

УДК 544.344

DOI: 10.15372/KhUR20160104

Двухфазные водные системы на основе полиэтиленгликолевых эфиров моноэтаноламидов синтетических жирных кислот и неорганических высаливателей

А. Е. ЛЕСНОВ¹, А. В. ГОЛОВКИНА¹, О. С. КУДРЯШОВА², С. А. ДЕНИСОВА³¹Институт технической химии Уральского отделения РАН,
ул. Королева, 3, Пермь 614013 (Россия)

E-mail: lesnov_ae@mail.ru

²Естественно-научный институтПермского государственного национального исследовательского университета,
ул. Генкеля, 4, Пермь 614990 (Россия)

E-mail: oskudr@psu.ru

³Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь 614990 (Россия)

E-mail: svetlden@rambler.ru

(Поступила 20.06.15; после доработки 13.08.15)

Аннотация

Исследованы процессы фазообразования и распределения ионов металлов в системах без органического растворителя. Экспериментально определены концентрационные параметры существования двухфазных систем “вода – полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот” ($C_nH_{2n+1}CONHCH_2CH_2O(C_2H_4O)_mH$, где $m = 5-6$, $n = 10-16$ (синтаמיד-5)) – неорганический высаливатель. В качестве высаливателей использованы хлориды, фториды, бромиды, сульфаты, нитраты, карбонаты и ацетаты щелочных, щелочноземельных металлов и аммония, а также некоторые кислоты. Проведено сравнение высаливающей способности солей и кислот на основе концентрационных границ областей расслаивания. Наиболее широкий концентрационный интервал существования области расслаивания наблюдается в случае аммонийных солей. Область двухфазного жидкого равновесия сохраняется до концентрации воды 94 % в системе с сульфатом аммония и 93 % в системе с хлоридом аммония. Оценены экстракционные возможности системы “вода – синтаמיד-5 – хлороводородная кислота”. Установлено количественное извлечение таллия (III) из растворов HCl с концентрацией 2–3 моль/л.

Ключевые слова: водные расслаивающиеся системы, гель-экстракция поверхностно-активными веществами; синтаמיד

ВВЕДЕНИЕ

Метод жидкостной экстракции универсален, поскольку может использоваться для выделения органических и неорганических веществ. Наиболее распространены экстракционные системы с водной и органической фазами, расслаивание в которых осуществля-

ется 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. Повысить безопасность экстракционных процессов можно за счет внедрения рас-

саливающихся систем без органического растворителя. Наиболее перспективно использование гелеобразования в водных растворах. Этот процесс реализуется в мицеллярной экстракции, основанной на выделении мицелл ПАВ в самостоятельную фазу при нагревании выше температуры точки помутнения [1, 2] и гель-экстракции с использованием водорастворимых полимеров, например полиэтиленгликоля [3, 4], поли-N-винилпирролидона [5], поли-N-виниламидов [6] или поверхностно-активных веществ [7, 8], в которой не смешивающийся с водой гель образуется в процессе высаливания при введении неорганических солей.

Среди промышленно выпускаемых имеются ПАВ, водные растворы которых расслаиваются на две жидкие фазы под действием неорганических высаливателей. Из числа анионогенных ПАВ этой способностью обладают додецилсульфат натрия [9, 10], додецилбензолсульфонат натрия [11], оксифос Б ($[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m]_2\text{POOK}$, $n = 8-10$, $m = 6$; калий бис(алкилполиоксоэтилен)фосфат) [12]. Среди катионогенных ПАВ расслаивающиеся системы с высаливателями образуют катамин АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}$, где $n = 10-18$) [13] и цетилпиридиний хлорид [14]. Возможно использование смеси анионогенного и катионогенного ПАВ [15]. Для гель-экстракции пригодны некоторые неионогенные ПАВ, в частности синтанолы (моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, где $n = 12-14$, $m = 8-10$ (синтанол АЛМ-10) и $n = 10-18$, $m = 8-10$ (синтанол ДС-10)) [16], а также синтаид-5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали технические полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот (N-моно-(2-полиэтиленгликольэтил)амиды СЖК) $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, где $m = 5-6$, $n = 10-16$ (синтаид-5). Содержание основного вещества более 90% [17], они неограниченно растворяются в воде. Остальные реактивы – квалификации “х. ч.” или “ч. д. а.”.

