоях, непосредственно прилегающих к ней, протекает достаточно быстро, а скорость экстракции в этом случае, по-видимому, лимитируется диффузией в органической фазе. В системах, для которых участки изотерм поверхностного давления близки к равновесной кривой  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$  в толуоле/ $\text{HCl}$  в водной фазе, скорость процесса извлечения ионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  определяется скоростью диффузии в водной фазе.

Установлено [9], что при повышении концентрации  $\text{HCl}$  в отдающем растворе коэффициент распределения палладия резко падает при всех концентрациях амина. Это объясняется конкурирующим действием избытка хлорид-иона, сдвигающим реакцию экстракционного процесса влево:



Таким образом, результаты, полученные методом изотерм межфазного натяжения хорошо согласуются с данными по изучению влияния концентрации  $\text{HCl}$  в водной фазе на величину коэффициента распределения палладия.

Реакция, приведенная выше, является быстрой и не ограничивает скорости межфазного переноса. Физически адекватной моделью такого процесса является модель диффузионно-контролируемой реакции [21,44]. При наличии целлофановой пленки на границе раздела фаз в системе с объемной жидкой мембраной



переход ионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  в фазу жидкой мембраны значительно растянут во времени [20] по сравнению с жидкостной экстракцией, где равновесие устанавливается при продолжительности контакта фаз около 60 с [9]. Эффективность экстракционных процессов, которые являются межфазными, пропорциональна площади контактирующих фаз [44]. Наличие целлофановой пленки на границе раздела этих фаз значительно сокращает площадь контакта, что приводит к снижению скорости извлечения металла [120], и может накладывать дополнительные диффузионные ограничения на процесс [121].

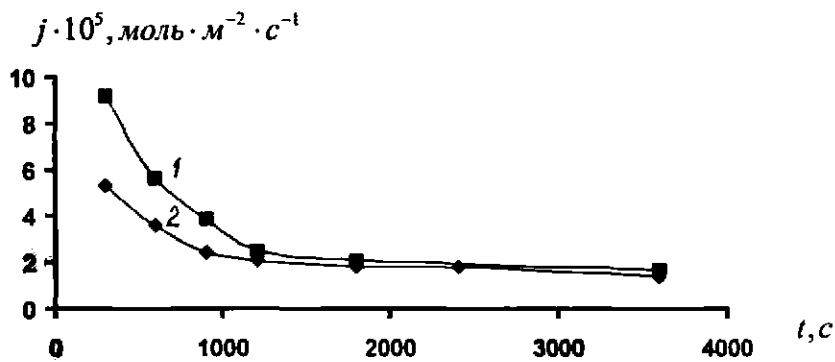


Рис.6. Зависимость скорости потока анионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  через границу раздела отдающий раствор/жидкая мембрана от времени контакта фаз и концентрации  $\text{Ost}_3\text{NHCl}$  в толуоле: 1 –  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; 2 –  $3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ .

Состав и концентрация отдающего раствора соответствуют кр.3 на рис.4.

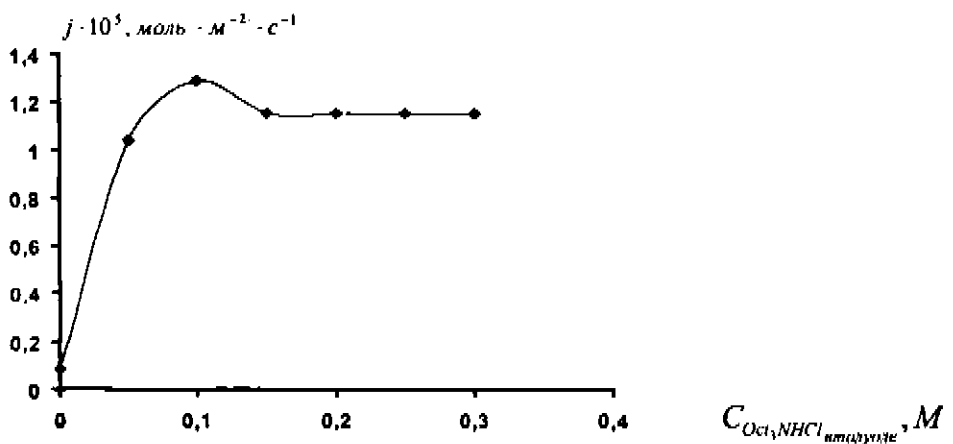


Рис.7. Зависимость скорости потока анионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  через границу раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана от содержания  $\text{Ost}_3\text{NHCl}$  в мембране ( $t_{\text{экс.}} = 7200 \text{ с}$ ;  $l_{\text{м}} = 5 \text{ мм}$ ;  $C_{\text{PdCl}_4^{2-}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot \text{M}$ )

На рис.6 показано изменение скорости потока анионов палладия ( $j$ ) в жидкую мембрану ( $\text{Oct}_3\text{NHCl}$  в толуоле) в зависимости от времени контакта фаз и концентрации мембраноактивного вещества. При обеих концентрациях реагента имеется два ярковыраженных участка, причем первый (время контакта фаз до 1200 с) характеризуется резким снижением скорости извлечения палладия. Необходимо отметить, что при времени контактирования 300 с скорость потока анионов через границу раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана значительно выше ( $\sim$  в 2 раза) при использовании менее концентрированного раствора  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$  (кр.1). С увеличением времени эксперимента разница в величинах  $j$  постепенно уменьшается и при времени контактирования фаз  $t \geq 1200$  с практически исчезает.

При изучении влияния концентрации мембраноактивного вещества на эффективность экстракции палладия при длительном контакте фаз нами установлено, что наибольшее извлечение (в изученном интервале концентраций) наблюдается при  $C_{\text{Oct}_3\text{NHCl}} = 10^{-1}$  М. Изменение содержания хлорида три-*n*-октиламмония в фазе мембраны в сторону как увеличения, так и уменьшения, приводит к понижению скорости потока анионов, причем в интервале  $C_{\text{Oct}_3\text{NHCl}}$  от 0,15 до 0,3 М эта скорость постоянна (рис.7).

Результаты, приведенные на рис.6, хорошо согласуются с результатами, полученными для бензольных растворов три-*n*-октиламина [121,135]. Учитывая, что отдающий раствор в исследуемой нами системе содержит два вида анионов ( $\text{PdCl}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ ), причем концентрация фонового электролита ( $C_{\text{HCl}} = 1\text{M}$ ) значительно превышает концентрацию целевого компонента ( $C_{\text{Pd}} = 1,6 \cdot 10^{-2}$  М), а также результаты изучения адсорбции на границе раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана методом изотерм поверхностного давления, мы считаем, что причиной уменьшения скорости извлечения анионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  при малом времени контакта фаз (до 1200 с), несмотря на увеличение концентрации экстрагента, являются поверхност-

ные явления, в частности, конкурентное вытеснение анионов при адсорбции и, соответственно, изменение состава зоны границы раздела фаз.

#### 4.1.2. Адсорбция на границе раздела фаз вода/толуол при реэкстракции тетрахлорпалладиата (II) из экстрактов на основе три-н-октиламина

Реэкстракция палладия из растворов третичных аминов в толуоле осуществляется либо в концентрированные кислоты, либо в солянокислые растворы тиомочевины [15]. На рис.8 приведены изотермы поверхностного давления для таких систем. Кривая б относится к поверхности, отделяющей органическую фазу, в которой находится алкиламмониевая соль лучше экстрагируемого аниона ( $\text{PdCl}_4^{2-}$ ), от водной фазы, содержащей хуже экстрагируемый анион ( $\text{Cl}^-$ ). Полное вытеснение ионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  из зоны границы раздела фаз происходит лишь при концентрации  $(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{PdCl}_4$  не более  $5 \cdot 10^{-5}$  М. При повышении концентрации соли алкиламмония в органической фазе образуется смешанный монослой, в котором ионы  $\text{Cl}^-$  по мере роста концентрации ПАВ вытесняются анионами  $\text{PdCl}_4^{2-}$ . При концентрации  $(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{PdCl}_4$  0,1 М происходит полное вытеснение ионов хлора с границы раздела фаз. Из приведенных данных следует, что 0,5 М HCl является неэффективным раствором для реэкстракции палладия (на практике обычно используют более концентрированные растворы соляной кислоты).

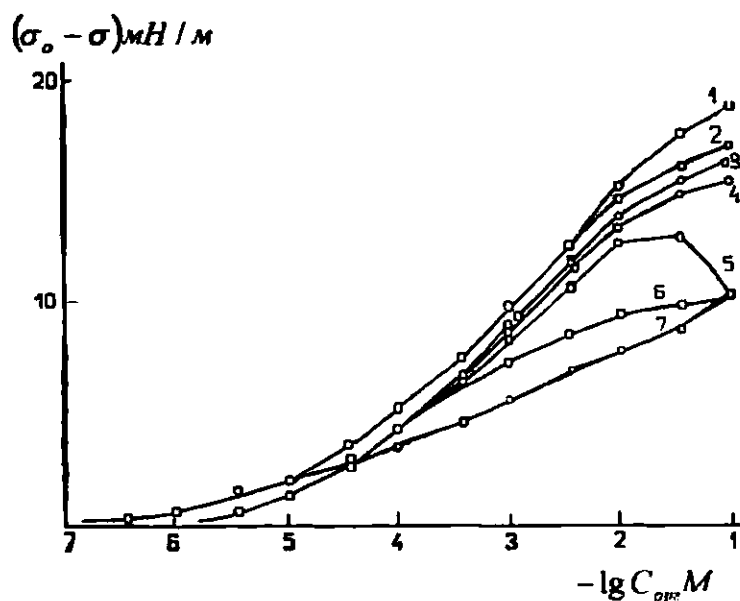


Рис.8. Изотермы поверхностного давления растворов. 1 –  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$ ; 2 – 7 –  $(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{PdCl}_4$  в толуоле на границе раздела с водными растворами: 1,2 –  $0,5 \text{ M CH}_4\text{N}_2\text{S} + 0,5 \text{ M HCl}$ ; 3 –  $0,1 \text{ M CH}_4\text{N}_2\text{S} + 0,5 \text{ M HCl}$ ; 4 –  $0,05 \text{ M CH}_4\text{N}_2\text{S} + 0,5 \text{ M HCl}$ ; 5 –  $0,005 \text{ M CH}_4\text{N}_2\text{S} + 0,5 \text{ M HCl}$ ; 6 –  $0,5 \text{ HCl}$ ; 7 –  $10^{-1} \text{ M H}_2[\text{PdCl}_4] + 1 \text{ M HCl}$ .

Применение солянокислых растворов тиомочевина ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) позволяет полностью извлекать палладий из экстрактов, содержащих тетрахлорпалладиат триоктиламмония, за одну ступень [15]. Тиомочевина поверхностно-инактивна на границе раздела фаз вода/толуол. Ее присутствие ( $0,5 \text{ M}$ ) не оказывает влияния на изотерму поверхностного давления системы  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$  в толуоле/ $0,5 \text{ M HCl}$  в воде (рис.8,кр.1). Тиомочевина такой же концентрации вызывает полную десорбцию ионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  с границы раздела (рис.8,кр.2). Если концентрация  $(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{PdCl}_4$  превысит  $10^{-2} \text{ M}$ , то полной десорбции анионов тетрахлорпалладиата (II) не происходит. К такому же результату приводит снижение содержания тиомочевина в водном растворе (рис.8.кр.2-4) Растворы тиомочевина низкой концентрации не полностью рекстрагируют палладий из органической фазы. Изотерма поверхностного давления проходит через максимум и затем сливается с изотермой системы  $(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{PdCl}_4/\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  (рис.8,кр.5). По своему виду изотерма для этой системы схожа с изотермой  $(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{PdCl}_4/0,5 \text{ M}$

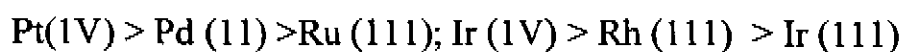
HCl (рис.8,кр.6) .Однако реэкстракция тетрахлорпалладиата (II) в случае использования раствора тиомочевины концентрации 0,005 М происходит полнее, чем при применении 0,5 М HCl.

Следует отметить, что при реэкстракции  $\text{PdCl}_4^{2-}$  крепкими растворами тиомочевины на поверхности водной капли,выдавливаемой в органическую фазу,образуется пленка (концентрация  $(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{PdCl}_4$   $3,3 \cdot 10^{-2}$  М и выше). Пленка по характеру неоднородна, механически непрочна, она не препятствует формированию капли и измерению межфазного натяжения.

#### 4.1.3.Адсорбция на границе раздела фаз вода/дихлорэтан при экстракции тетрахлорпалладиата (II) и гексахлорплатината (IV) хлоридами тетраоктил- и тетралауриламмония

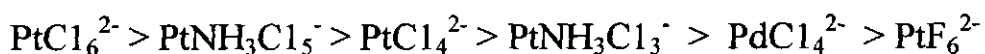
Электродиализный перенос анионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  через жидкие мембраны на основе растворов хлорида триалкилбензиламмония в дихлорэтане подробно изучен в работе [29]. С целью получения сопоставимых данных по экстракции хлоридных комплексов платиновых металлов солями ЧАО нами был использован метод изотерм поверхностного давления,который позволяет сравнить экстракцию комплексов,отличающихся по своей экстрагируемости .Из практики экстракционного извлечения анионных комплексов платиновых металлов из водной фазы растворами солей ЧАО известно [4], что по степени возрастания способности вступать в анионообменные реакции с водной фазой соли тетраоктиламмония располагаются в ряд:  
 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NClO}_4 < (\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NNO}_3 < (\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br} < (\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NCl}$  , т.е. хлориды ЧАО обладают самой высокой экстракционной способностью .

По способности извлекаться хлоридами ЧАО из растворов HCl низкой концентрации ( $0 < C_{\text{HCl}} < 1$  М) платиновые металлы располагаются в следующей последовательности [142]:



Из приведенного ряда видно, что палладий и платина извлекаются намного лучше остальных платиновых металлов.

В работе [143] приведен ряд экстрагируемости по коэффициентам распределения:



Авторы высказывают предположение, что, как и при экстракции простых анионов, в случае экстракции комплексных анионов платиновых металлов основную роль играет гидратация экстрагируемых анионов.

Для качественного анализа полученных изотерм был использован тот факт, что по влиянию на поверхностно-активные свойства солей алкил-аммония и третичных аминов при адсорбции из неводной фазы анионы располагаются в следующий ряд [136]:

$\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{CNS}^- > \text{ClO}_4^- = \text{ReO}_4^-$ , обратный к ряду экстракции анионов.

Учитывая полученную в разделе 4.1.1 величину энергии гидратации аниона  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , а также энергии гидратации анионов, приведенных в этом ряду [4,144], тетрагидропалладат-ион расположен между  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{CNS}^-$ . Перхлорат-ион является наиболее липофильным анионом и лучше всех остальных ионов, стоящих в этом ряду слева, экстрагируется из водной фазы.

Характер изотерм поверхностного давления изученных солей ЧАО – хлорида тетраоктиламмония-  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NCl}$  ( $\text{Oct}_4\text{NCl}$ ) и хлорида тетралауриламмония  $-(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_4\text{NCl}$  ( $\text{Lau}_4\text{NCl}$ ) (рис.9,10) сходен с изотермами поверхностного давления хлорида три-н-октиламина (рис.4,5). Известно [18], что соли ЧАО в растворителях, имеющих низкую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon_{\text{толуола}} = 2,38$  и  $\epsilon_{\text{дихлорэтана}} = 10,26$ ) сильно ассоциированы.

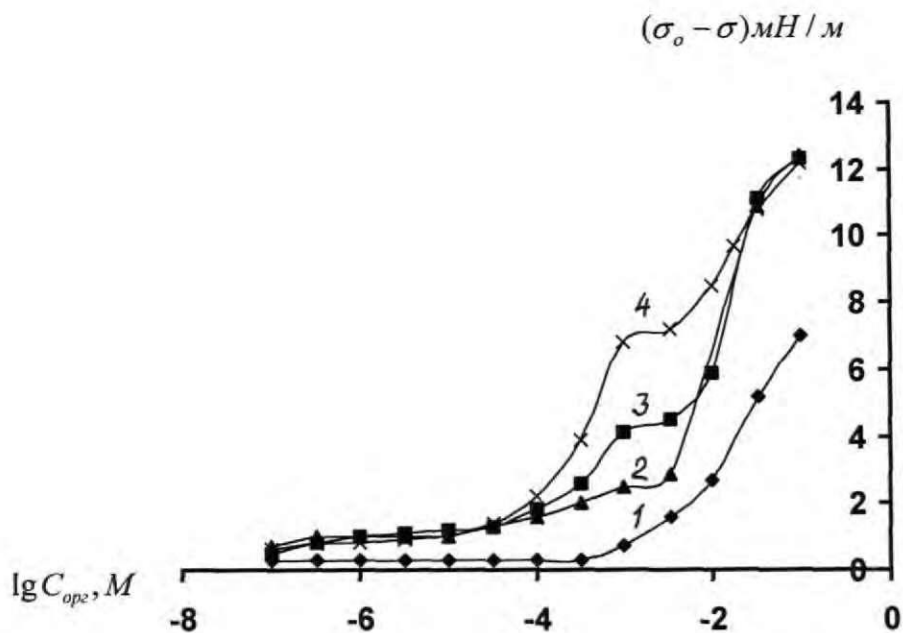


Рис.9. Изотермы поверхностного давления растворов хлорида тетраоктиламмония в дихлорэтане на границе с водными растворами :  
 1- 1 М  $\text{NaClO}_4$ ; 2 -  $2 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6] + 1 \text{ М HCl}$ ;  
 3 -  $2 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4] + 1 \text{ М HCl}$ ; 4 - 1 М  $\text{HCl}$ .

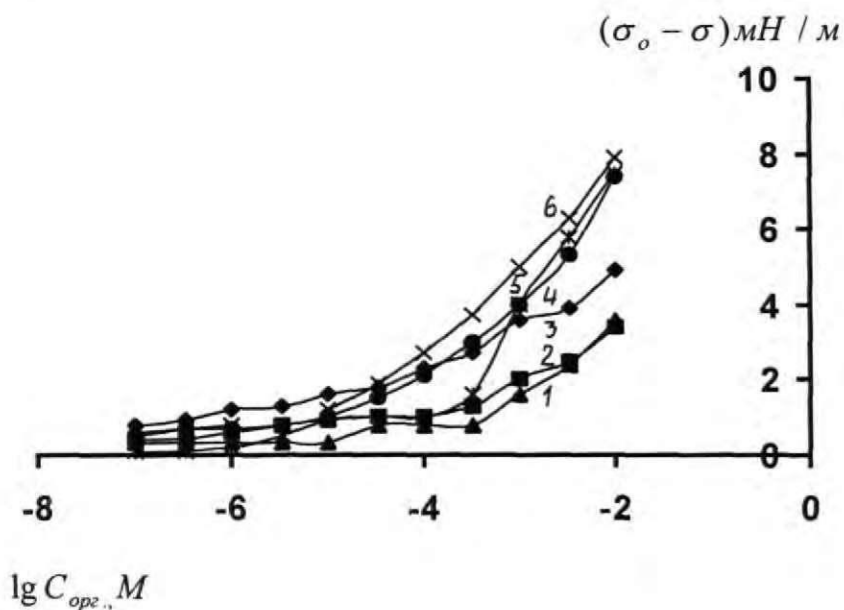


Рис.10. Изотермы поверхностного давления растворов хлорида тетралауриламмония в дихлорэтане на границе с водными растворами:  
 1 - 1 М  $\text{NaClO}_4$ ; 2 -  $2 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6] + 1 \text{ М HCl}$ ;  
 3 -  $2 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4] + 1 \text{ М HCl}$ ; 4 -  $10^{-3}$  М  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4] + 1 \text{ М HCl}$ ;  
 5 -  $10^{-3}$  М  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6] + 1 \text{ М HCl}$ ; 6 - 1 М  $\text{HCl}$ ; 7 -  $10^{-3}$  М  $\text{NaClO}_4$ ; 8 -  $\text{H}_2\text{O}$ .



