

## ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ БЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ



А.Е. Леснов,  
доктор химических наук,  
старший научный сотрудник,  
Институт технической химии  
УрО РАН



С.А. Денисова,  
кандидат химических наук,  
доцент кафедры  
аналитической химии,  
Пермский государственный  
университет

Рассмотрены основные направления разработки безопасных процессов жидкостной экстракции. Основное внимание уделено описанию экстракционных систем с единственным жидким компонентом – водой, расслаивание которых на две жидкие фазы происходит за счет процессов высаливания или химического взаимодействия между компонентами раствора. Предложенные в Пермском государственном университете и Институте технической химии УрО РАН экстракционные системы на основе производных антипирина или промышленно выпускаемых поверхностно-активных веществ не содержат токсичных и пожароопасных компонентов и позволяют эффективно извлекать ряд ионов металлов из растворов сложного состава.

Экстракционный метод выделения, разделения и концентрирования является одним из наиболее распространенных и широко используется в практике аналитической химии и химической технологии. Метод универсален, поскольку пригоден для выделения как органических, так и неорганических веществ. Экстракционный процесс достаточно быстр, отличается простой техникой исполнения, легко поддается автоматизации. Жидкостная экстракция основана на распределении целевого компонента между двумя несмешивающимися жидкими фазами. По способу образования жидких несмешивающихся фаз можно предложить следующую классификацию экстракционных систем (рис. 1).

Наибольшее распространение в аналитической химии и технологии получили экстракционные системы с водной и органической фазами, расслаивание в кото-

рых осуществляется за счет ограниченной взаимной растворимости воды и органического растворителя. Этим системам, наряду с достоинствами, присущ ряд недостатков, основной из которых – необходимость применения органических растворителей – пожароопасных и токсичных веществ. В связи с этим проблема снижения токсичности и повышения безопасности экстракционных процессов является актуальной. Для ее решения можно предложить ряд путей (рис. 2).

Во-первых, не до конца исчерпан себя традиционный путь – поиск малотоксичных экстракционных реагентов и растворителей. Во-вторых, существуют нетрадиционные способы, например, экстракция легкоплавкими реагентами или извлечение ионов металлов в системах без органического растворителя. Наиболее перспективный путь – это экстракция в системах без органического растворите-

ля. В этом случае расслаивание раствора на две жидкие фазы может быть обеспечено за счет образования мицелл с последующим выделением ПАВ в самостоятельную фазу, высаливания или химического взаимодействия между компонента-

ми водного раствора, которое приводит к образованию нового соединения.

Настоящая статья посвящена обобщению работ по экстракции ионов металлов в расслаивающихся системах с химическим взаимодействием и высаливанием.



Рис. 1. Классификация экстракционных систем по характеру расслаивания на две жидкие фазы