Границы областей расслаивания в системах “вода – синтаид-5 – неорганический вы-

саливатель” определяли методом изотермического титрования при комнатной температуре [18], фазовые переходы регистрировали визуально.

Распределение $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов металлов в системе “вода – синтаид-5 – хлороводородная кислота” изучали следующим образом. В делительные воронки помещали 2 мл раствора соли элемента в концентрации 0.1 моль/л, 1.5 мл синтаида-5, соответствующее количество кислоты, доводили дистиллированной водой до 20 мл и затем энергично встряхивали в течение 1 мин. После разделения фаз комплексометрически определяли содержание иона металла в обеих фазах. Преимущество исследуемых систем состоит в способности экстракта растворяться в воде, поэтому для определения содержания иона металла в экстракте последний количественно переносили в колбу для титрования, добавляли 50–70 мл дистиллированной воды, устанавливали необходимое значение pH и титровали 0.025 моль/л раствором ЭДТА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расслаивание водных растворов синтаида-5 на две жидкие фазы происходит при введении различных неорганических солей и кислот. В качестве высаливателей использовали: NH_4Cl , LiCl , NaCl , KCl , CaCl_2 , AlCl_3 ,

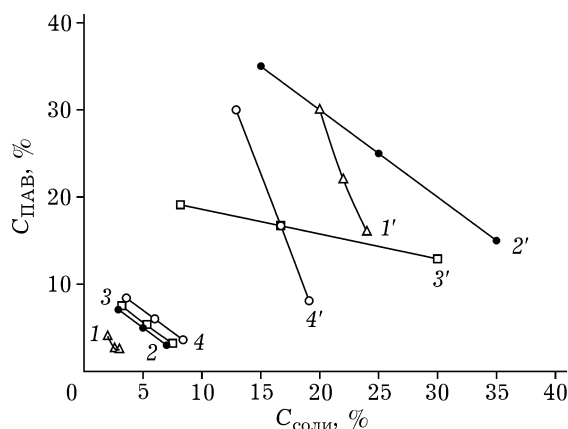


Рис. 1. Концентрационные границы областей расслаивания систем “вода – синтаид-5 – высаливатель”: 1 – NH_4Cl , 2 – AlCl_3 , 3 – NaCl , 4 – KCl . Здесь и на рис. 2–4: 1–4 – минимальное содержание твердых компонентов в расслаивающихся смесях, 1’–4’ – максимальное содержание.

LiBr, NaBr, KBr, NH₄F, NaF, (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄, KHSO₄, ZnSO₄, MgSO₄, Al₂(SO₄)₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, NH₄NO₃, LiNO₃, NaNO₃, CH₃COONa, CH₃COONH₄, H₂SO₄, HCl, HNO₃, HClO₄, H₃BO₃, H₃PO₄, CH₃COOH. Во всех случаях жидкая фаза ПАВ находится над водной фазой и имеет характерную окраску ПАВ.

На рис. 1 представлены границы областей расслаивания, образующихся при введении в водные растворы ПАВ хлоридов. Сравнение высаливающей способности солей, исходя из концентрационных границ области расслаивания, показало, что в качестве высаливателей наиболее эффективны хлориды аммония и алюминия: в их присутствии образуется максимально широкая область двухфазного жидкого равновесия с двумя прозрачными жидкими фазами. Максимальная концентрация воды в расслаивающихся смесях в системе с NH₄Cl равна 93 %, а с AlCl₃ – 90 %.

