

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 542.61:544.344

ФАЗОВЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ
ВОДА–АЛКИЛБЕНЗИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИД–АЗОТНАЯ
КИСЛОТА ИЛИ ЕЕ СОЛИ

© 2019 г. А. Е. Леснов^{a,b,*}, О. С. Кудряшова^c, С. А. Денисова^d, Е. Ю. Чухланцева^a

^a Российская академия наук, Уральское отделение, Институт технической химии, Пермь, Россия

^b Пермский государственный аграрно-технологический университет им. академика Д.Н. Прянишникова, Пермь, Россия

^c Естественнаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь, Россия

^d Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

*e-mail: lesnov_ae@mail.ru

Поступила в редакцию 20.06.2018 г.

После доработки 20.06.2018 г.

Принята к публикации 11.09.2018 г.

Изучены фазовые равновесия в расслаивающихся системах вода–алкилдиметиламмоний хлорид (катамин АБ)–азотная кислота или ее соли. Рассмотрено влияние природы высаливателей на процессы расслаивания систем. На примере извлечения хлоридных ацидокомплексов металлов из растворов HCl или H₂SO₄ в системе вода–катамин АБ–NH₄NO₃ показана возможность ее применения для жидкостной экстракции.

Ключевые слова: водные расслаивающиеся системы, гель-экстракция поверхностно-активными веществами, алкилбензилдиметиламмоний хлорид (катамин АБ)

DOI: 10.1134/S0044453719050194

Проблеме повышения безопасности процессов жидкостной экстракции в настоящее время уделяется достаточно большое внимание [1]. Решить эту проблему можно используя водные системы без органического растворителя, расслаивающиеся в результате химического взаимодействия между компонентами раствора [2] или применяя поверхностно-активные вещества (ПАВ), образующие несмешиваемую с водными растворами солей фазу в результате высаливания [3]. Пригодные для процессов экстракции расслаивающиеся системы образуют ПАВ различной природы [4], в том числе катионные ПАВ – N-цетилпиридиний хлорид [5], алкилбензилдиметиламмоний хлорид (катамин АБ) [6], цетилтриметиламмоний бромид [7], Aliquat 336 [8], а также смеси анионных и катионных ПАВ–додецилсульфата натрия и цетилтриметиламмония бромида [9], додецилсульфата натрия и N-додецил-N-метилпиридиний бромида [10], оксифоса Б и катамина АБ [11].

Катионные ПАВ в большинстве случаев являются структурными аналогами распространенных экстракционных реагентов – четвертичных аммониевых солей [12] и участвуют не только в процессах фазообразования, но и комплексообразования,

образуя ионные ассоциаты с ацидокомплексами металлов. Например, тиоцианатные комплексы кобальта, железа, цинка, меди количественно извлекаются в системе вода–катамин АБ–хлорид калия [13]. Преимуществом подобных систем является отсутствие в экстракционном процессе органических растворителей и других токсичных компонентов. Значительное содержание воды в обеих фазах позволяет экстрагировать гидрофильные соединения.

Создание экстракционных систем на основе ПАВ требует изучения влияния концентраций компонентов и природы высаливателя на фазовые равновесия. На примере систем вода–полиэтиленгликоль–высаливатель показано, что высаливающая способность солей щелочных металлов или аммония зависит от энергии гидратации аниона и в основном совпадает с рядом Гофмейстера [14]. Аналогичные результаты получены нами на примере неионных ПАВ–синтамидов [15] и анионного–оксифоса Б [16]. Однако в случае катионного ПАВ–катамина АБ, эта закономерность не выполняется. Лучшей высаливающей способностью обладают анионы с относительно низкой энергией гидратации, например, нитрат-ионы.