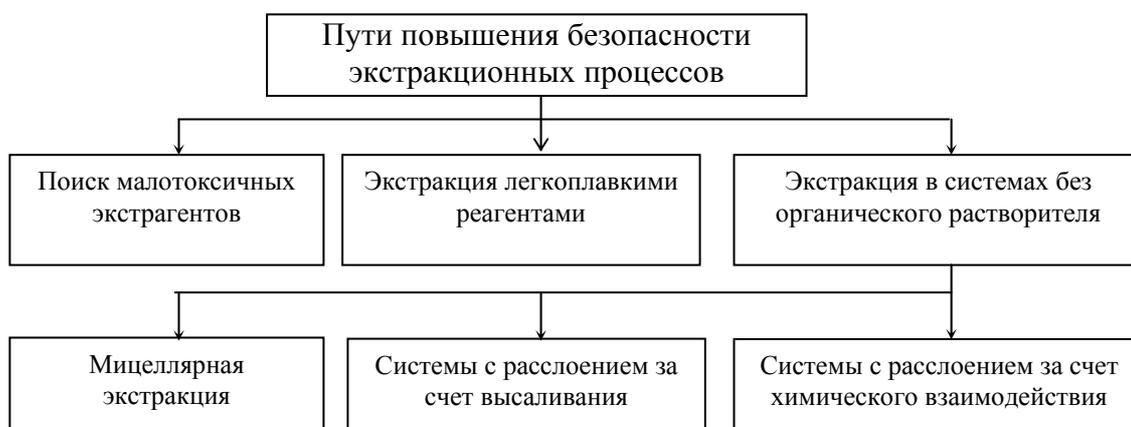


Рис. 2. Способы повышения безопасности экстракционных процессов

## ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ, РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ ЗА СЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Впервые наличие области жидкого двухфазного равновесия в тройных системах с единственным жидким компонентом – водой, установлено пермскими учеными Е.Ф. Журавлевым и И.Л. Крупаткиным в 50-х годах XX века. Причиной расслаивания в этом случае является кислотно-основное взаимодействие между компонентами, приводящее к образованию нового химического соединения. Ими были изучены системы «вода – антипирин (Ант) – бензойная кислота» [5], «вода – Ант – пирокатехин» [3], «вода – Ант – фенол» [6], «вода – Ант – салициловая

Pt(IV), Zn, W(VI), Hg(II), Mo(VI) в этих системах показало, что они концентрируются в органической фазе [15].

В середине 80-х годов сотрудник кафедры аналитической химии Пермского университета Б.И. Петров предложил использовать системы без органического растворителя с антипирином и его производными для экстракции ионов металлов. Перечень изученных систем и их основные экстракционные возможности представлены в табл. 1.

Применение для экстракции расслаивающихся систем, содержащих производ-

Таблица 1

Расслаивающиеся системы с производными пиразолона	
Экстракционная система	Экстрагируемый ион
Вода – антипирин – монохлоруксусная кислота (МХУК)	Sc(III), Ti(IV), Zr(IV), Mo(VI), U(VI), Fe(III), Th(IV), Cr(III)
Вода – антипирин – монобромуксусная кислота (МБУК)	нет данных
Вода – антипирин – трихлоруксусная кислота	Au(III), Ga(III), Hg(II)
Вода – антипирин – пирокатехин	V(V), Mo(VI), Nb(V), W(VI), Fe(III), Ti(IV), Cu(II), PЗЭ
Вода – антипирин – нафталин-2-сульфокислота	Ti(III), Fe(III), Sc
Вода – тиопирин – трихлоруксусная кислота	Zn(II), Cd(II), Hg(II), Bi(III), Os(VIII)
Вода – 1-алкил-3-метилпиразол-5-он – трихлоруксусная (хлорная, азотная) кислота	Zr(IV), Hf(IV), Sc(III), U(VI)
Вода – диантипириметан – трихлоруксусная кислота	Ti(IV)
Вода – диантипириметан – нафталин-2-сульфокислота	Sc(III), Fe(III), Ga(III), Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), Bi(III), In(III), Mo(VI), U(VI), Ti(IV), Tl(III)
Вода – диантипириметан – нафталин-2-сульфокислота	Ti(III), Fe(III), Ga(III), Sn(II), Sn(IV), Mo(VI)
Вода – диантипириметан – бензойная кислота	Cd, Hg(II), Cu(I), Zn, Tl(III), Fe(III), Sn(II)

кислота» [7], «вода – амидопирин – салициловая кислота» [8]. Экстракционные свойства этих систем не изучались.

В начале 70-х годов Д.С. Шляпников обнаружил выделение второй жидкой фазы при насыщении диоксидом серы водных растворов галогенидов или некоторых других солей N-метилпиридиния. Изучение распределения ионов Ag, Bi(III), Cd, Cu(II), Pb(II), Sb(III), Sn(II),

ное пиразолона и галогенуксусные кислоты или пирокатехин, позволило устранить основной недостаток жидкостной экстракции – использование органического растворителя. Однако эти вещества являются достаточно токсичными. Исходя из этого к безопасным экстракционным системам, из выше представленных, можно отнести только системы с нафталин-2-сульфокислотой (НСК).

Расслоение в этих тройных системах вызвано ограниченной растворимостью сольватов образующихся химических соединений, устойчивость которых падает с увеличением температуры, благодаря чему все рассматриваемые системы имеют тройную критическую точку. В случае пирокатехина значение верхней критической точки 383К; МХУК – 353К; НСК – 343К.

