

## КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ВЫСАЛИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ В ОТНОШЕНИИ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2020 г. А. М. Елохов<sup>a,b,\*</sup>, А. В. Станкова<sup>a,c</sup>, А. Е. Леснов<sup>c,d</sup><sup>a</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, Россия<sup>b</sup>Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, 614990, Пермь, Россия<sup>c</sup>Российская академия наук, Уральское отделение, Институт технической химии, 614013, Пермь, Россия<sup>d</sup>Пермский государственный аграрно-технологический университет им. Д.Н. Прянишникова, 614990, Пермь, Россия

\*e-mail: elhalex@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.08.2019 г.

После доработки 24.10.2019 г.

Принята к публикации 12.11.2019 г.

Обобщены результаты оценки высаливающей способности неорганических солей в отношении моноалкилополиэтиленгликолей (синтанолов ДС-10 и АЛМ-10). Установлено влияние длины алифатического заместителя в молекуле ПАВ на способность к высаливанию. Установлены корреляционные зависимости между энергией гидратации ионов и их высаливающей способностью для моноалкилополиэтиленгликолей и оксиэтилированных нонилфенолов (неонолов АФ 9-12 и АФ 9-25).

**Ключевые слова:** высаливание, оксиэтилированные поверхностно-активные вещества, неорганические соли, энергия гидратации, высаливающая способность, уравнение Сеченова

DOI: 10.31857/S0044453720080075

Водорастворимые полимеры и оксиэтилированные поверхностно-активные вещества активно используются для выделения продуктов биотехнологических производств [1, 2] и предварительного концентрирования загрязнителей с последующим их определением различными физико-химическими методами [3, 4]. Наиболее сложным этапом разработки систем для жидкостной экстракции на основе водорастворимых полимеров и ПАВ является выбор высаливателя, обеспечивающего минимальную температуру экстракции и низкий расход используемых реагентов. Подробно исследованы закономерности высаливания неорганическими солями полиэтиленгликолей [5, 6] триблоксополимеров этиленоксида и пропиленоксида [7, 8], оксиэтилированных октилфенолов [9, 10], нонилфенолов [11, 12], алкилфенолов [13, 14] и первичных спиртов [15, 16]. Большая часть работ посвящена качественной оценке, при этом высаливающую способность можно оценить по зависимости температуры помутнения ( $T_{\Pi}$ ) раствора с фиксированной концентрацией ПАВ от концентрации электролита (молярной или моляльной) [17]. Предложено несколько подходов количественной оценки высаливающей способности. Первый подход основан на предположении, что зависи-

мость  $T_{\Pi}$  или  $\Delta T$  от молярной концентрации высаливателя ( $C$ ) является линейной [18]:

$$T_{\Pi} = T_0 + bC, \quad \text{или} \quad \Delta T = T_{\Pi} - T_0 = bC, \quad (1)$$

где  $T_0$  – температура помутнения раствора ПАВ без высаливателя.

Высаливающую способность при этом оценивают по величине коэффициента  $b$ . При  $b < 0$  соль обладает высаливающим действием, при  $b > 0$  – всаливающим.

Н. Schott [19] предложил оценивать высаливающую способность не солей, а отдельных ионов. Для расчета величины снижения температуры помутнения ионом ( $\Delta T_{\text{ион}}$ ) принимают, что  $\Delta T_{\text{NO}_3} = 0$ , при этом общая величина снижения температуры помутнения солью  $\text{Kat}_n\text{An}_m$  – величина аддитивная:

$$\Delta T = n\Delta T_{\text{Kat}} + m\Delta T_{\text{An}} \quad \text{при} \quad C = \text{const}. \quad (2)$$

Наиболее приемлемым является подход, основанный на модифицированном уравнении Сеченова [20]:

$$\lg \frac{T_0}{T_{\Pi}} = kC \quad \text{или} \quad \lg T_{\Pi} = \lg T_0 - kC. \quad (3)$$

Тангенс угла наклона линейной зависимости  $\lg T_C = f(C)$  характеризует высаливающую способность соли или индивидуального иона.

