

УДК 542.61.546.791

ЭКСТРАКЦИЯ МЕДИ КАПРОНОВОЙ КИСЛОТОЙ**С.Р.Мамедова, З.А.Джаббарова, М.А.Гаджиев***Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана**itpcht@itpcht.ab.az*

Поступила в редакцию 02.07.2012

Исследована экстракция меди капроновой кислотой в органических растворителях. Изучен механизм распределения экстрагируемых соединений в фазах. Установлено, что указанная кислота извлекает медь по катионообменному механизму. Экстракция меди ею описывается уравнением, выведенным для карбоновых кислот. Вычислены концентрационные константы экстракции. Показано, что присутствие в водном растворе нейтральных солей (NaCl и Na₂SO₄) благоприятствует экстракции меди.

Ключевые слова: экстракция, капроновая кислота, механизм.

Среди экстрагентов металлов высокомолекулярные карбоновые кислоты по своей эффективности и экстракционной способности занимают особое место. Высокая растворимость их в органических растворителях, незначительная растворимость в воде, сравнительно большая экстракционная емкость по отношению к металлам позволяют использовать их для извлечения и разделения отдельных элементов [1, 2].

В [3] изучена экстракционная способность карбоновых кислот с различным числом углеродных атомов по отношению к большому числу металлов. Ими же установлено, что экстракционная способность этих кислот зависит от числа атомов углерода в их составе. Лучше всех указанными кислотами экстрагируются Cu, Fe, Pb, Th.

Здесь уместно отметить, что сопряженные процессы при экстракции металлов карбоновыми кислотами не всегда можно однозначно интерпретировать. Необходимо в каждом конкретном случае уделять внимание условиям экстракции и влиянию различных факторов.

Одним из решающих факторов, влияющих на распределение металлов в фазах в процессе экстракции кислыми экстрагентами, является pH среды. В связи с этим в первую очередь была изучена зависимость экстракции меди раствором капроновой кислоты от pH среды.

Все эксперименты проводили 1 М раствором капроновой кислоты.

Растворы солей меди с концентрацией 10⁻³ моль/л готовили из CuSO₄·5H₂O марки "х.ч." Экстракцию проводили механическим контактированием в делительных воронках емкостью 150 мл при соотношении органической и водной фаз, равном 1:4, pH среды устанавливали 1н раствором NaOH, а контроль осуществляли с помощью прибора ЛПУ-01. Равновесную концентрацию металлов в водной фазе определяли фотометрическим методом с помощью диэтилдитиокарбамата натрия [4]. Концентрацию металла в органической фазе определяли по разности содержания меди в исходном растворе и водной фазе после экстракции. Коэффициент распределения и степень извлечения рассчитывали по уравнению:

$$D = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}}} ; \quad R = \frac{D \cdot 100}{D + \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}}},$$

где D – коэффициент распределения; R – степень извлечения; $C_{\text{орг}}$, $C_{\text{водн}}$, $V_{\text{орг}}$, $V_{\text{водн}}$ – соответственно концентрации и объемы водной и органической фаз.

В делительные воронки емкостью 150 мл помещали 20 мл раствора меди, 5 мл 1.0 М раствора капроновой кислоты в гексане и разные количества 1.0 М раствора NaOH. Смесь интенсивно встряхивали в течение 3–5 мин. Предварительные опыты показали, что этого времени достаточно для установления равновесия в системе.

После расслаивания водную фазу отделяли, измеряли значения pH, и в аликвотной части определяли концентрацию меди.

По полученным данным рассчитывали величины коэффициента распределения и процент экстракции меди (табл.1).

Экстракция меди капроновой кислотой начинается при $\text{pH}=3.6$, а оптимальное извлечение ее наблюдается при $\text{pH}=5.0$ (рис.1).

Таблица 1. Экстракция меди 1 М раствором капроновой кислоты в зависимости от pH водной фазы; $[\text{Cu}]=1 \text{ г/л}$, $\tau=3 \text{ мин}$

Экстрагент	pH	Равновесная концентрация меди, г/л		D	$\lg D$	$R, \%$
		орг. фаза	водн. фаза			
Капроновая кислота	3.35	0.10	0.975	0.10	-0.99	2.5
	3.90	1.30	0.675	1.93	0.28	32.5
	4.00	1.70	0.575	2.96	0.47	42.5
	4.15	2.40	0.400	5.10	0.71	56.0
	4.29	2.88	0.280	10.30	1.01	72.0
	4.45	3.40	0.150	22.70	1.36	85.0
	5.80	3.82	0.045	85.00	1.93	95.5
	7.00	3.92	0.020	186.00	2.2	98.0