Природа органической кислоты оказывает существенное влияние на значение интервала кислотности области существования расслаивания (табл. 2). Увеличение силы кислоты сдвигает область существования расслаивания в направлении

зеленого, Au (III), Pt (IV), Ti, Tl (III), U (VI) – в виде комплексов желтого цвета. В присутствии  $SCN^-$  в нижнюю фазу количественно переходит окрашенный в синий цвет тиоцианатный комплекс кобальта, тогда как в тройной системе он не извлекается.

В системе с ТХУК повышается избирательность выделения ионов металлов. В присутствии серной кислоты извлекается только Hg (II) в виде ионного ассоциата трихлорацетатного комплекса с катионом антипирина [1]. В системе «вода – Ант – ТХУК – HCl» круг извлекающихся ионов расширяется за счет извлечения хлоридных ацидокомплексов металлов.

Таблица 2

Интервалы кислотности существования области расслаивания систем			
Система	pH <sub>max</sub>	pH <sub>min</sub>	pK <sub>a</sub>
Вода – Ант – ПК	6,0	1,5	9,45
Вода – Ант – МХУК	3,5	1,4	2,86
Вода – Ант – МБУК	3,6	1,4	–
Вода – Ант – ТХУК	–	5 моль/л по H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7
Вода – Ант – НСК	2,0	5 моль/л по H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,57

низких значений рН. Область расслаивания в системах с НСК и ТХУК сохраняется в присутствии неорганических кислот. Этот факт объясняется тем, что эти кислоты относятся к сильным органическим кислотам. Их соли с Ант малорастворимы в воде и достаточно устойчивы.

Ант способен образовывать катионные комплексы внедрения с широким кругом ионов металлов. Однако все они относительно малоустойчивы и существуют в узком интервале рН. Добавление сильных кислот приводит к разрушению комплексов из-за протонирования реагента. С увеличением значения рН области существования систем возрастает число извлекаемых ионов металлов. Максимальное число ионов металлов извлекается в системе с ПК.

В нижнюю фазу системы «вода – Ант – МХУК» при рН 2–3 экстрагируется также значительное число ионов металлов [13]. Не экстрагируются ионы щелочных и щелочноземельных металлов, Zn, Cd, Mn, Co, Ni. Ряд ионов металлов экстрагируется в виде окрашенных соединений: железо (III) – красного, хром (III) –

При отсутствии неорганической кислоты в системе «вода – Ант – НСК» в нижнюю фазу количественно извлекаются скандий, железо (III), уран (VI). Введение хлороводородной кислоты приводит к резкому падению экстракции ионов металлов вследствие разрушения катионных комплексов металлов. Ионы металлов, образующие хлоридные ацидокомплексы (галлий (III), галлий, железо (III)), имеют второй максимум извлечения.

Замена антипирина на его производные – диантипирилметан (ДАМ) [2] или диантипирилгептан (ДАГ) [12], приводит к расширению ассортимента извлекаемых ионов металлов (рис. 3). Количественное извлечение катионных хелатов скандия, циркония и гафния в системе «вода – ДАМ – НСК – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>» наблюдается до 1,5 моль/л концентрации кислоты в системе. При отсутствии неорганической кислоты в нижнюю фазу системы «вода – ДАГ – НСК» практически количественно извлекаются только скандий и цирконий. Введение HCl приводит к образованию хлоридных ацидокомплексов металлов и их экстракции в виде ионных ассоциатов

с протонированной формой реагента. При отсутствии дополнительных анионных лигандов максимальной эффективностью обладает система с ДАМ. При экстракции ионных ассоциатов ацидокомплексов металлов с протонированными формами

ческих растворителей. Сравнение экстракции ионов металлов в экстракционных системах различного типа, содержащих производные пиразолона, показало, что в системах без органического растворителя, как правило, наблюдаются более

