

УДК 543. 42. 062: 546. 77

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКИХ МЕМБРАН ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕЙ И ПЛАСТОВЫХ ВОД ОТ ИОНОВ Fe (II) И Co (II)

Гаджиева С.Р., Кулиева Е.К., Абдуллаева Э.А.

Бакинский государственный университет, Баку, e-mail: zakir-51@mail.ru

Аннотация: Сущность метода заключается в том, что при добавлении к раствору соли железа (II) и кобальта (II) роданида аммония образуется комплексное соединение $((\text{КЭNH}_4)_2[\text{Me}(\text{SCN})_4] \text{Me-Fe, Co})$, в котором металл находится в анионном виде. Эксперименты выполнялись с участием жидких мембран систематически меняющимся составами этих мембран, включая Краун-соединения в качестве носителя и различные соотношения диэтилфталата и хлороформа. Распределение образцов Краун-эфира в мембранной фазе значительно увеличилось с добавкой диэтилфталата (ДЭФ) к хлороформу. Установлено, что отмеченные ионы Fe(II) и Co(II) отличаются по активности транспорта и комплексообразования отмеченных ионов в металлах с олигомером I, находящихся в ряду $\text{Co} > \text{Fe}$. Установлено, что при контактировании хлороформного раствора Краун-эфира I с водой КЭ I распределяется в хлороформе в 3700 раз больше, чем в воде.

Ключевые слова: многокомпонентная жидкая мембрана, 6-метил-дibenzo-18-краун-5, железо (II), кобальт (II), комплексообразование, очистка, пластовые воды, активность, транспорт

USE MULTICOMPONENT LIQUID MEMBRANES FOR THE PURIFICATION OF OILS AND FORMATION WATERS FROM IONS OF Fe (II) AND Co (II)

Gadzhieva S.R., Kulieva E.K., Abdullaeva E.A.

Baku State University, Baku, e-mail: zakir-51@mail.ru

The essence of the method lies in the fact that, when added to a solution of salts of iron (II) and cobalt (II) ammonium thiocyanate formed complex compound $((\text{KENH}_4)_2 [\text{Me}(\text{SCN})_4] \text{Me-Fe, Co})$, in which the metal is in anion form, experiments were performed with liquid membranes systematically varying these membrane compositions, including crown-compounds as carrier and different ratios of chloroform and diethyl phthalate. Distribution of samples Crown ether phase in the membrane increased significantly with the addition of diethyl phthalate (DEP) to chloroform. It is found that the above ions Fe (II) and Co (II) differ transport activity and complexation of metals ions selected from the oligomer I in the series are $\text{Co} > \text{Fe}$. It is found that when the solution contacting chloroform Crown ether I with water TBE I distributed into chloroform 3,700 times greater than in water.

Keywords: multicomponent liquid membrane, 6-methyl-dibenzo-18-Crown-5, Fe (II), Co (II), complexation, cleaning, water reservoir, activity, transportation

Создание неподдерживаемых жидких мембран для транспортировки железа (II) и кобальта (II) имеет большие перспективы в очистке пластовых вод от этих металлов. Учитывая большое прикладное значение этой проблемы в решении широких экологических, химотологических и социальных аспектов [1] нами проведен поиск в области создания высокоэффективных жидких мембран, способных транспортировать ионы железа (II) и кобальта (II) с высокой скоростью.

Существующие технологические методы во многих случаях не приемлемы в производстве из-за экономических и технологических причин. Особенно это относится к нефтям и пластовым водам, в которых ядовитые тяжелые металлы находятся в малом количестве.

В связи с этим нами предложен и изучен метод ионного транспорта тяжелых металлов с использованием многокомпонентных жидких мембран, которые имеют большие перспективы для создания технологического процесса очистки нефтей и пластовых вод [2, 3].