Из рассмотренных сульфатов наиболее эффективные высаливатели – сульфаты аммония и натрия (рис. 2). Для (NH₄)₂SO₄ область двухфазного жидкого равновесия сохраняется до концентрации воды 94 % включительно, для Na₂SO₄ – до 92 %.

Достаточно широкая область двухфазного жидкого равновесия наблюдается для систем с карбонатами [19], ацетатами (рис. 3), нитратами калия, натрия и аммония. Расслаивающиеся системы образуют фториды натрия и аммония, бромиды щелочных металлов, од-

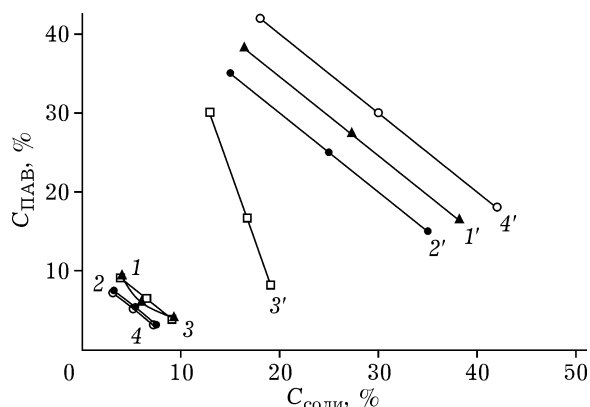


Рис. 3. Концентрационные границы областей расслаивания систем “вода – синтаמיד-5 – высаливатель”: 1 – CH₃COONH₄, 2 – CH₃COONa, 3 – Na₂CO₃, 4 – K₂CO₃. Обозн. см. рис. 1.

нако концентрационные интервалы области расслаивания невелики, наблюдается помутнение фаз и выпадение осадков.

Наличие области двухфазного жидкого равновесия позволяет использовать системы “вода – синтаמיד-5 – неорганический высаливатель” в процессах жидкостной экстракции. Ранее изучены фазовые и экстракционные равновесия в системах “вода – синтаמיד-5 – хлорид аммония” [20] и “вода – синтаמיד-5 (или синтаמיד-5к) – сульфат аммония” [21]. Несмотря на наличие в молекуле ПАВ потенциальной комплексообразующей амидной группы, комплексообразование с ней ионов металлов практически не наблюдается.

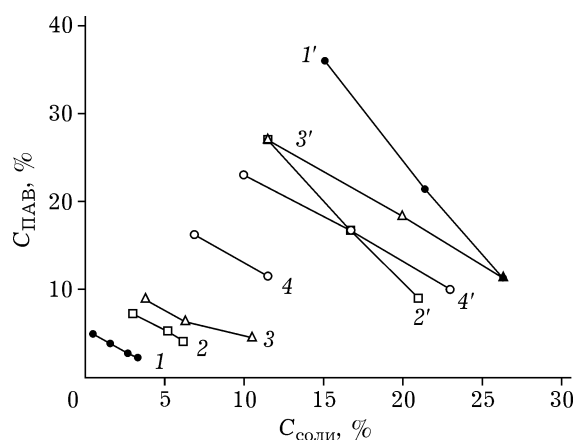


Рис. 2. Концентрационные границы областей расслаивания систем “вода – синтаמיד-5 – высаливатель”: 1 – NH₄Cl, 2 – AlCl₃, 3 – NaCl, 4 – KCl. Обозн. см. рис. 1.