Из полученных изотерм (рис.9, кр.4) степень агрегации для  $\text{Oct}_4\text{NC1}$  определить нельзя, так как перегиб на кривых, снятых при концентрациях органической соли более  $10^{-2}$  М, практически незаметен. Поэтому можно сделать вывод о том, что агрегация этой соли в дихлорэтаноле начинается с концентраций, при которых еще не достигнуто предельное заполнение монослоя на границе раздела фаз [139].

Сравнение изотерм на рис.9 (кр.2 и 3) и на рис.10 (кр.2 и 3) показывает, что большую поверхностную активность  $\text{Oct}_4\text{NC1}$  и  $\text{Lau}_4\text{NC1}$  проявляют на границе раздела с хлоридным раствором палладия ( $C = 2 \cdot 10^{-2}$  М), чем с раствором платины той же концентрации. Отсюда следует, что анионы платины будут лучше экстрагироваться обоими реагентами, чем анионы палладия. Эти данные хорошо согласуются с константами экстракции, полученными методом жидкостной экстракции, например, для  $\text{Oct}_4\text{NC1}$   $\lg K_{\text{Pd(II)}} = 4,46$  и  $\lg K_{\text{Pt(IV)}} = 6,75$  [17]. Изотермы (рис.9, кр.2 и 3) имеют участки с резким изменением межфазного натяжения при конкурентном замещении  $\text{PdCl}_4^{2-}$  (кр.3) и  $\text{PtCl}_6^{2-}$  (кр.2) в монослое на  $\text{Cl}^-$  - ионы. Эта конкурентная адсорбция начинается, когда концентрация  $\text{Oct}_4\text{NC1}$  превышает концентрацию ионов платинового металла в хлоридном растворе. При этом появляется механическая нестабильность систем: формирующаяся капля раскачивается из стороны в сторону. Подобная картина наблюдается и при изучении адсорбции  $\text{Oct}_3\text{NHC1}$  в толуоле на границе раздела с хлоридными растворами палладия [145].

Из рис.10 видно, что на кривых 2 и 3 отсутствует резкий излом, характерный для кривых 2 и 3 на рис.9. Это говорит о том, что в отличие от  $\text{Oct}_4\text{NC1}$  на границе раздела  $\text{Lau}_4\text{NC1}$  в дихлорэтаноле /  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6](\text{H}_2[\text{PdCl}_4]) + 1\text{M HCl}$  конкурентное замещение ионов платиновых металлов ( $C = 2 \cdot 10^{-2}$  М) на ионы хлора происходит медленнее и полного вытеснения не наблюдается даже при концентрации реагента  $10^{-2}$  М, так как кривые 2 и 3 находятся значительно ниже кривой 6. При уменьшении концентрации

платины (рис.10,кр.5) этот излом появляется при  $C_{LaCl_4NC1} = 3,3 \cdot 10^{-4}$  М (рис.10,кр.5), но полного слияния кривых 5 и 6 также не происходит. Кривые 1 и 2 (рис.10) практически совпадают, т.е. для данного реагента экстракция анионов платины с  $C = 2 \cdot 10^{-2}$  М в 1 М HCl и перхлорат-ионов с  $C = 1$  М будет эффективна. Сравнение изотерм (рис.9 и 10) позволяет заключить, что платина и палладий из растворов с концентрацией  $2 \cdot 10^{-2}$  М в 1 М HCl будет лучше экстрагироваться растворами  $LaCl_4NC1$ , чем  $Oct_4NC1$ . Это подтверждается данными по жидкостной экстракции анионов платиновых металлов солями ЧАО, согласно которым увеличение числа углеводородных атомов в четвертичных соединениях резко сдвигает равновесие в сторону органической фазы [13].

#### 4.2. Поляризационные явления на жидких ионообменных мембранах

Если скорость процесса лимитируется транспортом вещества к (от) поверхности мембраны, то с течением времени его концентрация в непроницаемых примембранных слоях становится отличной от объемной. Это явление получило название концентрационной поляризации.

Установлено [21], что скорость экстракции анионов  $PdCl_4^{2-}$  раствором хлорида три-н-октиламмония в толуоле лимитируется диффузией в водной фазе анионов  $PdCl_4^{2-}$  к границе раздела фаз. Учитывая, что целевой компонент экстракционной системы  $PdCl_4^{2-}$  присутствует в микроколичествах ( $C_{Pd} = 1,6 \cdot 10^{-2}$  М), а электролит фона – в макроколичествах ( $C_{HCl} = 1$  М), а также тот факт, что перенос электричества через границу раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана осуществляется обоими видами анионов [20], в процессе электрохимической экстракции также возможно возникновение концентрационной поляризации.

#### 4.2.1. Вольтамперометрия жидких мембран на основе растворов хлорида три-н-октиламмония в дихлорэтано

Для изучения поляризационных явлений на твердых мембранах [146] и металлических электродах [147] обычно используется метод вольтамперометрии. Этот метод основан на измерении общего падения напряжения на мембране при изменении тока, проходящего через систему. При использовании вольтамперометрии жидких мембран установлено, что наклон вольтамперограмм (ВАГ) в начале развертки определяется молярной электропроводностью ионов, первоначально содержащихся в неводной фазе; в конце развертки – электропроводностью ионов, попавших в мембрану в результате прохождения тока. В процессе электродиализа происходит переход системы с одного уровня электропроводности на другой, что и отражает ход ВАГ [148].

В качестве объекта исследований была выбрана система с  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ , как более простая, в частности, не образующая димерных соединений в органической фазе, в отличие от  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  [14]. Электропроводность растворов солей три-н-октиламина в дихлорэтано сильно зависит от природы аниона. Так, растворы солей, образованные более липофильными анионами ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ) в 4-8 раз более электропроводны по сравнению с хлоридами [148]. Также известно [149], что при экстракции металлов основными реагентами с увеличением содержания металла в органической фазе происходит увеличение диэлектрической проницаемости экстрактов, что приводит к возрастанию электрической проводимости органической фазы. Этот эффект более ярко выражен в полярных растворителях. Поэтому изменение концентрации и природы анионов в мембране, происходящие при прохождении тока, должны приводить к изменению ее сопротивления и, соответственно, к существенному отклонению зависимости между током и напряжением от линейной.

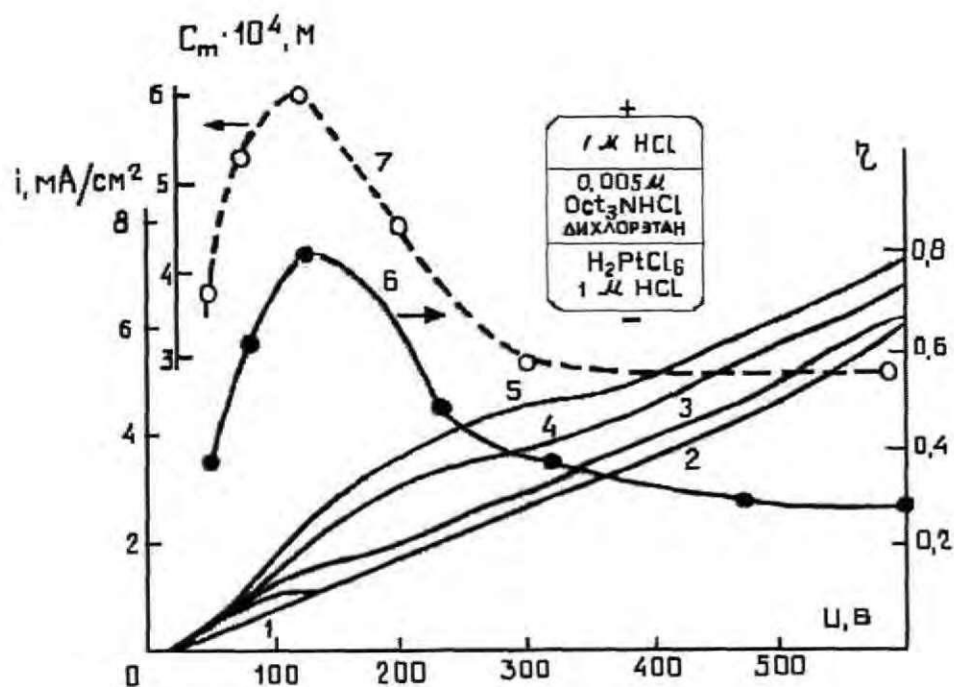


Рис. 11. 1-5 –вольтамперограммы жидких мембран. Концентрация  $H_2[PtCl_6]$  в отдающем растворе (M): 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,02; 4 – 0,04; 5 – 0,08; 6 – выход по току для переноса ионов  $PtCl_6^{2-}$  через мембрану и 7 – концентрация этих анионов в мембране при концентрации  $H_2[PtCl_6]$  в отдающем растворе – 0,04 M (процесс, соответствующий вольтамперограмме 4). Скорость развертки напряжения – 6 В/с.

Действительно, на начальных участках ВАГ (рис.11) имеется характерный подъем, который вызван увеличением электропроводности мембраны вследствие появления в неводной фазе более липофильных, чем  $Cl^-$ , анионов  $PtCl_6^{2-}$ , в основном за счет реакции ионного обмена. Характер ВАГ определяется концентрацией анионов  $PtCl_6^{2-}$  в отдающем растворе. При низких концентрациях  $PtCl_6^{2-}$  (кр.2,3) их поток через границу раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана незначителен; в основном электрический ток переносят ионы хлора. После прохождения через максимум зависимость между током и напряжением на мембране близка к ВАГ фона (кр.1). С увеличением содержания  $PtCl_6^{2-}$  в отдающем растворе на ВАГ (кр.4,5) наблюдается более резкий подъем, после которого крутизна ВАГ уменьшается и появляются небольшие горизонтальные участки, похожие

на площадки предельного тока. При дальнейшем развитии процесса происходит рост тока и зависимость между током и напряжением на мембране линейна. Выход по току для переноса ионов  $PtCl_6^{2-}$  через мембрану (рис. 11, кр. 6) максимален при максимальной крутизне ВАГ. При этом также максимально содержание анионов  $PtCl_6^{2-}$  в мембране (кр. 7), хотя заполнение мембраны ими не превышает 25%.

Обеднение примембранного слоя по более подвижным ионам приводит к увеличению чисел переноса для противоионов фона и, соответственно, к потере селективности [150]. Поэтому очень важно проводить процесс электролиза при  $i < i_{пред.}$ . При анализе ВАГ жидких мембран необходимо учитывать, что наличие большого избытка электролита фона в отдающем растворе может снижать величину предельного тока. Например, для диффузионно-контролируемой реакции разряда ионов из бинарного 1,1-валентного электролита присутствие избытка электролита фона снижает предельный ток вдвое [147].

#### 4.2.2. Влияние электрического поля на адсорбцию катионов

##### $Oct_3NH^+$ на границе раздела вода/дихлорэтан

Состояние границы раздела фаз является важным фактором, определяющим перенос извлекаемых ионов в процессах электрохимической экстракции и рекстракции. Изменение натяжения, которое возникает вследствие процесса адсорбции ПАВ, может в значительной степени влиять на стабильность жидких мембран и скорость реакции, в которой участвуют ионы органического реагента [151]. Метод висючей капли позволяет изучать адсорбцию ПАВ при прохождении электрического тока на одной границе раздела фаз: первая граница раздела ( I ) – отдающий раствор/ жидкая мембрана или вторая граница раздела ( II ) – жидкая мембрана/ принимающий раствор. В этом случае изменение концентрации и состава элект-

ролитов, прилегающих к зоне границы раздела фаз определяется разностью чисел переноса ионов в фазах [152].

Рассмотрим I границу раздела фаз в условиях, соответствующих экстракции анионов  $\text{PtCl}_6^{2-}$  хлоридом три-*n*-октиламмония. В результате прохождения электрического тока (катод в водной фазе) (рис.12) происходит накопление ионов  $\text{Oct}_3\text{NH}^+$  в слоях органической фазы, прилегающих к границе раздела фаз, что приводит к их дополнительной адсорбции и, соответственно, к снижению межфазного натяжения [152]. В условиях нулевого тока присутствующие в водной фазе ионы  $\text{PtCl}_6^{2-}$  в результате реакции ионного обмена переходят в органическую, где появляется гексахлорплатинат триоктиламмония, соль менее поверхностно-активная, чем  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$ , при адсорбции из неводной фазы. Так, увеличение концентрации  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$  в дихлорэтаноле с  $10^{-3}$  М до  $10^{-2}$  М приводит к уменьшению межфазного натяжения на границе раздела с водным раствором, содержащим  $5 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  на фоне 1 М  $\text{HCl}$  всего на 0,6 мН/м (если в водном растворе нет ионов гексахлорплатината, то это изменение составляет 5,3 мН/м). Поэтому, если бы при прохождении тока анионный состав приграничных слоев не менялся, то межфазное натяжение оставалось бы практически постоянным. Однако с увеличением плотности протекающего тока соответствующие изотермы приближаются к зависимостям, полученным в отсутствие ионов  $\text{PtCl}_6^{2-}$  (рис.12, кр.1,2,5), что свидетельствует об уменьшении концентрации анионов  $\text{PtCl}_6^{2-}$  у границы раздела фаз.

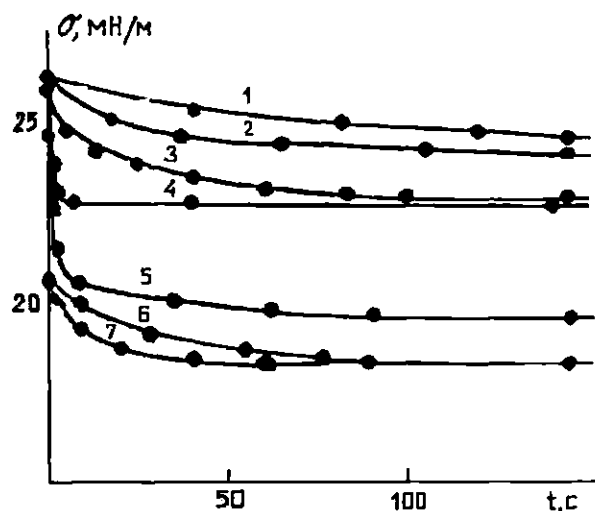


Рис.12. Зависимость межфазного натяжения границы раздела растворов  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$  в дихлорэтане/1 M раствор  $\text{HCl}$  - 3,4,6,7; 1 M  $\text{HCl}$  + 0,005 M  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  - 1,2,5 от времени прохождения постоянного тока. Концентрация  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$  (M): 1-4 - 0,001; 5-7 - 0,01. Плотность тока ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ): 1 - 0,4 ; 2 - 0,8 ; 3 - 0,2; 4 - 0,6; 5 - 4 ; 6 - 1 ; 7 - 2. Катод расположен в водной фазе.

Таким образом, установлено, что в процессе электрохимической экстракции анионов  $\text{PtCl}_6^{2-}$  из солянокислых растворов жидкими мембранами на основе  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$  происходит изменение состава примембранного слоя по анионам  $\text{PtCl}_6^{2-}$ , а именно, уменьшение их концентрации. Этот факт также свидетельствует о возникновении концентрационной поляризации у поверхности мембраны со стороны отдающего раствора.

Рассмотрим II границу раздела фаз в условиях, соответствующих ре-экстракции анионов  $\text{PtCl}_6^{2-}$  из экстракта на основе три-н-октиламина.

Водная фаза заряжена отрицательно относительно органической (катод в водной фазе). В этих условиях эксперимента при прохождении электрического тока, также как и в предыдущем случае, наблюдается дополнительная адсорбция катионов  $\text{Oct}_3\text{NH}^+$  на границе раздела фаз, в результате чего происходит понижение межфазного натяжения по сравнению с равновесным значением. Показано [152], что концентрацию ионов ПАВ на границе раздела при прохождении тока можно рассчитать по уравнению Санда:

$$C_{(o,\tau)} = C_0 + \frac{2(i_m^- - i^-)}{F\sqrt{\pi D}} \cdot i \cdot \tau^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

где:  $i_m^- - i^-$  – разность чисел переноса анионов для межфазной границы и для объема органической фазы;  $D$  – коэффициент диффузии катионов в органической фазе;  $F$  – число Фарадея;  $\tau$  – время прохождения тока;  $C_0$  – объемная концентрация иона экстрагента.

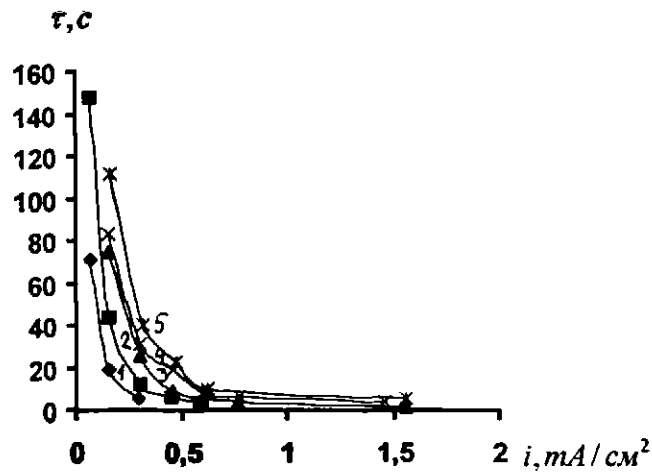


Рис.13. Зависимость времени достижения значений межфазного натяжения (дин/см): 1 – 24,8; 2 – 23,9; 3 – 23,5; 4 – 23,1; 5 – 22,6 на границе раздела  $1M\text{HCl}/10^{-3}M(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{PtCl}_6$  в дихлорэтано (равновесное значение межфазного натяжения 26,2 дин/см) от плотности протекающего через поверхность раздела фаз тока. Водная фаза отрицательна относительно органической.

Из полученных зависимостей, представленных на рис.13, для различных величин межфазного натяжения рассчитаны экспериментальные значения  $i\tau^{1/2}$ . Для этих же величин межфазного натяжения из изотермы межфазного натяжения в отсутствие тока рассчитана концентрация  $\text{Oct}_3\text{NH}^+$  на поверхности раздела. На рис.14 приведена зависимость между изменением концентрации  $\text{Oct}_3\text{NH}^+$  и величиной  $i\tau^{1/2}$ , которая представляет собой прямую, проходящую через начало координат. Это свидетельствует о возможности применения уравнения Санда для исследованной системы, которая отличается от приведенной в работе [153] тем, что содержит в органической и водной фазах разноименные анионы ( $\text{PtCl}_6^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ ,



соответственно). Причем в условиях эксперимента (катод в водной фазе) ток через границу раздела переносят хлорид-ионы.

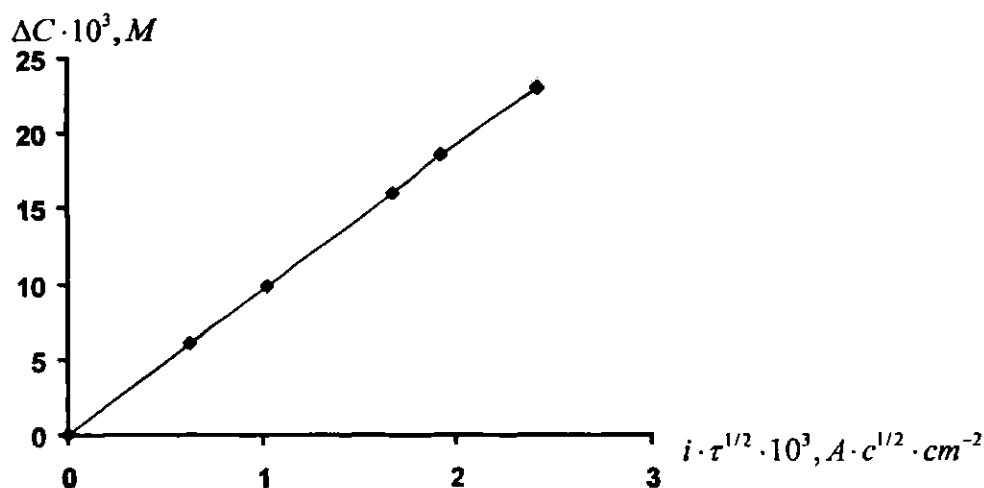


Рис.14. Зависимость изменения концентрации  $(Oct_3NH)_2PtCl_6$  в дихлорэтане у границы раздела с водным раствором 1 М HCl от величины  $i \tau^{1/2}$ .  
 Рассчитано из данных рис.13.