Таблица 1. Некоторые свойства изотерм растворимости систем вода–катамин АБ–высаливатель

Высаливатель	Состав критической точки, мас. %			C, мас. %	S, %
	вода	катамин АБ	соль		
LiNO ₃	95.5	3.5	1.0	от 2.2 до 80.5	81.2
NaNO ₃	97.1	2.0	0.9	от 1.8 до 47.0	57.7
NH ₄ NO ₃	88.7	10.0	1.3	от 1.0 до 66.5	76.3
Ca(NO ₃) ₂	93.6	5.7	0.7		64.5
Al(NO ₃) ₃	–	–	–	от 2.0 до 65.3	73.3
HNO ₃	–	–	–	от 4.4 до 37.0	–

Обозначения: C – концентрация высаливателя в расслаивающихся смесях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован 50% водный раствор алкилбензилдиметиламмоний хлорида общей формулы [C_nH_{2n+1}N⁺(CH₃)₂CH₂C₆H₅]Cl, где n = 10–18 (катамин АБ); ТУ 9392-003-48482528-99. ПАВ представляет собой вязкую, негорючую (t_{с.восплам} = 354°C), прозрачную жидкость светло-желтого цвета неограниченно растворимую в воде. Остальные использованные реактивы квалификации “х. ч.” и “ч. д. а.”.

Изотермы растворимости систем вода–катамин АБ–азотная кислота или ее соли при 25°C построены с использованием метода сечений [17]. В качестве компонентов систем использованы NaNO₃, NH₄NO₃, LiNO₃ · 3H₂O, Al(NO₃)₃ · 9H₂O и 36% раствор азотной кислоты. Данные по растворимости солей в воде при 25°C взяты из справочника [18]. Количество кристаллизационной воды в кристаллогидратах контролировали методом термогравиметрии. Показатель преломления (n²⁵) равновесных жидких фаз измеряли на рефрактометре ИРФ-454Б. Критическая точка определена графически по правилу прямолинейного диаметра В.Ф. Алексеева.

Экстракцию проводили в делительных воронках, помещая в них 1 мл 50% раствора катамина АБ, 1 г нитрата аммония, 1.5 мл 0.1 моль/л раствора соли металла, рассчитанное количество раствора кислоты и доводили общий объем системы до 15 мл. Интенсивно встряхивали в течение 1 мин. После расслоения рафинат сливали, а экстракт растворяли в 50–70 мл дистиллированной воды, переносили в колбу для титрования, устанавливали необходимое значение рН и определяли степень извлечения ионов металлов комплексометрически.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Катамин АБ образует расслаивающиеся системы с KNO₃, NH₄NO₃, NaNO₃, Mg(NO₃)₂, LiNO₃, Al(NO₃)₃, Ca(NO₃)₂ и HNO₃. Обе фазы представляют собой прозрачные подвижные жидкости. Во всех случаях фаза ПАВ находится над водной и имеет характерное для ПАВ окрашивание.

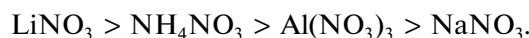
На изотермах растворимости трехкомпонентных систем вода–катамин АБ–неорганический высаливатель установлены следующие фазовые области: L – гомогенная; L₁ + L₂ – двухфазного жидкого равновесия; L₁ + L₂ + S – монотектического равновесия; L + S – кристаллизации безводной соли или кристаллогидрата (рис. 1).

Фактически изученные системы являются условно трехкомпонентными, поскольку катамин АБ представляет собой смесь гомологов. Наличие гомологов с разной длиной углеводородного радикала оказывает влияние на физико-химические свойства системы с нитратом аммония. Значения показателя преломления жидких фаз смесей, точки состава которых лежат на предельной ноде отличаются в зависимости от соотношений компонентов. С увеличением соотношения вода:катамин АБ от 9 : 1 до 0 : 10 показатель преломления водной фазы незначительно увеличивается от 1.426 до 1.429 (Δn = 0.003). По-видимому, водная фаза в процессе расслаивания обогащается менее гидрофобными гомологами с более короткими углеводородными заместителями.

Топология ранее опубликованных нами диаграмм растворимости систем вода–катамин АБ–NaNO₃ [4] и вода–катамин АБ–Ca(NO₃)₂ [19] аналогична.

