

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ГЕЛЯМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ*

А.Е. Леснов, *Институт технической химии УрО РАН*

О.С. Кудряшова, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

С.А. Денисова, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

Е.Ю. Чухланцева, *Институт технической химии УрО РАН*

А.М. Елохов, *Институт технической химии УрО РАН*

С.А. Заболотных, *Институт технической химии УрО РАН*

Построены изотермы растворимости систем вода – синтаמיד-5 (или синтаמיד-5к) – хлорид аммония (или борная кислота); вода – синтанол (или катамин АБ) – борная кислота, вода – сульфонол (или додецилсульфат натрия) – хлороводородная (или серная) кислота, вода – неонол АФ-9-12 или неонол АФ-9-25 – высаливатель, вода – додецилсульфат натрия – кислота. Обнаружены области двухфазного жидкого равновесия, пригодные для применения в экстракции. Изучено межфазное распределение ряда ионов металлов в присутствии дополнительных комплексообразующих реагентов: ацетилацетона в системе вода – оксифос Б – сульфат аммония и тиоцианат ионов в системе вода – катамин АБ – хлорид калия, диантипирилалканов в системах вода – додецилсульфат натрия (или сульфонол) – кислота – соль. Разработан ряд методик экстракционно-фотометрического определения элементов. Изучено влияние катамина АБ на комплексообразование ионов металлов с органическими комплексообразующими реагентами. Изучена растворимость в системах сульфат (хлорид, нитрат) аммония – бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия (оксифос Б) – вода и вода – синтанол – соль магния в широком интервале температур. Установлена возможность мицеллярной экстракции в исследованных системах.

Ключевые слова: *гель-экстракция, мицеллярная экстракция, поверхностно-активные вещества, высаливание, водные расслаивающиеся системы.*

Одним из направлений перехода к методам «green chemistry» в экстракции является использование систем без органических растворителей, вторая жидкая фаза в которых образуется за счет химического взаимодействия между компонентами водного раствора [1], или в результате

гелеобразования за счет нагревания выше точки помутнения (мицеллярная экстракция), или высаливания ПАВ различными солями (гель-экстракция). ПАВ может являться не только фазообразователем, но и в ряде случаев комплексообразователем [2]. Способностью расслаиваться под

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Пермского края (грант № 14-03-96006).

действием высаливателей обладают водные растворы всех типов ПАВ: из числа неионогенных ПАВ, в качестве примера можно привести синтанолы [3] и синтамыды [4]; катионогенных – катамина АБ [5]; анионогенных – оксифос Б [6].

Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – неионное ПАВ – высаливатель. Определены концентрационные параметры существования двухфазных систем вода – 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, исходя из концентрационных границ областей расслаивания. 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 2–3 моль/л растворов HCl [7]. Построены изотермы растворимости систем вода – синтаמיד-5 или синтаמיד-5к ($C_nH_{2n+1}CONHCH_2CH_2O(C_2H_4O)_mH$, где $m=5-6$, $n=10-16$ (синтаמיד-5) и $n=7-17$ (синтаמיד-5к)) – хлорид аммония при 25 °С [8]. Площади области расслаивания системы с синтаמידом-5 и синтаמידом-5к составляют соответственно 15,7% и 18,8% от общей площади диаграммы растворимости. Значение pH водной фазы для систем, содержащих 85 мас.% воды и по 7,5 мас.% ПАВ и высаливателя, составило соответственно 6,8 и 7,0. Область расслаивания для обеих систем существует в достаточно широком интервале кислотности: от 1,5 моль/л концентрации H₂SO₄ и HCl до 5 моль/л концентрации NaOH или NH₃.