Водная фаза заряжена положительно относительно органической (катод в органической фазе). При таких условиях эксперимента в переносе электричества через границу раздела (из органической фазы в водную) участвуют анионы  $PtCl_6^{2-}$ . При этом межфазное натяжение должно повышаться по сравнению с равновесной величиной, поскольку при данной полярности происходит десорбция катионов  $Oct_3NH^+$  с границы раздела фаз. Причем, как утверждают авторы [151] по истечении определенного времени концентрация ПАВ на границе раздела фаз может упасть до нуля, т.е. величина межфазного натяжения станет равной величине, характеризующей чистый растворитель. Однако проведенные исследования показали, что этого не происходит. Экспериментально установлено, что межфазное натяжение резко падает (рис.15,кр.1,2,6), причем при малой величине тока ( $i=0,2 \text{ mA/cm}^2$ ) время достижения различных величин  $\sigma$  (ниже  $\sigma$  равновесного) требует значительно большего времени (рис.15,кр.6), чем в случае больших величин силы тока ( $i = 1$  и  $3 \text{ mA/cm}^2$ ) (рис.15,кр.2,1), но форма

полученных кривых идентична. Другими словами, в данном случае концентрацию  $\text{Oct}_3\text{NH}^+$  нельзя рассчитать по уравнению Санда.

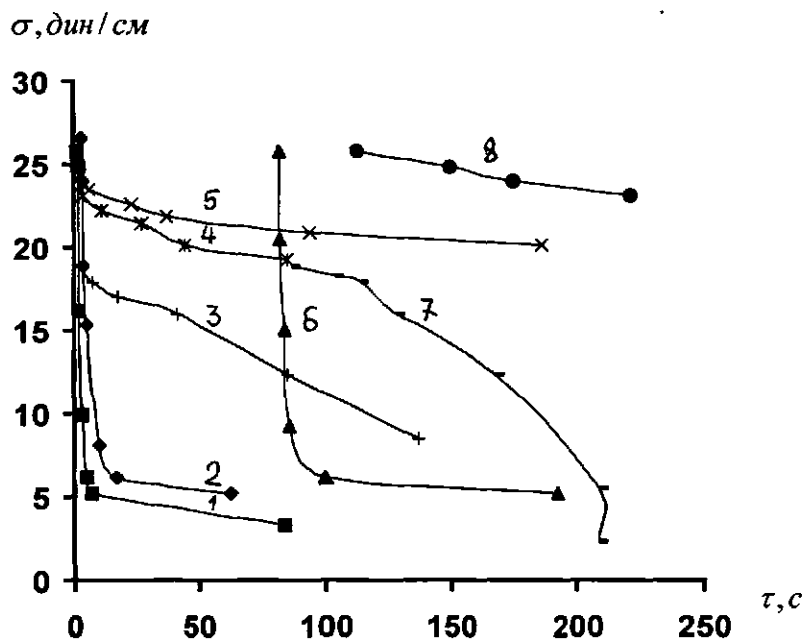


Рис.15. Изменение межфазного натяжения в зависимости от направления и времени прохождения тока различной величины. Плотность тока ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ): 6,8 – 0,2; 2,5 – 1; 3,4 – 2; 1,7 – 3. Водная фаза заряжена отрицательно относительно органической: 4,5,3. Водная фаза заряжена положительно относительно органической: 1,2,6,7,8. В системах:  $10^{-3}$  M  $(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{PtCl}_6$  в дихлорэтано/1 M HCl – 1,2,4,5,6 ( $\sigma_{\text{равн.}} = 26,2$  дин/см);  $10^{-3}$  M  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$  в дихлорэтано/1 M HCl – 8 ( $\sigma_{\text{равн.}} = 25,9$  дин/см);  $10^{-3}$  M  $\text{Oct}_4\text{NCl}$  в дихлорэтано/  $10^{-2}$  M KCl – 3,7 ( $\sigma_{\text{равн.}} = 19,3$  дин/см).

Если рассматривать рекстракцию платиновых металлов из экстрактов на основе три-н-октиламина в 1,2-дихлорэтано в условиях электролиза по аналогии с жидкостной экстракцией, как процесс, происходящий на границе раздела жидкая мембрана/ принимающий раствор, то использование двухфазной системы при измерении межфазного натяжения при прохождении электрического тока должно было бы отразить процессы анионного обмена на границе раздела фаз.

Анионы  $\text{PtCl}_6^{2-}$  переходят из органической фазы в водную, а  $\text{Cl}^-$  – наоборот, из водной в органическую. Такая реакция обмена противоионами привела бы к изменению состава зоны границы раздела фаз, а

следовательно, характер зависимости  $\sigma = f(\tau)$  (рис.15,кр.6) в ходе процесса должен был быть близок к характеру кривой  $\sigma = f(\tau)$ , полученной в аналогичных условиях для системы  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$  в 1,2-дихлорэтане/1 М  $\text{HCl}$  (рис.15,кр.8). Однако полученные результаты показали несостоятельность этих предположений. Если полярность не способствует переходу анионов  $\text{PtCl}_6^{2-}$  в водную фазу (катод в водной фазе), то при увеличении плотности тока от 1,0 мА (кр.5) до 2 мА/см<sup>2</sup> (кр.4), происходит некоторое понижение  $\sigma$ , связанное с дополнительной адсорбцией катионов  $\text{Oct}_3\text{NH}^+$  на границе раздела под действием тока. При прохождении тока противоположного направления (катод в органической фазе) наблюдается резкое уменьшение межфазного натяжения (~в 5 раз) (кр.1,2,6). Причем, как видно из рис.15 кр.8, столь значительное изменение величины  $\sigma$  не характерно для системы, содержащей в органической фазе катионы  $\text{Oct}_3\text{NH}^+$ . Необходимо также отметить, что эта зависимость (кр.8) соответствует системе, в которой органическая и водная фазы содержат одноименные ионы  $\text{Cl}^-$ . Также, как и в предыдущем случае (кр.6) при  $i = 0,2 \text{ мА/см}^2$  значительно возрастает время достижения равновесного значения  $\sigma$ , однако в дальнейшем наблюдается плавное понижение межфазного натяжения.

Если в органической фазе заменить третичный амин на ЧАО –  $\text{Oct}_4\text{NCl}$ , сохранив при этом наличие одноименных противоионов в водной и органической фазах ( $\text{Cl}^-$ ), то при отрицательном заряде водной фазы наблюдается значительное понижение межфазного натяжения при прохождении электрического тока, но эти изменения носят плавный характер (кр.3). Значительное понижение  $\sigma$  связано с тем, что при прохождении тока катионы ЧАО проявляют большую поверхностную активность, чем  $\text{Oct}_3\text{NH}^+$ . Причем, и при противоположной полярности (водная фаза заряжена положительно) эта активность сохраняется, но значительно возрастает время достижения равновесного значения (кр.7).

Исходя из вышеприведенного анализа полученных результатов, мы полагаем, что при нахождении катода непосредственно в органической фазе, содержащей  $(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{PtCl}_6$  в 1,2-дихлорэтано, даже при небольших токах ( $i = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ ), во-первых, происходит переход  $\text{PtCl}_6^{2-}$  из органической фазы в водную; во-вторых, вследствие катодных процессов с участием  $\text{Oct}_3\text{NH}^+$  и 1,2-дихлорэтано в органическом растворе происходит образование нового органического соединения, в котором в качестве противоиона присутствует органический анион, адсорбцию которого на границе раздела фаз мы и наблюдаем.

Таким образом, мы полагаем, что при изучении процессов рекстракции методом висячей капли для получения корректных результатов нельзя помещать катод в органическую фазу. Необходимо проводить измерения в трехфазной системе, которая позволит не только избежать побочных процессов, происходящих в органической фазе, но также учесть влияние ионов отдающего раствора (в данном случае – 1 М HCl) в процессе электрохимической рекстракции. На наш взгляд, анализ данных, полученных при электрохимической рекстракции платиновых металлов [26,27] показывает, что в условиях наложения внешнего электрического поля в анионном обмене на границе раздела фаз принимают участие не  $\text{Cl}^-$ -ионы принимающего раствора, а  $\text{Cl}^-$ -ионы отдающего раствора. Поэтому ошибочно было подходить к процессу электрохимической рекстракции, как к процессу, протекающему только на границе раздела жидкая мембрана/ принимающий раствор (что наблюдается при жидкостной рекстракции). Справедливость этих рассуждений также подтверждается и данными авторов [26,27]: концентрация и природа кислоты принимающего раствора не оказывают влияния на эффективность рекстракции при наложении тока.

Поэтому с учетом полученных данных схема процесса электродиализа имеет следующий вид:



3) рассчитанная величина  $i_{\text{пред}}$  не может быть использована потому, что из-за наличия целлофана на границе раздела неизвестна истинная величина на поверхности контакта фаз. Это делает невозможным переход от расчетной  $i_{\text{пред}}$  к силе тока ( $I$ ), знание которого необходимо при проведении процесса в гальваностатическом режиме.

Поэтому мы попытались на основе анализа экспериментальных данных по электрохимической экстракции определить те условия эксперимента (сила тока, время пропускания тока и т.д.), при которых наименее вероятно наступление предельного состояния системы.

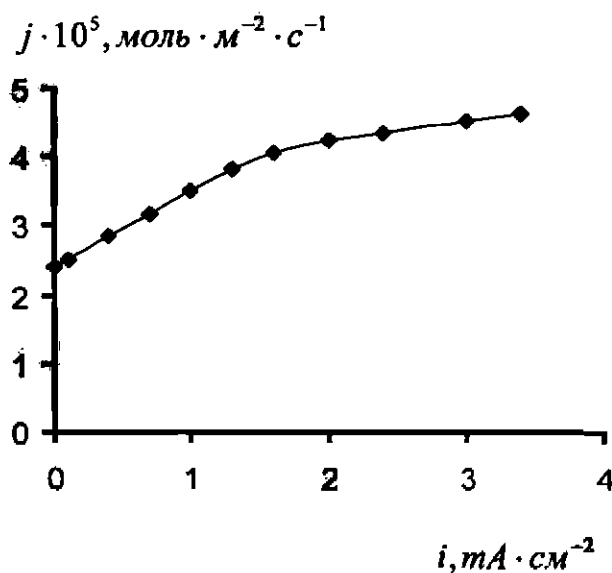


Рис.17. Зависимость скорости потока анионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  через границу раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана от плотности тока в системе ( $t_{\text{эксп.}} = 7200 \text{ с}$ ;  $l_m = 2 \text{ мм}$ ;  $C_{\text{Pd}} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ М}$  в  $1 \text{ М HCl}$ ;  $C_{\text{окс, NHCl}} = 0,3 \text{ М}$  в толуоле)

Кривая на рис.17 состоит из двух прямолинейных участков с разными углами наклона. Повышение плотности тока  $i > 1,4 \text{ mA/cm}^2$  приводит к более плавному увеличению скорости потока анионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , чем в случае более низких плотностей тока. Известно [154], что при небольших плотностях тока концентрации ионов макрокомпонента (в нашем случае  $\text{Cl}^-$ ) в объеме раствора и у поверхности мембраны практически равны, поэтому снимается вопрос о механизме его переноса через диффузионный слой. В этих же условиях диффузионная составляющая потока ионов микрокомпо-



Из рис.18 видно, что увеличение скорости потока анионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  через границу раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана наблюдается в течение первых 1200 с процесса. Дальнейшее увеличение времени контактирования фаз приводит к снижению скорости потока анионов палладия, а, следовательно, к увеличению потока хлорид-ионов, то есть происходит частичная потеря селективности системы по отношению к тетра-хлорпалладат-ионам. Авторы [31] также наблюдали снижение коэффициента селективности платины при экстракции ее импрегнированной трибутилфосфатом мембраной.

Если через исследуемую нами систему проходит одно и тоже количество электричества, но в одном эксперименте используется малая плотность тока ( $i = 0,7 \text{ mA/cm}^2$ ), а в другом высокая ( $i = 2,8 \text{ mA/cm}^2$ ), то числа переноса анионов палладия через границу раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана соответственно равны:  $t_{\text{PdCl}_4^{2-}}^- = 0,53$  и  $t_{\text{PdCl}_4^{2-}}^- = 0,19$ . Полученные величины указывают на то, что при проведении процесса в условиях высокой плотности тока, значительно возрастает его доля, переносимая ионами хлора.

Таким образом, для осуществления эффективного извлечения микрокомпонента ( $\text{PdCl}_4^{2-}$ ), присутствующего в водном растворе на фоне макрокомпонента ( $\text{HCl}$ ) жидкими мембранами на основе хлорида три-н-октил-аммония в толуоле следует использовать малые плотности тока. Это позволит проводить длительные эксперименты и при этом избегать «электрического пробоя». При высоких же плотностях тока увеличение продолжительности контактирования фаз будет приводить к потере селективности мембраны, поскольку основной вклад в перенос электричества через границу раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана будут вносить хлорид-ионы.

Если в качестве растворителя для жидкой мембраны на основе три-н-октиламина используется 1,2-дихлорэтан, то, в отличие от толуольной



мембраны, в системе при наложении электрического поля наблюдается перенос анионов палладия через фазу жидкой мембраны в принимающий раствор [29]. Авторы приводят схему электродиализного переноса анионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , за основу которой взята схема мембранной экстракции. На наш взгляд, такой вариант не совсем точно и не наглядно отражает процессы, происходящие в экстракционной системе при наложении электрического поля. Поэтому мы предлагаем свой вариант схематического изображения процесса концентрирования ионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  в жидкой мембране на основе  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$  в толуоле (рис.19). В этой схеме учитывается тот факт, что при экстракции аминами поверхностный слой органической фазы существенно обогащается водой, в результате чего резко повышается степень диссоциации в нем солей аминов [155], а также то, что ток через фазу жидкой мембраны переносят ионы хлора отдающего раствора [20].

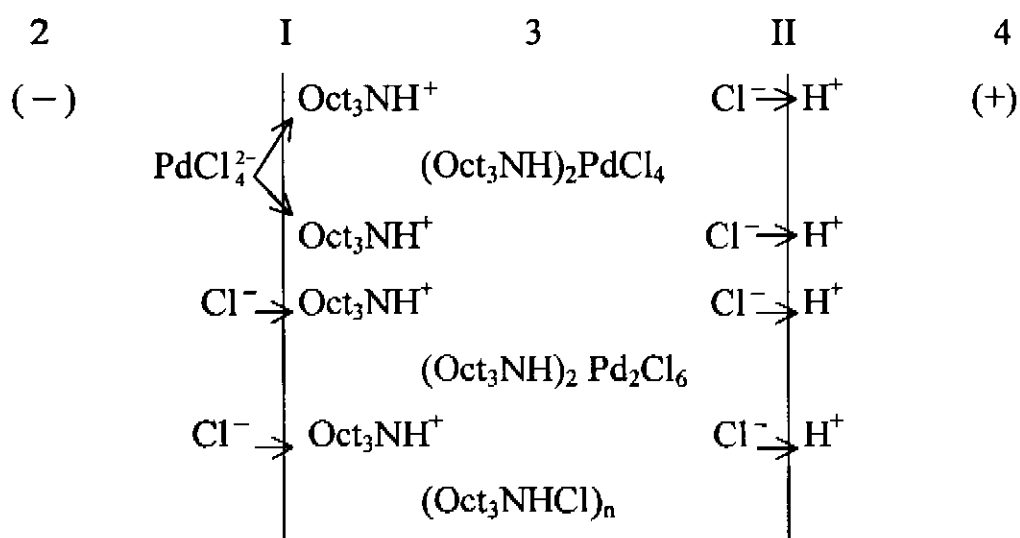


Рис.19.Схема электрохимической экстракции анионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  жидкими мембранами на основе  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$  в толуоле

Ранее [156] было установлено, что электроперенос ионов через жидкие мембраны сопровождается заносом воды в ее объем. Следствием этого процесса является «электрический пробой» жидкой мембраны, при котором в органической фазе образуются водные каналы, проходящие от одной границы раздела вода/масло до другой, что приводит к потере селективности системы [157].

При изучении электрохимической экстракции анионов палладия из 1М HCl жидкими мембранами на основе 0,3 М раствора Oct<sub>3</sub>NHCl в толуоле «электрический пробой» наступает при плотности тока  $i=7,1 \text{ mA/cm}^2$  и сопровождается резким увеличением электропроводности системы (рис.20). В момент «пробоя» наблюдается сильный разогрев фазы мембраны и механическое повреждение целлофановой пленки со стороны отдающего раствора. Если через такую экстракционную систему пропускать переменный ток  $\nu = 50 \text{ Гц}$ , то промежуток времени от начала эксперимента до «пробоя» увеличивается в два раза, а повреждение пленки наблюдается с обеих сторон жидкой мембраны. При замене толуола на дихлорэтан в качестве растворителя три-н-октиламина авторы [29] наблюдали «электрический пробой» при плотности тока  $i > 10 \text{ mA/cm}^2$ . Если плотность тока, проходящего через систему еще выше ( $14 \text{ mA/cm}^2$ ), на пленке со стороны органической фазы на границе с принимающим раствором образуется черный осадок.

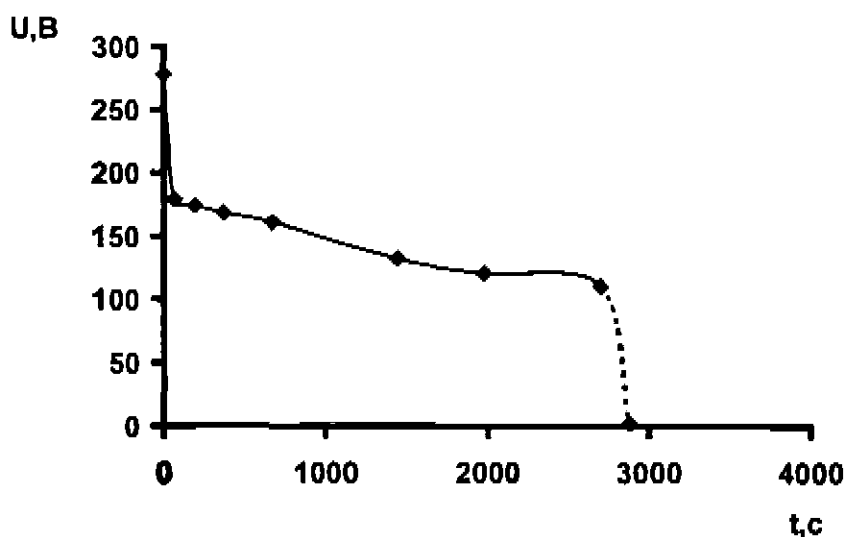


Рис.20. Зависимость напряжения от времени эксперимента ( $C_{\text{PdCl}_2^-} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  в 1М HCl;  $C_{\text{Oct}_3\text{NHCl}} = 3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  в толуоле;  $i = 7,1 \text{ mA/cm}^2$ ;  $l_m = 5 \text{ мм}$ ).

Все описанные выше исследования проводились при высоких плотностях тока, то есть в условиях, когда возможно возникновение концентрационной поляризации по извлекаемым ионам  $\text{PdCl}_4^{2-}$ . При этом значительно возрастает доля тока, переносимого ионами  $\text{Cl}^-$ . Учитывая то, что крупные анионы слабогидратированы [158], а также тот факт, что хлорид-ионы переносят электричество из отдающего раствора через фазу мембраны в принимающий раствор [20], мы считаем, что предложенная авторами [32,33] сольватационная модель транспорта избыточных молекул воды в экстрагент в составе ближайшего окружения анионов  $\text{Cl}^-$  наиболее вероятна и для наших систем.

Таким образом, «электрический пробой» жидких мембран изученных экстракционных систем является следствием концентрационной поляризации, возникающей в слоях водной фазы отдающего раствора, прилежащих к жидкой мембране.