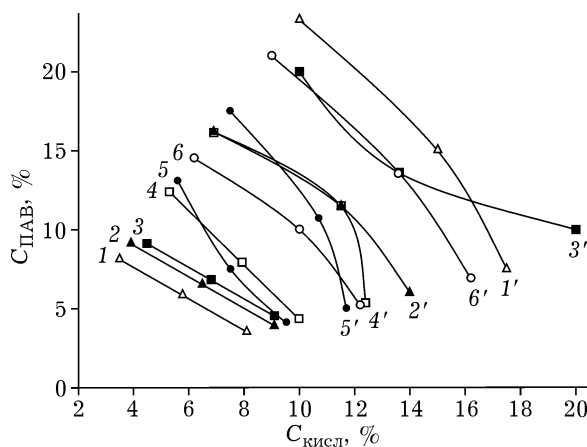


Рис. 4. Концентрационные границы областей расслаивания систем “вода – синтаמיד-5 – кислота”: 1 – H₃PO₄, 2 – CH₃COOH, 3 – HNO₃, 4 – HClO₄, 5 – HCl, 6 – H₂SO₄. Обозн. см. рис. 1.

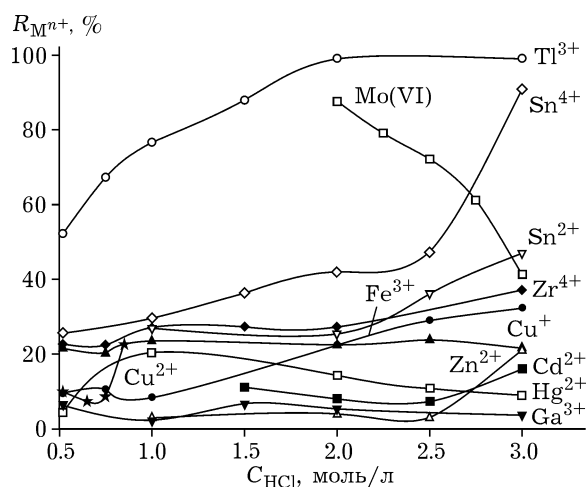


Рис. 5. Распределение $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов металлов R_M^{n+} в системе "вода – синтаמיד-5 – хлороводородная кислота".

Исследование распределения Cu(II) и Ni в присутствии аммиака показало, что степень извлечения незначительная и не превышает 10 % для меди и 14 % для никеля. Наблюдается экстракция ацидокомплексов металлов из кислых растворов. С целью их извлечения в систему необходимо вводить кислоту для перевода синтаמיד-5 в протонированную форму, способную образовывать извлекаемые ионные ассоциаты. Установлено, что введение в водный раствор ПАВ кислот также приводит к образованию двухфазного жидкого равновесия (рис. 4). Концентрационные границы областей расслаивания уже, чем в присутствии большинства солей.

С целью оценки экстракционных возможностей системы "вода – синтаמיד-5 – хлороводородная кислота" изучено распределение $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов металлов в зависимости от концентраций хлороводородной кислоты (рис. 5). Область расслаивания существует в широком интервале кислотности – от 0.5 до 2.0 моль/л HCl. При дальнейшем повышении концентрации кислоты объем фазы ПАВ начинает возрастать, и при концентрации более 3.0 моль/л система становится гомогенной. При 0.5 моль/л HCl экстракция ионов металлов незначительная. В этом случае степень извлечения составляет, %: Tl(III) 52.2, Fe(III) 9.6, Cu(I) 21.5, Cu(II) 9.9, Ga 6.3, Zr(IV) 17.2, Sn(IV) 25.6, Hg(II) 4.5. При введении в систему Mo(VI), Sn(II), Zn, Cd при 0.5 моль/л HCl расслаива-

ния не наблюдается, поэтому распределение ионов этих металлов исследовали при концентрациях HCl от 0.75 моль/л и выше.

