

На правах рукописи



Елохов Александр Михайлович

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАССЛАИВАНИЯ В СИСТЕМАХ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ СОЛЬ – ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ ПАВ - ВОДА

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2017

Работа выполнена в лаборатории органических комплексобразующих реагентов «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» филиале федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук (федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук)

Научный руководитель: **Леснов Андрей Евгеньевич**, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН

Официальные оппоненты: **Мазунин Сергей Александрович**, доктор химических наук, профессор, кафедра неорганической химии ФГБОУ ВО Пермский государственный национальный исследовательский университет

Насртдинова Татьяна Юрьевна, кандидат химических наук, доцент, кафедра экологии ФГБОУ ВО Пермская государственная сельскохозяйственная академия

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет» (г. Барнаул)

Защита диссертации состоится 07 декабря 2017г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова по адресу: 119991, Москва, Ленинский просп., 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН и на сайте www.igic.ras.ru

Автореферат разослан «1» ноября 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



М.А. Рюмин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Проблема концентрирования гидрофильных и диссоциирующих соединений привела к необходимости разработки экстракционных систем нового типа, которые характеризуются высокой полярностью экстракта и значительной концентрацией воды в нем. Указанным требованиям полностью удовлетворяют экстракционные системы на основе водорастворимых полимеров и поверхностно-активных веществ. При этом наиболее перспективным методом является мицеллярная экстракция поверхностно-активными веществами в присутствии высаливателя.

Наиболее сложной задачей при разработке подобных систем является подбор высаливателя и оптимизация температурно-концентрационных параметров экстракции. Построение политермической фазовой диаграммы системы неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода позволяет определить температуру существования области расслаивания, оценить изменение высаливающей способности соли с температурой и подобрать оптимальные параметры экстракции путем анализа изотермического разреза системы при оптимальной температуре.

Настоящая работа посвящена поиску системного подхода к оптимизации параметров экстракции на основе изучения растворимости в системах неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода в широком интервале температур и установлению теоретических закономерностей высаливания оксиэтилированных ПАВ неорганическими солями.

Степень разработанности темы. В работах А.Е. Леснова, О.С. Кудряшовой и соавторов впервые предложено использовать технические ПАВ для концентрирования ионов металлов, и описан способ выбора высаливателя и оптимизации параметров экстракции на основе физико-химического анализа систем в изотермических условиях. Исследована растворимость и экстракционная способность более 30 систем неорганический высаливатель – ПАВ – вода при комнатной температуре. Достоинством проводимых исследований является широкое использование топологического подхода к изучению гетерогенных равновесий разработанного Н.С. Курнаковым, изотермического метода сечений Р.В. Мерцлина и метода топологической трансформации фазовых диаграмм предложенного В.М. Валяшко и развитого в работах Саратовской школы физико-химического анализа.

Представленная работа расширяет предложенный ранее подход и является обобщением результатов исследований, выполненных автором в лаборатории органических комплексобразующих реагентов «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» филиале федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук (федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук по теме «Исследование равновесий в процессах концентрирования и разделения ионов и минералов органическими лигандами» № государственной регистрации 01201351975. Работа частично финансировалась РФФИ: грант № 14-03-96006-р_Урал_а.

Цель работы. Установление влияния природы неорганической соли на температурно-концентрационные границы существования области жидкого двухфазного равновесия в системах неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода.

Задачи исследования:

1. Определить высаливающую способность неорганических солей по отношению к оксиэтилированным ПАВ в зависимости от температуры, природы ионов и строения ПАВ.

2. Установить закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры в зависимости от природы соли и используемого ПАВ.

3. Апробировать предложенные закономерности при разработке экстракционных систем для концентрирования неорганических веществ в системах неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода.

4. Показать возможность использования систем на основе ПАВ для концентрирования неорганических веществ (борной кислоты и ионов металлов).

Научная новизна:

1. Установлены закономерности изменения высаливающей способности неорганических солей по отношению к оксиэтилированным ПАВ – оксифосу Б и синтанолу ДС-10 в зависимости от природы соли, температуры и строения высаливаемого ПАВ.

2. Разработан подход к оценке высаливающей способности неорганических солей по отношению к оксиэтилированным ПАВ, способ выбора высаливателя и оптимизации температурно-концентрационных параметров экстракции на основе физико-химического анализа систем неорганическая соль – ПАВ – вода.

