



Л.А. Воропанова



В.П. Пухова

Экстракция ионов тяжелых металлов растительными маслами

Л.А. Воропанова*, В.П. Пухова**

Острой проблемой является рациональное использование сырья в различных отраслях промышленности и экологическая чистота применяемых технологий. Актуальность этих направлений обусловлена не только экономическими факторами, но и тем, что антропогенное влияние на окружающую среду превышает возможности экосистем по компенсации вредных воздействий. Кроме того, в процессе борьбы с вредителями сельского хозяйства почву обрабатывают растворами солей тяжелых металлов. Выбросы автотранспорта загрязняют почву ионами свинца. Любой технологический процесс должен быть максимально безопасным с точки зрения воздействия на окружающую среду, находящуюся в зоне влияния предприятий цветной металлургии. Ионы цветных металлов, попадающих в почву в результате деятельности промышленных предприятий, представляют экологическую опасность для растений и животных [1, 2].

Значительная часть тяжелых металлов, выносимых рудничными водами, микроорганизмами и водной растительностью естественных водоемов, переводятся из растворимого состояния в биологические соединения и в конечном итоге накапливаются в организмах ихтиофауны, входящих в пищевой рацион человека. Биологические соединения этих металлов легко усваиваются организмом человека и могут стать источником онкологических и др. серьезных заболеваний, поражающих центральную нервную и сердечно-сосудистую системы (свинец), вызывают раковые заболевания (цинк), поражают наследственный механизм (кадмий). Поэтому для оздоровления экологической ситуации необходима очистка рудничных вод и стоков обогатительного, перерабатывающего и жилищно-коммунального комплексов.

Актуальным являются также исследования механизма поглощения ионов цветных металлов продуктами сельского хозяйства

В данной работе исследована экстракция ионов тяжелых металлов (Zn (II); Pb (II); Cu (II); Fe (II); Fe (III)) из водного раствора растительными маслами (10 видов) при различных значениях pH растворов, соотношений органической О и водной В фаз О:В, температуры, исходных концентраций и времени экстракции [3–7]. Рассчитаны кинетические и равновесные параметры процесса.

На рис. 1 дана зависимость остаточной концентрации ионов Zn (II); Pb (II); Cu (II); Fe (III) от величины pH раствора. Экстрагент – оливковое масло, О:В = 1:3, t = 20–24 °С.

По данным рис. 1 лучшие результаты приведены в табл. 1. Вероятно, экстракция Fe (II) связана с окислением иона Fe (II) до Fe (III) и экстракцией последнего масляной фазой. Об этом свидетельствуют также близкие значения коэффициентов распределения D как иона Fe (II), так и иона Fe (III).

Коэффициент распределения $D = C_{\text{орг}}/C_{\text{вод}} = (C_0/C - 1) \cdot V_1/V_2$, где C_0 – начальная концентрация иона металла, мг/дм³; C – концентрация иона металла в рафинате при равновесии, мг/дм³; V_1, V_2 – объемы исходного водного раствора и экстрагента, дм³.

Исследована зависимость остаточной концентрации ионов металлов от отношения В:О. В качестве экстрагента использовали оливковое масло; время экстракции – сутки; t = 20–24 °С.

Zn (II) $C_0 = 2,3$ г/дм³, pH 10. Экстракция осуществляется при В:О ≤ 7. При В:О > 8 образуются осадки.

Pb (II) $C_0 = 5,24$ г/дм³, pH 11. Экстракция осуществляется при В:О ≤ 7. При В:О ≥ 8 образуются осадки, при этом остаточная концентрация включала сумму концентраций ионов свинца в растворе и в осадке.

Cu (II) 1 – $C_0 = 1,1$ г/дм³, pH 6. Экстракция осуществляется при В:О = 3–8. При В:О > 8 образуются осадки; 2 – pH 10. $C_0 = 1,1$ г/дм³. Экстракция

* Воропанова Л.А. – д. т. н. СК ГМИ (ГТУ).