С повышением концентрации кислоты растет степень извлечения элементов, за исключением Mo(VI), Hg(II). Максимальная степень извлечения наблюдается при концентрации HCl 2.0–3.0 моль/л, %: Tl(III) >99.0, Fe(III) 32.3, Cu(I) 23.8, Ga(III) 5.4, Zr(IV) 37.2, Sn(IV) 90.9, Sn(II) 47.0, Zn 21.1, Cd 40.9. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты в большинстве случаев невозможно ввиду гомогенизации системы. Наиболее вероятный механизм извлечения ионов металлов – анионообменный. Извлекаются ионные ассоциаты ацидокомплексов металлов с протонированной формой синтаמיד-5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Широкий набор высаливателей, обеспечивающих расслаивание водных растворов синтаמיד-5 при комнатной температуре, а также расслаивание в достаточно разбавленных растворах, высокая скорость разделения фаз и стабильность расслаивания в кислых средах свидетельствуют о перспективности использования изученных систем для экстракции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-03-96006-р-Урал-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ojeda C. B., Rojas F. S. // *Analyt. Bioanalyt. Chem.* 2009. Vol. 394, No. 3. P. 759.
- Ojeda C. B., Rojas F. S. // *Microchim. Acta.* 2012. Vol. 177, No. 1–2. P. 1.
- Зварова Т. И., Шкинев В. М., Спиваков Б. Я., Золотов Ю. А. // *Докл. АН СССР.* 1983. Т. 273, № 1. С. 107.
- Rogers R. D., Bond A. H., Bauer C. B. // *Separation Sci. Technol.* 1993. Vol. 28, Issue 5. P. 1091.
- Шкинев В. М., Мокшина Н. Я., Хохлов В. Ю., Спиваков Б. Я. // *Докл. РАН. Сер. хим.* 2013. Т. 448, № 4. С. 427.
- Чурилина Е. В., Шаталов Г. В., Коренман Я. И., Сухайлов П. Т., Болотов В. М. // *Журн. прикл. химии.* 2008. Т. 81, № 4. С. 690.
- Nakai T., Murakami Y., Sasaki Y., Fujiwara I., Tagashira S. // *Analyt. Sci.* 2004. Vol. 20, Issue 1. P. 235.
- Леснов А. Е., Денисова С. А. // *Вестн. Перм. ун-та. Сер. Химия.* 2014. Вып. 1 (13). С. 79.
- Nakai T., Murakami Y., Sasaki Y., Tagashira S. // *Talanta.* 2005. Vol. 66, No. 1. P. 45.
- Murakami Y., Kajii A., Sasaki Y., Nozaki K., Fujiwara I., Tagashira S. // *Solvent Extraction Research and Development.* 2010. Vol. 17. P. 237.

- 11 Tagashira S., Kimoto S., Nozaki K., Murakami Y. // *Analyt. Sci.* 2009. Vol. 25, Issue 5. P. 723.
- 12 Денисова С. А., Останина Н. Н., Леснов А. Е., Кудряшова О. С. // *Химия уст. разв.* 2013. Т. 21, № 5. С. 475.
- 13 Кудряшова О. С., Бортник К. А., Чухланцева Е. Ю., Денисова С. А., Леснов А. Е. // *Журн. неорган. химии.* 2013. Т. 58, № 2. С. 290.
- 14 Murakami Y., Dobashi Y., Sasaki Y., Fujiwara I., Abe N., Tagashira S. // *Solvent Extraction Research and Development.* 2008. Vol. 15. P. 121.
- 15 Teng H., Li N., Zhu X., Chen Y. // *J. Dispersion Science and Technology.* 2011. Vol. 32, Issue 6. P. 828.
- 16 Кудряшова О. С., Денисова С. А., Попова М. А., Леснов А. Е. // *Журн. неорган. химии.* 2013. Т. 58, № 2. С. 286.
- 17 ТУ 2483-064-02807977-2003. Препарат неионогенный синтаמיד-5.
- 18 Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
- 19 Головкина А. В., Денисова С. А., Кудряшова О. С., Леснов А. Е., Мошева Е. В. // *Вестн. Перм. ун-та. Сер. Химия.* 2012. Вып. 1 (5). С. 47.
- 20 Леснов А. Е., Чепкасова А. В., Кудряшова О. С., Денисова С. А. // *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82, № 6. С. 1180.
- 21 Головкина А. В., Кудряшова О. С., Леснов А. Е., Денисова С. А. // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87, № 9. С. 1518.