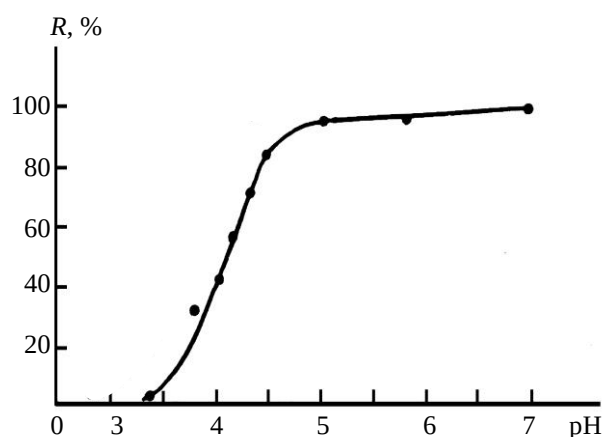


Рис.1. Экстракция меди 1 М раствором капроновой кислоты в гексане в зависимости от pH водной фазы.

Значение $\text{pH}_{1/2}$ экстракции характеризует экстракционную способность капроновой кислоты и составляет 3.6. Кроме того, оно показывает, что капроновая кислота экстрагирует медь из кислых растворов. Такое ее свойство способствует быстрому расслаиванию фаз, предотвращает образование эмульсии, фазы получаются прозрачными, а главное – медь не осаждается в виде ее гидроксида, т.е. не гидролизуются.

Графическая зависимость коэффициента распределения меди от pH среды в координатах $\lg D$ – pH (рис.2) в восходящей части – прямолинейна с тангенсом угла наклона, равным двум, что свидетельствует об экстракции меди по катионообменному механизму.

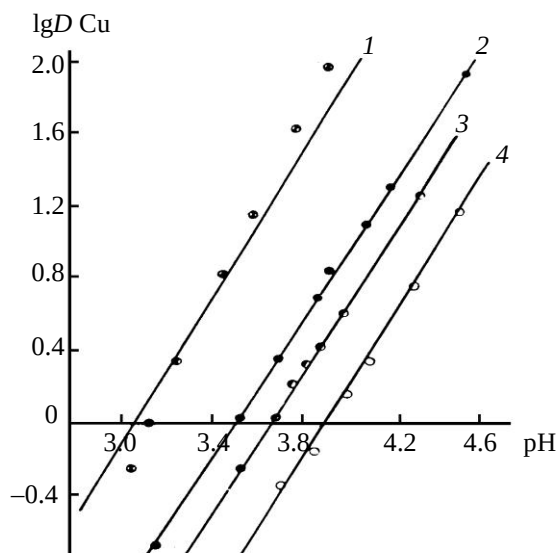


Рис.2. Зависимость коэффициента распределения меди от pH равновесной водной фазы при различной молярности раствора капроновой кислоты: 1 – 1 М, 2 – 0.5 М, 3 – 0.25 М, 4 – 0.125 М.

Полученные результаты не противоречат литературным данным [5]. При экстракции меди другими карбоновыми кислотами получаются аналогичные результаты, что подтверждает единый катионообменный механизм экстракции меди капроновой кислотой.

Одним из немаловажных факторов, существенно влияющих на экстракцию меди капроновой кислотой, является природа инертных органических растворителей, используемых в качестве разбавителей для уменьшения вязкости экстрагента (капроновой кислоты).

Экстракция отдельными растворителями исследовалась в зависимости от pH при постоянных исходных концентрациях экстрагента и металла.

Для выяснения влияния природы органических растворителей на экстракцию меди изучено извлечение ее 1 М капроновой кислотой в различных углеводородах. Результаты этих экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Экстракция меди 1 М капроновой кислотой в зависимости от природы органического растворителя; [Cu]=1 г/л

Органический растворитель	$\lg K_{\text{extr}}$	$\text{pH}_{1/2}$
керосин	-9.50 ± 0.02	3.45
бензол	-9.90 ± 0.28	3.55
гексан	-10.58 ± 0.17	3.70

Кривые экстракции представлены на рис.3.

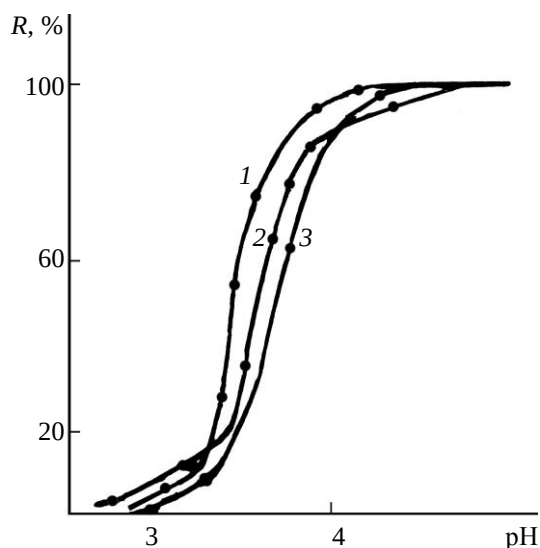


Рис. 3. Зависимости экстракции меди 1 М раствором капроновой кислоты в различных растворителях от равновесного pH водной фазы: 1 – гексан, 2 – керосин, 3 – бензол.