Аналогичные исследования были проведены для систем вода – синтанолы – хлорид магния при 75 °С [9], вода – неонол АФ-9-12 (или неонол АФ-9-25)

($C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$, где $n=12$ для неоноло АФ-9-12; $n=25$ для неоноло АФ-9-25) при 25 °С – неорганический высаливатель ((NH₄)₂SO₄, (NH₄)₂CO₃, NH₄F, NH₄NO₃, Al₂(SO₄)₃, MgSO₄, Na₂SO₄). Водные растворы неоноло АФ-9-12 в присутствии K₂SO₄, NH₄Cl и неоноло АФ-9-25 в присутствии K₂SO₄, NH₄Cl, NH₄SCN не расслаиваются. Область расслаивания в системах с NH₄SCN и NH₄NO₃ незначительная. Высаливающая способность анионов на примере солей аммония убывает в ряду SO₄²⁻>CO₃²⁻>F⁻>NO₃⁻>SCN⁻>Cl⁻, а катионов – на примере сульфатов Al³⁺>Mg²⁺>Na⁺>NH₄⁺>K⁺.

Система вода – синтанол АЛМ-10 – сульфат аммония предложена для экстракционно-фотометрического определения ионов металлов с рядом органических фотометрических реагентов [10].

Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – анионное ПАВ – высаливатель. Построены изотермы растворимости систем вода – оксифос Б – сульфат магния [11], вода – сульфенол (или додецилсульфат натрия) – хлороводородная (или серная) кислота [12]. Обнаружены области двухфазного жидкого равновесия, пригодные для применения в экстракции.

Для повышения степени извлечения ионов металлов в системы с алкилсульфатами дополнительно вводились диантипирилметан (ДАМ) или диантипирилгептан (ДАГ), поскольку ранее они показали высокую эффективность при экстракции в расслаивающихся системах вода – диантипирилалканы – органическая кислота [13]. Введение реагентов расширяет область двухфазного жидкого равновесия. В системе вода – сульфенол – HCl ДАМ количественно извлекает Ga³⁺ (>99%) в широком интервале концентраций кислоты. Количественное извлечение ионов Sc³⁺ (>99%) возможно только при малых концентрациях HCl (<0,5 моль/л). Максимальное извлечение Fe³⁺ составило 87%, Cu(I) – 81%, Zr(IV) – 69%, Cd²⁺ – 65%, Zn²⁺ – 35%. Аналогичные результаты по-

лучены и в системе с SDS. Применение ДАГ вместо ДАМ улучшает технологические характеристики систем: сокращается время установления равновесия, отсутствуют осадки. Количественное извлечение железа (III) и галлия (III) начинается при меньшей концентрации кислоты. Максимальное извлечение Cd^{2+} составило 72%, $Zr(IV)$ – 52%, In^{3+} – 45%. Замена сульфанола на SDS приводит к расширению интервала количественного извлечения ионов железа (III).

Аналогичные результаты получены при изучении фазовых равновесий в системах вода – алкилбензолсульфокислота – хлороводородная или серная кислота.

Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – катионное ПАВ – высаливатель. Предложено использование системы вода – катамин АБ – нитрат аммония для определения меди с пиридилазонафтолом (ПАН). Коэффициент распределения ПАН в системе вода – катамин АБ – NaCl составляет 470 при значении pH 3–4. Медь (II) экстрагируется в виде комплекса с соотношением $[Cu]:[ПАН] = 1:1$. Градуировочному графику соответствует уравнение прямой, полученное методом наименьших квадратов: $A=0,0544m_{Cu}+0,055$ ($R^2=0,997$). График линейен в интервале концентраций $Cu(II)$ в экстракте от 0 до 30 мкг. Рассчитанное значение коэффициента молярного поглощения 14500. Разработанная методика апробирована на сточной воде Пермского порохового завода.

Изучена растворимость в системах вода – амидобетаин – фторид аммония (хлорид натрия). Низкая устойчивость области двухфазного жидкого равновесия к изменению кислотности среды делает эти системы непригодными для целей экстракции [14].