#### 4.3. Электродиализное извлечение никеля из кислых сред жидкими мембранами

В предыдущей главе мы показали, что при извлечении микроколичеств целевого компонента ( $\text{PdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ) в присутствии макроколичеств фонового электролита ( $\text{HCl}$ ) жидкими мембранами (растворитель толуол) при наложении внешнего электрического поля могут наблюдаться такие явления, как концентрационная поляризация и «электрический пробой», которые, безусловно, отрицательно влияют на эффективность и селективность происходящих процессов.

Задачей исследования разбавленных кислых никельсодержащих растворов является целенаправленный поиск такого состава жидкой мембраны, который позволил бы обеспечить устойчивую работу экстракционной системы в условиях концентрационной поляризации, неизбежно возникающей в ходе электродиализа в том случае, если реакция ионного об-

мена на границе раздела фаз является диффузионно-контролируемой. Изучение механизма и кинетики электродиализа, влияния модифицирующих добавок в органической фазе, определение оптимальных параметров процесса необходимо с точки зрения дальнейшего использования этих результатов в разработке новой мембранной технологии извлечения никеля из промышленных растворов.

#### 4.3.1. Влияние состава жидкой мембраны на ее электропроводность и эффективность электродиализа катионов никеля

Как видно из литературного обзора (глава 2.2), растворы Д2ЭГФК в различных разбавителях широко используются в процессах жидкостной экстракции и некоторых схемах мембранной экстракции для извлечения никеля из слабокислых и нейтральных сред. В этих бестоковых системах перенос катионов металлов (в данном случае никеля (II)) осуществляется катионообменным экстрагентом (Д2ЭГФК) и в общем виде реакция образования транспортируемого соединения записывается следующим образом:



где  $n \text{RH}$  – число молекул  $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2(\text{OH})\text{PO}$ , участвующих в реакции;

$\text{R}_n$  - число анионов  $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PO}_2^-$ , входящих в состав образуемого соединения;

(о) и (в) - органическая и водная фаза, соответственно.

В целом весь процесс протекает как противоположно направленный активный транспорт катионов металла и водорода, в результате чего значение рН отдающего раствора постепенно уменьшается и массопередача прекращается. Для предотвращения этого явления желательно вводить в отдающий раствор щелочные реагенты или использовать буферные смеси

[86]. Д2ЭГФК отвечает большинству требований, предъявляемых к экстрагентам, применяемым в процессах экстракции при наложении электрического поля [ 160]. Однако растворы кислоты даже в таком полярном растворителе, как 1,2- дихлорэтан, имеют низкую удельную электропроводность (табл.2), что не позволяет проводить процессы извлечения при достаточно высоких плотностях тока ( $i \geq 2 \text{ mA/cm}^2$ ).

Таблица 2.

Удельная электропроводность жидких мембран

Состав мембраны ,об. %	$\chi \cdot 10^5, \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
Д2ЭГФК 10 %	0,11
Д2ЭГФК 20 %	0,16
Д2ЭГФК 30 %	0,19
Д2ЭГФК – 20 %, ТБФ – 5 %	0,35
Д2ЭГФК – 20 %, ТБФ – 20 %	0,58
Д2ЭГФК – 50 %, ТБФ – 10 %	0,29
Д2ЭГФК – 20 %, ТОА – 1 %	1,56
Д2ЭГФК – 20 %, ТОА – 1,5 %	1,95
ТОА – 1,5 %	0,33

К тому же при использовании таких жидких мембран (даже при низких плотностях тока) не удастся получить воспроизводимые результаты. На рис.21 представлены графические зависимости  $U = f(t)$  для трех параллельных экспериментов, в которых в качестве жидкой мембраны использовали раствор Д2ЭГФК с концентрацией 20 об.% в дихлорэтано.

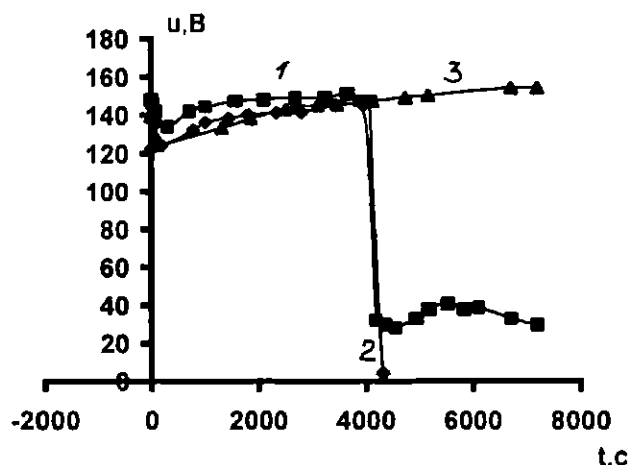


Рис.21. Зависимость напряжения от времени эксперимента :  
 $i = 0,7 \text{ mA/cm}^2$ ;  $C_{\text{отд.}} = 0,003 \text{ M NiSO}_4$  в  $0,005 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ;  $C_{\text{прим.}} = 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ;  
 $l_m = 2,5 \text{ мм}$ ; соотношение водной и органической фаз  $V_w : V_o = 5 : 1$ . Состав  
 мембраны : 20 об.% Д2ЭГФК в дихлорэтане.

Характер кривых воспроизводится ~ в течение 3600 с от начала эксперимента. При этом 23 % никеля от исходной концентрации переходит в органическую фазу и скорость потока катионов никеля через границу раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана (I) составляет  $j_1 = 0,5 \cdot 10^{-5}$  моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ . При увеличении продолжительности эксперимента в трех случаях мы получили три различных зависимости  $U = f(t)$ , каждая из которых представляет собой интерес с точки зрения явлений, происходящих в данной системе. В первом случае (рис.21, кр.1) в ходе процесса наблюдается резкое увеличение проводимости системы, что может быть связано с образованием эмульсии в фазе мембраны за счет заноса воды. За 7200 с эксперимента в органическую фазу извлекается 72 % никеля и средняя скорость потока через границу I составляет  $j_1 = 0,8 \cdot 10^{-5}$  моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ . Во втором случае (рис.21, кр.2) приблизительно через 4200 с от начала эксперимента происходит «электрический пробой» [157], при котором система полностью теряет свою селективность. В третьем случае (рис.21, кр.3) к концу эксперимента происходит лишь незначительное повышение напряжения по сравнению с начальным. За 7200 с в органическую фазу извлекается 44 % ни-

келя, а средняя скорость потока через границу I составляет  $j = 0,5 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup>.с. Результаты экспериментов поставили задачу поиска путей повышения электропроводности жидких мембран на основе Д2ЭГФК и обеспечения устойчивой работы экстракционной системы при наложении тока.

Поскольку невысокая электропроводность растворов Д2ЭГФК (10 – 20 об. %), очевидно, связана со склонностью этого реагента к образованию прочных димеров независимо от природы разбавителя [46,47], в некоторых случаях для подавления межмолекулярной ассоциации экстрагента используют добавки органических веществ, например, трибутилфосфата (ТБФ) [37].

Нами найдено, что добавка 5 – 20 об.% ТБФ к раствору Д2ЭГФК увеличивает его электропроводность в 2 – 4 раза (табл.2), что позволяет проводить извлечение никеля при более высоких плотностях тока. При этом происходит увеличение потока катионов никеля через обе границы раздела фаз (табл.3). Увеличение количества ТБФ ( до 20 об.% ) в мембране, содержащей 20 об.% Д2ЭГФК, приводит к значительному росту потока катионов никеля  $j_1$  и повышению степени их извлечения до 99,6 % ( $i = 2,1 \text{ mA/cm}^2$ ), но  $j_2$  при этом практически не меняется (табл. 3).

Очевидно, что содержание в жидкой мембране 20 об.% Д2ЭГФК и 5 – 20 об.% ТБФ является оптимальным для электродиализного извлечения катионов никеля. Изменение соотношения компонентов при увеличении содержания Д2ЭГФК до 50 об.% приводит к уменьшению электропроводности жидкой мембраны по сравнению с оптимальным составом (табл.2) и значительному снижению потоков катионов никеля через обе границы раздела фаз (табл.3).

Таблица 3.

Зависимость потока катионов никеля через границы раздела фаз  
от условий эксперимента

Состав мембраны, об. %		i, mA/cm <sup>2</sup>	j, моль/м <sup>2</sup> ·с	
			j <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup>	j <sub>2</sub> ·10 <sup>5</sup>
Д2ЭГФК	20	-	0,2	0
		0,7	0,5	0,3
Д2ЭГФК	30	1,1	0,7	0,4
Д2ЭГФК	20	0,7	0,4	0,3
ТБФ	5	1,4	1,2	0,5
		2,1	1,4	0,9
Д2ЭГФК	20	2,1	2,5	0,9
ТБФ	20			
Д2ЭГФК	50	2,1	0,9	0,3
ТБФ	10			
Д2ЭГФК	15	4,9	3,2	1,0
ТОА	1,5			
Д2ЭГФК	20	4,9	2,6	1,0
ТОА	1			
Д2ЭГФК	20	4,9	3,7	1,5
ТОА	1,5			

Из-за сравнительно невысоких плотностей тока, протекающего через жидкие мембраны, содержащие Д2ЭГФК и ТБФ, процессы электро-диализного переноса катионов никеля достаточно длительны: время количественного извлечения никеля из отдающего раствора с концентрацией сульфата никеля 0,003 М при  $i = 2,1 \text{ mA/cm}^2$  составляет 3000 с. При изменении условий эксперимента (увеличение концентрации соли никеля в отдающем растворе, использование жидких мембран с  $l_m > 2,0 \text{ мм}$ , уве-



личение объема отдающего и принимающего раствора и т. д.) время их проведения значительно возрастает. В этих случаях часто наблюдается появление воды в объеме жидкой мембраны. Происходит это за счет электроосмоса, склонности ТБФ к образованию ассоциатов типа  $(\text{ТБФ} \cdot n\text{H}_2\text{O})_p$  [161], а также за счет переноса воды в составе гидратной оболочки катиона никеля. Обнаружена прямая зависимость количества воды в мембране от концентрации соли в отдающем растворе.

Значительно (более, чем на порядок) увеличивает электропроводность жидких мембран (раствор 20 об.% Д2ЭГФК) введение небольших (1 – 1,5 об.%) количеств  $\text{Oct}_3\text{N}$  (табл.2). Экспериментально установлено, что не имеет принципиального значения, в каком виде (амин или его предварительно приготовленных солей  $\text{Oct}_3\text{NCl}$  и  $(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$ ) вводилась добавка  $\text{Oct}_3\text{N}$ , являясь сильным нуклеофильным агентом, способен присоединять молекулы кислоты с образованием соли [4]. Электропроводность растворов  $\text{Oct}_3\text{N}$  в дихлорэтане сильно зависит от природы аниона соли: растворы солей с более липофильными анионами, например,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , имеют электропроводность в 4-8 раз выше, чем раствор  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$  [148]. Мы полагаем, что столь высокий рост электропроводности раствора, содержащего 20 об.% Д2ЭГФК (HR) и 1- 1,5 об.%  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$ , связан с появлением в фазе мембраны соли  $\text{Oct}_3\text{NHR}$ , образование которой может происходить либо за счет реакции нейтрализации (при введении в мембрану добавки  $\text{Oct}_3\text{N}$ ), либо за счет реакции анионного обмена (при введении в мембрану добавки  $\text{Oct}_3\text{NHCl}$  и  $(\text{Oct}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$ ). При содержании в жидкой мембране 20 об.% Д2ЭГФК увеличение концентрации ТОА от 1 до 1,5 об.% приводит к повышению потока катионов никеля через обе границы раздела фаз, а при постоянном содержании ТОА (1,5 об.%) снижение количества Д2ЭГФК в жидкой мембране до 15 об.% уменьшает эти потоки (табл.3).

Результаты исследований позволили предложить такой состав жидкой мембраны (20 об.% Д2ЭГФК и 1,5 об.% ТОА), при использовании ко-

того катионы никеля эффективно извлекаются из кислых растворов без корректировки pH отдающего раствора, а также из слабокислых и нейтральных сред.

#### 4.3.2. Электродиализ катионов никеля через жидкие мембраны на основе смеси экстрагентов ( 20 об.% ДЭГФК и 1,5 об.% ТОА ) в 1,2- дихлорэтано

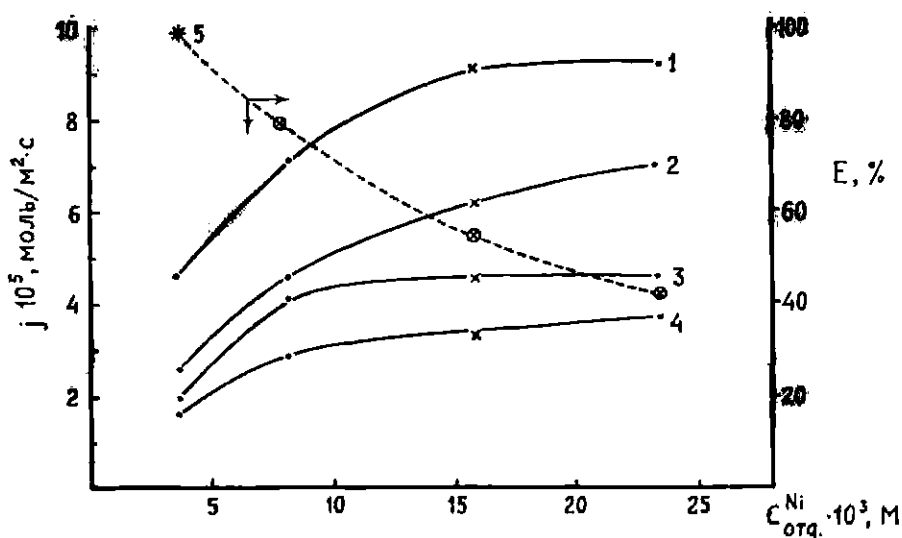


Рис.22. Зависимость потока ( 1 - 4 ) и степени извлечения ( 5 ) никеля от концентрации отдающего раствора  $NiSO_4$  в  $0,005 M H_2SO_4$ .  $C_{прин.} = 2 M HCl$ ;  $t_{эксп.} = 900 c$ ; ( $t_{эксп.}^* = 315 c$ );  $l_m = 2,0 mm$ ;  $V_a : V_o = 2,5 : 1$ . 1,2 - граница раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана; 3,4 - граница раздела фаз жидкая мембрана/принимающий раствор 1,3 -  $i = 7,0 mA/cm^2$ ; 2,4,5 -  $i = 5,6 mA/cm^2$ .

Зависимость степени извлечения ( E ) и потоков катионов никеля через обе границы раздела фаз от концентрации металла (рис.22) и плотности тока (рис.23) показали, что при  $i = 5,6 mA/cm^2$  полного извлечения никеля из кислого отдающего раствора можно достичь только при концентрации  $NiSO_4$   $0,003 M$ ; при этом 60% никеля переходит в принимающий раствор ( $2 M HCl$ ), а 40% остается в жидкой мембране. Увеличение плотности тока приводит к усилению потока катионов никеля через обе границы раздела фаз (рис.22,23), причем, чем выше содержание соли никеля в от-

дающем растворе, тем большая плотность тока необходима для полного извлечения металла.

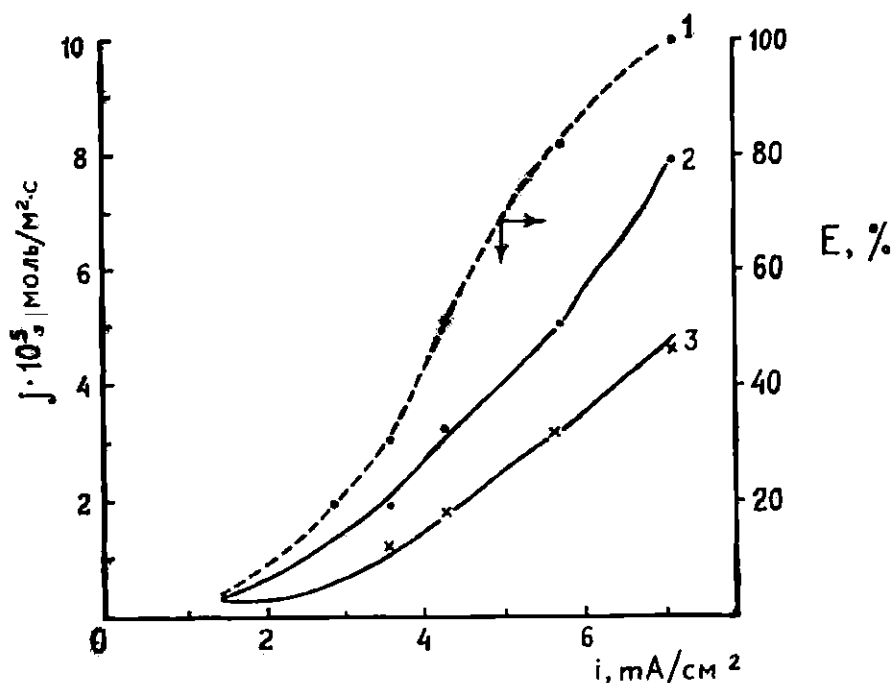


Рис.23. Зависимость степени извлечения (1) и потока никеля (2,3) от плотности тока.  $C_{отд.} = 0,008 \text{ M NiSO}_4$  в  $0,005 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ;  $C_{прин.} = 2 \text{ M HCl}$ ;  $t_{эксп} = 900 \text{ с}$ ;  $V_a : V_o = 2,5 : 1$ . 2 - граница раздела фаз отдающий раствор /жидкая мембрана; 3 - граница раздела фаз жидкая мембрана/принимаящий раствор.

В изученных системах регистрируемые в ходе процесса электролиза хронопотенциометрические кривые имеют характерную форму (рис.24) и состоят из двух резко отличающихся участков (рис.24, кр.1). На участке АВ наблюдаются незначительные изменения электропроводности системы по сравнению с начальной величиной, а на участке ВС происходит резкое падение проводимости, сопровождающееся скачком напряжения. В области АВ зафиксировано значительное изменение рН отдающего раствора от 2,2 (точка А) до 3,8 (точка В). На этом участке доля тока, переносимого катионами через границу раздела фаз I, составляет  $t_{H^+} \approx 0,3$  и  $t_{Ni} \approx 0,2$ . Таким образом, при наложении электрического поля на исследуемую систему, содержащую жидкую мембрану, извлечение никеля из кислых растворов организуется как сонаправленный с ионами водорода перенос.

На участке АВ (рис.24, кр.1) электропроводность системы в основном определяется омическим сопротивлением мембраны. Некоторое увеличение электропроводности мембраны в начале процесса, вероятно, обусловлено образованием эмульсии в объеме жидкой мембраны за счет заноса воды в органическую фазу. Учитывая большую подвижность и меньшую энергию гидратации ионов водорода, а также приведенные числа переноса, по крайней мере, в начальный период процесса речь может идти о преимущественном переносе ионов водорода по сравнению с катионами никеля. Повышение рН отдающего раствора до 3,8 (точка В), зафиксированное в области АВ, создает условия для экстракции катионов никеля Д2ЭГФК по уравнению (11).