** Пухова В.П. – аспирант СК ГМИ (ГТУ).

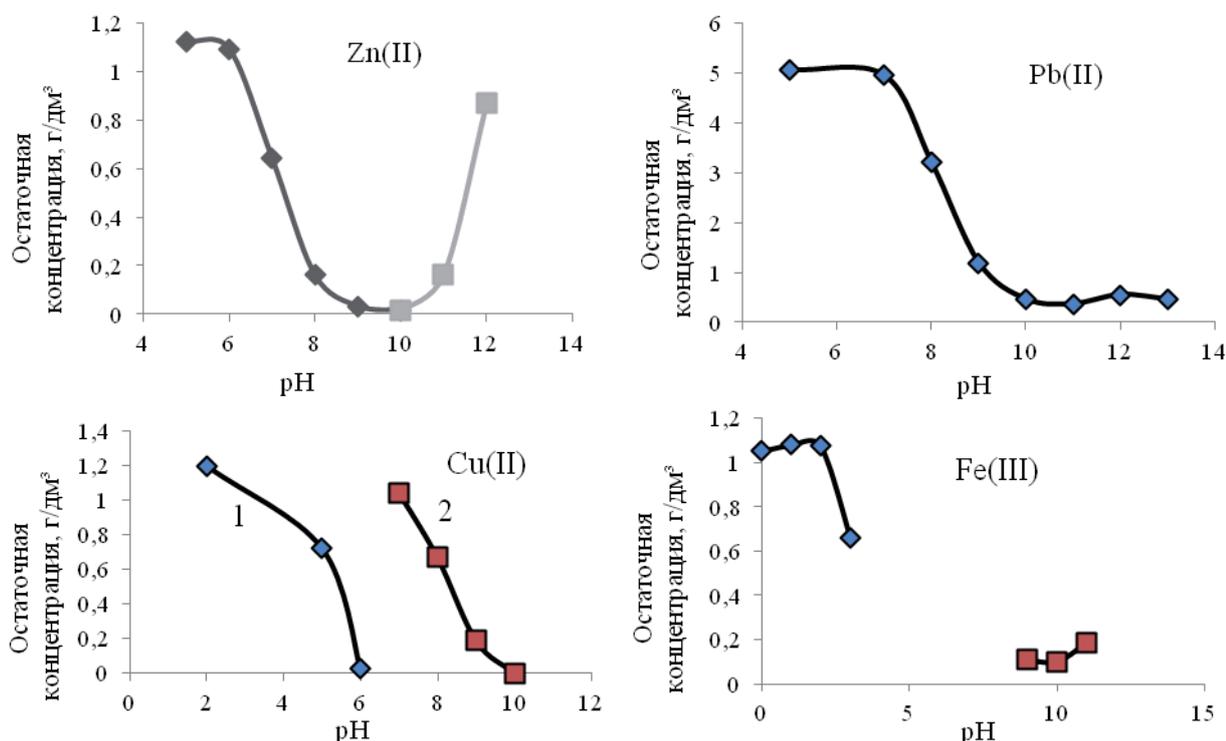


Рис.1. Зависимость остаточной концентрации ионов металлов от величины рН раствора. Экстрагент – оливковое масло; время экстракции – 1 час; О:В = 1:3, $t = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$; исходная концентрация C_0 , г/дм³: 1,1 Zn (II); 5,1 Pb (II); 1,2 Cu (II); 1,3 Fe (III)

осуществляется при $V:O \leq 8$. При $V:O \geq 8$ образуются осадки.

Fe (III) Экстракция ионов Fe (III) осуществляется при $V:O \geq 3$ практически сразу, остаточная концентрация примерно одинакова и равна $C = 0,095$ г/дм³. При экстракции ионов Fe (III) образуется на дне стакана налет бурого цвета.

Fe (II) Экстракция ионов Fe (II) осуществляется в пределах $V:O = 3-6$. Для отношения $V:O = 3$ и 4 при $C_0 = 1,56$ и $1,71$ г/дм³ соответственно, а

для $V:O = 5$ и 6 при $C_0 = 1,16$ и $1,28$ г/дм³ соответственно. При $V:O \geq 7$ образуются осадки черного цвета. В процессе экстракции происходит окисление ионов Fe (II) до Fe (III).

Зависимость остаточной концентрации ионов металлов от начальной концентрации, температуры и времени экстракции

На рис. 2 даны зависимости остаточной концентрации C , г/дм³, ионов металлов Zn (II); Pb (II); Cu (II); Fe (II), от времени t , час, и начальной

Таблица 1

Лучшие результаты экстракции по данным рис. 1

Металл	C_0 , г/дм³	τ , мин	рН	D	Примечание
Zn (II)	1,1	120	7-10	207	При $\text{pH} \geq 11$ образуются осадки
Pb (II)	5,1	60	9-11	38	При $\text{pH} 8$ образуются осадки. При $\text{pH} > 11$ на дне стакана образуется налет
Cu (II)	1,2	60	6	125	При $\text{pH} \geq 11$ образуются осадки
	1,2	60	10	593	
Fe (III)	1,26	60	2-3	16-50	При $\text{pH} \leq 1$ ион железа не экстрагируется, а при $\text{pH} > 11$ образуются осадки чёрного цвета. В интервале $\text{pH} = 4-8$ образуются осадки бурого цвета При $\text{pH} 10$. структура масляной фазы гелеобразная, цвет бурый.
	1,26	60	9-11	85-93	
Fe (II)	1,3	60	10	35	В интервале $\text{pH} = 4-9$ образуются осадки бурого цвета