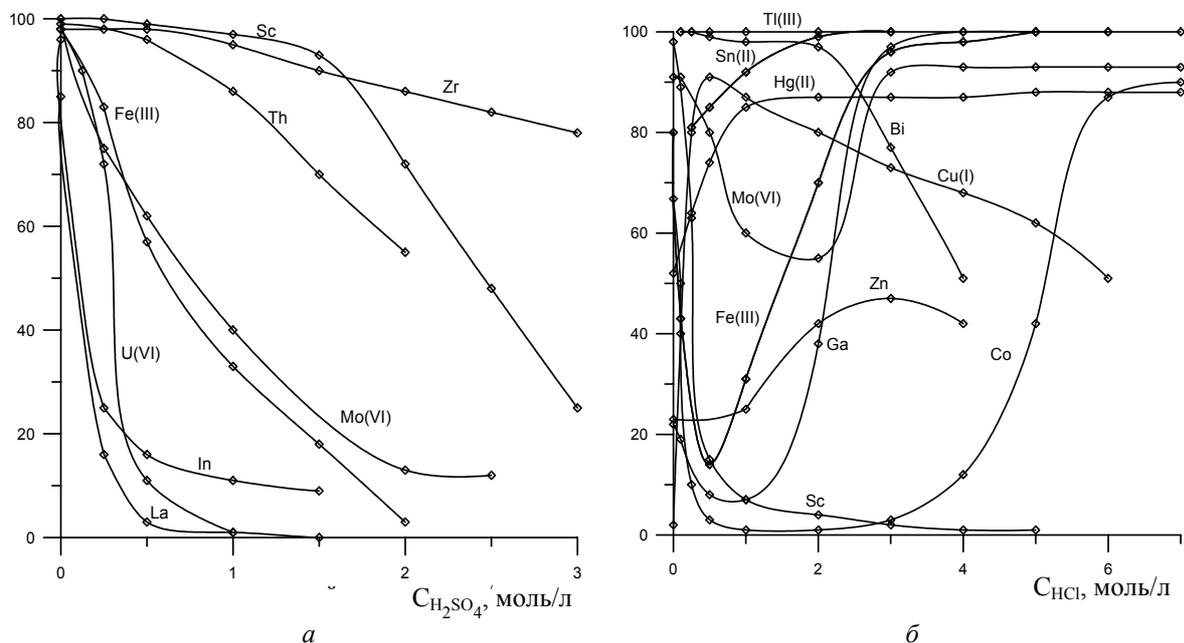


Рис. 3. Распределение  $2 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системе «вода – ДАМ – НСК –  $H_2SO_4$ » (а) и «вода – ДАГ – НСК –  $HCl$ » (б) ( $n_{\text{реагента}} = 0,002$  моль;  $n_{\text{НСК}} = 0,003$  моль;  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

реагентов более высокую эффективность проявляет система с ДАГ.

На основании изучения фазовых равновесий и распределения ионов металлов разработаны многочисленные аналитические методики, преимущество которых является исключение из процесса органи-

ческие значения коэффициентов распределения по сравнению с традиционными системами. При этом состав экстрагируемых комплексов и основные закономерности распределения ионов металлов остаются без изменения.

### ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ, РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ ЗА СЧЕТ ВЫСАЛИВАНИЯ

Примером систем с высаливанием являются водные растворы полиэтиленгликоля (ПЭГ) с молярной массой 1000–3000, которые расслаиваются при введении различных неорганических солей: фосфатов, сульфатов, фторидов, иодидов, перхлоратов, карбонатов, тиоцианатов [4, 11]. Значительное содержание воды в экстракте гидратирует гидрофильные группы экстрагируемых соединений, что отличает эту фазу от органической фазы обычных экстракционных систем [14]. Примеры использования расслаивающихся систем в экстракции приведе-

ны в табл. 3.

В структуре многих синтетических ПАВ присутствует полиэтиленгликолевый фрагмент. Исходя из этого, представляло интерес выяснить, как поведут себя водные растворы ПАВ при введении в них неорганических солей и кислот.

Наиболее близким к ПЭГ строением обладают синтанолы – моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля  $C_nH_{2n-1}O(C_2H_4O)_mH$ , где  $n = 12 - 14$ ,  $m = 8 - 10$  (синтанол АЛМ-10) и  $n = 10 - 18$ ,  $m = 8 - 10$  (синтанол ДС-10). При добавлении различных солей, например,

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{KHCO}_3$ , происходит расслоение водных растворов синтанолов на две жидкие фазы [9].