Как видно, все изученные растворители являются весьма эффективными при экстракции меди. Использование их в качестве растворителя способствует количественному переходу меди в органическую фазу.

Рассчитанные константы экстракции и значения pH полуэкстракции меди при извлечении ее 1 М раствором капроновой кислоты в гексане, керосине и бензоле приведены в табл.3.

Таблица 3. Экстракция меди 1 М капроновой кислотой в органических растворителях; [Cu]=1 г/л, $\tau=3$ мин

Растворители	pH	Равновесная концентрация меди, г/л		D	$\lg D$
		орг. фаза	водн. фаза		
керосин	2.80	0.14	0.965	0.14	-0.84
	3.00	0.50	0.875	0.57	-0.24
	3.13	0.80	0.800	1.00	0.00
	3.25	1.40	0.650	2.17	0.34
	3.44	2.50	0.375	6.67	0.82
	3.56	3.12	0.220	14.20	1.15
	3.70	3.56	0.105	34.00	1.53
	3.86	3.84	0.040	96.00	1.98

Таблица 3. (Продолжение)

Растворители	pH	Равновесная концентрация меди, г/л		D	lgD
		орг. фаза	водн. фаза		
бензол	2.80	0.10	0.950	0.10	-0.98
	3.15	0.42	0.870	0.48	-0.32
	3.56	1.74	0.540	3.22	0.51
	3.75	2.54	0.340	7.20	0.86
	3.92	3.10	0.200	15.50	1.19
	4.25	3.70	0.050	70.00	1.84
	4.62	3.86	0.010	686.00	2.59
	4.78	3.88	0.005	776.00	2.89
гексан	3.00	0.26	0.910	0.29	-0.54
	3.35	1.18	0.680	1.73	0.24
	3.45	2.14	0.440	4.86	0.69
	3.55	2.90	0.250	11.60	1.06
	3.95	3.69	0.052	70.29	1.85
	4.10	3.78	0.030	125.30	2.10
	4.25	3.86	0.010	386.00	2.59
	4.35	3.88	0.005	776.00	2.89
	4.50	3.89	0.002	1946.00	3.29

Незначительное смещение кривых экстракции меди в ряду керосин–бензол–гексан в кислую область и соответствующая разница в значениях константы экстракции связаны, по-видимому, с величиной диэлектрической проницаемости указанных растворителей. Это различие можно использовать для увеличения избирательности процесса экстракции меди.

В процессе экстракции металлов кислотными экстрагентами решающим является солеобразование и распределение образующейся соли между органической и водной фазами, при этом большую роль играет "эффект высаливания" с помощью различных нейтральных солей; за счет увеличения активности и вместе с этим – уменьшения поверхности активности экстрагируемого вещества происходит увеличение коэффициента распределения [6]. Однако, как указывается во многих работах, в присутствии в водной фазе различных солей в зависимости от природы кислотного остатка изменение коэффициента распределения не всегда происходит в одном направлении. Поэтому для выяснения влияния солевого состава водного раствора на извлечение меди была изучена экстракция ее в зависимости от концентрации нейтральных солей в водной фазе. Опыты по извлечению меди проводили из растворов, содержащих NaCl и Na₂SO₄ (взятых в концентрациях 2, 1, 0.5, 0.25 н), содержание меди – 1.0 г/л при концентрации капроновой кислоты в 1.0 М в гексане. Среда системы создавалась 0.1 н раствором NaOH (рис. 4, 5).

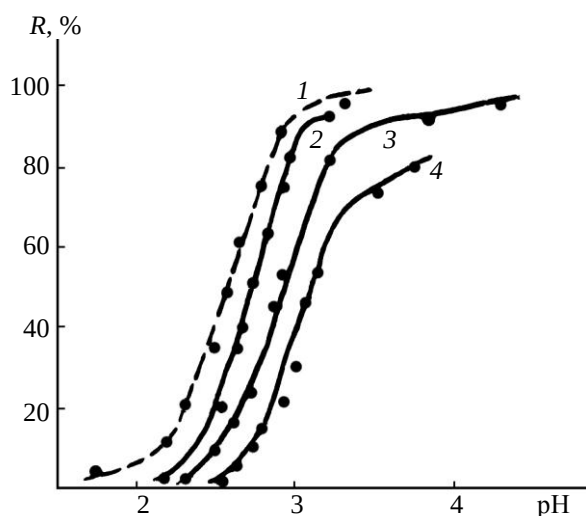


Рис. 4. Экстракция меди 1 М раствором капроновой кислоты в зависимости от равновесного pH водной фазы при различных концентрациях NaCl, н: 1 – 2, 2 – 1, 3 – 0.5, 4 – 0.25.