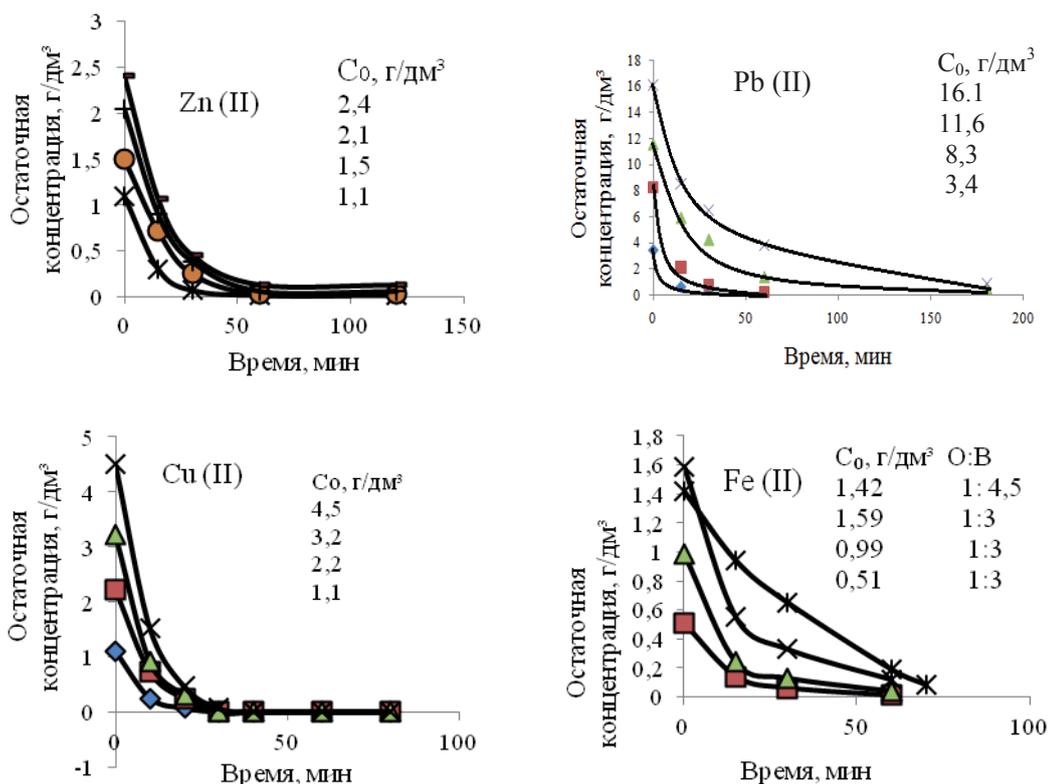


Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации ионов металлов от времени и начальной концентрации Экстрагент – оливковое масло; pH = 10, t = 22 °C. O:V = 1:3

концентрации C_0 , г/дм³. Экстрагент – оливковое масло; O:V = 1:3. pH = 10, t = 20 – 24 °C.

Экстракция осуществляется за время, мин, не более: Zn (II) – 60; Pb (II) – 90; Cu (II) – 30; Fe (II) – 30 мин при O:V = 1:3 и 70 мин при O:V = 1:4,5.

Экстракция ионов Fe (III) при pH 10 и O:V = 1:3 осуществляется практически сразу, остаточная концентрация примерно одинакова и равна $C = 0,095$ г/дм³. При $C_0 > 3$ г/дм³ образуются осадки бурого цвета. Экстракция ионов Fe (II) осуществляется в пределах 1 часа. При $C_0 > 1,6$ г/дм³ образуются осадки черного цвета.

На рис. 3 дана зависимость остаточной концентрации C , г/дм³, ионов металлов Zn (II); Pb (II); Cu (II); Fe (II), от времени t , мин, и температуры, °C. Экстракция осуществляется за время не более 60 мин при O:V = 1:3.

По данным рис. 2 и 3 установлено, что при $t = 22$ °C для ионов Fe (II) при отношении O:V = 1:4,5 процесс описывается кинетическим уравнением нулевого порядка, для ионов Zn (II), Cu (II) и Fe (II) при O:V = 1:3 – уравнением первого порядка, для ионов Pb (II) – уравнением второго порядка.

В интервале исследованных исходных концентраций для ионов Zn (II), Pb (II) и Fe (II) с увеличением концентрации указанных ионов скорость процесса убывает незначительно, а для ионов Cu (II) – возрастает.

В интервале исследованных температур для

ионов Zn (II), Pb (II) и Fe (II) с увеличением концентрации указанных ионов скорость процесса возрастает, а для ионов Cu (II) – убывает.

По данным рис. 3 рассчитаны энергии активации E , кДж/моль: Zn (II) 53, Pb (II) 23, Fe (II) 50.

Исходя из кинетического анализа реакции, можно предположить, что для Fe (II) при O:V = 1:4,5 скорость не зависит от концентрации, а определяется площадью межфазной поверхности между органической и водной фазами, для ионов Zn (II), и Fe (II) и Pb (II) при O:V = 1:3 процесс экстракции лежит в кинетической области и лимитируется образованием комплекса этих ионов с составляющими экстрагента, который сольватируется в органическую фазу.