Изучение фазовых равновесий в системах с синтанолами и некоторыми соля-

тые бы извлекались количественно. Повысить экстракцию ионов металлов можно дополнительным введением в систему комплексообразующих реагентов. В присутствии нитрозо-R-соли наблюдается количественная экстракция кобальта. Со-

Таблица 3

Экстракция в водной расслаивающейся системе на основе полиэтиленгликоля

Высаливатель	Экстрагируемый компонент	Реагент
$\text{MgSO}_4$ $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	–
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Фенол	4-аминоантипирин
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Гуминовые кислоты	–
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{Co}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mo(V)}$ , $\text{Cu}^{2+}$	$\text{NH}_4\text{SCN}$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Sal-SO}_3\text{H}$
$\text{Na}_2\text{CO}_4$	$\text{Am}^{3+}$	ализаринкомплексон
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Th, PЗЭ	арсеназо III

ми позволило выявить ряд закономерностей:

1. Чем лучше растворимость соли, тем меньше концентрация воды в расслаивающихся смесях.

2. Соли по степени высаливания можно расположить в ряд  $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Li}_2\text{SO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{KCNS}$ .

3. Практически во всех системах с синтанолом ДС-10 области расслаивания несколько больше, чем в системах с синтанолом АЛМ-10.

Изучены экстракционные возможности систем «вода – синтанол АЛМ-10 – сульфат аммония или тиоцианат калия». Система с тиоцианатом калия представляет интерес в связи с тем, что тиоцианат является ионом-комплексообразователем и в этом случае отпадает необходимость введения дополнительных комплексообразователей.

Область расслаивания системы с сульфатом аммония существует в узком интервале кислотности. При концентрации кислот больше 0,7 моль/л по  $\text{HCl}$  система становится гомогенной. Система с тиоцианатом калия существует в интервале кислотности от 0,1 моль/л  $\text{HCl}$  до 1 моль/л концентрации  $\text{NaOH}$ . Фаза ПАВ представляет собой прозрачную вязкую жидкость, которая находится над водной фазой.

В системе с сульфатом аммония не удалось обнаружить ионов металлов, ко-

отношение  $\text{Co}$  : нитрозо-R-соль в комплексе близко к 1:3. Максимум светопоглощения комплекса нитрозо-R-соли с кобальтом лежит в интервале  $\text{pH} = 5,5 - 7,0$ . Закон Бера выполним в интервале содержания кобальта в экстракте от 2 до 20 мкг ( $\epsilon$  12000;  $\lambda_{\text{max}}$  520 нм).

Изучено межфазное распределение ионов цинка, кобальта, лантана, скандия в системе «вода – синтанол АЛМ-10 – тиоцианат калия – серная кислота» (рис. 4).

Из других неионогенных ПАВ хорошее расслаивание с неорганическими солями и кислотами дают синтамыды (полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов СЖК)  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$  – синтаמיד-5 ( $n = 10 - 16$ ;  $m = 5 - 6$ ). Расслаивание на две жидкие фазы происходит при добавлении неорганических солей и кислот. Область расслаивания существует в достаточно широком интервале кислотности [10].

В системе «вода – синтаמיד 5 – хлорид аммония» наблюдается количественное извлечение хлоридных ацидокомплексов галлия, таллия (III) и меди (I) по анионообменному механизму. Реагентом в этом случае служит протонированная форма синтамида. Комплексообразующие свойства амидной группы оказались довольно слабыми. Никель извлекается менее чем на 45 %.

Из анионогенных ПАВ лучшие результаты получены с оксифосом-Б (калий бис-(алкилполиоксиэтилен) фосфат,  $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m]_2POOK$ , где  $n = 8 - 10$ ,  $m = 6$ ). Его водные растворы способны расслаиваться на две прозрачные жидкие фазы под действием  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $NH_4F$ ,  $LiBr$ . Область расслаивания существует в достаточно широком интервале кислотности. Объем фа-

зы ПАВ остается постоянным до 5 моль/л концентрации  $H_2SO_4$  и до 4 моль/л концентрации  $HCl$ . Введение аммиака в систему до концентрации 3 моль/л также не нарушает двухфазного жидкого равновесия.