В данной работе приведены результаты исследований по транспорту ионов железа

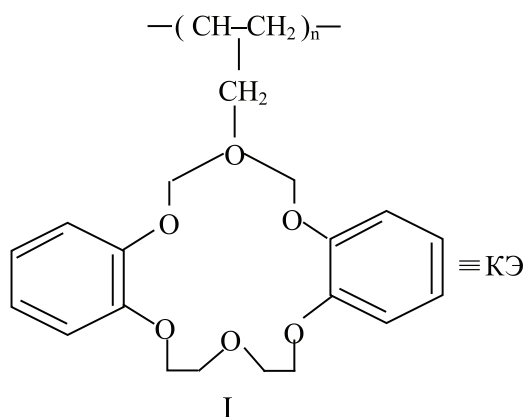
через жидкие мембраны, ионов железа (II) и кобальта (II) в виде тетрароданидных анионных комплексов.

Сущность метода заключается в том, что при добавлении к раствору соли железа (II) и кобальта (II) роданида аммония образуется комплексное соединение $((\text{КЭNH}_4)_2[\text{Me}(\text{SCN})_4] \text{Me-Fe, Co})$, в котором металл находится в анионном комплексе, т.е. ионы железа (II) и кобальта (II) транспортируются в виде анионного комплекса, при контакте его водного раствора с жидкой мембраной, состоящей из хлороформа, олигомерного Краун-эфира (КЭ) и диэтилфталата (ДЭФ) в U-образном реакторе, описанном в работе [4].

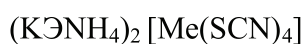
Цель исследования – исследования активности транспорта и комплексообразования отмеченных ионов в металлах.

Материалы и методы исследования

В работе были использованы реагенты марки хч: NH_4SCN , FeCl_2 , CoCl_2 хлороформ, олигомерный дибензо-16-краун-5 (полученный при тетрамеризации 6-глицидилкок-си-16-краун-5) и диэтилфталат.



II



III



IV

Концентрация железа определялась методом атомно-адсорбционной спектроскопии (PerkinElmer 603 spectrophotometer).

Концентрация комплексных анионов тетрароданид железа (II) и кобальта (II) определялась методом ультрафиолетовой спектроскопии с применением спектрофотометра ВекманАкта. Коэффициент распределения, определенный прямым калиброванием водных растворов анионного комплекса $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^{2-}$ и $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, составлял $1,42 \cdot 10^{-4}$ при 462 нм.

Коэффициент распределения комплексного аниона тетрамерного Краун-эфира (I) в диэтилфталате составил $1,80 \cdot 10^4$. Для нахождения этой величины из водного раствора экстрагируется комплексное соединение диэтилфталатным раствором краун-эфира (I) и концентрация его в диэтилфталатной фазе определена методом спектроскопии УФ-излучения по поглощению при 487 нм.

Установлено, что при контактировании хлорформного раствора Краун-эфира I с водой, КЭ I распределяется в хлороформе в 3700 раз больше, чем в воде. При этих условиях допускается, что КЭ по существу полностью переходит в хлороформную фазу с эквивалентным количеством Ме (II)-тетрароданид аммония (II), который образует с Краун-соединением I комплекс типа гость-хозяин III. Поэтому определение в обоих слоях комплексного аниона Ме (II)-тетрароданид IV позволяет найти концентрацию свободного краун-эфира как в мембранной, так и в водных фазах.

Эксперименты с использованием жидкой мембраны проводились в U-образном стеклянном реакторе, описанном в работе [4].

Жидкая мембранная фаза приготовлена путем перемешивания соответствующих количеств хлороформа, диэтилфталата и краун-эфира в течение 15 мин. Приготовленная жидкая мембрана помещается в U-образный реактор. В левое колено наливается заранее приготовленный водный раствор Ме (II) те-

трароданид аммония, а в правое колено – дистиллированная и дионизированная вода. Мембранная фаза перемешивалась магнитной мешалкой, а левое и правое колено механическими мешалками. Все работы выполнялись при температуре $30 \pm 1^\circ\text{C}$. Образцы были анализированы в начале и в конце работы, чтобы проверить материальный баланс по Ме (II)-тетрароданид аммониевому комплексу II. Образцы водного раствора II, взятые из левого колена, анализированы при регулярных интервалах времени по комплексному аниону Ме (II)-тетрароданид (IV). В большинстве случаев транспорт комплекса II контролировался методом УФ-спектроскопии.