3. Предложена схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода при изменении температуры, имеющих нижнюю критическую температуру расслоения.

4. Показана возможность использования систем неорганическая соль – ПАВ – вода для мицеллярной экстракции неорганических веществ при температуре 25 – 75°C.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Изучена возможность использования технических ПАВ для экстракции борной кислоты из растворов, содержащих соли магния.

2. Установлена возможность использования анионного оксиэтилированного ПАВ – оксифоса Б для концентрирования катионов металлов в присутствии дополнительных комплексообразователей (хлорид-, иодид-, тиоцианат-ионов) при температурах выше комнатной.

3. Результаты изучения растворимости в системах в 21 псевдотрехкомпонентной системе неорганическая соль – оксифос Б (синтанол ДС-10) – вода, соль магния – катамин АБ (оксифос Б, синтаמיד-5, синтанол ДС-10, синтанол АЛМ-10) – вода, борная кислота – катамин АБ (оксифос Б, синтаמיד-5, синтанол ДС-10, синтанол АЛМ-10) – высаливатель могут использоваться в качестве справочных данных.

Методология и методы диссертационного исследования. Работа выполнена с использованием традиционных методов физико-химического анализа при изучении фазовых равновесий и аналитических исследований распределения веществ при осуществлении экстракции.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием современных аттестованных приборов и стандартных методов физико-химического анализа. Полученные результаты не противоречат современным концепциям физической химии, в том числе подтверждена растворимость в ряде систем, изученных ранее в изотермических условиях политермическими исследованиями, предложенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорагническая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода не противоречит обобщенной схеме трансформации фазовых диаграмм систем соль – бинарный растворитель.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на XIV и XVII региональной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия. Экология. Биотехнология» (Пермь, 2012, 2015); I студенческой школы-конференции «Современные аспекты химии» (Пермь, 2012); международном молодежном научном форуме «Ломоносов 2013» (Пермь, 2013); V региональной молодежной школы-конференции «Химический анализ и окружающая среда» (Пермь, 2013); IV и V Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2014, 2016); XX и XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Нижний Новгород, 2015, Новосибирск, 2017); XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (Иваново, 2015); X Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2015); VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2015); I Всероссийской молодёжной школы-конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2016); XI Международном Курнаковском Собрании по физико-химическому анализу (Воронеж, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Всероссийской юбилейной конференции с международным участием «Современные достижения химических наук» (Пермь, 2016); III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2017).

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в 31 работе. Список публикаций включает 13 статей, из них 7 в рекомендованных ВАК изданиях и тезисы 18 докладов.

Личный вклад соискателя. Автор участвовал в постановке задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментальной работы, обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке основных выводов, подготовке и оформлении публикаций.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, включающей четыре главы, выводов, списка литерату-

ры (165 наименований) и приложения. Работа изложена на 167 страницах машинописного текста, содержит 80 рисунков, 10 таблиц и 24 таблицы приложений.

На защиту выносятся

1. Схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры для случаев, когда бинарная система ПАВ – вода характеризуется НКТР или не расслаивается во всем температурном интервале жидкого состояния, а соль обладает высаливающим или всаливающим-высаливающим действием.

2. Результаты оценки высаливающей способности неорганических солей непереходных металлов по отношению к оксиэтилированным ПАВ – оксифосу Б и синтанолу ДС-10.

3. Закономерности изменения высаливающей способности неорганических солей в зависимости от природы составляющих ее ионов и строения ПАВ.

4. Изотермические и политермические диаграммы растворимости в системах неорганическая соль – оксифос Б (синтанол ДС-10) – вода, соль магния – катамин АБ (оксифос Б, синтаמיד-5, синтанол ДС-10, синтанол АЛМ-10) – вода, борная кислота – катамин АБ (оксифос Б, синтаמיד-5, синтанол ДС-10, синтанол АЛМ-10) – высаливатель.

5. Закономерности распределения борной кислоты в системах $MgCl_2$ ($MgSO_4$) – ПАВ (катамин АБ, оксифос Б, синтаמיד-5, синтанол ДС-10) – вода.

6. Закономерности распределения катионов металлов в системе NH_4Cl – оксифос Б – вода при $75^\circ C$ в присутствии анионов-комплексообразователей (хлорид-, иодид-, тиоцианат-ионов) и аммиака.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассматривается актуальность и формулируются основные цели данного исследования.