Для ионов Cu (II) процесс экстракции лимитируется скоростью внешней диффузии. Уменьшение скорости экстракции с ростом температуры может быть связано с коалесценцией (слиянием капель растительного масла) внутри подвижного раствора при перемешивании. С увеличением температуры скорость коалесценции растет, а следовательно, уменьшается межфазная поверхность между органической и водной фазами, что, согласно первому закону Фика, снижает скорость диффузии. Кроме того, положение двойной связи в олеиновой кислоте может меняться при нагревании и при различных химических воздействиях. Например, термообработка в щелоч-

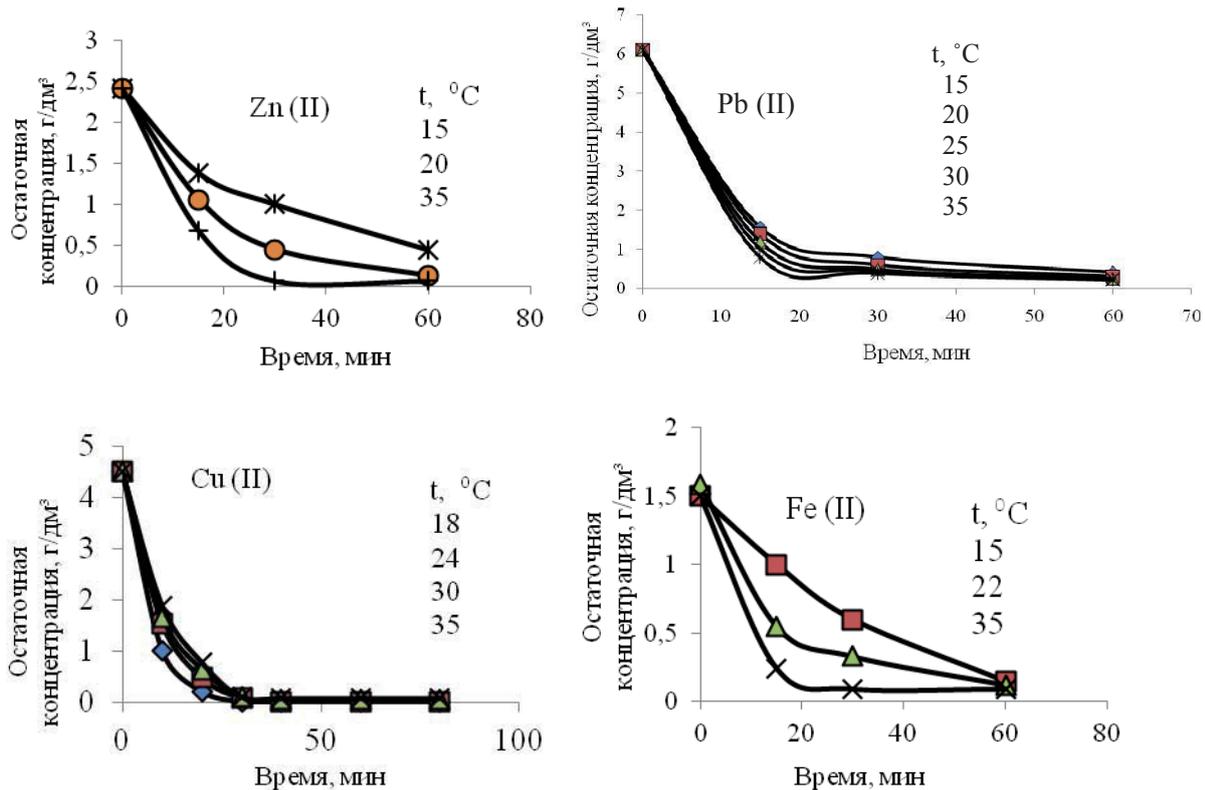


Рис. 3. Зависимость остаточной концентрации ионов металлов от времени и температуры. Экстрагент – оливковое масло, О:В = 1:3

ной среде способствует миграции двойной связи в положение, смежное с карбоксильной группой. Следует учитывать также, что с ростом температуры за счет окислительно-восстановительных реакций между Cu (II) и растительным маслом увеличивается концентрация Cu (I), которая не экстрагируется в масляную фазу.

На рис. 4 для ионов Zn (II) и Pb (II) дана зависимость коэффициента распределения D от равновесной концентрации ионов металлов в рафинате $C_{\text{равнов.}}$, г/дм³.

Для ионов Pb (II) экстремальная точка на графике определяет стехиометрический состав соединения. Аналогично – для ионов Cu (II) и Fe (II).

Для ионов Zn (II) рассчитана термодинамическая константа распределения $D_m = 239$ (температура комнатная). Установлено, что коэффициент активности $\gamma_{\text{орг}}$ экстрагируемого иона цинка в органической фазе (экстракте) меньше 1. Это свидетельствует о том, что экстракт не является идеальным раствором.

Исследована экстракция ионов железа из смеси солей Fe (II) и Fe (III).

Установлено, что с увеличением концентрации коэффициент разделения β ($\beta = D_{\text{Fe(III)}}/D_{\text{Fe(II)}}$) растет. В процессе экстракции объем экстракта увеличивается на 5–10 % от объема экстрагента и имеет структуру геля. Осадки гидроксокомплексов Fe (III) имеют бурый, а осадки Fe (II) –

черный цвет. Осадки черного цвета после сушки магнитны и имеют состав $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4 .

На рис. 5 дана зависимость коэффициента распределения D от вида растительного масла.