Настоящая работа посвящена разработке подхода к оценке высаливающей способности неорганических солей в отношении оксиэтилированных ПАВ с использованием уравнения Сеченова.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали неионные оксиэтилированные ПАВ моноалкилполиэтиленгликоли,  $C_nH_{2n-1}O(C_2H_4O)_{10}H$  ( $n = 10-18$  для синтанола ДС-10,  $n = 10-12$  для синтанола АЛМ-10), хлориды натрия, калия, лития и аммония, гексагидраты хлорида магния и алюминия, бромид, нитрат и сульфат натрия, додекагидрат ортофосфата натрия квалификации “ч. д. а.”, дистиллированная вода.

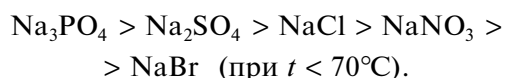
Для оценки высаливающей способности неорганических солей строили графические зависимости температуры фазовых переходов “раствор” ↔ “расслаивание” (далее температура помутнения) от концентрации высаливателя в растворах содержащих 5.0 мас. % ПАВ. Методика исследования подробно изложена в работе [21].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

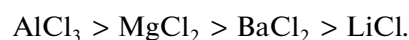
Экспериментально установлено, что в двойных системах вода–синтанол ДС-10 и вода–синтанол АЛМ-10 наблюдается неограниченная растворимость компонентов во всем температурном интервале жидкого состояния.

На рис. 1 представлены политермы, характеризующие высаливающую способность неорганических солей непереходных металлов и аммония в отношении синтанола ДС-10. Вид политерм является аналогичным полученным ранее для оксиэтилированных нонилфенолов [22] и бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия [23].

На рис. 1а представлены политермы иллюстрирующие влияние природы аниона соли на ее высаливающую способность. Для всех солей наблюдается высаливающий эффект, участок, отвечающий образованию области монотектического равновесия установлен не был, вследствие того, что ему отвечают температуры менее 0°C. Обращает на себя внимание бромид и нитрат натрия, политермы которых имеют характерный перегиб, отвечающий резкому увеличению высаливающей способности при концентрации более 4.5 моль/кг нитрата натрия и 7.5 моль/кг бромида натрия. Приняв за критерий минимальную концентрацию соли достаточную для образования расслаивания получим следующий ряд высаливающей способности солей натрия:



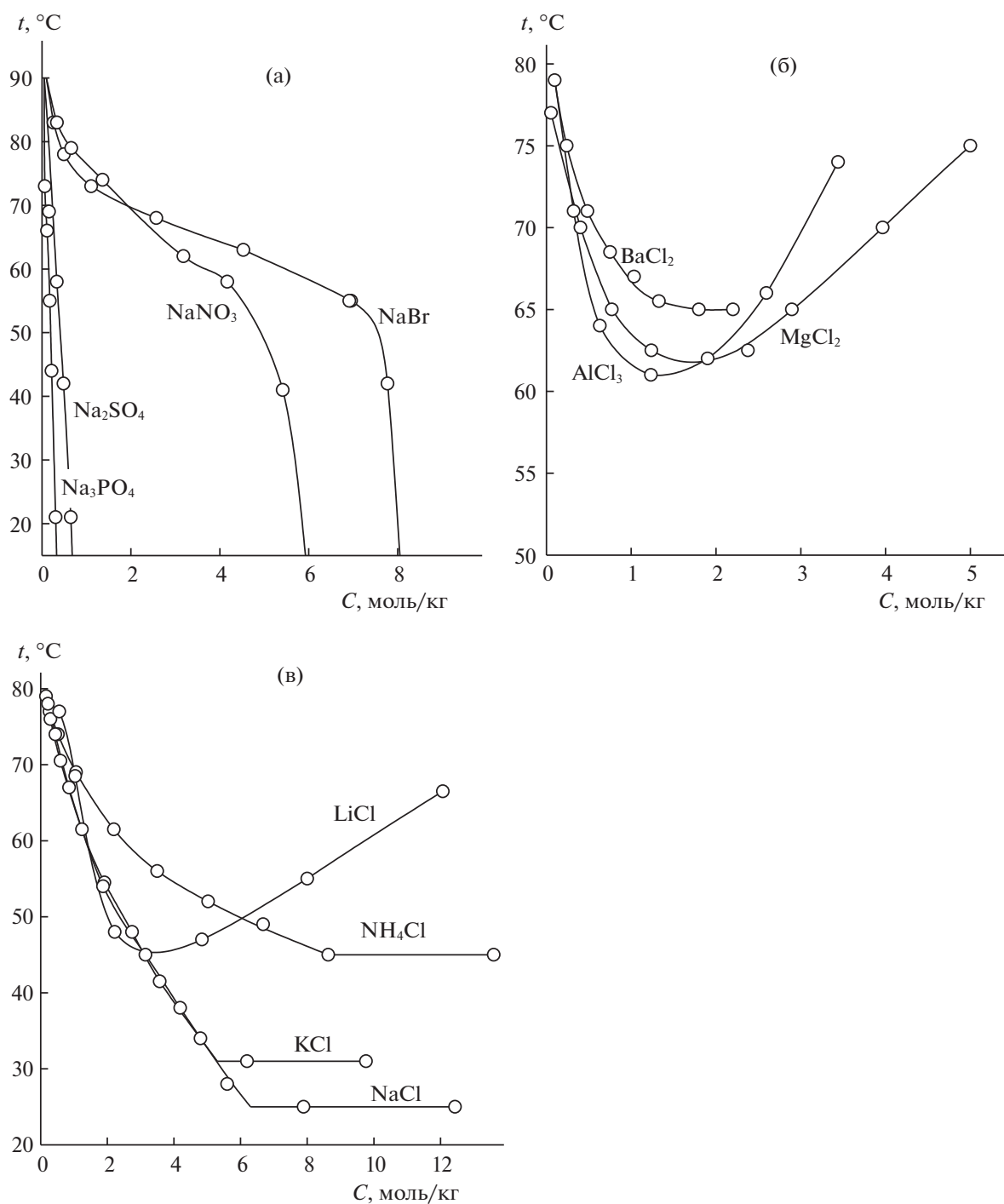
С ростом концентрации хлоридов однозарядных катионов в смесях, за исключением лития, температура помутнения снижается вплоть до насыщения смесей неорганической солью и образования области монотектического равновесия (рис. 1в). У хлоридов многозарядных катионов (рис. 1б) и катиона лития (рис. 1а) политерма характеризуется минимумом, отвечающему переходу от высаливающего действия с доминирующим влиянием аниона, к всаливающему с определяющим влиянием катиона соли. Критерием сравнения высаливающей способности можно считать температуру образования области монотектического равновесия для хлоридов однозарядных катионов и концентрацию соли, отвечающую минимуму температуры помутнения для хлоридов многозарядных катионов и лития. В этом случае ряды высаливающей способности следующие:



Более детально связь между энергией гидратации иона и его положением в ряду высаливающей способности описана в работе [22] на примере оксиэтилированных нонилфенолов.

Общий вид политерм для синтанола АЛМ-10 аналогичен рассмотренным ранее для синтанола ДС-10. На рис. 2 представлено сопоставление политерм с хлоридами натрия и магния для обоих ПАВ. Так как определяющую роль в способности к высаливанию оксиэтилированных ПАВ играет количество оксиэтиленовых фрагментов в молекуле ПАВ, поэтому для синанолов ДС-10 и АЛМ-10 имеющих равную степень оксиэтилирования различия в высаливающей способности обусловлены строением гидрофобного радикала. Количественно степень гидрофильности ПАВ можно оценить по величине гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), расчет которой осуществляли по способу Девиса [24]. В случае сильных высаливателей, например хлорида натрия, различие между изученными ПАВ минимально и наблюдается только в температуре образования области монотектического равновесия – для более гидрофильного синтанола АЛМ-10 (ГЛБ 4.95) она несколько выше, чем для синтанола ДС-10 (ГЛБ 6.14).

Для слабых высаливателей, например хлорида магния, различия в способности к высаливанию более выражены: в области высаливания (участок, отвечающий снижению температуры помутнения) более гидрофобный синтанол ДС-10 высаливается легче, а более гидрофильный синтанол АЛМ-10 легче всаливается (участок, отвечающий росту температуры помутнения).