Первая глава представляет собой обзор литературы и состоит из четырех частей. В первой части рассмотрены теории объясняющие природу эффекта точки помутнения в растворах неионных оксиэтилированных ПАВ и водорастворимых полимеров на примере полиэтиленгликолей. Эффект заключается в расслаивании двойных смесей ПАВ и воды при повышении температуры, что является основой метода мицеллярной экстракции. Во второй части обобщены исследования посвященные установлению связи температуры точки помутнения и строения ПАВ. В третьей и четвертой части главы описаны подходы к сравнению высаливающей способности неорганических солей по отношению к оксиэтилированным ПАВ, а также результаты исследований, устанавливающих связь высаливающей способности соли и ее строения.

Обзор литературы показал, что существующие подходы к сравнению высаливающей способности и полученные на основе их закономерности не могут объяснить весь имеющийся массив экспериментальных данных и не носят предсказательного характера. Представляет интерес разработка подхода к оценке высаливающей способности неорганических солей в зависимости от природы образующих её ионов и строения ПАВ. Разрабатываемый подход в перспективе может ис-

пользоваться для целенаправленного поиска высаливателя и минимизации эксперимента при разработке экстракционных систем на основе ПАВ.

Во **второй главе** приведены сведения о реактивах и методах исследования использованных при выполнении работы.

Применяли следующие технические ПАВ:

1. Катамин АБ, $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl^-$ ($n = 10-18$) – алкилбензилдиметиламмоний хлорид водный раствор (ТУ 9392-003-48482528-99): основного вещества 48%, третичных аминов 0,6%, солей третичных аминов 1,6%;

2. Оксифос Б, $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m]_2POOK$ ($n = 8-10$, $m = 6$) – калий бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат (ТУ 2484-344-05763441-2001): основного вещества 98,0%, воды 1,0%;

3. Синтаמיד-5 и синтаמיד-5к, $C_nH_{2n+1}CONH(C_2H_4O)_mH$ ($n = 10-16$ для синтамида-5, $n = 7-17$ для синтамида 5к, $m = 5-6$) – полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот (ТУ 2483-064-0580977-2003): основного вещества 90,0%, воды 7,0%;

4. Синтанолы ДС-10 и АЛМ-10, $C_nH_{2n-1}O(C_2H_4O)_mH$ ($n = 10-18$ для синтанола ДС-10, $n = 10-12$ для синтанола АЛМ-10, $m = 8-10$) – моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля (ТУ 2483-003-71150986-2012): основного вещества 99,0%, воды 0,5%.

В качестве высаливателей использованы неорганические соли переходных металлов и аммония квалификации "ч.д.а." и "х.ч."

Растворимость в системах изучена визуально-политермическим методом и изотермическим методом сечений Р.В. Мерцлина. Критические точки растворимости определяли по правилу В.Ф. Алексеева и методом отношения объемов.

Изучение распределения катионов металлов и борной кислоты осуществлялось с использованием стандартных аналитических методик.

На диаграммах растворимости приняты следующие условные обозначения фаз: L – жидкая фаза (L_1 – водная фаза, L_2 – фаза ПАВ), S – твердая фаза. При изображении диаграмм растворимости и проведении расчетов за вершину, отвечающую ПАВ принят технический продукт, без пересчета на чистое вещество. Все диаграммы растворимости построены в массовых процентах, температура выражена в градусах Цельсия ($^{\circ}C$).

Третья глава посвящена установлению закономерностей топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганический высаливатель – оксипропилированный ПАВ – вода с изменением температуры.

В зависимости от свойств системы ПАВ – вода и действия соли на ПАВ возможно восемь вариантов схем топологической трансформации, которые представлены на рис. 1 и табл. 1.

Схемы 3 и 5 исследованы на примере системы КВг – оксифос Б – вода и КВг – синтанол ДС-10 – вода соответственно.

Схемы 4 и 6 частично доказаны путем изучения растворимости в системах $MgCl_2$ – оксифос Б – вода и $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода. Всаливающее действие соли заключается в образовании второй области расслаивания (далее область расслаивания II), примыкающей к двойной системе ПАВ – вода при температуре

выше НКТР указанной двойной системы. В этом случае соль является гомогенизатором области расслаивания.