Растительные масла обладают различной способностью экстрагировать ионы Zn (II), Pb (II), Cu (II) и Fe (II). Все исследованные масла хорошо экстрагируют ионы Fe (III).

Высокие показатели экстракции получены, вероятно, потому, что в составе растительных масел содержатся олеиновая кислота и другие компоненты, способные экстрагировать ионы тяжелых металлов. Так, содержание олеиновой кислоты, % мас.: в подсолнечном масле 24–40, в кукурузном масле – 30–49, в оливковом масле – около 80, в соевом масле – 23–29.

Растительные масла в присутствии щелочей, подвергаясь гидролизу (омылению), образуют глицерин. При омылении растительные масла расщепляются на глицерин и жирные кислоты в присутствии различных катализаторов (кислот, щелочей, ферментов). Глицерин, вступая в реакции с гидроксидами тяжелых металлов, образует глицераты металлов – химические соединения, подобные солям, так как у глицерина выражены кислотные свойства.

В глицерине под влиянием отрицательного индуктивного эффекта трех атомов кислорода увеличена полярность связи O–H гидроксиль-

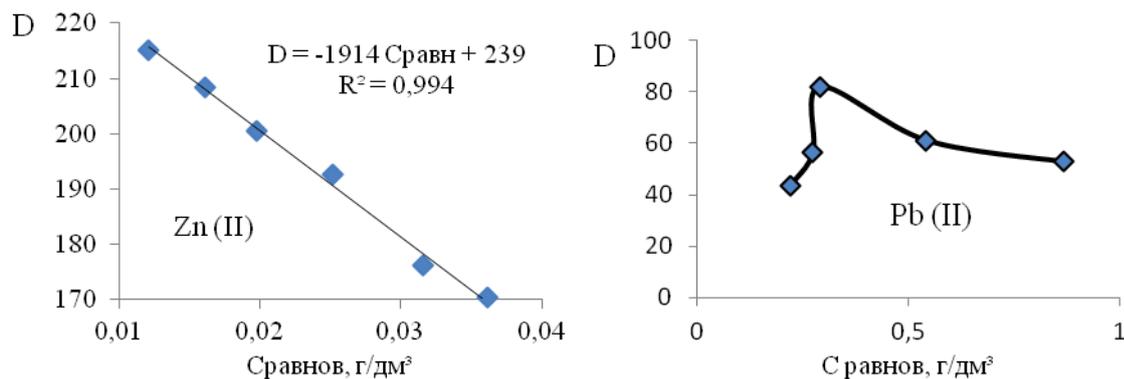


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения D от равновесной концентрации ионов металлов в рафинате $C_{равн}$, г/дм³