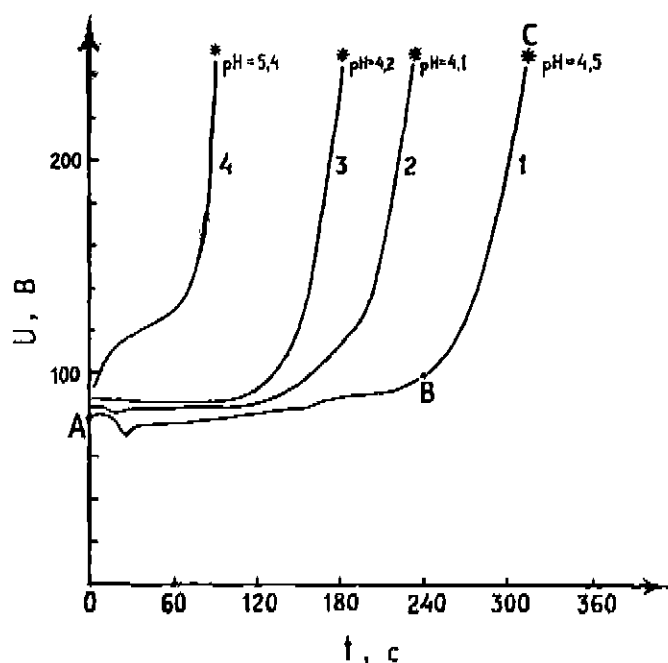


Рис.24. Зависимость напряжения от времени эксперимента ( $i = 5,6 \text{ mA/cm}^2$ ;  $C_{\text{прин.}} = 0,1 \text{ M HCl}$ ;  $l_m = 2,0 \text{ мм}$ ;  $V_a : V_o = 2,5 : 1$ . Состав отдающего раствора :  
 1 –  $0,003 \text{ M NiSO}_4$  в  $0,005 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ; 2 –  $0,003 \text{ M NiSO}_4$  в  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ;  
 3 –  $0,005 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ; 4 –  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .  
 \* - конечные значения рН отдающего раствора.

Участок ВС (рис.24, кр.1) существенно отличается от предыдущего. Он характеризуется резким уменьшением электропроводности системы, некоторым увеличением рН отдающего раствора от 3,8 (точка В) до 4,5 (точка С) и практически полным отсутствием катионов никеля в отдающем

растворе в конце эксперимента (точка С). В этой области происходит активная экстракция катионов никеля Д2ЭГФК. В этот период практически все электричество из отдающего раствора в мембрану переносится катионами никеля ( $t_{Ni}^+ \approx 0,6$ ;  $t_H^+ \approx 0$ ). Нами зафиксирован перенос хлорид-ионов из принимающего раствора через жидкую мембрану в отдающий раствор. Долю тока, переносимого ионами хлора принимающего раствора через границу раздела фаз I, можно оценить по уже известным величинам  $t_{Ni}^+$  и  $t_H^+$ . На этом участке она составляет  $t_{Cl}^- \sim 0,4$ . На участке ВС возникновение дефицита катионов со стороны отдающего раствора приводит к росту омического сопротивления в диффузионном слое, причем его величина значительно превышает омическое сопротивление самой жидкой мембраны. Это и приводит к потере проводимости системы.

Уменьшение концентрации ионов водорода в исходном растворе на порядок при постоянном содержании никеля ( $C_{отд.} = 0,003 \text{ M NiSO}_4$ ) значительно сокращает время эксперимента, необходимое для полного извлечения никеля (рис.24, кр.1,2). Характер кривой при этом сохраняется, но сокращается начальный участок, обусловленный, как показано выше, образованием эмульсии за счет переноса гидратированных катионов никеля, и преимущественным переносом ионов водорода в органическую фазу. Повышение содержания ионов водорода в отдающем никельсодержащем растворе на порядок ( $C_{отд.} = 0,05 \text{ M NiSO}_4$ ) приводит к увеличению продолжительности эксперимента  $\sim$  в 6 раз. Если отдающий раствор содержит один вид катионов  $C_H^+ = 0,01 \text{ M}$  (рис. 24, кр. 3) или  $C_H^+ = 0,001 \text{ M}$  (рис.24, кр.4), наблюдается уменьшение начального участка на кривой 3 зависимости  $U = f(t)$  и изменение его характера на кривой 4. Независимо от состава и кислотности отдающего раствора зафиксированное в конце процесса значение рН водной фазы значительно выше начального (рис.24).

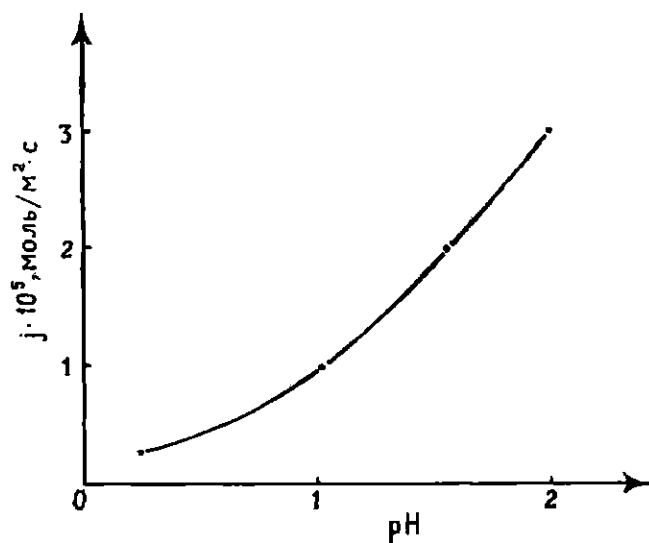


Рис.25. Зависимость потока катионов никеля через границу раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана от pH отдающего раствора:  
 $C_{отд.} = 0,003 \text{ M NiSO}_4; C_{прин.} = 0,1 \text{ M HCl}; i = 5,6 \text{ mA/cm}^2; V_e : V_o = 2,5 : 1.$

Приведенная на рис.25 кривая подтверждает данные об увеличении потока катионов никеля через границу раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана при снижении кислотности водной фазы.

Если в изучаемой системе увеличить объем водных растворов (отдающего и принимающего) в 4 раза, характер зависимости  $U = f(t)$  практически не изменится (рис.26).

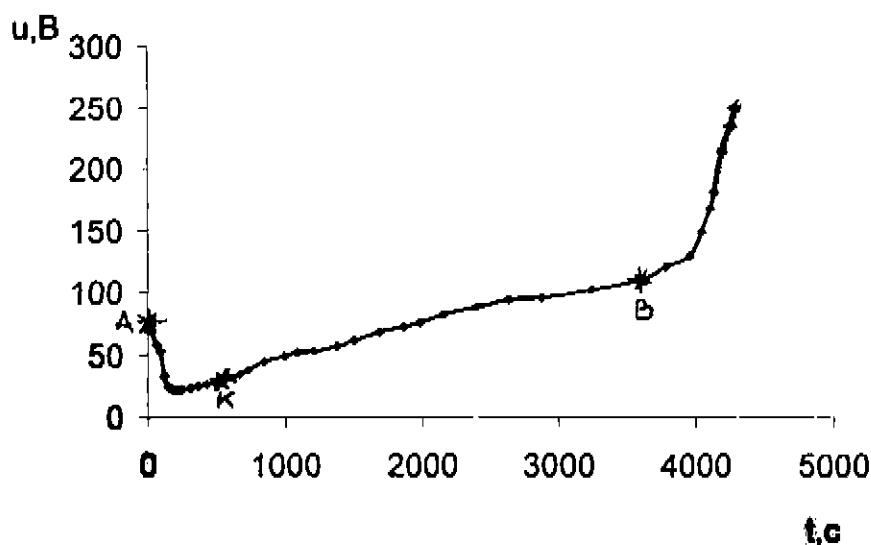


Рис.26. Зависимость напряжения от времени:  $i = 5,6 \text{ mA/cm}^2;$   
 $C_{отд.} = 0,003 \text{ M NiSO}_4, \text{ в } 0,01 \text{ M HCl (pH 2,0); } l_m = 2,0 \text{ мм; } V_e : V_o = 10 : 1.$

На начальном участке (АК) наблюдается заметное повышение электропроводности системы (~в 4 раза). Рассчитанные числа переноса катионов отдающего раствора через границу раздела фаз I имеют следующие значения :  $t_{H^+}^+ \sim 0,5$ ;  $t_{Ni^+}^+ \sim 0$ . Отсюда следует, что в начале процесса практически все электричество через границу раздела фаз I из отдающего раствора переносят протоны. Учитывая, что анионы хлора принимающего раствора также переносят ток через границу раздела фаз II и I, можно предположить, что значительное увеличение проводимости жидкой мембраны в этой области (АК) связано с заносом воды в органическую фазу с последующим образованием эмульсии, причем занос воды может происходить как в гидратной оболочке аниона  $Cl^-$ , так и катиона  $H^+$ . Это предположение подтвердилось экспериментами с использованием стеклянной ячейки с открытой границей раздела фаз. Визуальные наблюдения обнаружили активное образование эмульсии в органической фазе при наложении электрического тока на экстракционную систему.

При увеличении объема отдающего раствора увеличивается толщина водного слоя; при этом значительно возрастает время эксперимента до полного извлечения катионов никеля. В результате этого в ходе процесса возникают трудности доставки извлекаемого иона из объема раствора к границе раздела фаз. Поэтому для повышения эффективности электродиализа в таких системах необходимо интенсивное перемешивание водного раствора. Действительно, перемешивание отдающего раствора повышает скорость переноса катионов никеля от  $j_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup>.с до  $2,6 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup>.с при  $i = 3,5$  мА/см<sup>2</sup> и объеме отдающего раствора 13 мл.

На рис.27 приведены хронопотенциограммы для серии экспериментов (кривые 1- 5), в которых после достижения полного извлечения металла отдающий раствор заменялся раствором соли никеля с той же начальной концентрацией ( 0,003 М NiSO<sub>4</sub> в 0,005 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ). В условиях многократного использования раствора мембраны происходит увеличение объема жидкой мембраны и значительное повышение начальной электропро-

водности системы (~ в 4 раза) уже после двухкратного использования жидкой мембраны (рис.27, кр.3- 5). При этом характер кривых не меняется, и после скачка напряжения во всех экспериментах этой серии в отдающем растворе практически отсутствуют катионы никеля. Поэтому хронопотенциометрические кривые можно использовать для оценки эффективности извлечения никеля.

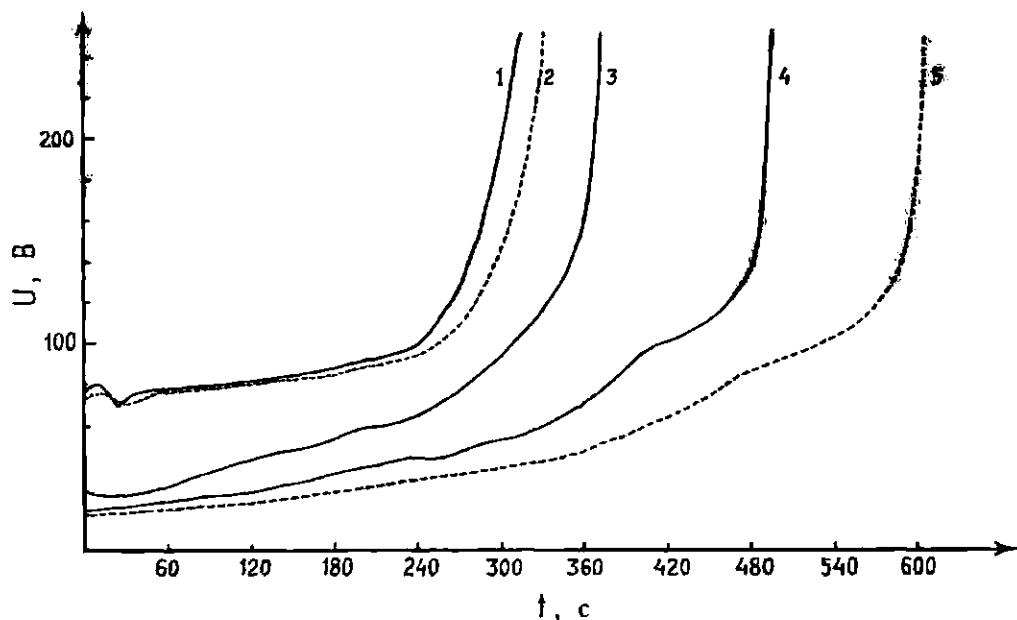


Рис.27. Зависимость напряжения от времени эксперимента :  
 $i = 5,6 \text{ mA/cm}^2$  ;  $C_{отд.} = 0,003 \text{ M NiSO}_4$  в  $0,005 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ;  $C_{прин.} = 0,1 \text{ M HCl}$ .  
 ( Пояснения к кривым 1 – 5 см. в тексте ).

Если в каждом последующем эксперименте заменять на свежие растворы в отдающей ( 2 ) и в камере жидкой мембраны ( 3 ), то за пять ступеней процесса в принимающем растворе достигается трехкратная, по сравнению с исходной, концентрация никеля. Пока концентрация металла в принимающем растворе меньше исходной, происходит некоторое увеличение  $j_2$ , а когда они сравниваются – понижение  $j_2$ .  $j_1$  имеет постоянную тенденцию к снижению с увеличением содержания металла в принимающем растворе (рис.28).



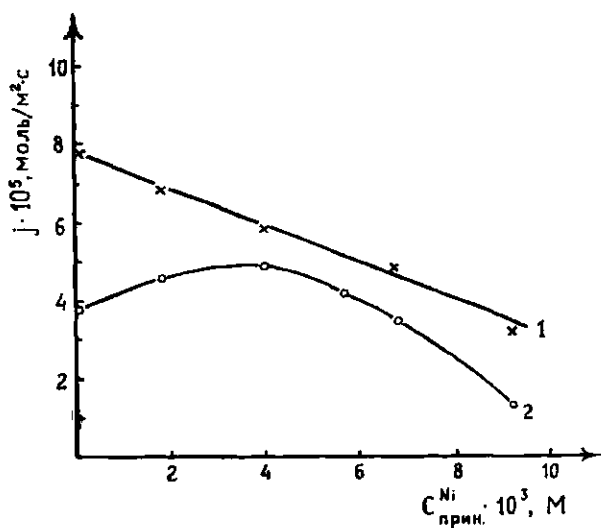


Рис.28. Зависимость потока катионов никеля через границы раздела фаз от содержания металла в принимающем растворе.  $C_{\text{отд.}} = 0,003 \text{ M NiSO}_4$  в  $0,005 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ;  $C_{\text{прием.}} = 0,1 \text{ M HCl}$ ;  $i = 5,6 \text{ mA/cm}^2$ ;  $V_{\text{в}} : V_{\text{о}} = 2,5 : 1$ ;  
 1 – граница раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана;  
 2 – граница раздела фаз жидкая мембрана/принимающий раствор.

#### 4.3.3.Схема электродиализного извлечения никеля из кислых растворов смесью экстрагентов ( Д2ЭГФК + ТОА ) в дихлорэтано

В жидкостном варианте полный переход никеля из органической фазы в принимающий раствор достигается путем кислотной реэкстракции [37,39]. В изученной нами системе увеличение концентрации HCl в принимающем растворе от 0,001 M до 0,1 M не влияет на величину  $j_2$ , а дальнейшее увеличение концентрации кислоты до 1 M HCl приводит к снижению  $j_2 \approx$  в 2 раза. Эти экспериментальные данные укладываются в предложенную нами схему переноса ионов в процессе электродиализа. При наложении внешнего электрического поля в условиях эффективной экстракции никеля (  $\text{pH} \geq 3,8$  ) и накопления его в органической фазе, протонов в исходном растворе явно недостаточно для осуществления полной реэкстракции никеля (рис.29, стадия С). Схематично процесс переноса ионов через жидкую мембрану (Д2ЭГФК – HR; ТОА – Oct<sub>3</sub>N) в процессе электродиализа представлен на рис.29.

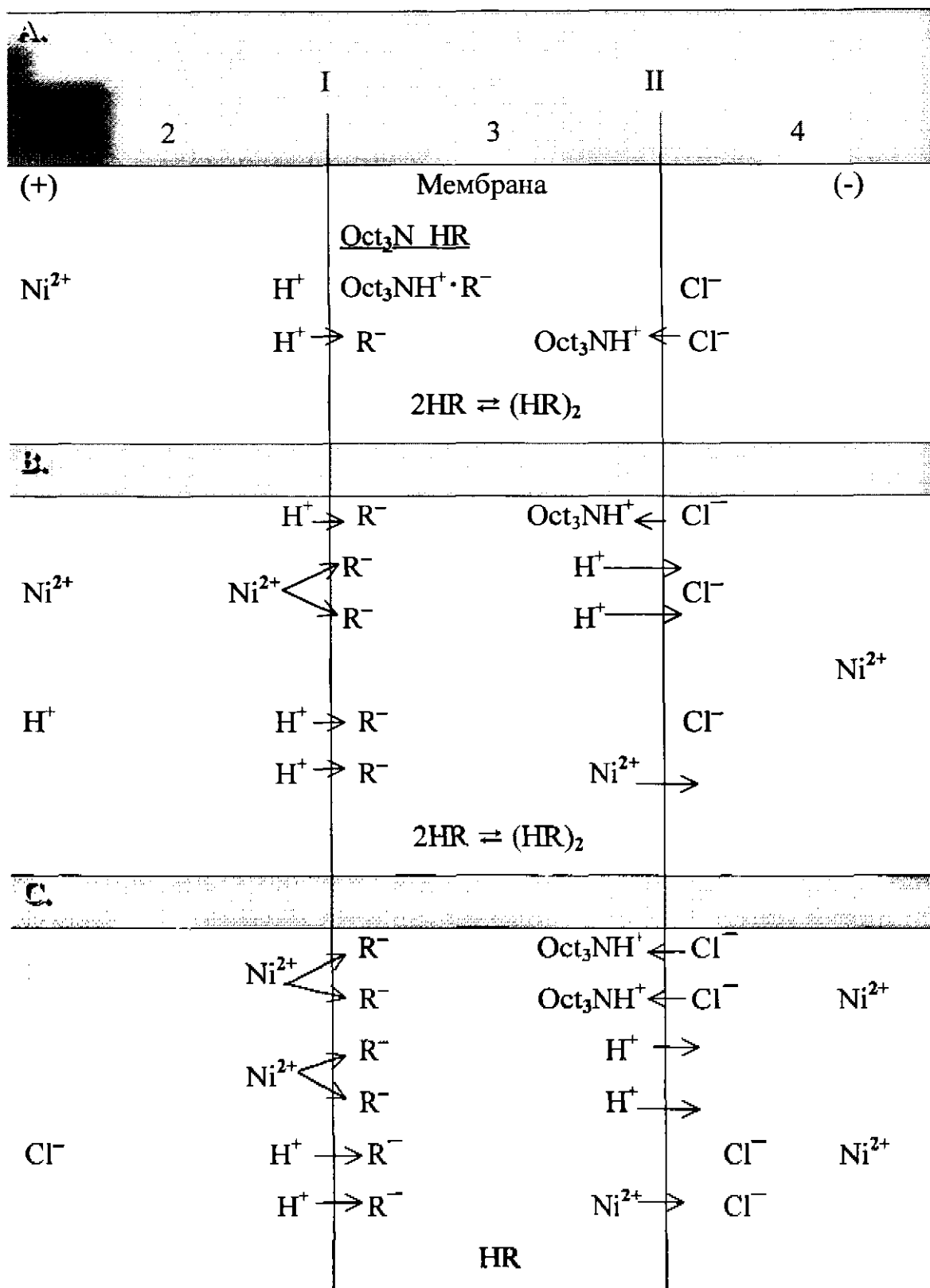


Рис. 29. Схема электродиализа ионов через жидкую мембрану.  
 Начальные условия стадий: А -  $C_{H^+} \approx C_{Ni^{2+}}$ ; В -  $C_{H^+} \ll C_{Ni^{2+}}$ ; С -  $C_{H^+} \ll C_{Ni^{2+}}$ .

В рамках предложенного метода осуществить одновременно полную экстракцию и реэкстракцию никеля невозможно. Количественного перехода никеля из органической фазы в принимающий раствор можно достичь за счет введения второй стадии процесса, а именно, после извлечения металла в органическую фазу заменить раствор отдающей камеры 2 на раствор кислоты. При этом время извлечения никеля в принимающий раствор будет зависеть от концентрации кислоты в камере 2.