Результаты исследования и их обсуждение

Транспорт комплексного аниона IV из водного раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Me}(\text{SCN})_4]$ Ме-Fe, Co) через жидкие мембраны, содержащего Краун-эфир I, исследовался как функция концентраций диэтилфталата и изучаемого макроциклического соединения в жидкой мембране. Комплексный анион $[\text{Me}(\text{SCN})_4]^{2-}$ нами подобран потому, что такие анионы имеют высокую скорость транспорта. Влияние различных факторов на кинетику транспорта через жидкую мембрану выражено через концентрацию комплексного аниона $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Кинетика транспорта комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SCN})_4]$ представлена на диаграмме (рис. 1), которая описывает влияние добавки Краун-соединения 5 к мембранной фазе, содержащего 10 % мас. диэтилфталата.

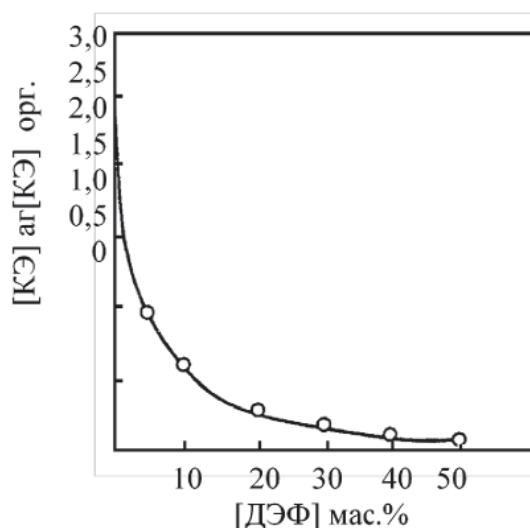


Рис. 1. Влияние концентрации олигомерного Краун-эфира I в жидкой мембране на кинетику, описывающую мембранный транспорт $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SCN})_4]$

$$[\text{ДЭФ}] = 10 \text{ мас. \%}; [\text{КЭ}] = 2 \text{ мас. \%};$$

$$[\text{КЭ}] = 10 \text{ мас. \%}; [\text{КЭ}] = 0.$$

В отсутствие Краун-соединения I в присутствии комплексный анион IV не транспортируется. Этот результат подтверждается опубликованными литературными данными [5, 6], ясно демонстрирующими роль макроциклических носителей в ускорении межфазного переноса комплексного аниона. Другая графическая зависимость (рис. 2), описывающая влияние краун-эфирной добавки к мембранной фазе, показывает, что хотя максимум (6%) первоначально присутствующего аниона IV был перенесен через мембрану против течения, ион-транспорт имеет явное нестабильное состояние, характеризующее продолжительное уменьшение скорости транспорта, если даже градиент концентрации закомплексованного Me (II)-тетрароданид аммония (II), регулирующий транспорт, мог уменьшиться до 6%.

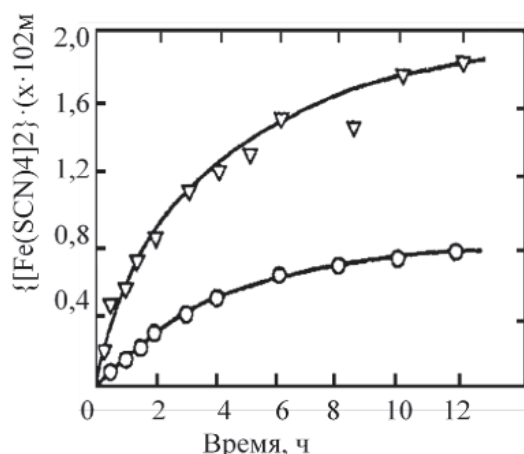


Рис. 2. Влияние концентрации олигомерного Краун-эфира I в жидкой мембране на кинетику мембранного транспорта $(NH_4)_2[Fe(SCN)_4]$