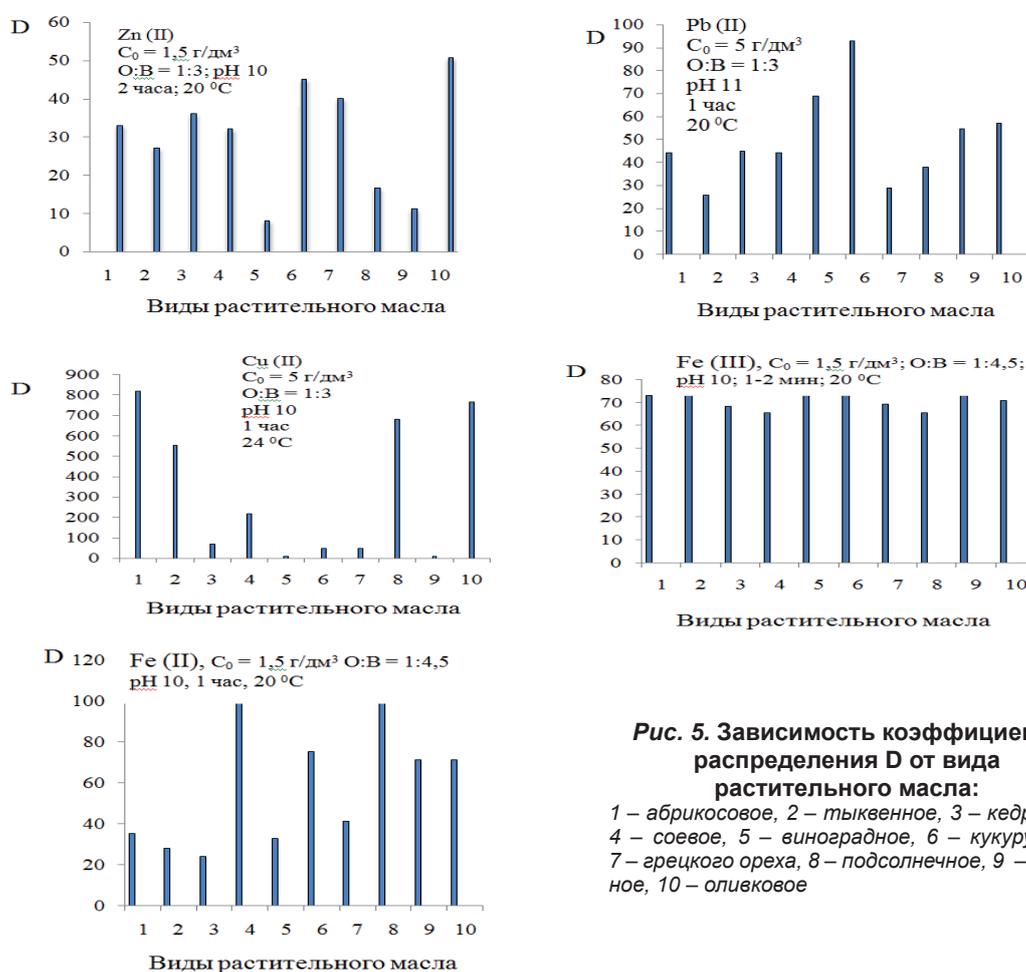


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения D от вида растительного масла:

1 – абрикосовое, 2 – тыквенное, 3 – кедровое, 4 – соевое, 5 – виноградное, 6 – кукурузное, 7 – грецкого ореха, 8 – подсолнечное, 9 – льняное, 10 – оливковое

ных групп. Это ведет к некоторому усилению кислотных свойств по сравнению с одноатомными спиртами, к появлению гигроскопичности. Повышенная кислотность глицерина обусловлена не только индуктивным эффектом атомов кислорода, но и стабилизацией возникающего аниона за счет водородной связи с соседним гидроксилом. Заряд δ^+ на атомах углерода облегчает реак-

ции нуклеофильного замещения групп –ОН. Характерна и другая группа реакций, связанная с образованием 8–9-членных циклов. Например, в отсутствие NaOH глицерин не реагирует с гидроксидом меди (II), но при избытке щелочи дает качественную реакцию многоатомных спиртов, в результате образуется комплексный анион, окрашенный в темно-синий цвет.

В растительных маслах присутствуют фосфолипиды – природные липиды, содержащие в молекуле остаток фосфорной кислоты, связанной эфирной связью с производным многоатомного спирта. Молекулы фосфолипидов содержат неполярные гидрофобные «хвосты» и полярную гидрофильную «головку» (остаток фосфорной кислоты). При pH около 7 фосфатная группа многих фосфолипидов ионизирована. Фосфолипиды гидролизуются фосфолипазами. При мягком щелочном гидролизе отщепляются жирные кислоты, но не затрагиваются сложноэфирные связи остатка фосфорной кислоты; при жестком щелочном гидролизе отщепляется также $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3\text{OH}$. Кислоты гидролизуют все сложноэфирные связи.

Образование нормальных комплексов обусловлено силами электростатического и координационного характера. Взаимодействие катионов металлов с молекулами экстрагента в значительной степени зависит от протонированности последних. Возникновение депротонированных комплексов происходит с образованием связи между центральным атомом металла и атомами депротонированного азота в молекуле $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3\text{OH}$, что характеризует координационные (хелатные) соединения молекул экстрагента и ионов металлов.

Усиление показателей экстракции в более щелочной среде связано также с наличием гидроксильной группы в составе молекулы лиганда, что существенно увеличивает прочность получающегося комплексного соединения, так как усиливается комплексообразующая способность азота лиганда, благодаря чему азот также участвует в образовании координационной связи. В нейтральной и щелочной среде комплексообразование гидратированных ионов металла осуществляется преимущественно через атом кислорода карбоксильных групп олеиновой кислоты и третичного азота в молекуле $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3\text{OH}$.

В кислой среде жирные кислоты находятся в недиссоциированном состоянии и не способны к экстракции.

Изменение окраски экстракта, а в некоторых случаях и рафината в интервале pH экстракции свидетельствует об участии гидроксиокомплексов металлов в процессе экстракции.

Олеиновая кислота ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) относится к классу карбоновых кислот, одной из особенностей которых является то, что в растворах жирнокислотная цепь может образовывать бесчисленное количество конформаций вплоть до клубка, в котором имеются линейные участки различной длины в зависимости от числа двойных связей. Клубки могут слипаться между собой, образуя мицеллы. В последних отрицательно заряжен-

ные карбоксильные группы жирных кислот обращены к водной фазе, а неполярные углеводородные цепи спрятаны внутри мицеллярной структуры. Такие мицеллы имеют суммарный отрицательный заряд и в растворе остаются суспендированными благодаря взаимному отталкиванию. В зависимости от кислотно-основных свойств среды олеиновая кислота, обладая амфотерными свойствами, проявляет себя в кислой среде как основание. В щелочной среде молекулы кислоты диссоциируют с образованием олеат-ионов, концентрация которых определяется величиной константы диссоциации и значением pH. Карбоновые кислоты в растворе в результате взаимодействия (ассоциации) образуют мицеллы коллоидного характера. Мицеллы в растворе находятся в термодинамическом равновесии с молекулами и ионами, из которых они образованы. Процесс образования протекает самопроизвольно только при достижении определенной концентрации кислот. Величина этой критической концентрации мицеллообразования (ККМ) олеиновой кислоты по данным различных авторов составляет: $0,57 \cdot 10^{-4}$, $2,0 \cdot 10^{-4}$ и $0,7 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

При определенных условиях наблюдается солюбилизация – резкое увеличение растворимости веществ (в том числе гидроксиокомплексов металлов, глицератов металлов, комплексов металлов с азотом в составе $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3\text{OH}$ и кислородом карбоновых кислот) в растворах коллоидных ПАВ вследствие их внедрения внутрь мицеллы.