Во всех системах области расслаивания имеют по одной критической точке (табл. 1) и прилегают к вершине воды, содержание которой в расслаивающихся смесях доходит до 98 мас. %. Возможность работы с разбавленными растворами является преимуществом данных систем для целей экстракции. Ноды в области расслаивания практически параллельны предельной ноде.

По высаливающей способности нитраты можно расположить в ряд:



Наличие области двухфазного жидкого равновесия позволяет использовать изученные системы в процессах жидкостной экстракции. Оптимальная для экстракции смесь должна отвечать следующим требованиям: минимальное содержание ПАВ и соли; объем фазы ПАВ, достаточный для практических целей и обеспечивающий концентрирование извлекаемого вещества; сохранение расслаивания в разбавленных растворах; быстрое установление равновесия; невысокая вязкость фазы ПАВ.

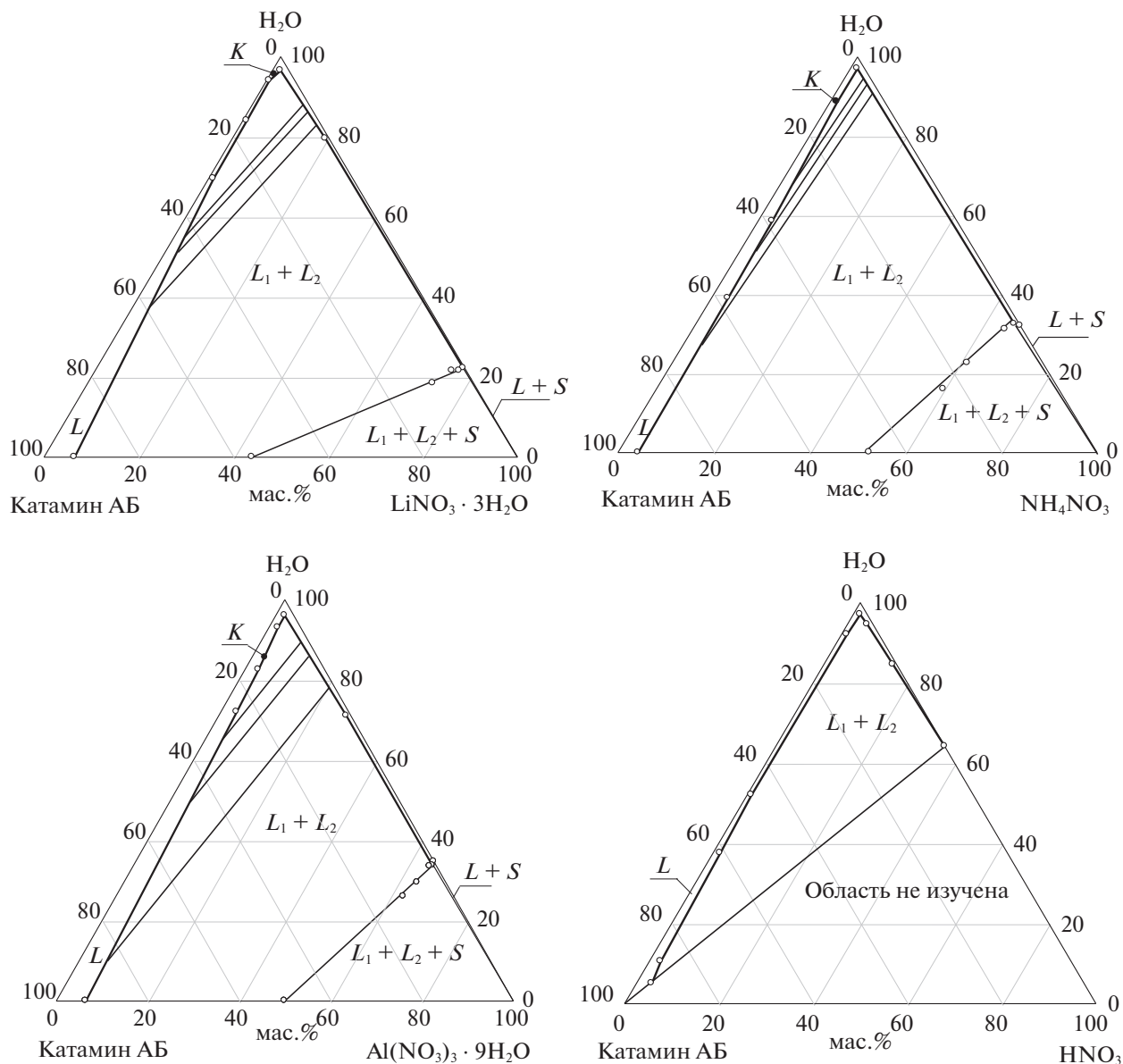


Рис. 1. Диаграммы растворимости систем вода–катамин АБ–высаливатель при 25°C.

В изученных системах расслаивание сохраняется в широких интервалах соотношений компонентов. Однако работа с нитратами лития, алюминия или кальция осложнена тем, что данные соли гигроскопичны и при комнатной температуре существуют в виде кристаллогидратов. Кроме этого соли лития относительно дороги, а присутствие катионов кальция и алюминия будет затруднять дальнейшее комплексометрическое определение ионов тяжелых металлов. Таким образом, наиболее перспективными для рассмотрения в качестве экстракционных являются системы с нитратами аммония и натрия.

В работе изучены экстракционные возможности системы вода–катамин АБ– NH_4NO_3 . Состав