Схемы 1, 2, 7, 8 не исследовались.

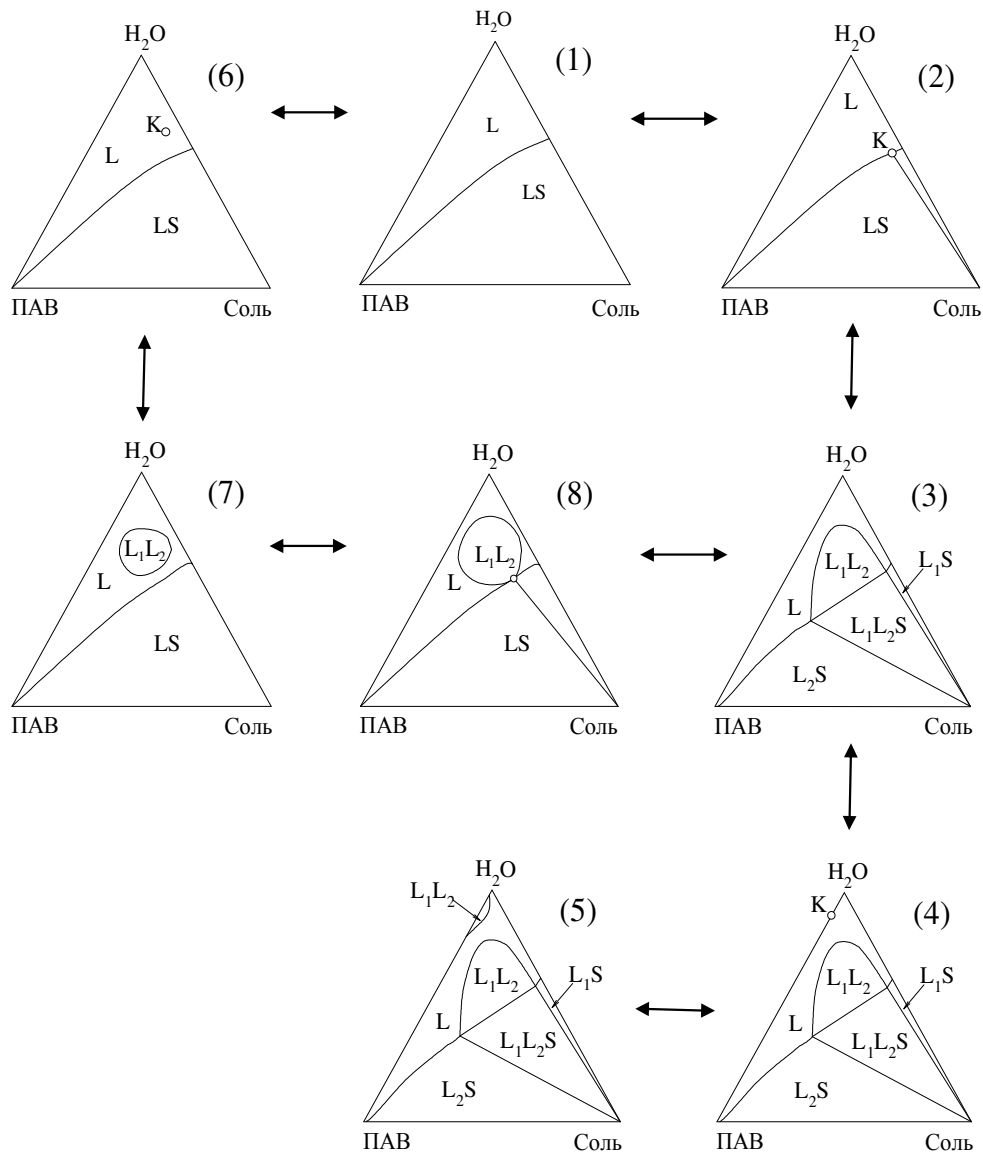


Рис. 1. Обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры

Схема 5 является фрагментом обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – бинарный растворитель, установленной К.К. Ильиным и Д.Г. Черкасовым, что позволяет говорить о возможности рассмотрения псевдотройных систем на основе технических оксиэтилированных ПАВ как тройных систем с чистыми компонентами.

Схемы 4 и 6, характеризующиеся областью расслаивания с замкнутой бинальной кривой, а также схема 3 установлены впервые.