#### 4.3.4. Возможности технологического использования электродиализа никеля через жидкие мембраны

Результаты дополнительно проведенных исследований укладываются в рамки предложенной нами модели процесса и подтверждают ее. Так, при использовании трехкамерной ячейки ( $V_B: V_O = 6:1$ ), в которой электроды погружают непосредственно в исходный ( $pH_{нач.} = 2,0$ ) и принимающий растворы, не удается добиться полного извлечения катионов никеля. Причиной этого является поддержание высокой кислотности исходного раствора ( $pH_{кон.} = 2,2$ ) за счет анодной реакции образования протонов, несмотря на интенсивный их перенос из исходного раствора под действием электрического поля (рис.30, кр.4). Использование в этих же условиях исходного раствора с низким содержанием ионов водорода ( $pH_{нач.} = 4,0$ ) приводит к повышению его кислотности ( $pH_{кон.} = 2,0$ ), в результате чего постепенно снижается процесс массопереноса катионов никеля (рис.30, кр.3). Форма кривых зависимости  $U = f(t)$ , характеризующих эти процессы (рис.30, кр.3,4), существенно отличается от приведенных ранее (рис.24,26). При отделении исходного раствора соли никеля с  $pH$  4,0 от прианодной камеры твердой анионообменной мембраной процесс извлечения никеля в органическую фазу происходит достаточно быстро (рис.30, кр.1). Повышение кислотности исходного раствора до  $pH$  2,0 увеличивает продолжительность данного процесса (рис.30, кр.2). При этом в

первом случае pH исходного раствора не меняется, а во втором – повышается до pH 3,5, что также свидетельствует о переносе ионов водорода в этих условиях.

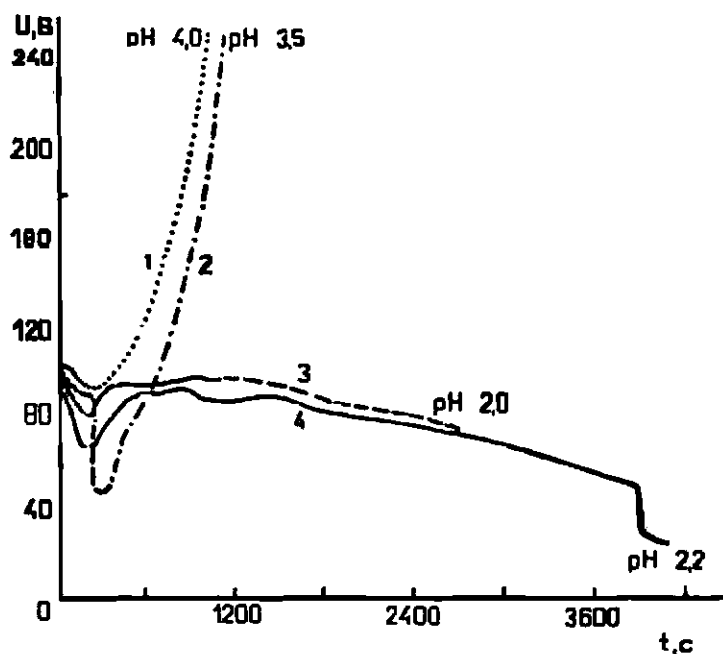


Рис.30. Зависимость напряжения от времени ( $i=5,6 \text{ mA/cm}^2$ ;  $l_m=2 \text{ мм}$ ;  $V_a:V_o=6:1$ ) и условий эксперимента:

1 – исходный раствор:  $0,2 \text{ г/л NiSO}_4$ ;  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ; pH=4; четырехкамерный электродиализатор, прианодное пространство отделено от исходного раствора анионообменной мембраной.

2 – исходный раствор:  $0,2 \text{ г/л NiSO}_4$ ;  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ; pH=2; четырехкамерный электродиализатор, прианодное пространство отделено от исходного раствора анионообменной мембраной.

3 – исходный раствор:  $0,2 \text{ г/л NiSO}_4$ ;  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ; pH 4,0; трехкамерный электродиализатор, анод погружен в исходный раствор.

4 – исходный раствор:  $0,2 \text{ г/л NiSO}_4$ ;  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ; pH 2,0; трехкамерный электродиализатор, анод погружен в исходный раствор.

Таким образом, при создании пилотной установки для очистки никельсодержащих промывных вод гальванических производств необходимо учитывать обязательность отделения прианодного пространства от отдающего раствора твердой анионообменной мембраной.

#### 4.4. Совместная адсорбция Д2ЭГФК и ТОА на границе раздела фаз вода/дихлорэтан

Закономерности адсорбции Д2ЭГФК на границах раздела фаз вода/масло в процессах жидкостной экстракции изучалось рядом авторов. Обзор многих исследований в этой области приведен в работе [44]. Поверхностная активность Д2ЭГФК зависит от кислотности водной фазы. В кислой области монослой полностью состоит из недиссоциированных молекул кислоты, а в щелочной – монослой полностью ионизирован [162,163]. Авторы [164] считают, что при  $pH < 2$  монослой Д2ЭГФК не заряжен.

Закономерности адсорбции ТОА.НС1 на границе раздела фаз вода/толуол подробно описаны нами в разделе 4.1.1.

Таким образом, мы располагаем достаточно подробной информацией об адсорбционном поведении обоих компонентов жидкой мембраны, предложенной для электродиализного извлечения никеля. Однако, во всех рассмотренных случаях использовались неполярные растворители. Поэтому представляло определенный интерес провести измерения межфазного натяжения в полярном растворителе (1,2-дихлорэтане), как при раздельном, так и при совместном присутствии обоих ПАВ в органической фазе. А также, проведя измерения межфазного натяжения под током, проверить адекватность приведенной схемы (рис.29) процессам, происходящим на границе раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана.

Мы установили (рис.31а), что межфазное натяжение границы раздела растворов Д2ЭГФК в дихлорэтане зависит от состава водной фазы. В присутствии ионов никеля в водной фазе с концентрацией 0,1 М (кр.1) и 0,003 М (кр.2) натяжение практически не меняется до концентрации  $C_{Д2ЭГФК}=0,01$  М. На поверхности капли образуется пленка соответствующей никелевой соли. При дальнейшем увеличении концентрации Д2ЭГФК наблюдается подъем поверхностного давления, который сопровождается появлением гидродинамической неустойчивости : капля, формирующаяся на

конце капилляра, раскачивается из стороны в сторону. Мы считаем, что при  $C_{\text{Д2ЭГФК}} \geq 10^{-2}$  М в 1,2-дихлорэтано происходит вытеснение продуктов взаимодействия алкилфосфорной кислоты с катионами никеля молекулами свободной Д2ЭГФК. При этом из-за неравномерности подвода экстрагента к поверхности растущей капли возникают локальные неоднородности состава. Подобное явление мы наблюдали при изучении адсорбции  $\text{Os}_3\text{NHC1}$  в толуоле на границе раздела с раствором тетрахлорпалладата (II) (раздел 4.1.1.). Это явление также описано в работе [164]. В присутствии 0,1 М НС1 в водном растворе поверхностное давление возрастает линейно, начиная  $C_{\text{Д2ЭГФК}} \approx 5 \cdot 10^{-3}$  М. Согласно [164] на границе раздела фаз адсорбируются молекулы Д2ЭГФК. При  $C_{\text{Д2ЭГФК}} > 0,1$  М в 1,2-дихлорэтано изотермы 1-3 (рис.31а) сливаются, другими словами, состав водной фазы не влияет на натяжение.

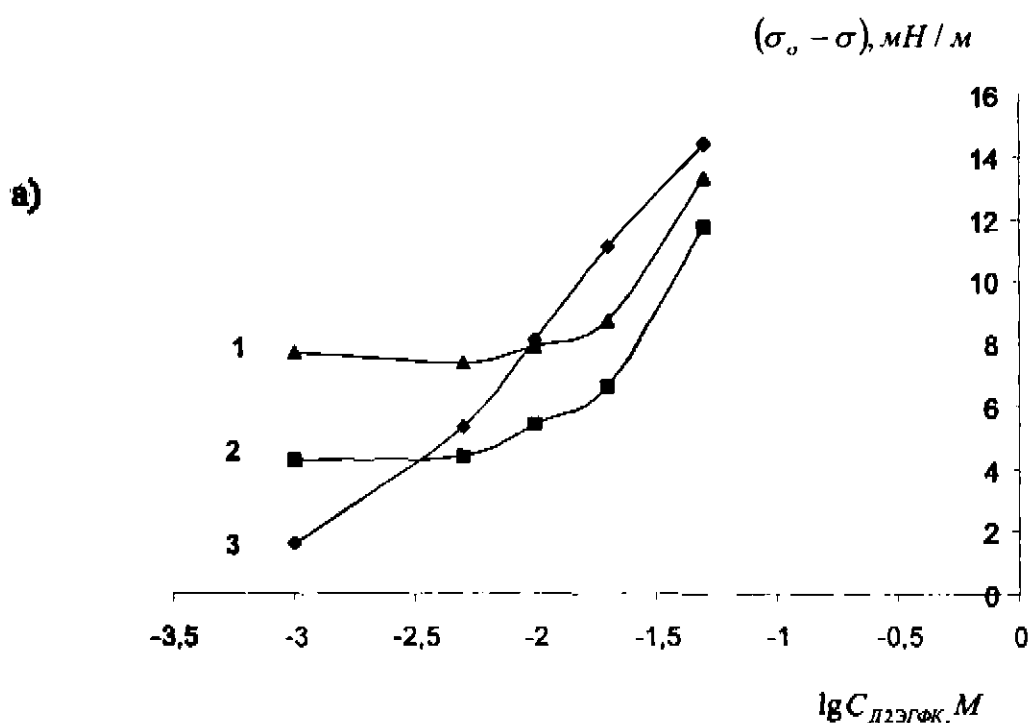


Рис.31а. Фрагменты изотермы поверхностного давления границы раздела растворов Д2ЭГФК в дихлорэтано с водными растворами: 1 - 0,1 М  $\text{NiCl}_2$ ; 2 - 0,003 М  $\text{NiCl}_2$ ; 3 - 0,1 М НС1.

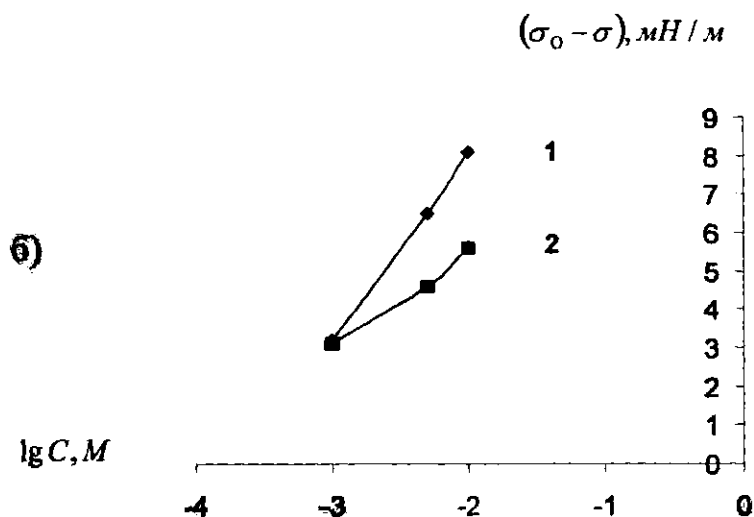


Рис.316. Фрагменты изотермы поверхностного давления границы раздела фаз растворов ТОА (кр.1) в дихлорэтано и эквимольной смеси ТОА и Д2ЭГФК (кр.2) в дихлорэтано с 0,1 М НС1.

Изотерма эквимольной смеси экстрагентов ТОА и Д2ЭГФК представлена на рис.316. Из полученных данных видно, что поверхностная активность эквимольных смесей ниже по сравнению с ТОА. Межфазное натяжение смеси, в отличие от индивидуальных веществ, практически не меняется при замене 0,1 М раствора НС1 на 0,1 М или 0,003 М раствор NiCl<sub>2</sub>.

Из рис.31 мы определили площадь на молекулу, соответствующую предельному заполнению монослоя, эквимольной смеси Д2ЭГФК и ТОА, равную 280 Å<sup>2</sup>, и для индивидуальных веществ : 180 Å<sup>2</sup> и 100 Å<sup>2</sup> для ТОА и Д2ЭГФК, соответственно. Таким образом, при наличии в органической фазе эквимольной смеси экстрагентов состав адсорбционного слоя соответствует стехиометрии 1:1.

Влияние электрического поля. Если в органической фазе, содержащей эквимольную смесь, находится анод, а в водной – катод (такая полярность не способствует процессу экстракции), то прохождение электрического тока приводит к небольшому уменьшению натяжения (<25 %), что совпадает с результатами, приведенными в разделе 4.2.2. для случая, когда в органи-

ческой фазе находится только  $\text{Oct}_3\text{NHC1}$ . Это изменение связано с дополнительной адсорбцией катионов  $\text{Oct}_3\text{NH}^+$ , возникающей из-за их накопления у границы раздела [152]. Ток противоположного направления может снизить межфазное натяжение более, чем в 5 раз (рис.32). В системах, содержащих в органической фазе  $\text{Oct}_3\text{NHC1}$  в 1,2-дихлорэтано, при экстракции  $\text{PtCl}_6^{2-}$  в этих условиях межфазное натяжение обычно не падает ниже 3-4 мН/м. Из рис.32 видно, что действие тока заметно усиливается при замене ионов  $\text{H}^+$  в водной фазе (рис.32,кр.1) на ионы  $\text{Ni}^{2+}$  (рис.32, кр.2). В присутствии катионов никеля в водной фазе на границе раздела появляется пленка соли, а в органической фазе накапливается вода. Высокая электропроводность эквимольной смеси экстрагентов, которая более, чем на порядок выше электропроводности индивидуальных растворов той же концентрации, позволяет использовать высокие плотности тока. Но несмотря на значительную величину тока ( $i = 2,5 \text{ мА/см}^2$ ) разрушение границы раздела фаз, сопровождаемое эмульгированием, не происходит.

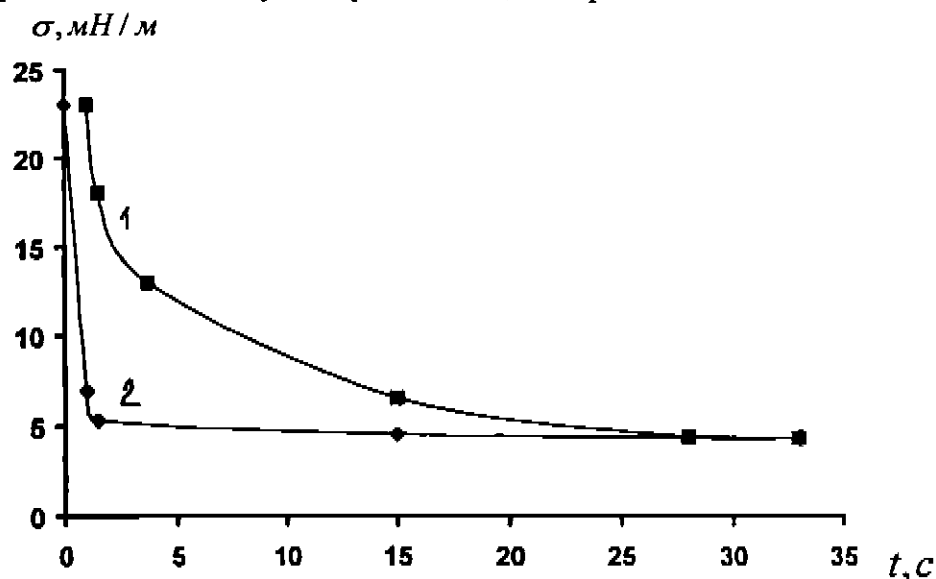


Рис.32. Кинетика изменения межфазного натяжения границы раздела эквимольной смеси ТОА и ДЭГФК (0,01 М) в дихлорэтано с растворами: 1 – 0,1 М  $\text{HCl}$ ; 2 – 0,1 М  $\text{NiCl}_2$ . Водная фаза положительна по отношению к органической (условия, благоприятные для экстракции),  $i = 2,5 \text{ мА/см}^2$ .



Действие электрического тока на границу раздела раствора Д2ЭГФК в 1,2-дихлорэтане с водной фазой, содержащей  $\text{NiCl}_2$  (рис.33, кр.2) выражено значительно сильнее, чем с водной фазой, содержащей  $\text{HCl}$  (рис.33,кр.1).

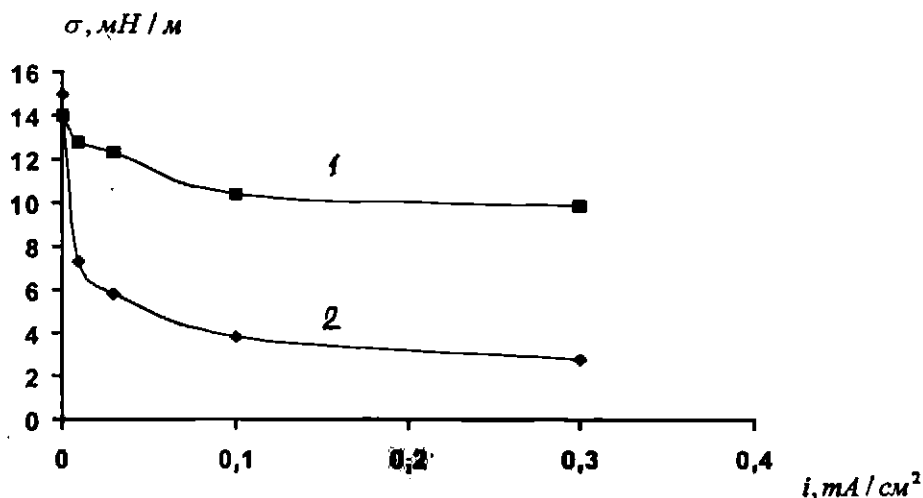


Рис.33. Зависимость изменения межфазного натяжения от плотности протекающего тока на границе раздела 0,05 М Д2ЭГФК в дихлорэтане с водными растворами : 1 - 0,1 М  $\text{HCl}$ ; 2 - 0,1 М  $\text{NiCl}_2$ . Водная фаза положительна по отношению к органической.

Если в водной фазе находятся ионы  $\text{Ni}^{2+}$ , то токи плотностью  $i=1 \text{ mA/cm}^2$  приводят к эмульгированию границы раздела фаз, а токи с плотностью  $3 \text{ mA/cm}^2$  – к взрывному разрушению поверхности. Такое поведение границы раздела фаз можно объяснить тем, что из-за низкой электропроводности органической фазы избыточный заряд с поверхности капли удаляется генерацией большого количества микрокапель водного раствора. В ряде случаев капля деформируется : на ней появляются два конуса, с которых стекают микрокапли. При замене раствора  $\text{NiCl}_2$  на  $\text{HCl}$  такого явления не наблюдается.

Вероятно, такое anomальное влияние электрического поля связано с усиленной диссоциацией Д2ЭГФК на границе раздела и появлением

большого количества значительно более поверхностно-активных, по сравнению с кислотой, анионов. Подобное влияние электрического поля позволяет считать, что экстракция катионов никеля Д2ЭГФК происходит в слоях водной фазы, прилегающих к границе раздела фаз с предварительной диссоциацией кислоты.

#### 4.5. Перколяция проводимости при электродиализе ионов металлов через жидкие мембраны на основе эквимольной смеси экстрагентов Д2ЭГФК и ТОА в дихлорэтане

Процессы межфазного переноса вещества в различных экстракционных и экстракционно-мембранных процессах сопровождаются, как правило, заносом воды в органическую фазу. Существует ряд гипотез, объясняющих это явление: замедленная кинетика обмена на границе раздела молекулами несмешивающихся растворителей в сольватной оболочке ионов [165,166]; транспорт избыточного количества воды в стабилизированных поверхностно-активными веществами обратных мицеллах [167]; эмульгирование водной фазы в органической за счет межфазной неустойчивости (эффект Марангони) [168] и др.

Образование обратных мицелл в фосфорорганических системах не является широко распространенным явлением. Но тем не менее установлено [46,55], что при экстракции  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  Д2ЭГФК в алифатических растворителях (н-гексан, н-гептан) образуются обратные мицеллы, рост которых сопровождается солубилизацией воды и приводит к образованию более ассоциированных микроструктур. В работе [50] приведены данные по содержанию воды в комплексах, образуемых при экстракции  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  с Д2ЭГФК :  $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NiR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuR}_2$ , соответственно. Описана экстракция железа в обратные мицеллы Д2ЭГФК, стабилизированные сульфатом первичного амина [169]. Авторы [170] показали, что в таких системах структура и характер агрегационных процессов в микроэмуль-

сиях, образующихся в экстракционных системах, определяется такими факторами, как общая концентрация экстрагента, наличие модификатора (поверхностно – активных добавок), температура, соотношение фаз.