На рис. 5 представлены результаты экстракции  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов из растворов хлороводородной кислоты. При экстракции большинства изученных

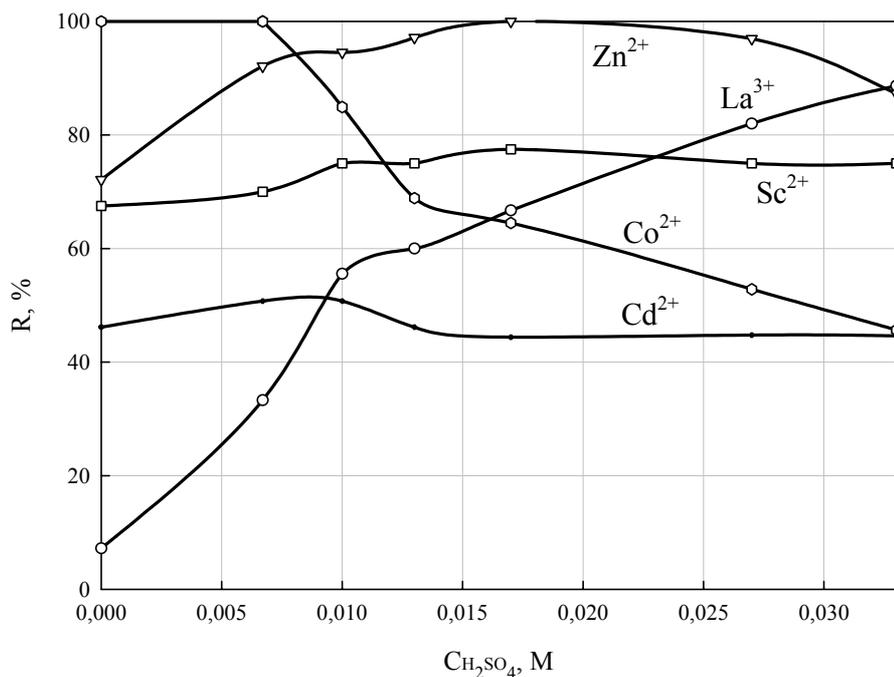


Рис. 4. Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системе «вода – синтанол АЛМ-10 –  $KSCN - H_2SO_4$ »

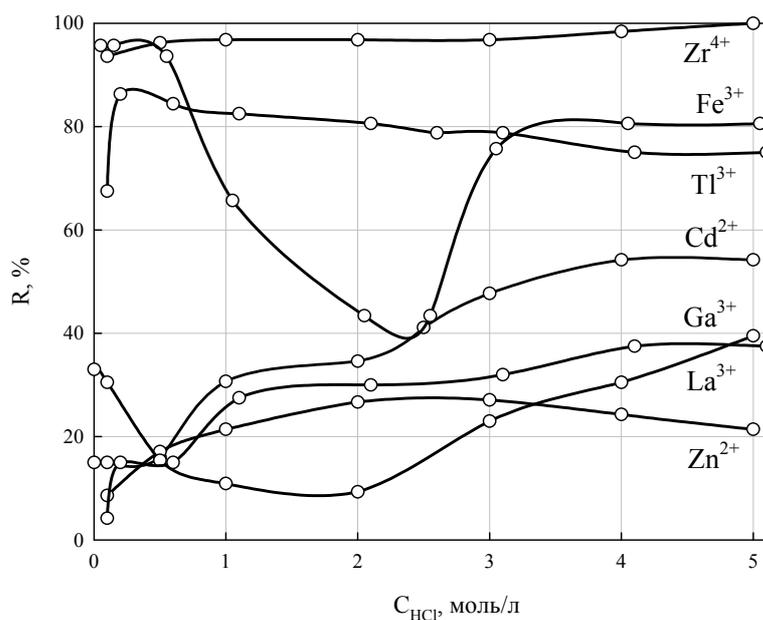


Рис. 5. Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системе « $H_2O - (NH_4)_2SO_4 - \text{оксифос Б} - HCl$ »

ионов металлов, кроме Mo (VI), Cd и Ga, в отсутствие неорганических кислот наблюдался осадок на границе раздела фаз. Это вызвано высоким значением pH – около 7,0. При введении в систему 0,5 моль/л HCl обе фазы становятся прозрачными. Исходя из вида кривых извлечения можно предположить наличие двух механизмов экстракции: катионообменного в случае извлечения ионов циркония, титана и анионообменного при извлечении ионов таллия (III), меди (I). В случае железа (III), в зависимости от концентрации HCl в системе реализуются оба механизма экстракции.