Таблица 1. Схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода

		Система ПАВ – вода	
		Характеризуется НКТР	Гомогенна во всем интервале жидкого состояния
Действие соли	Высаливающее	Схема 1: не исследовалась	Схема 5: (1) ↔ (2) ↔ (3)
	Слабое высаливающее	Схема 2: не исследовалась	Схема 6: (1) ↔ (6) ↔ (7) ↔ (8) ↔ (3)
	Всаливающее – высаливающее	Схема 3: (1) ↔ (2) ↔ (3) ↔ (4) ↔ (5)	Схема 7: не исследовалась
	Слабое высаливающее – всаливающее	Схема 4: (1) ↔ (6) ↔ (7) ↔ (8) ↔ (3) ↔ (4) ↔ (5)	Схема 8: не исследовалась

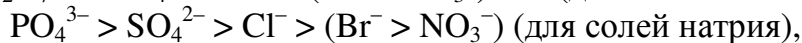
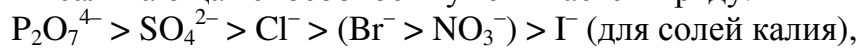
Четвертая глава посвящена определению закономерностей высаливания оксиэтилированных ПАВ неорганическими солями в политермических условиях. Предложен подход сравнения высаливающей способности индивидуальных ионов, основанный на построении политермы сечения треугольника состава системы неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода содержащего фиксированную концентрацию ПАВ – 5 мас.%. Характеристикой высаливающей способности служит моляльная концентрация ионов соли, достаточная для образования области расслаивания при фиксированной температуре.

Для оценки всаливающего действия предложено использовать политерму изоконцентрационного сечения, содержащего 95 мас.% воды. Величина всаливающего действия определяется моляльной концентрацией ионов соли, вызывающей гомогенизацию смесей при фиксированной температуре.

Очевидно, чем меньше концентрация вызывающая расслаивание (гомогенизацию) смесей, тем выше высаливающая (всаливающая) способность ионов соли.

Влияние природы аниона соли на его высаливающую способность исследована на примере солей калия по отношению к оксифосу Б и солей натрия по отношению к синтанолу ДС-10. Соли калия выбраны с целью минимизации возможного взаимодействия катиона соли с анионной группой оксифоса Б. На рис. 2 приведены политермы иллюстрирующие высаливание оксифоса Б неорганическими солями.

В целом высаливающая способность уменьшается в ряду:



что хорошо коррелирует с абсолютной величиной энергии гидратации рассматриваемых анионов (табл. 2).

Таблица 2. Энергия гидратации (ΔG°_{hyd}) и радиус некоторых анионов ($r_{ион}$)

Ион	Cl^{-}	Br^{-}	I^{-}	NO_3^{-}	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}
ΔG°_{hyd} , кДж/моль	-340	-315	-275	-300	-1080	-2765
$r_{ион}$, нм	0,181	0,196	0,220	0,179	0,230	0,238

Высаливающая способность бромид- и нитрат-ионов меняется с температурой. При температурах близких к комнатной нитраты являются более сильными высаливателями чем бромиды, с ростом температуры высаливающая способность бромидов начинает превалировать над нитратами. В целом рост температуры приводит к сближению политерм, то есть нивелированию влияния природы соли на температуру помутнения, что свидетельствует о преимущественном влиянии температурной дегидратации мицелл на всаливание оксиэтилированных ПАВ при температурах близких к температуре НКТР двойной системы ПАВ – вода.