Заметно влияние температуры на результаты экстракционного процесса, осложненного комплексообразованием, так как этот процесс сопровождается гидратационными, деформационными эффектами. Кроме того, при разных температурах наблюдается различная степень гидратации ионов, изменяются константы диссоциации функциональных групп и устойчивость комплексов.

Технологические возможности использования растительных масел

Известно использование трибутилфосфата (ТБФ) как экстрагента ионов тяжелых металлов, при этом стоимость ТБФ и оливкового масла близки, следует учесть также, что в оливковом масле содержится до 80 % олеиновой кислоты, используемой в качестве экстрагента.

При отстаивании системы после экстракции больше суток происходит ее расслаивание на три фазы: верхнюю – масляную, нижнюю – водную и промежуточную между ними – гелеобразную сетчатую структуру гидроксиокомплексов с составляющими воды и масла.

На рис. 6 дана динамика отстаивания системы после экстракции свинца для различных масел

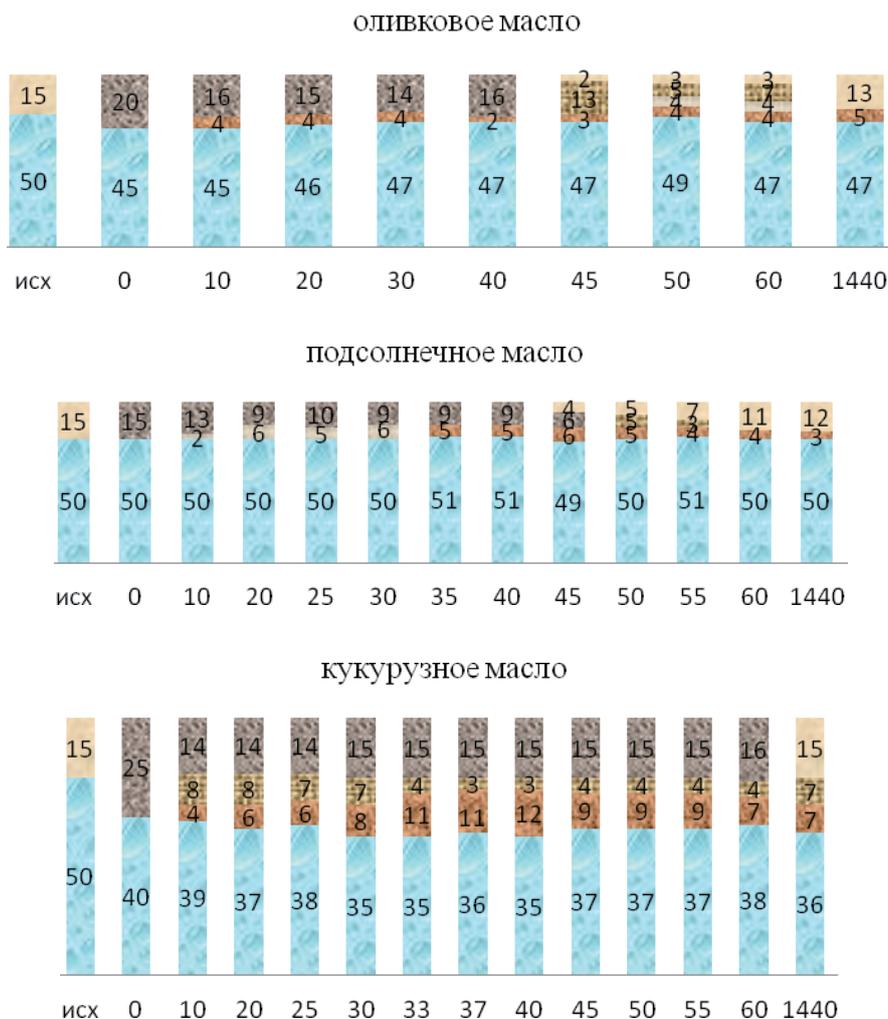
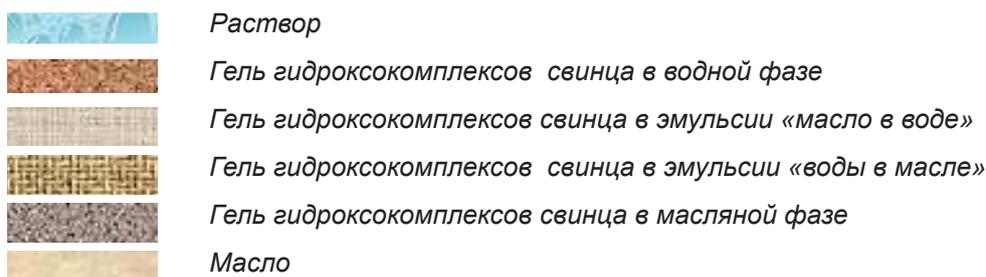


Рис. 6. Динамика отстаивания системы после экстракции свинца для различных масел в пределах суток

в пределах суток, О:В = 1:3, рН = 11. Исходная концентрация C_0 , г/дм³: а – 1; б, в – 5. Цифрами обозначены высоты фаз в мм (по вертикали) и время отстаивания в мин. (по горизонтали).