Фазовые равновесия в системах вода – ПАВ – борная кислота [15]. Растворимость борной кислоты в растворах катамина АБ, оксифоса Б и синтанолов при 25 °С не зависит от концентрации ПАВ в

растворе. Область расслаивания отсутствует. С увеличением содержания ПАВ наблюдается высаливающий эффект ПАВ в отношении борной кислоты. При этом высаливающее действие синтанолов АЛМ-10 и ДС-10 и оксифоса Б при повышенной температуре выражено несколько сильнее, чем у катамина АБ. Коэффициент распределения синтамида в области монотектического равновесия для системы с синтамидом-5 равен 23,4, с синтамидом-5к – 20,4. Отсутствие химического взаимодействия свидетельствует о том, что ПАВ не являются специфическими экстрагентами для борной кислоты и эти системы не пригодны для концентрирования борной кислоты из растворов хлорида магния.

Экстракция ионов металлов в системах вода – ПАВ – высаливатель в присутствии дополнительных комплексообразователей. Применение дополнительных комплексообразователей позволило существенно расширить список извлекаемых ионов металлов и увеличить степень их извлечения.

Изучена экстракция ацетилацетонатных комплексов металлов в системе вода – оксифос Б – сульфат аммония и тиоцианатных комплексов в системе вода – катамин АБ – хлорид калия [16]. По диаграмме растворимости системы вода – оксифос Б – сульфат аммония была выбрана фазовая область с оптимальным соотношением компонентов следующего состава, мас. %: вода – 75,0; оксифос Б – 12,5; $(NH_4)_2SO_4$ – 12,5. При этих соотношениях система имеет устойчивую область двухфазного жидкого равновесия, которая сохраняется при увеличении общего объема до 33 мл. Обе фазы прозрачные, $pH_{равн}$ нейтрален (7,02). Фаза ПАВ находится над водной фазой, при общем объеме системы 15 мл ее объем составляет 3 мл. Введение 0,25 мл АА в систему приводит к уменьшению значения $pH_{равн.в.ф.}$ до 4,6. Область двухфазного жидкого равновесия сохраняется от 4 моль/л HCl до 2 моль/л NH_3 .

В отсутствие неорганических кислот наблюдается экстракция жестких по классификации Пирсона катионов скандия и железа (III). Максимальное извлечение Fe(III) (96%) отмечается при $pH_{равн.в.ф.}$ 4,9. Максимальное извлечение ионов галлия составляет 80%. Для экстракции весьма устойчивого тетрахлороталлата достаточно 0,25 моль/л концентрации HCl, при этом степень его извлечения составляет 98%, что несколько выше, чем в отсутствии АА (86%). Ионы меди (II) и никеля из аммиачных растворов экстрагируются в присутствии ацетилацетона примерно на 80%. В отсутствие ацетилацетона извлечение не превышает 16%.

Дополнительное введение в раствор тиоцианат-ионов позволяет расширить круг извлекаемых ионов. Это было показано на примере систем вода – катамин АБ – KCl [17] и вода – оксифос Б – $(NH_4)_2SO_4$ [18]. Наличие дополнительного комплексообразователя обеспечило количественное извлечение Fe(III), Co, Cd и Zn. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения кобальта в виде тиоцианатного комплекса с использованием системы вода – оксифос Б – сульфат аммония и вода – катамин АБ – хлорид натрия. Максимум светопоглощения комплекса кобальта, снятого на фоне холостой пробы, находится при $\lambda=626$ нм. Рассчитанное по градуировочному графику значение коэффициента молярного светопоглощения равно $1,8 \cdot 10^3$. Методики апробированы на стандартном образце никелевого сплава.