**Рис. 1.** Политермы изоконцентрационных сечений систем вода–синтанол ДС-10–неорганическая соль (а–в), содержащие 5 мас. % синтанола ДС-10.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для вычисления коэффициентов Сеченова использовали участок политермы наиболее близкий к экспоненциальной зависимости, чтобы коэффициент корреляции был не менее 0.95. Результаты вычисления  $k$  по уравнению (3) для синтанолов ДС-10, АЛМ-10, неонов АФ 9-12 и АФ 9-25

представлены в табл. 1. Экспериментальные данные для расчета в случае неонов взяты из работы [22].

Отрицательное значение коэффициента  $k$  свидетельствует о высаливающем действии всех изученных солей, причем, чем меньше значение  $k$ , тем выше высаливающая способность.

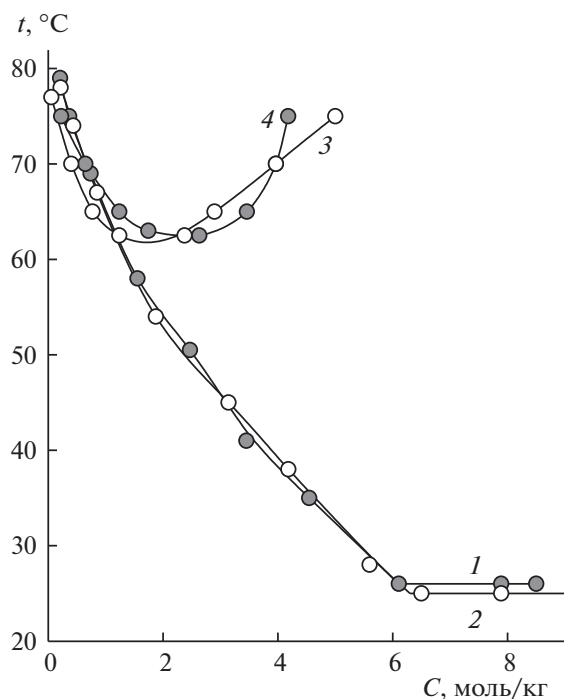


Рис. 2. Политермы изоконцентрационных сечений систем: 1 – вода–синтанол АЛМ-10–NaCl, 2 – вода–синтанол ДС-10–NaCl, 3 – вода–синтанол ДС-10–MgCl<sub>2</sub>, 4 – вода–синтанол АЛМ-10–MgCl<sub>2</sub>.

Величину коэффициента Сеченова для неорганической соли  $Kat_n An_m$  можно представить как сумму двух коэффициентов, отвечающих действию катиона ( $k_{kat}$ ) и аниона ( $k_{An}$ ), при этом  $k_{kat}$  должен быть положительным (всаливающее действие), а  $k_{An}$  как правило отрицательным (высаливающее действие):

$$k = nk_{kat} + mk_{An}. \quad (4)$$

Так как определяющим в высаливании является эффект аниона, построив линейную зависимость  $\ln|\Delta G_{hyd, An}| = a + bk$  для солей натрия (табл. 2) и экстраполировав ее до  $\ln|\Delta G_{hyd, An}| = 0$  можно вычислить коэффициент Сеченова для катиона натрия:  $k_{Na} = a/k$ .

Далее, зная величины  $k_{Na}$  и  $k$  солей можно по уравнению (4) вычислить коэффициенты Сече-

нова для всех ионов (табл. 3). Полученные значения коэффициентов Сеченова для ионов удовлетворительно коррелируют с логарифмом абсолютного значения энергии Гиббса гидратации соответствующих ионов (табл. 4). Наблюдаемый разброс значений величины  $k$  для катионов связан с более сложным характером их взаимодействия с оксиэтиленовым фрагментом ПАВ. Так максимальные отклонения от корреляционной прямой имеют катионы, способные к ион-дипольному взаимодействию с оксиэтиленовыми фрагментами – катионы бария, калия, аммония.