Экстракция скандия сопровождалась образованием белых кристаллических осадков в экстракте. Помимо представленных на рис. 5 ионов, количественно извлекается медь (I), степень извлечения олова (II) достигает 90 %.

Из класса катионогенных ПАВ изучен катамин АБ – алкилбензил-диметиламмоний хлорид  $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$ , где  $n = 10 - 18$ . Большинство солей щелочных металлов и аммония расслаивают его водные растворы на две жидкие фазы. На рис. 6 представлены границы области расслаивания при использовании в каче-

стве высаливателей хлоридов.

Область расслаивания системы «катамин АБ – хлорид натрия – вода» существует в достаточно широком интервале кислотности, до 2,4 моль/л  $H_2SO_4$  или HCl и до 2,8 моль/л концентрации аммиака или 4,6 моль/л гидроксида натрия.

Результаты изучения экстракции  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в зависимости от концентрации серной кислоты представлены на рис. 7. Введение серной кислоты приводит к увеличению экстракции большинства элементов, за исключением меди, цинка, кадмия. Использование хлороводородной кислоты для создания нужной кислотности водной фазы приводит к аналогичным результатам.

Таким образом, способность расслаиваться на две жидкие фазы под действием высаливателей оказалась характерна для большинства промышленно выпускаемых ПАВ. Учитывая их доступность, низкую токсичность и стоимость, а также биоразлагаемость и отсутствие в процессе пожароопасных органических растворителей, можно сделать вывод о перспективности изучаемых систем в процессах жидкостной экстракции.

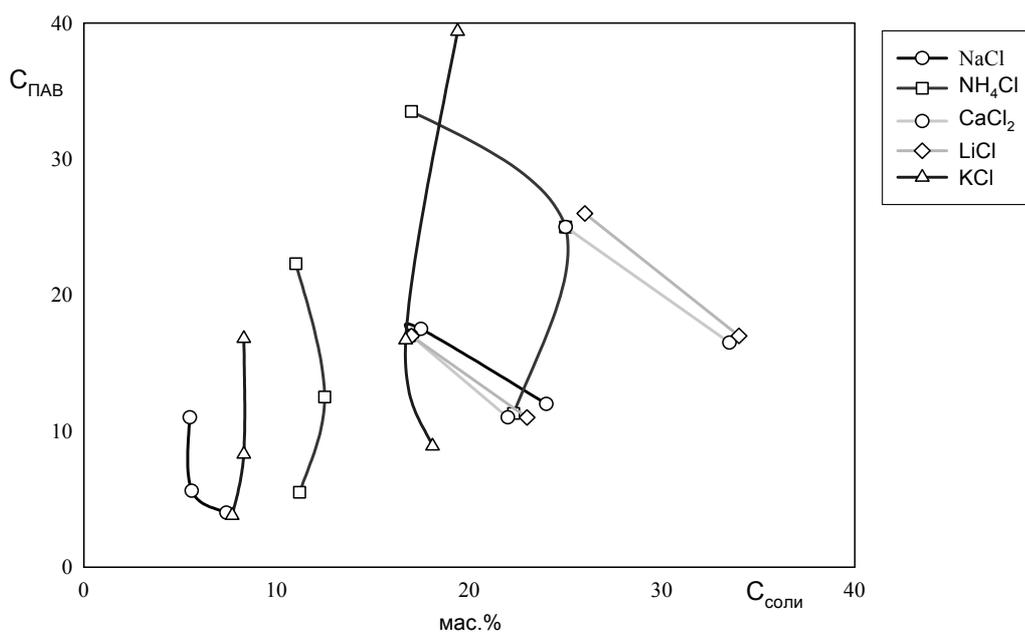


Рис. 6. Границы области расслаивания систем «вода – катамин АБ – хлорид»