Влияние ПАВ на спектрофотометрические характеристики комплексов ионов металлов с фотометрическими реагентами. Изучено влияние катионного ПАВ катамин АБ на комплексообразование меди, алюминия и скандия с хромазуроломS (ХАЗ), галлия с пирокатехиновым фиолетовым; цинка и кадмия с сульфарсоэном и свинца, стронция, цинка и кадмия с ализаринкомплексом. Введение катамина АБ в раствор ком-

плекса металла с органическим реагентом, как правило, приводит к батохромным сдвигам максимума светопоглощения. В некоторых случаях удалось обнаружить резкое увеличение значения молярного коэффициента светопоглощения, например, в случае комплекса скандия с ХАЗ при pH 6,1, с $2,7 \cdot 10^4$ до $2,1 \cdot 10^7$. Присутствие ПАВ также увеличивает соотношение M:R в комплексес 1:2 до 1:3 и его устойчивость $1,33 \cdot 10^{18}$ до $1,33 \cdot 10^{21}$. Фотометрическое определение 8 мкг скандия с ХАЗ возможно в присутствии следующих молярных избытков сопутствующих металлов: Mg – 139:1, Zn – 139:1, Ga – 4:1, Co – 1:1, La – 1:1, Zr – 4:1, Al – 1:2, Cu – 1:6, Fe(III) – 2:1.

Применение промышленных ПАВ в мицеллярной экстракции. Изучена растворимость в системах сульфат (хлорид, нитрат) аммония – бис (алкилполиоксиэтилен)фосфат калия (оксифос Б) – вода в широком интервале температур. Сопоставлена высаливающая способность солей аммония по отношению к оксифосу Б и установлена возможность мицеллярной экстракции в исследованных системах. Введение высаливателя приводит к понижению температуры помутнения, и в целом высаливающая способность солей аммония уменьшается в ряду $(NH_4)_2SO_4 > NH_4Cl > NH_4NO_3$. Основной вклад в высаливание ПАВ вносит анион [19]. На примере системы хлорид аммония – оксифос Б – вода продемонстрирована экстракция ряда ионов металлов при 75 °С в сравнении с гель-экстракцией в системе сульфат аммония – оксифос Б – вода при 25 °С. Повышение температуры ускоряет наступление равновесия системы и позволяет понизить концентрацию компонентов в экстракционной системе [20].

Применение высаливателей позволяет расширить ассортимент ПАВ, пригодных в процессах мицеллярной экстракции, и снизить температуру расслоения, что было показано на примере системы вода – синтанол – соли магния [21].

Библиографический список

1. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Журн. аналит. химии. – 2015. – Т. 70. – № 6. – С. 563–576.
2. Леснов А.Е., Денисова С.А. // Вестник Пермского университета. Сер. Химия. – 2014. – Вып. 1 (13). – С. 79–93.
3. Кудряшова О.С., Денисова С.А., Попова М.А., Леснов А.Е. // Журн. неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 2. – С. 286–289.
4. Головкина А.В., Кудряшова О.С., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Журн. физич. химии. – 2013. – Т. 87. – № 9. – С. 1518–1521.
5. Кудряшова О.С., Бортник К.А., Чухланцева Е.Ю., Денисова С.А., Леснов А.Е. // Журн. неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 2. – С. 290–293.
6. Кудряшова О.С., Останина Н.Н., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Вестник Пермского университета. Сер. Химия. – 2013. – Вып. 2 (10). – С. 9–15.
7. Леснов А.Е., Головкина А.В., Кудряшова О.С., Денисова С.А. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24. – № 1. – С. 29–33.
8. Леснов А.Е., Головкина А.В., Кудряшова О.С., Денисова С.А. // Журн. физич. химии. – 2016. – Т. 90. – № 8. – С. 1200–1204.
9. Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А. // Вестник Пермского университета. Сер. Химия. – 2014. – Вып. 2 (14). – С. 124–130.
10. Денисова С.А., Леснов А.Е., Михеева М.Н. // Вестник Пермского университета. Сер. Химия. – 2016. – Вып. 2 (22). – С. 55–52.
11. Денисова С.А., Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Некрасова В.В., Останина Н.Н., Бортник К.А. // Вестник Пермского университета. Сер. Химия. – 2015. – Вып. 1 (17). – С. 23–29.
12. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Журн. физич. химии. – 2016. – Т. 90. – № 10. – С. 1458–1464.
13. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Изв. Алтайского гос. ун-та. – 2004. – № 3 (33). – С. 30–37.
14. Кудряшова О.С., Чухланцева Е.Ю., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Вестник Пермского университета. Сер. Химия. – 2015. – Вып. 2 (18). – С. 79–85.
15. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. // Журн. неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 5. – С. 698–700.
16. Денисова С.А., Леснов А.Е., Бочарова Е.А., Останина Н.Н. // Вестник Пермского университета. Сер. Химия. – 2014. – Вып. 3 (15). – С. 86–93.
17. Леснов А.Е., Денисова С.А., Чухланцева Е.Ю., Заболотных С.А., Останина Н.Н. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – Т. 23. – № 4. – С. 361–366.
18. Денисова С.А., Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Останина Н.Н. // Журн. неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 8. – С. 1124–1128.
19. Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С. // Журн. физич. химии. – 2016. – Т. 90. – № 10. – С. 1491–1496.
20. Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С. // Журн. общей химии. 2015. – Т. 85. – № 11. – С. 1918–1923.
21. Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С. // Журн. неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 2. – С. 256–262.