Полученные данные позволяют предсказывать высаливающую способность неорганических солей в отношении оксиэтилированных ПАВ. Например, используя табл. 3 можно оценить коэффициент Сеченова для любой комбинации анионов и катионов в соли. В табл. 5 показано сравнение расчетных и экспериментальных значений коэффициента Сеченова сульфата аммония в отношении неонолов. Полученные расчетные данные удовлетворительно коррелируют с экспериментальными, что позволяет использовать предложенную методику для комплексной оценки высаливающей способности неорганических солей в отношении оксиэтилированных неонных ПАВ.

Величина коэффициента  $k$  в уравнении Сеченова зависит от концентрации ПАВ в исследуемых смесях. Произведен расчет величины  $k$  для хлорида натрия в отношении неонолов АФ 9-12 по трем изоконцентрационным сечениям (мас. %): 5.0 ( $k = -0.078$ ,  $R^2 = 0.999$ ), 10.0 ( $k = -0.086$ ,  $R^2 = 0.992$ ) и 20.0 ( $k = -0.092$ ,  $R^2 = 0.991$ ). С ростом концентрации ПАВ высаливающая способность хлорида натрия в отношении неонолов АФ 9-12 незначительно увеличивается, поэтому при расчете коэффициентов Сеченова для солей и ионов следует использовать сечения с одинаковым содержанием ПАВ для всех солей. При этом концентрация ПАВ в исследуемой изоконцентрате должна обеспечивать низкую вязкость растворов, что необходимо для точной фиксации температуры помутнения и при этом достоверно описывать изменение границ области расслаивания с ростом температуры. На основании обобщенной схемы топологической трансформации систем вода–

Таблица 1. Коэффициенты Сеченова ( $-k$ ) для изученных солей

ПАВ	LiCl	NaCl	KCl	NH <sub>4</sub> Cl	MgCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Неонол АФ-9-12	0.031	0.078	0.074	0.030	0.049	0.039	0.067	0.039	0.618	1.200
Неонол АФ-9-25	0.015	0.067	0.075	0.022	0.044	0.045	0.034	0.018	0.820	1.565
Синтанол ДС-10	0.125	0.079	0.081	0.049	0.102	0.118	0.146	0.022	0.655	1.488
Синтанол АЛМ-10	0.029	0.060	0.069	0.050	0.061	0.122	0.153	0.025	0.640	1.520

**Таблица 2.** Коэффициенты корреляционных уравнений  $\ln|\Delta G_{\text{hyd, An}}| = a + bk$  для солей натрия

ПАВ	$a$	$-b$	$R^2$
Неонол АФ-9-12	5.707	1.891	0.995
Неонол АФ-9-25	5.749	1.415	0.998
Синтанол ДС-10	5.779	1.504	0.980
Синтанол АЛМ-10	5.802	1.463	0.975

ПАВ—неорганическая соль [25] и экспериментальных исследований установлено, что оптимальное содержание ПАВ в исследуемом сечении для солей, обладающих преимущественно высаливающим действием, является 5.0 мас. %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод количественной оценки высаливающей способности неорганических солей в отношении оксиэтилированных ПАВ в перспективе поможет минимизировать эксперимент при оптимизации температурно-концентрационных параметров экстракции в системах на основе ПАВ за счет целенаправленного выбора высаливателя и последующего выбора параметров экстракции на основе схем топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль—оксиэтилированный ПАВ—вода [25]. При использовании предложенного метода необходимо обеспечить правильный выбор экспериментальных данных, используемых для расчета коэффициентов Сеченова для солей и ионов, что позволит минимизи-

**Таблица 3.** Рассчитанные значения коэффициентов Сеченова для ионов

ПАВ	$k_{\text{Kat}}$							$-k_{\text{An}}$			
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
$\Delta G_{\text{hyd}}$ , кДж/моль	-475	-365	-295	-285	-1830	-1250	-4525	300	340	1080	2765
Неонол АФ-9-12	3.065	3.018	3.022	3.066	6.143	6.153	9.221	3.057	3.096	6.654	10.25
Неонол АФ-9-25	4.115	4.063	4.055	4.108	8.216	8.215	12.356	4.081	4.130	8.946	13.750
Синтанол ДС-10	3.796	3.842	3.840	3.872	7.740	7.724	11.617	3.864	3.921	8.339	13.014
Синтанол АЛМ-10	3.977	3.966	3.957	3.976	7.991	7.930	11.925	3.991	4.026	8.572	13.418