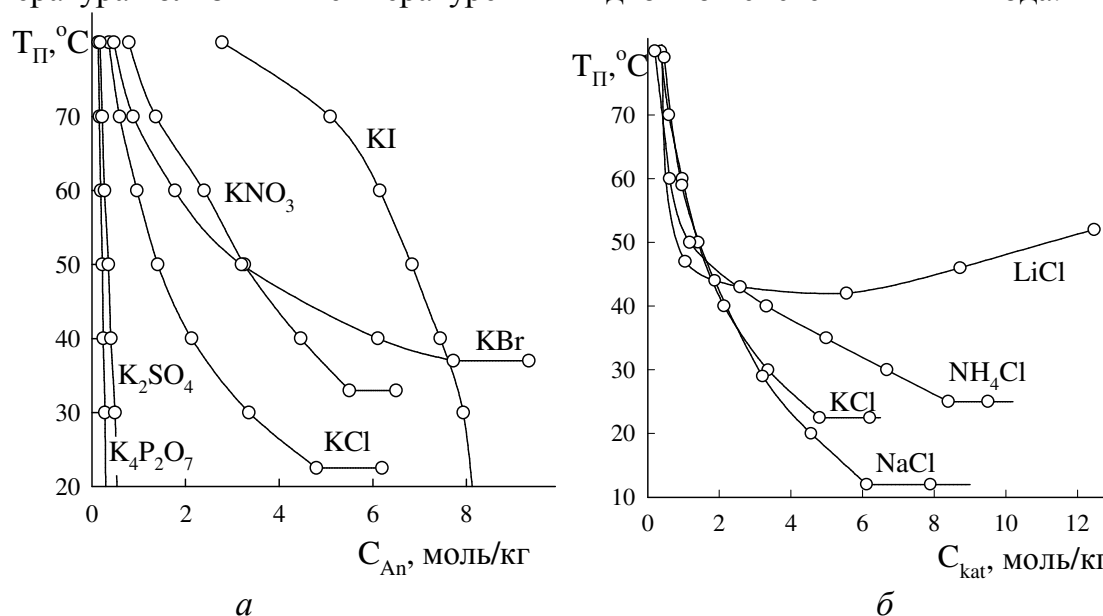
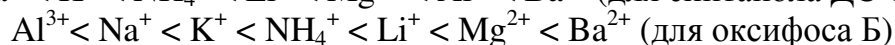


Рис. 2. Высаливающая способность солей калия (а) и хлоридов металлов (б) по отношению к оксифосу Б.

Влияние природы катиона высаливателя на его высаливающую способность по отношению к оксифосу Б и синтанолу ДС-10 изучено на примере хлоридов непереходных металлов и аммония. Показано, что катионы обладают всаливающим действием, которое напрямую зависит от величины энергии гидратации катиона (табл. 3). В целом по увеличению всаливающей способности катионы располагаются в ряд:

Таблица 3. Энергия гидратации (ΔG°_{hyd}) и радиус некоторых катионов ($r_{ион}$)

Ион	Li^{+}	Na^{+}	K^{+}	NH_4^{+}	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Al^{3+}
ΔG°_{hyd} , кДж/моль	-475	-365	-295	-285	-1830	-1250	-4525
$r_{ион}$, нм	0,069	0,102	0,138	0,148	0,072	0,136	0,053

Аномально высокая высаливающая способность катиона алюминия в отношении оксифосу Б связана с возможностью химического взаимодействия фосфат-

ной группы ПАВ с катионом алюминия и образования более гидрофобных чем оксифос Б соединений.

Влияние природы высаливателя на температурно-концентрационные границы существования области расслаивания II в системах с оксифосом Б представлено на рис 3.

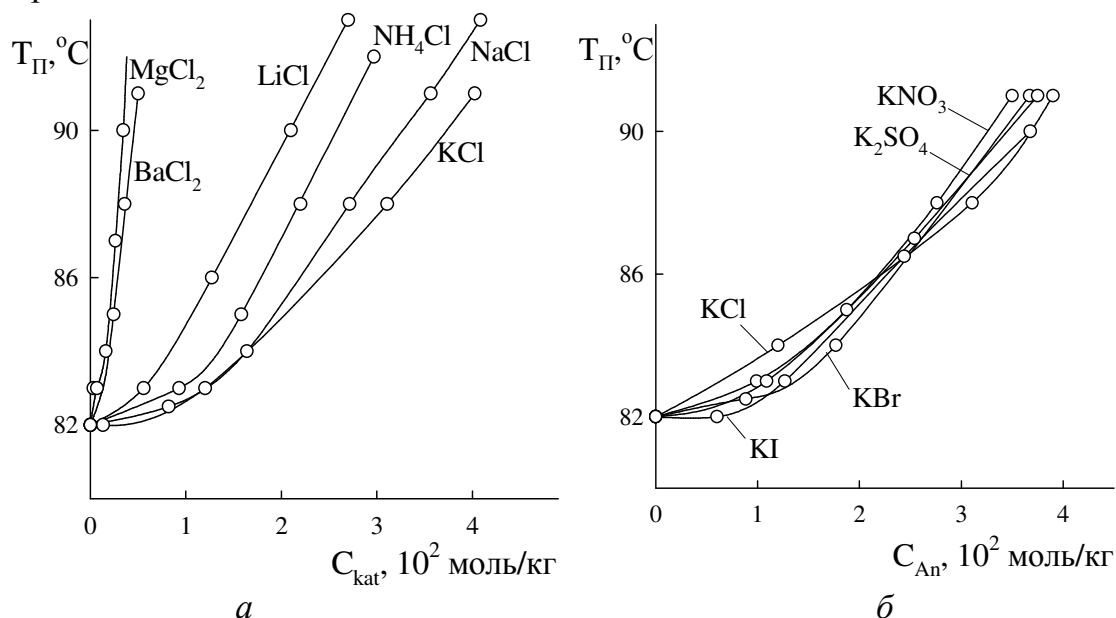
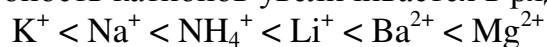