Таким образом, изложенные выше литературные данные, а также результаты, приведенные в главе 4.4. позволяют нам предположить, что в изученной экстракционной системе происходит образование микроэмульсии типа вода/масло.

С целью изучения изменения электропроводности жидких мембран на основе смеси экстрагентов в условиях электродиализа мы использовали метод вольтамперометрии. При снятии ВАГ регистрировали изменение тока при развертке напряжения. Результаты проведенных измерений представлены на рис.34. Начальные участки ВАГ имеют линейный характер и в основном определяются электропроводностью жидкой мембраны. Увеличение напряжения развертки  $> 100$  В приводит к резкому скачку проводимости системы в случае водных растворов, содержащих катионы  $\text{Ni}^{2+}$  (кр.1),  $\text{Co}^{2+}$  (кр.2), и к плавному ее увеличению для  $\text{Cu}^{2+}$  (кр.4). В первом случае проводимость возрастает на порядок. Если вольтамперометрию проводить в стеклянной ячейке с открытой границей раздела фаз, то в момент скачкообразного изменения сопротивления системы в органической фазе наблюдается появление эмульсии вода/масло. Этот эксперимент особенно нагляден с использованием растворов  $\text{CoCl}_2$ , так как при переходе ионов металла в органическую фазу мембрана окрашивается в голубой цвет. Дальнейшее повышение напряженности электрического поля ( $U > 250$  В) приводит к коалесценции эмульсии и увеличению сопротивления системы. Если концентрацию отдающего раствора, содержащего ионы никеля (кобальта) увеличить на порядок, то форма ВАГ существенно изменится (рис.34,кр.3) : скачок проводимости исчезнет и форма кривой будет аналогична ВАГ для соли меди (рис.34,кр.4).

Таким образом, мы установили, что резкий скачок проводимости наблюдается в случае экстракции катионов никеля и кобальта при

их концентрации в отдающем растворе  $3 \cdot 10^{-3}$  М. В момент резкого увеличения электропроводности в жидкой мембране фиксируется образование эмульсии. При дальнейшем увеличении концентрации ионов этих металлов в отдающем растворе (на порядок) резкого повышения проводимости не наблюдается.

Подобное явление, трактуемое как перколяционный переход [171-173], отмечено при исследовании проводимости ионообменных мембран. Авторы указывают, что в весьма узком диапазоне изменения влагосодержания удельная электропроводность перфторированной мембраны возрастает на несколько порядков. При изучении этого процесса мембрана рассматривается как неупорядоченная перколяционная система. А резкое изменение проводимости объясняется перколяционным переходом – образованием по достижении критического влагосодержания бесконечного кластера, а именно, связанной системы ионообменных кластеров, по которой возможен беспрепятственный транспорт ионов через толщу мембраны.

В работах [172,173] развита перколяционная теория проводимости перфторированных мембран, аналогичная прыжковой проводимости слаболегированных проводников [174]. При изучении электропроводности микроэмульсий типа вода/масло авторы [175 ] сделали заключение, что перколяционная проводимость возникает в результате «выпрыгивания» носителей зарядов из капелек микроэмульсии сквозь монослой ПАВ, и что агрегаты раскрываются только при формировании бинепрерывных эмульсий.

Мы полагаем, что явление перколяции в изученных нами системах возникает при достижении критической концентрации эмульсии и, по-видимому, связано с эстафетным механизмом переноса заряда между каплями эмульсии.

Кинетика перехода никеля из отдающего и в принимающий раствор показана на рис.34 (кр.5,6). Из приведенных данных видно, что эффективный перенос ионов  $Ni^{2+}$  как через границу раздела I, так и II, наблюда-

ется в период образования микроэмульсии и перколяции проводимости в органической фазе. Нами установлено, что в процессе электродиализа происходит закисление отдающего водного раствора : рН отдающего раствора меняется от 5,95 до 3,70 в конце развертки.

Для изучения переноса ионов через жидкую мембрану в процессе снятия ВАГ (рис.34, кр.1) использовали шестикамерную ячейку :

1	2 <sup>1</sup>	2	3	4	5
(+)MgSO <sub>4</sub> 0,5 М	NaClO <sub>4</sub> 0,1 М	NiSO <sub>4</sub> $3 \cdot 10^{-3}$ М	Т О А $5 \cdot 10^{-3}$ М Д2ЭГФК $2 \cdot 10^{-2}$ М дихлорэтан	HCl 0,1 М	MgSO <sub>4</sub> (-) 0,5 М
	5 мл	20 мл	2 мл	20 мл	
МК		МА	I	II	МА

Уменьшение рН отдающего раствора происходит во всех изученных нами системах независимо от наличия перколяции. Повышение концентрации металла в камере 2 на порядок несколько увеличивает конечную величину рН. Мы полагаем, что закисление отдающего раствора происходит в результате частичного растворения Д2ЭГФК в водной фазе. Необходимо подчеркнуть, что при использовании кислых отдающих растворов, содержащих катионы никеля, наблюдается, наоборот, повышение рН раствора по сравнению с начальной величиной (гл.4.3.2.). Таким образом удается избежать потери реагента в ходе процесса электродиализа.

Конструкция 6 - камерного электродиализатора была выбрана специально для определения хлорид ионов в камерах 2 и 2'. На рис.34 (кр.7) приведено суммарное изменение содержания хлорид-ионов в этих камерах. Полученные результаты позволяют с уверенностью сказать, что хлорид- ионы принимающего раствора вносят существенный вклад в перенос

электричества через фазу мембраны в отдающий раствор. Причем наиболее эффективный перенос  $Cl^-$  наблюдается при увеличении напряжения развертки  $> 300$  В. При этом концентрация ионов никеля в отдающем растворе минимальна и при дальнейшем проведении процесса практически не меняется (рис.34,кр.5), а содержание катионов никеля в принимающем растворе максимально. То есть основным переносчиком электрического тока через обе границы раздела фаз на рассмотренной стадии процесса являются хлорид-ионы принимающего раствора.

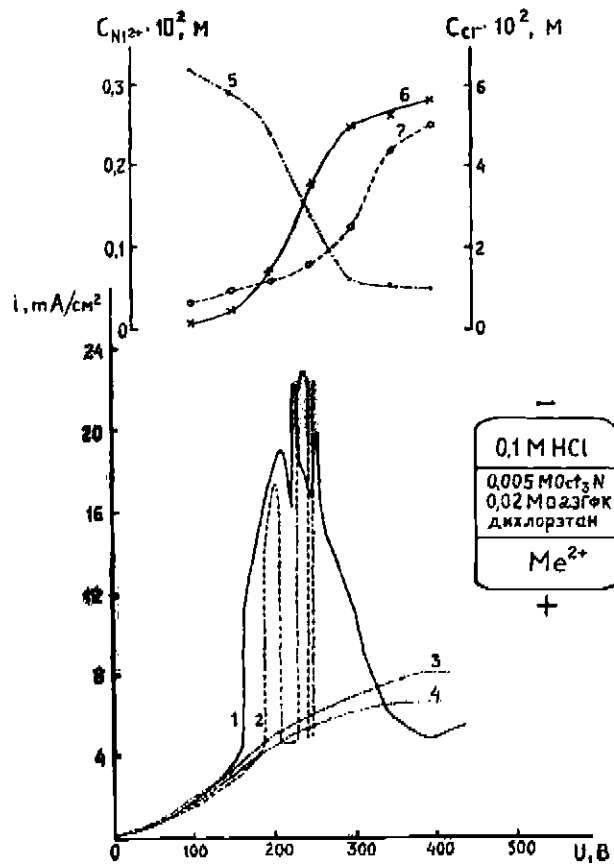


Рис.34. 1 – 4 – вольтамперограммы жидких мембран. Состав отдающего раствора ( $C = 0,003$  M): 1 –  $NiCl_2$ ; 2 –  $CoCl_2$ ; 3 –  $NiCl_2$  ( $C=0,03$  M); 4 –  $CuCl_2$ . 5- концентрация ионов  $Ni^{2+}$  в отдающем растворе; 6 – концентрация ионов  $Ni^{2+}$  в принимающем растворе; 7 – концентрация ионов  $Cl^-$  в отдающем растворе (процесс, соответствующий вольтамперограмме 1). Скорость развертки напряжения  $0,6$  В/с.

Таким образом, установлено, что образование микроэмульсии в органической фазе, происходящее за счет соэкстракции воды вместе с катионами никеля и кобальта, приводит, в определенных условиях, к возникно-

вению перколяции проводимости и не сопровождается падением селективности мембраны. Это явление выгодно отличается от «электрического пробоя» жидких мембран, описанного в разделе 4.2.3. Эти данные хорошо объясняют результаты, полученные при извлечении никеля из кислых растворов, когда, например, двухкратное использование жидкой мембраны приводит к значительному повышению электропроводности системы, но «электрического пробоя» системы при этом не наступает.

## 5. Заключение

При выборе состава жидкой мембраны для изучения электродиализного извлечения ионов, как правило, руководствуются данными по жидкостной экстракции, учитывая при этом требования, накладываемые на органическую фазу при прохождении электрического тока. Однако, специфичность метода (малая площадь контакта фаз, наложение внешнего электрического поля) оказывает существенное влияние на экстракционные процессы и вносит свои закономерности.

В рамках метода электродиализа отсутствует единая методология, позволяющая достаточно подробно изучить основные процессы, происходящие в экстракционной системе при наложении внешнего электрического поля, и выявить общие закономерности. Поэтому при изучении экстракционных систем, используемых в электродиализе, были привлечены дополнительные методы исследований (вольтамперометрия, метод висячей капли), которые дают возможность изучить строение границы раздела фаз при прохождении электрического тока (метод висячей капли), а также изменение электропроводности жидкой мембраны в процессе электродиализного извлечения ионов (вольтамперометрия). Использование этих методов позволило установить механизм переноса ионов через фазу жидкой мембраны, что является немаловажным не только для понимания процесса,

но и позволяет прогнозировать поведение экстракционной системы при дальнейших исследованиях.

Каждая экстракционная система имеет свои особенности. Но при использовании разных видов ионов в отдающем растворе и экстрагентов в жидкой мембране, при условии, что процесс извлечения происходит по одному механизму (ионообменному), можно установить общие закономерности.

Так, при извлечении анионов  $PtCl_6^{2-}$ ,  $PdCl_4^{2-}$  мы использовали растворы солей ТОА и ЧАО, которые являются классическими анионообменниками (система А). При извлечении катионов  $Ni^{2+}$  - растворы ДЭГФК, которая является классическим катионообменником (система В). При этом в обоих случаях отдающий раствор содержит целевой компонент и электролит фона. В обеих системах ионы электролита фона принимают участие в переносе электричества через фазу жидкой мембраны. В системе, содержащей  $Ni^{2+}$  в водном растворе, установлен и «встречный» поток анионов  $Cl^-$  из принимающего раствора в отдающий.

В процессе электродиализа и электрохимической экстракции происходит занос воды в фазу мембраны: в системе А - преимущественно анионами электролита фона ( $Cl^-$ ), что на определенной стадии процесса приводит к «электрическому пробую» и полной потере селективности мембраны; в системе В - в гидратной оболочке катионов  $Ni^{2+}$  и ионов гидроксония. При этом в органической фазе образуется микроэмульсия, электропроводность системы возрастает и при определенных условиях может наблюдаться перколяция проводимости, однако потери селективности при этом не происходит.

В системе А целевой компонент присутствует в отдающем растворе в микроколичествах, а электролит фона - в макроколичествах. Поскольку реакция обмена анионов платиновых металлов с алкиламмониевыми солями является диффузионно-контролируемой, то при наложении тока на систему в определенный момент наступает концентрационная поляризация:



практически весь ток через систему переносят анионы  $\text{Cl}^-$ , что неизбежно приводит к «электрическому пробою». Для избежания этого явления необходимо проводить процесс извлечения этих металлов при низких плотностях тока. Несмотря на то, что процесс извлечения потребует длительных экспериментов, мы считаем это целесообразным при извлечении платиновых металлов из разбавленных растворов.

В системе В целевой компонент и электролит фона присутствуют примерно в равных концентрациях, причем при данной величине  $\text{pH}=2$  в жидкостном варианте реакция обмена не происходит. Использование высоких плотностей тока позволяет осуществить преимущественный перенос ионов водорода в начальный период процесса и тем самым создать условия для экстракции катодов никеля Д2ЭГФК.

Таким образом, привлечение дополнительных методов исследования экстракционной системы, содержащей в водной фазе анионы платиновых металлов, а в органической – хлорид три-*n*-октиламмония, с использованием данных по электродиализу, полученных другими авторами, позволило выявить основные закономерности, происходящие на границе раздела фаз вода/масло и в объеме жидкой мембраны при прохождении электрического тока, и определить схему переноса ионов в электрохимической системе. Найдены оптимальные условия электродиализного извлечения никеля (состав жидкой мембраны, рабочая плотность тока и т.д.). Изучены основные закономерности процесса, определена схема переноса ионов никеля через жидкую мембрану при прохождении электрического тока. Проведенные исследования позволили предложить условия электродиализного извлечения никеля из кислых промывных вод гальванических производств, не требующие корректировки  $\text{pH}$  отдающего раствора.

## 6. Выводы

1. Установлено, что тетрахлорпалладат три-н-октиламина обладает меньшей поверхностной активностью по сравнению с хлоридом три-н-октиламмония при адсорбции из неводной фазы на границе раздела вода/толуол.

2. Измерением межфазного натяжения экстракционных систем показано, что состояние границы раздела фаз вода/масло адекватно отражает процессы, происходящие при экстракции тетрахлорпалладата (II) толуольными растворами три-н-октиламина, а также – при экстракции тетрахлорпалладата (II) и гексахлорплатината (IV) растворами солей четвертичных аммониевых оснований ( $\text{Oct}_4\text{NC1}$  ;  $\text{La}_4\text{NC1}$  ) в дихлорэтане.

3. Методом вольтамперометрии и методом висячей капли установлено, что при электродиализном извлечении анионов  $\text{PtCl}_6^{2-}$  из кислых растворов растворами хлорида три-н-октиламмония в дихлорэтане происходит обеднение примембранного слоя по ионам целевого компонента и в дальнейшем переносе электрического тока через фазу мембраны в основном участвуют анионы фонового электролита ( $\text{Cl}^-$ ), что приводит к значительной потере селективности системы.

4. Методом вольтамперометрии обнаружено, что при определенных условиях электродиализа ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  через жидкие мембраны на основе смеси экстрагентов (Д2ЭГФК и ТОА в дихлорэтане) возникает перколяция электрической проводимости мембраны.

5. Установлено, что при прохождении электрического тока через границу раздела фаз отдающий раствор, содержащий катионы  $\text{Ni}^{2+}$ / ор-

ганическая фаза, в последней появляется эмульсия типа вода/масло, которая стабилизирована за счет адсорбции экстрагентов на границе раздела фаз.

6. Установлено, что в условиях наложения внешнего электрического поля процессу экстракции катионов никеля из кислых сульфатных растворов предшествует стадия преимущественного переноса ионов водорода через границу раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана.

7. Найден оптимальный состав жидкой мембраны, позволяющий практически полностью извлекать катионы никеля из кислых растворов без корректировки рН исходного раствора.

## Список цитируемой литературы

1. *Борбат В.Ф.* Металлургия платиновых металлов. М., «Металлургия», 1977, 168.
2. *Масляницкий И.Н., Чигаев Л.В.* Металлургия благородных металлов. М., «Металлургия», 1972, 366.
3. Анализ и технология благородных металлов. М., «Металлургия», 1971, 470.
4. *Шмидт В.С.* Экстракция аминами. М., «Атомиздат», 1970, 312.
5. *Перрин Д.* Органические аналитические реагенты. М., «Мир», 1967, 407.
6. *Бимшиш Ф.* Аналитическая химия благородных металлов. М., «Мир», 1969, ч.1 и 2.
7. *Синицын Н.М., Пичков В.Н.* Экстракция платиновых металлов в гидрометаллургии. М., Цветметинформация, 1967, 36.
8. *Борбат В.Ф.* Применение экстракции для извлечения и разделения металлов. М., Цветметинформация, 1967, 75.
9. *Мазурова А.А., Гиндин Л.М.* ЖНХ, 1965, 10,2, 489.
10. *Иванова С.Н., Гиндин Л.М., Миронова Л.Я.* Изв. СО АН СССР. Сер.хим. н., 1964, 7, 2, 35.
11. *Борбат В.Ф., Коуба Э.Ф.* Изв. Вузов, Цветметаллургия, 1965, 6, 47.
12. *Гиндин Л.М.* Экстракционные процессы и их применение. М., «Наука», 1984, 144.
13. *Гиндин Л.М., Иванова С.Н., Мазурова А.А., Миронова Л.Я.* ЖНХ, 1965, 10, 2, 502.
14. *Селезнева И.А., Иванова С.Н.* VI Всес. конф. по химии экстракции. Кемерово 1981. Тезисы докладов, ч.1, 81.
15. *Иванова С.Н., Курасова С.С., Гиндин Л.М. и др.* Исследование резкстракции платиновых металлов из экстрактов на основе солей аминов. ИНХ СО АН СССР. Деп. рукопись N 4349, 1977, 33.

16. *Гиндин Л.М., Васильева А.А.* Изв. СО АН СССР. Сер.хим.н., 1980, **14**, 6,55.
17. *Васильева А.А., Гиндин Л.М., Пелина Г.Н., Мальчиков Г.Д.* Изв. СО АН СССР. Сер. хим.н., 1969, **14**, 6, 40.
18. *Иванов И.М., Гиндин Л.М., Чичагова Г.Н.* Изв. СО АН СССР, Сер.хим. н., 1967, **7**, 3, 100.
19. *Иванова С.Н., Дружинина И.А., Плотникова Г.И. и др.* Изв. СО АН СССР. Сер хим.н., 1984, **15**, 5, 86.
20. *Куликова Л.Д., Ткачева Э.А., Пурин Б.А.* Изв АН ЛатвССР.Сер.хим., 1982, **4**, 387.
21. *Садырбаева Т.Ж., Куликова Л.Д., Пичугин А.А.* Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим., 1986, **6**, 682.
22. *Садырбаева Т.Ж., Пурин Б.А.* Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим.,1990, **3**,311.
23. *Голубев В.Н., Филатова Т.А.* Изв.АН ЛатвССР.Сер.хим.,1977, **5**, 525.
24. *Голубев В.Н., Филатова Т.А.* Изв. АН ЛатвССР.Сер.хим., 1977, **6**, 684.
25. *Голубев В.Н., Филатова Т.А.* Изв. АН ЛатвССР.Сер.хим., 1977, **6**,687.
26. *Куликова Л.Д., Петриченко О.И., Садырбаева Т.Ж., Янсоне А.К.* Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим., 1989, **3**, 316.
27. *Садырбаева Т.Ж., Куликова Л.Д., Пурин Б.А.* Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.,1989, **3**, 329.
28. *Куликова Л.Д., Петриченко О.И., Садырбаева Т.Ж., Янсоне А.К.* Изв. АН ЛатвССР.Сер.хим., 1989, **3**, 323.
29. *Садырбаева Т.Ж., Пурин Б.А.* Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 1993, **1**, 35.
30. *Москвин Л.Н., Шматко А.Г., Красноперов В.М.* Электрохимия, 1986, **22**, 8, 1109.
31. *Шматко А.Г., Москвин Л.Н., Красноперов В.М.* Электрохимия, 1988, **24**, 12, 1628.
32. *Шматко А.Г., Москвин Л.Н.* Электрохимия, 1991, **27**, 1, 38.
33. *Шматко А.Г., Москвин Л.Н., Красноперов В.М.* Электрохимия, 1991, **27**, 9, 1092.