равновесных жидких фаз системы вода–катамин АБ–нитрат аммония представлен в табл. 2. Из данных табл. 2 следует, что в фазе, обогащенной ПАВ (экстракте), содержатся значительные концентрации соли и воды, что отличает систему вода–катамин АБ– NH_4NO_3 от традиционных экстракционных систем. Эта особенность позволяет извлекать гидрофильные соединения из водных растворов.

Изучено влияние кислотности среды на соотношение объемов фаз. Для этого в градуированную пробирку с притертой пробкой помещали 1 мл раствора катамина АБ, 1 г NH_4NO_3 , создавали необходимую концентрацию кислоты или щелочи и доводили объем раствора до 15 мл. В отсут-

Таблица 2. Состав равновесных жидких фаз системы вода–катамин АБ–NH₄NO₃ при 25°C

Концентрация компонентов, мас. %					
Водная фаза			Фаза ПАВ		
NH ₄ NO ₃	катамин АБ	вода	NH ₄ NO ₃	катамин АБ	вода
4.5	1.1	94.4	2.6	28.0	69.4
6.4	1.1	92.5	3.3	46.1	50.6
8.3	1.1	90.6	3.9	69.2	26.9

ствии кислот или щелочей объем фазы ПАВ составил 1 мл, рН 5.6. Область расслаивания существует в достаточно широком интервале кислотности: до 12 моль/л HNO₃, 11.5 моль/л H₂SO₄ и до 7.5 моль/л HCl. Объем фазы ПАВ при увеличении концентрации кислоты изменяется незначительно. Фаза ПАВ представляет собой прозрачную, подвижную жидкость бледно-желтого цвета, которая находится над водной фазой при всех изученных концентрациях неорганических кислот.

Расслаивание сохраняется в щелочной среде до концентрации 7.9 моль/л NaOH и 4.5 моль/л NH₃. При этом наблюдается небольшое уменьшение объема фазы ПАВ от 1.0 до 0.8 мл при введении NaOH. Фаза ПАВ представляет собой прозрачную, подвижную жидкость бледно-желтого цвета, которая находится над водной фазой. При высокой концентрации щелочи фаза ПАВ становится мутной.