Рис. 3. Влияние природы катиона (а) и аниона (б) на температурно-концентрационные границы существования области расслаивания II

Всаливающая способность катионов увеличивается в ряду:



и хорошо коррелирует с энергией гидратации катионов за исключением иона аммония (табл. 3). Анион соли практически не оказывает влияние на всаливающую способность соли. Так как образование области II связано с температурной дегидратацией мицелл ПАВ и их последующей агрегацией, то действие катиона, создающего в растворе собственную гидратную оболочку, приводит к усилению гидратации оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ и, соответственно, гомогенизации системы.

Образование области расслаивания в системах неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода можно объяснить рядом специфических взаимодействий:

1. Частичной дегидратацией мицелл ПАВ с ростом температуры за счет конформационных перестроек оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ;
2. Гидратацией ионов соли, сопряженной с дегидратацией мицелл ПАВ или их гидратацией, в зависимости от природы катиона и аниона;
3. Возможностью адсорбции слабогидратирующихся легкополяризуемых анионов на поверхности мицелл ПАВ;
4. Возможностью взаимодействия ионов высаливателя с ионными группами ПАВ с образованием более гидрофобных соединений;
5. Возможностью ион-дипольного взаимодействия катиона высаливателя с атомами кислорода оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ.

Вклад каждого из факторов в наблюдаемые температурно-концентрационные границы существования области расслаивания и закономерности трансформации фазовых областей определяется температурой, природой и концентрацией соли в смесях.

На основании полученных закономерностей высаливания ПАВ неорганическими солями и разработанных схем топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода предложен алгоритм оптимизации температурно-концентрационных параметров процессов мицеллярной экстракции включающий следующие этапы:

1. Теоретический анализ строения ПАВ и экспериментальное определение его свойств (температуры НКТР и вычисление ГЛБ);

2. Обоснованный подбор солей и экспериментальная оценка их высаливающей способности;

3. Выбор оптимального высаливателя на основании требований, предъявляемых к экстракционной системе;

4. Исследование растворимости визуально-политермическим методом системы неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода и выбор оптимальной температуры осуществления экстракции;

5. Построение изотермы растворимости системы при выбранной температуре и оптимизация концентрационных параметров экстракции в системе.

В **пятой главе** описаны результаты применения полученных закономерностей для разработки экстракционных систем на основе ПАВ.

Представлены результаты *оптимизации параметров экстракции борной кислоты в расслаивающихся системах соль магния – ПАВ – вода*. Соли магния были выбраны в связи с тем, что они являются основным компонентом природных рассолов, содержащих бор и маточных растворов кристаллизации борной кислоты при переработке борсодержащих минералов.

На основании ранее установленных закономерностей можно выделить три группы систем соль магния – ПАВ – вода по степени их применимости в мицеллярной экстракции (табл. 4):

группа I – системы пригодные для экстракции при комнатной температуре;

группа II – системы пригодные для экстракции при температурах 30–80 °С;

группа III – системы пригодные для экстракции при температурах более 80°С.