LIQUID SURFACTANT GEL EXTRACTION OF METAL IONS

A.E. Lesnov¹, O.S. Kudryashova², S.A. Denisova², E.Yu. Chukhlantseva¹,
A.M. Elohov¹, S.A. Zabolotnykh¹

¹ Institute of Technical Chemistry UB RAS

² Perm State National Research University

Solubility isotherms of water – Syntamide-5 (or Syntamide-5K) – ammonium chloride (or boric acid); water – syntanol (or catamine AB) – boric acid, water – sulphonol (or sodium dodecyl sulfate) – hydrochloric (or sulfuric acid), water – neonol AF-9-12 or neonol AF 9-25 – a salting-out agent, water – sodium dodecyl sulfate – acid systems were built. Regions of liquid two-phase equilibrium, suitable for the use in the extraction, were detected. The interfacial distribution of a number of metal ions in the presence of other additional complexing reagents: acetylacetone in the water – oksifos B – ammonium sulfate and thiocyanate ions in the water – catamine AB – potassium chloride, diantipyrylalkanes in water – sodium dodecyl sulfate (or sulphonol) – acid – salt systems were studied. A number of methods of extraction-photometric determination of elements were

developed. The effect of catamine AB on the complexation of metal ions with organic reagents was investigated. The solubility in sulfate (chloride, nitrate) ammonium – bis (alkilpolioksietilen) potassium phosphate (oksifos B) – water and water – syntanol – magnesium salt systems in a wide temperature range was studied. The possibility of cloud point extraction in the researched systems was established.

Keywords: gel extraction, cloud point extraction, surfactants, salting-out, aqueous exfoliating systems.

Сведения об авторах

Леснов Андрей Евгеньевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Институт технической химии УрО РАН (ИТХ УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; e-mail: lesnov_ae@mail.ru

Кудряшова Ольга Станиславовна, доктор химических наук, заведующая отделом химии Естественнонаучного института Пермского государственного национального исследовательского университета (ЕНИ ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: oskudr@psu.ru

Денисова Светлана Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: sw/denisova@yandex.ru

Чухланцева Елена Юрьевна, аспирант, ИТХ УрО РАН; e-mail: katele85@mail.ru

Елохов Александр Михайлович, аспирант, ИТХ УрО РАН; e-mail: elhalex@yandex.ru

Заболотных Светлана Александровна, аспирант, ИТХ УрО РАН; e-mail: zabolotsveta@mail.ru

Материал поступил в редакцию 21.10.2016 г.