Графическая зависимость, описывающая транспорт в присутствии 10% мас. тетрамерного Краун-эфира I, должна быть линейной с наклоном в раз больше наклона соответствующей диаграммы, характеризующей транспорт в присутствии 2 мас. процента этого Краун-соединения. Такое исключение основывается на допущении о том, что Краун-соединение I более мобильное и быстро комплексуется с Me (II)-тетрароданидом аммония (II) на контактирующих поверхностях между мембранной и водной фазами. В дальнейшем допускалось, что распределение образцов Краун-соединения I между мембранной фазой и водой является мгновенным и изменчивым по времени и по концентрации Краун-эфира. В связи с этим проводилось измере-

ние влияния компонентов, содержащихся в хлороформной фазе на определение коэффициента распределения Краун-соединения I между соответствующими фазами. Полученные результаты представлены в виде графика на рис. 3.

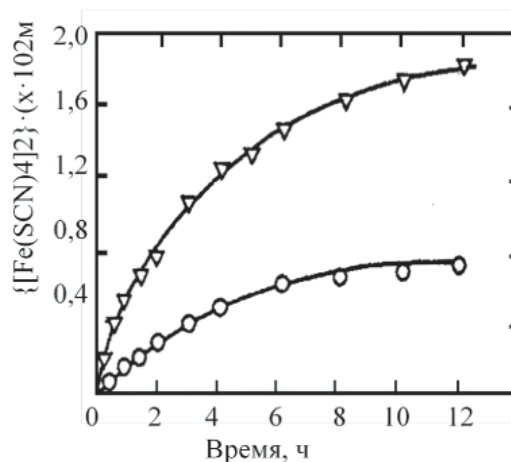


Рис. 3. Влияние сверх насыщенности водной фазы с олигомерным Краун-соединением I на кинетику, описывающую транспорт $(NH_4)_2[Fe(SCN)_4]$ через жидкую мембрану

[ДЭФ] = 10 мас. %; [КЭ] – 2 мас. %;
[КЭ] = 0,64 мас. % (сверх насыщенные водные фазы с краун-эфирами).

График показывает зависимость между коэффициентом распределения, носителя (Краун-эфира I) при добавлении диэтилфталата возрастает в направлении мембранной фазы (хлороформный слой). Поскольку коэффициент распределения не является чрезвычайно большим в благосклонности хлороформа относительно водных фаз, даже при относительно высоких содержаниях диэтилфталата в хлороформе, огромное объемное соотношение водная фаза мембранная фаза (6900) может быть серьезным основанием истощения мембранной фазы по Краун-эфиру I

Данные, представленные на рис. 4, описывающие влияние добавок диэтилфталата, наводят на мысль не ожидающейся траектории неидеальных свойств. Более важно, экспериментальная работа, включающая 2 мас. % Краун-соединения I в отсутствие диэтилфталата указывала, что ДЭФ является критически важным для контролирования транспортного явления, поскольку очень мало транспорта ионов осуществлялось при этих ограниченных условиях.

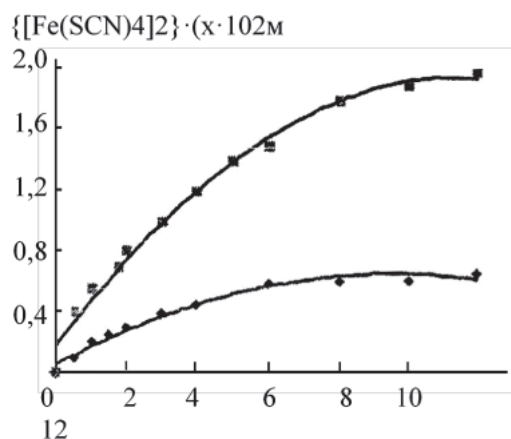


Рис. 4. Влияние концентрации ДЭФ в жидкой мембране на кинетику транспорта $(NH_4)_2(SCN)_4$

Боле того, с увеличением концентрации ДЭФ наблюдается монотонное увеличение скорости транспорта, хотя ограниченный транспорт является нестабильным состоянием целого направления эксперимента.