Как видно, с течением времени в промежуточной фазе происходят структурные изменения, о чем свидетельствует изменение ее окраски от белой к желтой и оранжевой. Из промежуточной фазы можно извлечь свинец или его соединения.

Аналогичные результаты получены и для других исследованных металлов. Полученные данные дают перспективу возможного технического использования растительных масел, особенно не пригодных («прогорклых») для употребления в пищу.

На рис. 7 дана схема экстракции ионов металлов растительными маслами.



Рис. 7. Схема экстракции ионов металлов растительными маслами

Выводы

1. Получены высокие показатели экстракции ионов цветных металлов:

Ион	pH	t, мин	C_0 , г/дм ³	V:O	D
Zn (II)	6–10	60	2,4	≤ 7	110
Pb (II)	9–11	90	16,1	≤ 7	53
Cu (II)	7–8, 10	30	4,5	≤ 8	165
Fe (III)	2–3, 9–11	60	3,0	≥ 3	91
Fe (II)	10	60	1,5	4–6	71

2. Изучена кинетика экстракции:

2.1. Процесс экстракции растительным маслом лежит в кинетической области и лимитируется образованием комплексов ионов цинка (II), свинца (II) и железа (III) с составляющими экстрагента, которые сольватируются в органическую фазу.

2.2. Для ионов цинка (II), свинца (II) и железа (II) определена величина энергии активации E, кДж/моль: 53, 23, 50 соответственно.

2.3. Экстракция ионов меди (II) лимитируется скоростью внешней диффузии.

2.4. Механизм экстракции Fe (II) лежит в кинетической области и лимитируется окислением Fe (II) до Fe (III) и последующим образованием комплекса ионов Fe (III) с составляющими экстрагента, который сольватируется в органическую фазу.

3. Установлено, что экстракт не является идеальным раствором.

4. Результаты работы можно использовать для того, чтобы исследовать закономерности и условия

максимального накопления металлов в растениях, плоды которых используются в пищу.

5. Высокие показатели экстракции ионов цветных металлов растительными маслами свидетельствуют также о том, что в зоне влияния промышленных предприятий ионы цветных металлов могут накапливаться в растениях из почвы, особенно при сбросе неочищенных промышленных сточных вод и выбросов автотранспорта.

6. При отстаивании системы после экстракции больше суток происходит ее расслаивание на три фазы: верхнюю – масляную, нижнюю – водную и промежуточную между ними – гелеобразную сетчатую структуру гидрокомплексов с составляющими воды и масла. Из промежуточной фазы можно извлечь металлы или их соединения. Это дает перспективу возможного технического использования растительных масел, особенно не пригодных (прогорклых) для употребления в пищу.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Проскуряков В.А., Шмидт Л.И.** Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1977. 463 с.
2. **Милованов А.В.** Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. – М.: Металлургия. 1971. 382 с.
3. **Воропанова Л.А., Пухова В.П.** Экстракция ионов цинка из водных растворов растительными маслами // Устойчивое развитие горных территорий, № 1–2 (11–12), 2012. С. 161–165.
4. **Воропанова Л.А., Пухова В.П.** Экстракция ионов свинца из водных растворов растительными маслами // Экология и промышленность России, февраль 2013. С. 30–32.
5. **Патент** 2481409 от 10.05.13, С22В 15/00, 3/26, БИ № 13 // Воропанова Л.А., Пухова В.П. / Экстракция меди из водных растворов растительными маслами.
6. **Патент** 2491977 от 10.09.13, В01Д 11/04 С01G 49/00 С02F 1/64, БИ № 25 // Воропанова Л.А., Пухова В.П. / Экстракция ионов железа из водных растворов растительными маслами
7. **Воропанова Л.А., Пухова В.П.** / Экстракция ионов тяжелых металлов растительными маслами // Тезисы XI Международной конференции «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр», Казахстан. Усть-Каменогорск. 2012. С. 175–177.



В МИРЕ КНИГ



З.Д. Цховребова, Ю.А. Дзиццойты

Топонимия Южной Осетии

(в 3 томах)

Юго-Осетинский научно-исследовательский институт
им. З.Н. Ванеева. – М.: Наука, 2013.

Т. 1: Дзауский район. – 599 с.

Ответственный редактор Т.К. САЛБИЕВ

Рецензенты: доктор филологических наук Н.Я. ГАБАРАЕВ,
кандидат филологических наук З.А. БИТАРТИ

Первый том словаря содержит свыше 6 770 топонимов по Дзаускому району Южной Осетии и осетинским селам Онского района Грузии.

Для специалистов-филологов, фольклористов, этнографов, историков, а также всех, кто интересуется историей и культурой Южной Осетии.