Результаты экстракции ионов металлов в зависимости от концентрации HCl представлены на

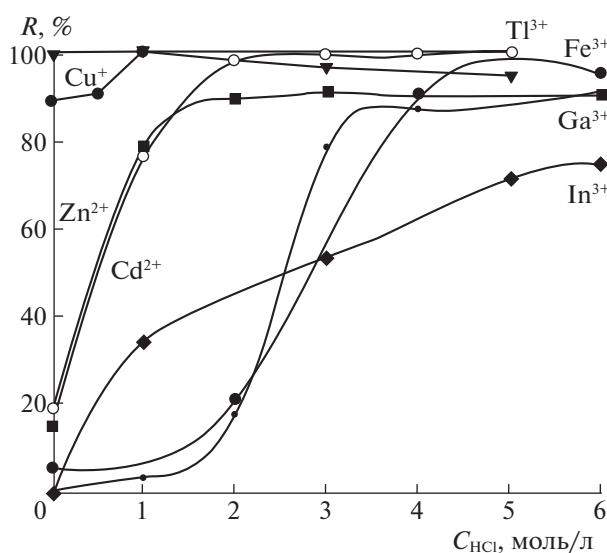


Рис. 2. Распределение 1×10^{-4} моль ионов металлов в системе вода–катамин АБ–NH₄NO₃–HCl.

рис. 2. В отсутствие неорганической кислоты экстракция большинства ионов металлов незначительная. Введение HCl приводит к увеличению степени извлечения элементов. Наибольший интерес представляет экстракция хлоридных ацидокомплексов таллия(III) и кадмия, извлекающихся количественно при концентрации кислоты более 2 моль/л. Увеличение концентрации кислоты более 6 моль/л приводит к гомогенизации системы.

Введение H₂SO₄ приводит к увеличению экстракции большинства элементов (рис. 3). Наибольший интерес в этой системе представляет извлечение таллия(III). Для количественного извлечения весьма устойчивого тетрахлороталлата достаточно 0.5 моль/л концентрации H₂SO₄.

Результаты экстракции ионов металлов в зависимости от концентрации HNO₃ представлены на рис. 4. Введение HNO₃ приводит к увеличению экстракции таллия(III). Для количественного извлечения весьма устойчивого тетрахлороталлата достаточно 0.5 моль/л концентрации HNO₃.

Экстракцию ионов металлов из кислых сульфатных и нитратных растворов, по-видимому, можно объяснить наличием хлорид-ионов в молекуле катамина АБ. Небольших концентраций хлоридов оказывается достаточно для образования устойчивых ацидокомплексов металлов, таких, как TlCl₄⁻, CuCl₂⁻, которые извлекаются по анионообменному механизму в виде ионных ассоциатов с алкилбензилдиметиламмонием.

Расширить экстракционные возможности изученной системы можно путем дополнительного введения комплексообразующих реагентов. Введение в экстракционную систему 1 мл 0.001 моль/л

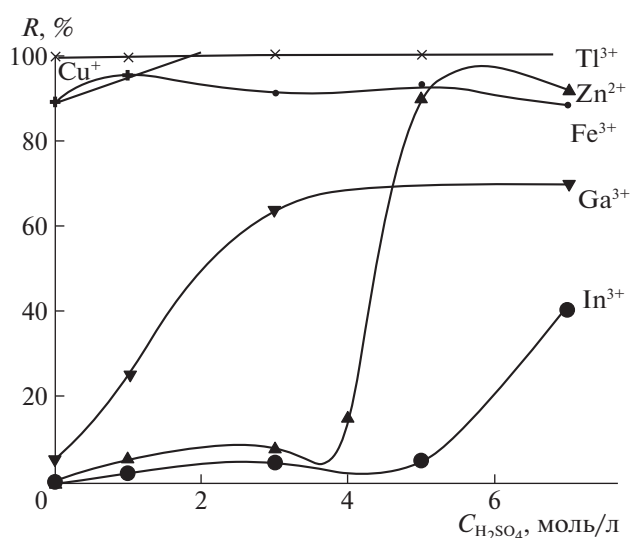


Рис. 3. Распределение 1×10^{-4} моль ионов металлов в системе вода–катамин АБ–NH₄NO₃–H₂SO₄.