**Таблица 4.** Коэффициенты корреляционных уравнений  $\ln|\Delta G_{\text{hyd}}| = m + nk$ 

ПАВ	Анионы			Катионы		
	$m$	$-n$	$R^2$	$m$	$n$	$R^2$
Неонол АФ-9-12	4.889	0.300	0.996	4.572	0.429	0.960
Неонол АФ-9-25	4.895	0.224	0.996	4.568	0.321	0.960
Синтанол ДС-10	4.864	0.240	0.992	4.573	0.341	0.957
Синтанол АЛМ-10	4.867	0.233	0.991	4.555	0.334	0.960

**Таблица 5.** Коэффициенты Сеченова для сульфата аммония

ПАВ	Соль	$-k$		
		эксперимент	расчет	$E$ , %
Неонол АФ 9-12	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.572	0.522	8.7
Неонол АФ 9-25		0.668	0.730	9.3

Обозначения:  $E$ , % — относительная ошибка.

ровать ошибку при осуществлении расчетов по корреляционным уравнениям.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Murugesan S., Iyyasamy R.* // Separation Science and Technology. 2017. V. 52. № 12. P. 1929.
2. *Wang Z., Dai Z.* // Enzyme and Microbial Technology. 2010. V. 46. № 6. P. 407.
3. *Paleologos E.K.* // The Application of Green Solvents in Separation Processes. Elsevier, 2017. P. 349.
4. *Haddou B., Canselier J.P., Gourdon C.* // The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection. Elsevier, 2014. P. 97.
5. *Ataman M.* // Colloid and polymer science. 1987. V. 265. № 1. P. 19.
6. *Нифантьева Т.И., Матюшова В., Адамцова З. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31. № 10. С. 2131.
7. *Shaheen A., Kaur N., Mahajan R.K.* // Colloid and Polymer Science. 2008. V. 286. № 3. P. 319.
8. *Patel K., Bharatiya B., Kadam Y. et al.* // J. of surfactants and detergents. 2010. V. 13. № 1. P. 89.
9. *Santos-Ebinuma V.C., Lopes A.M., Converti A. et al.* // Fluid Phase Equilibria. 2013. V. 360. P. 435.
10. *Mahajan R.K., Vohra K.K., Kaur N., Aswal V.K.* // J. of Surfactants and Detergents. 2008. V. 11. № 3. P. 243.
11. *Salabat A., Alinoori M.* // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2008. V. 32. P. 611.
12. *Shinoda K., Takeda H.* // J. of Colloid and Interface Science. 1970. V. 32. № 4. P. 642.
13. *Шестопалова Н.Б., Чернова Р.К.* // Вестн. Тамбовского государственного технического университета. 2014. Т. 20. № 2. С. 322.
14. *Чернова Р.К., Шестопалова Н.Б., Козлова Л.М.* // Изв. Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12. № 4. С. 10.
15. *Batgöç Ç., Akbaş H.* // Fluid Phase Equilibria. 2011. V. 303. № 1. P. 91.
16. *Sharma K.S., Patil S.R., Rakshit A.K.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2003. V. 219. № 1. P. 67.
17. *Schott H.* // Journal of Colloid and Interface Science. 1973. V. 43. № 1. P. 150.
18. *Schott H.* // Journal of colloid and interface science. 1998. V. 205. № 2. P. 496.
19. *Schott H., Royce A.E., Hant S.K.* // J. of Colloid and Interface Science. 1984. V. 98. № 1. P. 196.
20. *Архипов В.П., Идиятуллин З.Ш.* // Вестн. Казанского технологического университета. 2016. Т. 19. № 5. С. 8.
21. *Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1491.
22. *Станкова А.В., Елохов А.М., Кудряшова О.С.* // Там же. 2018. V. 92. № 7. P. 1145.
23. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 9. С. 1274.
24. *Davies J.T., Rideal R.K.* Interfacial Phenomena. New York, London: Academic Press, 1961. 461 p.
25. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е.* // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1622.