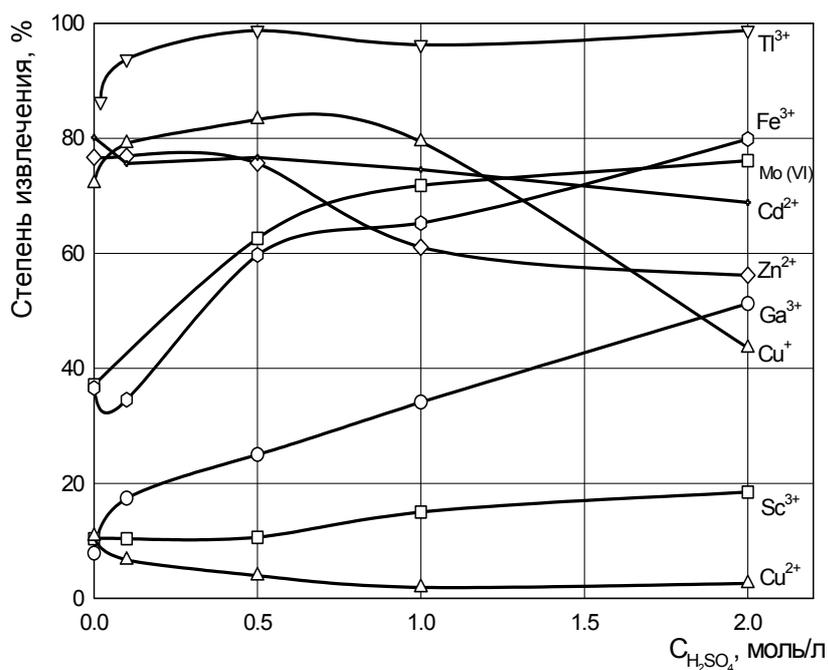


Рис. 7. Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системе «вода – катамин АБ – NaCl –  $H_2SO_4$ »

#### Библиографический список

1. А.с. 1357759 СССР. Способ выделения ртути из водных растворов / Б.И. Петров, С.И. Рогожников, Т.В. Сухнева // Б.И. 1987. № 45.
2. Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И. // Журн. неорг. химии. – 2003. – Т. 48. – № 8. – С. 1381–1385.
3. Журавлев Е.Ф. // Уч. зап. Молотовск. ун-та. – 1954. – Т. 8. – С. 3–7.
4. Зварова Т.И., Шкинев В.М., Сиваков Б.Я., Золотов Ю.А. // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 273. – № 1. – С. 107–110.
5. Крупаткин И.Л. // Журн. общей химии. – 1957. – Т. 27. – № 3. – С. 567–568.
6. Крупаткин И.Л. // Журн. общей химии. – 1957. – Т. 27. – № 5. – С. 1113–1115.
7. Крупаткин И.Л. // Журн. общей химии. – 1955. – Т. 25. – № 12. – С. 2189–2191.
8. Крупаткин И.Л. // Журн. общей химии. – 1955. – Т. 25. – № 12. – С. 2189–2191.
9. Кудряшова О.С., Денисова С.А., Леснов А.Е., Попова М.А. // Журн. физич. химии. – 2008. – Т. 82. – № 4. – С. 786–788.
10. Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А., Чепкасова А.В. // Журн. Физич. химии. – 2008. – Т. 82. – № 6. – С. 1180–1182.
11. Нифантьева Т.И., Матюшова В., Адамцова З., Шкинев В.М. // Высокомолекулярные соединения. – 1989. – Т. 31. – № 10. – С. 2131–2135.
12. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е. // Журн. неорг. химии. – 1999. – Т. 44. – № 1. – С. 141–143.
13. Петров Б.И., Рогожников С.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1985. – Т. 28. – № 8. – С. 40–43.
14. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А. // Радиохимия. – 1993. – Т. 35. – № 6. – С. 49–62.
15. Шляпников Д.С. // Журн. общей химии. – 1970. – Т. 40. – № 5. – С. 956–960.