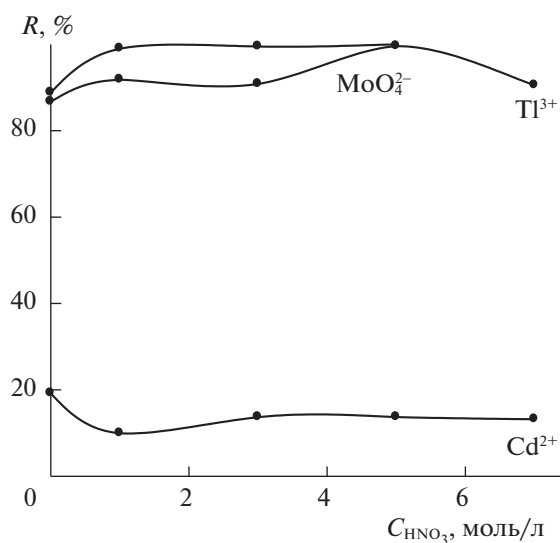


Рис. 4. Распределение 1×10^{-4} моль ионов металлов в системе вода–катамин АБ– NH_4NO_3 – HNO_3 .

раствора таких красителей, как ализаринкомплексон, сульфурсазен, бромпирогалловый красный, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, пирогалловый красный не меняет соотношения фаз. Органические реагенты практически полностью переходят в фазу ПАВ, которая приобретает интенсивную окраску. Водная фаза бесцветна.

Таким образом, расслаивающаяся система вода–катамин АБ–нитрат аммония, не содержащая токсичных и пожароопасных компонентов, может использоваться для экстракционного извлечения ионов металлов из водных растворов. Способность экстракта растворяться в воде позволяет исключить из процесса стадию реэкстракции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (задания 4.5947.2017/6.7 и 5.6881.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Paleologos E.K.* The Application of Green Solvents in Separation Processes. Elsevier, 2017. 560 p.

2. *Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А.* // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 6. С. 563.

3. *Леснов А.Е., Денисова С.А.* // Вестн. Пермского ун-та. Сер. Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79.

4. *Леснов А.Е., Денисова С.А., Кудряшова О.С. и др.* // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 8. С. 1379.

5. *Dobashi Y., Murakami Y., Fujiwara I. et al.* // Solvent Extraction Research and Development – Japan. 2009. V. 16. P. 133.

6. *Кудряшова О.С., Бортник К.А., Чухланцева Е.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 2. С. 290.

7. *Zeinab Farouk Akl* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. V. 308. P. 693.

8. *Yu. Yi-Jun, Su. Guan-Yong, Lam. Michael H.W. et al.* // Chin. J. Anal. Chem. 2009. V. 37. № 12. P. 1717.

9. *Teng H., Li N., Zhu X., Chen Y.* // J. Dispersion Science and Technology. 2011. V. 32. Is. 6. P. 828.

10. *Dai C., Liu Y., Wang Sh. et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2015. V. 468. P. 322.

11. *Елохов А.М., Богомолов Н.В., Денисова С.А. и др.* // Изв. АН. Сер. химическая. 2018. № 2. С. 206.

12. *Межов Э.А.* Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1999. 376 с.

13. *Леснов А.Е., Денисова С.А., Чухланцева Е.Ю. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 4. С. 361.

14. *Нифантьева Т.И., Матоушова В., Адамцова З., Шкинев В.М.* // Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31. № 10. С. 2131.

15. *Леснов А.Е., Головкина А.В., Кудряшова О.С., Денисова С.А.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 8. С. 1200.

16. *Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 9. С. 1274.

17. *Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В.* Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Саратовск. ун-т, 1969. 122 с.

18. *Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.* Справочник по растворимости. Т. 1. Кн. 1. М.-Л.: АН СССР, 1962. 248 с.

19. *Кудряшова О.С., Леснов А.Е., Чухланцева Е.Ю. и др.* // Вестн. Пермского ун-та. Серия химия. 2017. Т. 7. Вып. 2. С. 126.