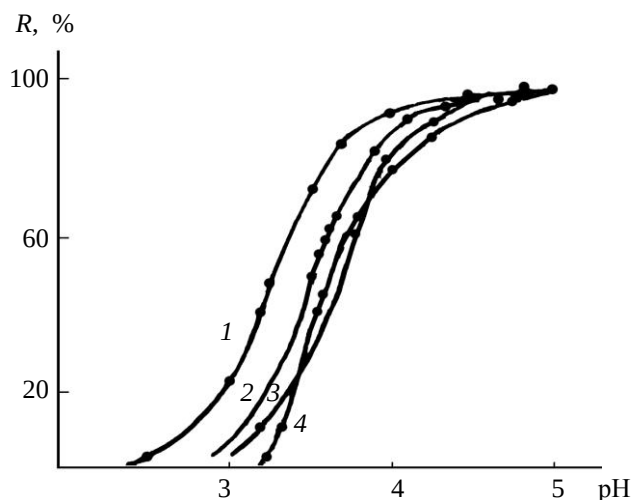


Рис. 5. Экстракция меди 1 М раствором капроновой кислоты в зависимости от равновесного pH водной фазы при различных концентрациях Na_2SO_4 , н: 1 – 2, 2 – 1, 3 – 0.5, 4 – 0.25.

Согласно полученным данным, присутствие NaCl при прочих равных условиях благоприятствует экстракции меди.

При небольшом изменении pH наблюдается быстрый рост коэффициента распределения, и интервал pH равновесного водного раствора, соответствующий оптимальному извлечению металла, смещается в более кислую область.

Присутствие хлористого натрия влияет также на общий процесс экстракции, оно способствует быстрому разделению фаз (1–2 мин), водная и органическая фазы расслаиваются в абсолютно прозрачном виде.

Использование различных концентраций сульфата натрия также способствует увеличению процента экстракции меди, однако здесь в противоположность хлористому натрию смещение кривой экстракции в зависимости от его концентрации происходит в более щелочную область. Такое влияние сульфат- и хлорид-ионов на экстракцию меди можно объяснить неодинаковой устойчивостью ацидокомплексов меди с указанными ионами ($pK_{\text{CuSO}_4}=2.35$, $pK_{\text{CuCl}_4}=-0.52$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джейкок М., Джонс А. Экстракция ионов металлов из водных растворов карбоновыми кислотами. Химия экстракции. М.: Атомиздат, 1999. С. 122.
2. Михайличенко А.П. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 17. № 3. С. 765.
3. Pietsch R., Sinic H. // Anal. Chem. Acta. 1979. Bd. 49. No 1. P. 51.
4. Сендел Е. Калориметрические методы определения следов металлов. М.: Изд-во иностр. лит., 1964. 600 с.
5. Кузнецов Е.М. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 41. № 5. С. 1041.
6. Крисс Е.Е., Щека З.А. // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 12. № 3. С. 2786.

MİSİN KAPRON TURŞUSU İLƏ EKSTRAKSİYASI

S.R.Məmmədova, P.A.Cabbarova, M.A.Hacıyev

Misin kapron turşusu ilə üzvi həlledicilərdə ekstraksiyası tədqiq edilmişdir. Ekstraksiya olunan birləşmələrin fazalarda paylanma mexanizmi öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, qeyd edilən turşu misi kation mübadiləsi mexanizmi üzrə çıxarır. Misin ekstraksiyası karbon turşuları üçün qəbul olunmuş tənliklə təsvir olunur. Ekstraksiyanın qatılıq sabitləri hesablanmışdır. Neytral duzların (NaCl , Na_2SO_4) sulu məhlulda iştirakının misin ekstraksiyasına müsbət təsiri sübut olunmuşdur.

Açar sözlər: ekstraksiya, kapron turşusu, mexanizm.

EXTRACTION OF COPPER BY CAPRONIC ACID

S.R.Mamedova, Z.A.Dzhabbarova, M.A.Gadjiyev

The extraction of copper by capronic acid in organic solvents has been investigated. The mechanism of distribution of the extracted compounds in phases has been studied. Found that this acid extracts copper on a cation exchange mechanism. Extraction of copper in general is described by the equation, derived for the carboxylic acids. The concentration constants of extraction has been calculated. It is shown that the existence of neutral salts (NaCl and Na_2SO_4) in water solution favours copper extraction.

Keywords: extraction, capronic acid, mechanism.