Выводы

1. Жидкомембранные эксперименты выполнялись с систематически меняющимися составами жидких мембран, включая Краун-соединение в качестве носителя и различные соотношения диэтилфталата и хлороформа. Распределение образцов Краун-эфира в мембранной фазе значительно увеличилось с добавкой диэтилфталата (ДЭФ) к хлороформу.

2. Уменьшение количества ДЭФ в жидкой мембранной фазе приводит к уменьшению распределения носителя и комплексов носителя по отношению мембранной фазы к контактируемым водным фазам.

3. Уменьшение концентрации носителя в мембранной фазе приводит к поступательному уменьшению градиента концентрации комплекса носителя.

4. Скорость транспорта железа (II) тетрароданида аммония уменьшалась в течение проведения эксперимента. Полученные экспериментальные данные доказывают

что отмеченные ионы Fe (II) и Co (II) отличаются по активности транспорта и комплексообразования отмеченных ионов в металлах с олигомером I находящихся в ряду: $Co > Fe$, сосредотачивают внимание на важную практическую проблему неограниченного распределения носителя и ключевого растворителя между мембранной фазой и контактирующимися водными фазами. Тонкое изменение в коэффициенте распределения носителя заметно подвергает опасности эффективность процесса, поскольку объемное соотношение водной и мембранной фаз является огромным.

Список литературы

1. Антипенко В.Р. Металлы в нефтях. Основные аспекты исследования и способы удаления // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39, № 6. – С. 403–413.
2. Гаджиева С.Р., Кулиева Е.К., Абдуллаева Э.А. Ион-транспортный способ очистки нефтей от тяжелых металлов // Журн. хим. проблем (Баку). – 2007. – № 2. – С. 280–283.
3. Паренаго О.П., Давыдова С.Д. Экологические проблемы химии нефти // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39, № 1. – С. 3–13.
4. Тонг Кань Шон. Синтез и свойства функционально-замещенных дибензокраун эфиров. – Баку, 1990. – 105 с.
5. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения / пер. с англ. В.Г. Карцева, И.К. Якущенко; под ред. Н.М. Эмануэля. – М.: Мир, 1986. – 363 с.
6. Morf W.E. Cation selectivity of neutral macrocyclic and nonmacrocyclic complexing agents in membrane // Progr. Macrocyclic Chem. – New York: John Wiley and Sons, 1979. – Vol. 1. – P. 1.

References

1. Antipenko V.R. Metally v neftjakh. Osnovnye aspekty issledovanija i sposoby udalenija // Neftchimija. 1999. T. 39, no. 6. pp. 403–413.
2. Gadzhieva S.R., Kulieva E.K., Abdullaeva Je.A. Ion-transportnyj sposob ochistki neftej ot tjazhelyh metallov // Zhurn. him. problem (Baku). 2007. no. 2. pp. 280–283.
3. Parenago O.P., Davydova S.D. Jekologicheskie problemy himii nefti // Neftchimija 1999. T. 39, no. 1, pp. 3–13.
4. Tong Kan' Shon. Sintez i svojstva funkcionalnozameshennyh dibenzokraun jefirov. Baku, 1990. 105 p.
5. Hiraoka M. Kraun-soedinenija. Svojtva i primenenija / Per. s angl. V.G. Karceva, I.K. Jakushhenko; Pod red. N.M. Emanujelja. M.: Mir, 1986. 363 p.
6. Morf W.E. Cation selectivity of neutral macrocyclic and nonmacrocyclic complexing agents in membrane // Progr. Macrocyclic Chem. New York: John Wiley and Sons, 1979. Vol. 1. pp. 1.