34. *Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К.* Экстракция галогенидных комплексов металлов. М., «Наука», 1973, 378.
35. *Серга В.Э., Куликова Л.Д.* Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 1994, 2, 131.
36. *Ritcey G.M., Ashbrook A.W.* Cobalt and Nickel Separation. US pat. 3,399, 055, 1968.
37. *Пушков А.А., Ланин В.П., Травкин В.Ф.* В сб.: Химия и технология редких металлов. М., МХТИ, 1986, 143, 33.
38. *Mihalop P., Barton C.J., Logsdail D.H., Mc Kay H.A.C., Scargill D.* In: Proc. Int.Conf. on Solv. Extr. London, 1974, 2, 1263.
39. *Ланин В.П., Баронин И.В., Пушков А.А., Травкин В.Ф.* Цветные металлы, 1985, 11, 21.
40. *Скрипченко А.С., Солдатов В.С.* Весці АН БССР, 1986, 6, 14.
41. *Гиндин Л.М., Иванов И.М., Налькина З.А.* Изв.СО АН СССР. Сер. хим. н., 1966, 1, 3, 134.
42. *Preston J.S., Fleming C.A.* In: 3<sup>rd</sup> Int.Symp.Hydromet. AIME Meet. Atlanta (Ga), 1983, 475.
43. *Kizim N.Ph., Davidov Yu.P., Larkov A.P.* In: Int. Solv. Extr.Conf., Moscow, 1988, 2, 47.
44. *Тарасов В.В., Ягодин Г.А., Пичугин А.А.* Кинетика экстракции неорганических веществ. ВИНТИ, 1984, 11, 170.
45. *Kertes A.S.* In:Recent Advances in Liguid-Liquid Extraction/ Ed.C.Hanson London, Pergamon Press, 1971, 15.
46. *Neuman R.D., Nai-Fu Zhou, Jinguang Wu.* Separ. Sci. and Technol., 1990, 25 (13-15), 1655.
47. *Yurtov E.V., Murashova N.M.* In: Int.Symp.Extraction processes in XXI century. Moscow, 1999, 25.
48. *Chekmarev A.M., Bukar N.V., Kim V, Sinegribova O.A., Chibrikina E.I.* In: Int.Solv.Extr.Conf., Melbourne, 1996, 389.

49. *Стоянов Е.С., Михайлов В.А., Трофимова Е.В. и др.* ЖНХ, 1985, **30**, 12, 3066.
49. *Sato T., Nakamura T.* J. Inorg.Nucl.Chem., 1972, **34**, 11, 3721.
50. *Стоянов Е.С., Михайлов В.А., Богданов А.П.* Коорд.химия, 1990, **16**, 10, 1383.
51. *Стоянов Е.С., Михайлов В.А.* Коорд.химия, 1990, **16**, 11, 1537.
52. *Neuman R.D., Zhi-Jian Yu, Ibrahim T.H.* In: Int. Solv. Extr.Conf., Melbourne, 1996, 135.
53. *Neuman R.D., Ibrahim T.H.* Langmuir, 1999, **15**, 1, 10.
54. *Neuman R.D., Park S.J.* J. Colloid and Interface Sci., 1992, **152**, 1, 41.
55. *Giganov G.P., Travkin V.F., Pushkov A.A. et al.* In: Int. Solv.Extr.Conf., Moscow, 1988, 3, 228.
56. *Гиганов Г.П., Травкин В.Ф., Котухов С.Б., Лосова М.В.* Цветные металлы, 1989, 7, 58.
57. *Травкин В.Ф., Кубасов В.Л., Котухов С.Б.* ЖПХ, 1992, **65**, 7, 1502.
58. *Rickelton W.A., Robertson A.J., Burley D.R.* Extraction Process for Selective Removal of Cobalt (II) from Aqueous Solutions. Eur.pat. Appl. EP 46, 1982, 933.
59. *Golding J.A., Fu Zun, Zhao Shizhen et al.* Solv. Extr. and Ion Exch. 1993, **11**, 1, 91.
61. *Xu Q., Shen D., Jiang Y., Yuan C.* Solv. Extr. and Ion Exch., 1986, **4**, 5, 927.
62. *Li Zhou, She Gaoyao.* J. Tsinghua Univ., 1992, **32**, 3, 67.
63. *Травкин В.Ф., Лосова М.В., Булгакова В.Б. и др.* ЖНХ, 1987, **32**,3, 732.
64. *Клетеник Ю.Б., Седова С.А.* ЖПХ, 1983, **56**, 7, 1510.
65. *Kholkin A.I., Kuzmin V.I., Pashkov G.L. et al.* In: Int. Solv. Extr. Conf., Moscow, 1988, 3, 215.
66. *Sabot J.L., Bauer P.J.* J. Inorg. Chem., 1979, 41, 767.
67. *Гиндин Л.М., Бобиков П.И., Патюков Г.М. и др.* Цветные металлы, 1961, 12, 22.

68. Николаев А.В., Холькин А.И., Гиндин Л.М. и др. Изв. СО АН СССР. Сер.хим.н., 1972, **5**, 12, 52.
69. Flett D.S., Cox M., Heels I.D. J. Inorg. Nucl. Chem., 1975, **37**, 12,2533.
70. Флейтлих И.Ю., Холькин А.И., Сергеев В.В. и др. Цветные металлы, 1997, **3**, 31.
71. Флейтлих И.Ю., Холькин А.И., Макаров И.В. и др. В сб.:Современные проблемы химии и технологии экстракции. 1999, **2**, 244.
72. Spaccamela E., Marchetti M.T., Cereti M. Chim. Industria, 1961, **43**, 2, 133.
73. Навтанович М.А., Красников Г.П., Лутова Л.С. В сб.: Исследования в области металлургии никеля и кобальта. Научные труды Гипроникель, Л.,1983, 106.
74. Long R.S., Magner J.E. Пат. США, 3128156, 8.02.60-7.07.64.
75. Preston J.S., Dupreez A.C. J.of Chem. Technol. And Biotechnol., 1998, **71**, 1, 43.
76. Przeszlakowski S., Wydra H. Hydrometallurgy, 1982, **8**, 1, 49.
77. Ramesh V. In: Int. Solv. Extr. Conf. Moscow, 1988, **3**, 246.
78. Parija C., Reddy B. R., Sarma P.V.R.V. Hydrometallurgy, 1998, **49**, 3, 255.
79. Alguacil F.J., Cobo A. Hydrometallurgy, 1998, **48**, 3, 291.
80. Радушев А.В., Гусев В.Ю., Богомазов Г.С. ЖПХ, 1996, **69**, 8, 1283.
81. Радушев А.В., Гусев В.Ю., Богомазов Г.С. В сб.: Современные проблемы химии и технологии экстракции,1999, **2**, 189.
82. Xu Q., Shen D., Jiang Y., Yuan C. Solv. Extr. and Ion Exch., 1986,**4**,5,927.
83. Tekete S.O., Meyer G.A., Wicker C. R. In.: Int. Symh. Hydromet. AIME Meet., Atlanta, 1977, 77.
84. Холькин А.И., Флейтлих И.Ю., Пашков Г.Л. и др. В сб.: Современные проблемы химии и технологии экстракции. 1999, **2**, 140.
85. Лисовский В.Б., Губин А.Ф., Волковская Е.И. В сб.: Физико-химические проблемы химических производств. М., МХТИ, 1990, 64.



86. *Ивахно С.Ю., Афанасьев А.В., Ягодин Г.А.* Мембранная экстракция неорганических веществ. М.,ВИНИТИ, 1985, 13, 127.
87. *Samar M., Pareau D., Chesne A., Durand G.* Bulletin de la Soc.Chim. De France. 1992, **129**, 3, 259.
88. *Juang R.S., Jiang J.D.* J. of Membr.Sci.,1995, **100**, 2, 163.
89. *Yamashita K., Kakoi T., Kosaka H. et al.* J.of Separ. Sci.and Technol.,1998, 1998, **33**, 3, 369.
90. *Ивахно С.Ю., Гусев В.Ю.,Акутина В.А., Кадосов Д.Б.* Экстракция кобальта (II) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой через импрегнированные и толстослойные жидкостные мембраны. М.,МХТИ, 1986. Деп. ВИНТИ 21.04.86, N 2880.
91. *Marty J., Persin M., Sarrazin J.* J. of Membr. Sci., 1997, **137**, 1-2, 211.
92. *Babcock W.C., Baker R.W., Kelly D.J. et al.* U.S. government res. rep., 1980, 7, PB 80-110430, 1174.
93. *Babcock W.C., Baker R.W., Kelly D.J. et al* U.S. government res. rep., 1979, **22**, PB-298272/CGA, 124.
94. *Obermayer A.S., Nichols L.D.,Allen M.B.* U.S. government res. rep.,1981, **5**, PB-81-123267, 915.
95. *Nichols L.D., Obermayer A.S., Allen M.B.* U.S. government res. rep,1982, **20**, PB-82-218652, 4034.
96. *Osseo-Asare K., Lin K.L., Chaiko D.I.* In: Proc. Int. Solv. Extr. Conf. Denver (Colorado), 1983, 313.
97. *Куваева З.И., Водопьянова Л.А., Микулич А.В.* Весті АН БССР.Сер. хим.,1989, 6, 26.
98. *Kataoka T., Hucuku T.* Chem. Eng.,1986, **31**, 12, 933.
99. *Teramoto M., Matsuyama H., Takaya H.* In: Int. Solv. Extr. Conf. Moscow, 1988, 3, 110.
100. *Matsuyama A., Katayama Y., Kojima M.* J. Chem. Eng. Japan, 1987, **20**, 3, 213.
101. *Ting-Chia Huang, Ten-Hua Tsai.* In: Int. Solv.Extr.Conf. Kyoto,1990,272.

102. *Acosta A., Valenzuela F., Basualto C. et al.* Boletin de la Sociedad Chilena de quimica, 1998, **43**, 4, 401.
103. *Marchese J., Campderros M., Acosta A.* J. of Chem. Technol. and Biotechnol., 1995, **64**, 3, 293.
104. *Пурин Б.А.* Изв. АН ЛатвССР, 1971, 5, 31.
105. *Голубев В.Н., Пурин Б.А.* Авт. свид. СССР N 542526, 1977, БИ, 1977, 2, 11.
106. *Purin B.A., Chibizov V.P., Kulikova L.D.* In: Int. Solv. Extr. Conf. Moscow, 1988, 3, 13.
107. *Серга В.Э., Куликова Л.Д., Пурин Б.А.* Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 1993, 6, 676.
108. *Серга В.Э., Куликова Л.Д., Пурин Б.А.* Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 1998, 1, 44.
109. *Serga V.E., Kulikova L.D., Purin B.A.* Separ. Sci. and Technol., 2000, **35**, 2, 299.
110. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справ. под ред. Черняева И.И. М., «Наука», 1964, 339.
111. *Попов А.Н.* Дисс. канд. хим. наук. Рига, 1979, 143.
112. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М., ИЛ, 1958, 520.
113. *Гиндин Л.М., Иванова С.Н.* Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н., 1964, 7, 2, 28.
114. *Kertes A.S., Markovits G.* J. Phys. Chem., 1968, **72**, 12, 4202.
115. *Patrige J.A., Jenser R.S. J.* Inorg. Nucl. Chem., 1969, **31**, 8, 2587.
116. *Вейнганд – Хильгетаг.* Метод эксперимента в органической химии. М., «Химия», 1968, 944.
117. *Попов А.Н., Голубев В.Н., Филатова Т.А.* Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1967, 5, 544.
118. *Волгин В.Д., Дытнерский Ю.И., Плановский А.И.* Коллоидный журнал, 1968, **13**, 3, 342.

119. *Яндер Г., Заковский И.* Мембранные целло- и ультрафильтрационные фильтры. Л., «Химтеориздат», 1937, 180.
120. *Куликова Л.Д., Осе В.П.* Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим., 1986, 2, 214.
121. *Попов А.Н., Тимофеева С.К., Куликова Л.Д.* Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1982, 3, 374.
122. *Попов А.Н., Тимофеева С.К.* Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим., 1982, 1, 100.
123. *Гаркинс В.Д.* Физические методы органической химии. /Под ред. Вайсбергера А. М., ИЛ, 1950, 1, 163.
124. *Wilkinson M.C.* J. Coll. Inter. Sci., 1972, 40, 1, 14.
125. *Евланова Т.В., Попов А.Н.* Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим., 1989, 1, 43.
126. *Betts I., Pethica B.* Trans. Faraday Soc., 1960, 56, 8, 1515.
127. *Богуславский Л.И.* Биоэлектрохимия и граница раздела фаз. М., «Наука», 1978, 360.
128. *Davies I., Rideal E.* Interfacial Phenomena .N.Y.-L., Academic Press, 1963, 480.
129. *Попов А.Н., Тимофеева С.К.* Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим., 1983, 4, 406.
130. *Шленская В.И., Хвостова В.П., Пешкова В.М.* ЖАХ, 1962, 17, 3, 598.
131. *Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьев И.В. и др.* Аналитическая химия платиновых металлов. М., «Наука», 1972, 612.
132. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М., «Химия», 1966, 2, 976.
133. *Уильямс У.Дж.* Определение анионов. М., «Химия», 1982, 304.
134. *Хейфец Л.В., Навтанович М.Л., Шнеерсон А.А.* V Всесоюзная конференция по химии экстракции. Новосибирск, 1978. Тезисы докладов, 126.
135. *Попов А.Н.* Электрохимия, 1984, 20, 12, 1571.
136. *Попов А.Н., Пурин Б.А.* ДАН СССР, 1979, 246, 3, 659.
137. *Попов А.Н., Серга В.Э., Пурин Б.А.* ДАН СССР, 1985, 281, 1, 109.
138. *Pizzichini M., Chiarizia R., Danezi P. J.* Inorg. and Nucl. Chem., 1978, 40, 4, 669.

139. *Попов А.Н.* ЖФХ, 1981, **55**, 2, 466.
140. *Щипунов Ю.А.* ЖФХ, 1982, **56**, 11, 2782.
141. *Шнеерсон А.А., Хейфец В.Л.* Коллоид. журнал, 1980, **42**, 5, 935.
142. *Иванова С.Н., Гиндин Л.М., Миронова Л.Я.* ЖНХ, 1967, **12**, 6, 1638.
143. *Иванова С.Н., Гиндин Л.М., Черняева А.П. и др.* Изв. СО АН СССР. Сер.хим.н., 1974, **4**, 2, 3.
144. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л., «Химия», 1976, 328.
145. *Серга В.Э., Куликова Л.Д., Попов А.Н.* Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим., 1986, 2, 207.
146. *Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В.* Электрохимия ионитов. Новосибирск, «Наука», 1972, 200.
147. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Введение в электрохимическую кинетику. М., «Высшая школа», 1983, 400.
148. *Попов А.Н., Тимофеева С.К.* Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим., 1990, 6, 707.
149. *Комаров С.В., Копырин А.А., Пролев В.В.* Теоретические основы экстракции ассоциированными реагентами. М., «Энергоатомиздат», 1984, 128.
150. *Хванг С.-Т., Каммермейер Н.* Мембранные процессы разделения. М., «Химия», 1981, 464.
151. *Kizim N.F., Pronin E.V.* In: Proc. Int. Solv. Extr. Symp. Moscow, 1998, 348.
152. *Blank M.* J.Coll. Inter. Sci., 1966, **22**, 1, 51.
153. *Попов А.Н., Пурин Б.А.* Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим., 1981, 2, 169.
154. *Ньюмен Д.* Электрохимические системы. М., «Мир», 1977, 464.
155. *Yagodin G.A., Tarasov V.V.* Solv. Extr. and Ion Exch., 1984, 2, 1.
156. *Голубев В.Н., Пурин Б.А.* ДАН СССР, 1975, **221**, 1, 34.
157. *Голубев В.Н., Попов А.Н., Пурин Б.А.* Электрохимия, 1976, 12, 9, 1478.
158. *Даймонд Р.М., Так Д.Г.* Экстракция неорганических соединений. «Госатомиздат», 1962, 88.

159. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. М., «Машиностроение», 1985, 2, 246.
160. Куликова Л.Д., Петриченко О.И., Садырбаева Т.Ж., Серга В.Э., Янсоне А.К. VI Всес. конференция по органическим реагентам в аналитической химии. Саратов, 1989. Тезисы докладов, ч.2, 210.
161. Стоянов В.С. X конференция по экстракции. Москва, 1994. Тезисы докладов, 126.
162. Тарасов В.В., Фомин А.В., Ягодин Г.А. Электрохимия, 1971, 5, 12, 1300.
163. Gaoncar A.G., Neuman R.D. J. Coll. Inter. Sci., 1987, 119, 1, 251.
164. Фанштейн Е.В., Попов А.Н. Изв.АН ЛатвССР. Сер.хим., 1990, 5, 592.
165. Тарасов В.В., Новиков А.П., Ягодин Г.А. ЖФХ, 1982, 56, 5, 1242.
166. Голубев В.Н., Контуш А.С. Электрохимия, 1987, 23, 2, 249.
167. Ягодин Г.А., Ивахно С.Ю., Гусев В.Ю., Левкин А.В. ДАН СССР, 1982, 266, 5, 1198.
168. Koryta J. Electrochim. Acta., 1987, 32, 5, 419.
169. Liu Huizhju, Yu Shuqiu, Chen Jiayong et al. Solvent Extraction. 1990. Part A. Elsevier, 1992, 793, 853.
170. Чекмарев А.М., Синегрибова О.А., Ким В. и др. Коллоид. журнал, 1996, 58, 1, 109.
171. Hsu W.J., Barkley J.R., Meakin P. Macromolecules, 1980, 13, 1, 198.
172. Тимашев С.Ф. ДАН СССР, 1985, 283, 4, 930.
173. Тимашев С.Ф., Гладких Г.Н. ДАН СССР, 1982, 262, 3, 656.
174. Скал А.С., Шкловский Б.И. Физ. и техн. полупроводников. 1974, 8, 8, 1586.
175. Maitra A., Mathew C., Varshney M. J. Phys. Chem., 1990, 94, 13, 5290.

## Список опубликованных работ

1. *Серга В.Э., Куликова Л.Д., Попов А.Н.* Адсорбция на границе раздела фаз вода/толуол при экстракции тетрахлорпалладиата (II) три-*n*-октиламином. Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим., 1986, 2, 207.
2. *Попов А.Н., Тимофеева С.К., Серга В.Э.* Вольтамперометрия жидких мембран. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 1991, 6, 675.
3. *Серга В.Э., Куликова Л.Д., Пурин Б.А.* Электродиализный перенос никеля через жидкие мембраны. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 1993, 6, 676.
4. *Серга В.Э., Куликова Л.Д., Пурин Б.А.* Механизм электродиализного переноса никеля (II) через жидкие мембраны на основе ди-2-этилгексил-фосфорной кислоты. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 1998, 2, 44.
5. *Серга В.Э., Куликова Л.Д.* Обзор. Экстракционные и мембранные методы извлечения и разделения кобальта и никеля. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 1994, 2, 131.
6. *Serga V.E., Kulikova L.D., Purin B.A.* Extraction of Nickel by Liquid Membranes in an Electric field. *J. Separ. Sci. and Technol.*, 2000, 35, 2, 299.
7. *Popov A., Serga V.* Conductivity percolation emerging at electrodialysis of metal ions through liquid membranes. Thesis of 2<sup>nd</sup> Baltic Conference on Electrochemistry, Vilnius, 1999, 79.
8. *Серга В.Э., Куликова Л.Д., Пурин Б.А.* Влияние электрического поля на извлечение никеля смесями экстрагентов. XI Российская конференция по экстракции. Москва, 1998, 176.

9. *Попов А.Н., Серга В.Э.* Совместная адсорбция ди-2-этилгексилфосфорной кислоты и триоктиламина на границе раздела фаз вода/ дихлорэтан. Влияние электрического поля. XI Российская конференция по экстракции. Москва, 1998, 174.
10. *Куликова Л.Д., Петриченко О.И., Садырбаева Т.Ж., Серга В.Э., Янсоне А.К.* Особенности применения органических реагентов в процессах электрохимической экстракции и реэкстракции платиновых металлов. VI Всесоюзная конференция по органическим реагентам в аналитической химии. Саратов, 1989. Тезисы докладов, часть 2, 210.