Таблица 4. Использование систем соль магния – ПАВ – вода для экстракции

Высаливатель	ПАВ				
	Синтанол ДС-10	Синтанол АЛМ-10	Синтаמיד 5	Оксифос Б	Катамин АБ
MgSO ₄	I*	I*	I	I	II
MgCl ₂	II*	II*	I*	II*	I*
Mg(NO ₃) ₂	III*	III	II	II*	I

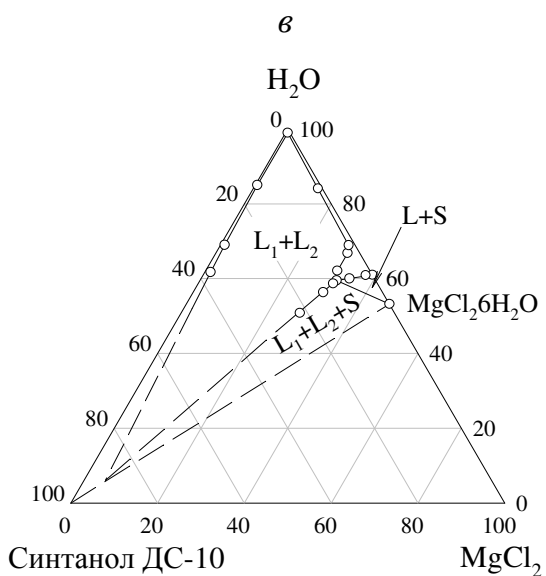
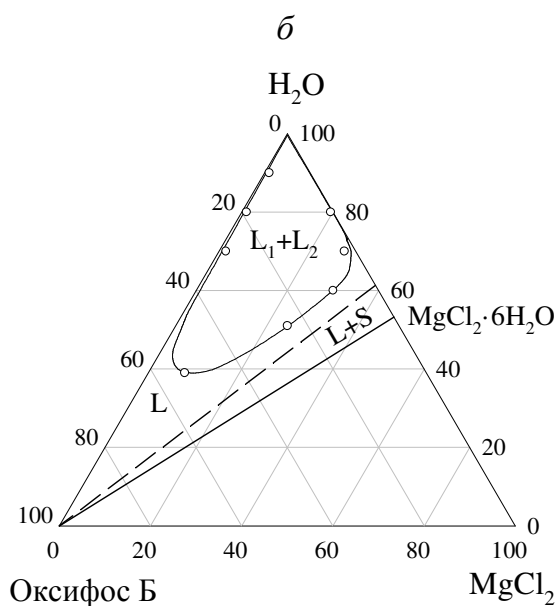
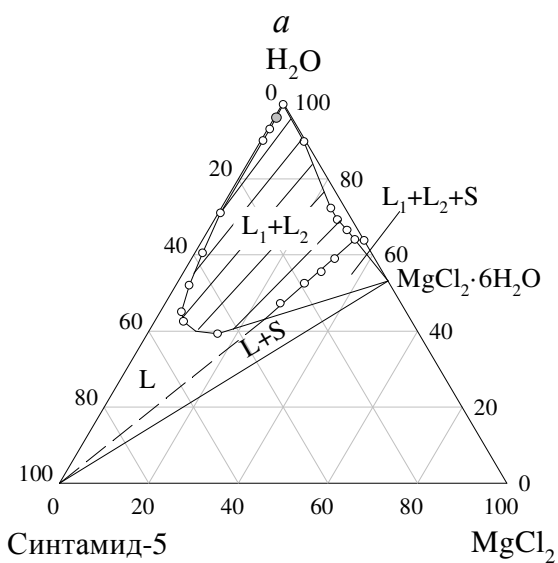
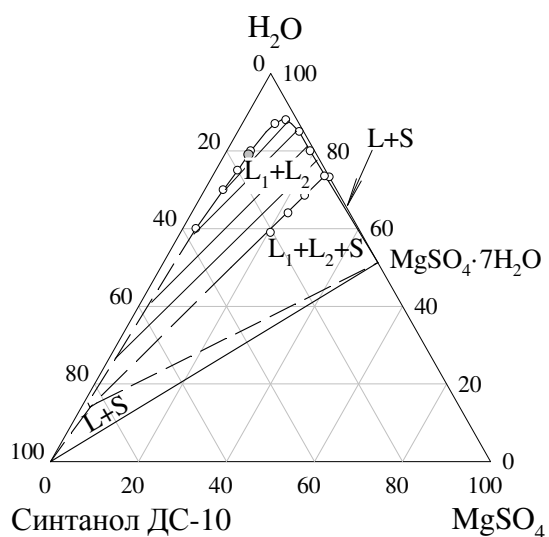
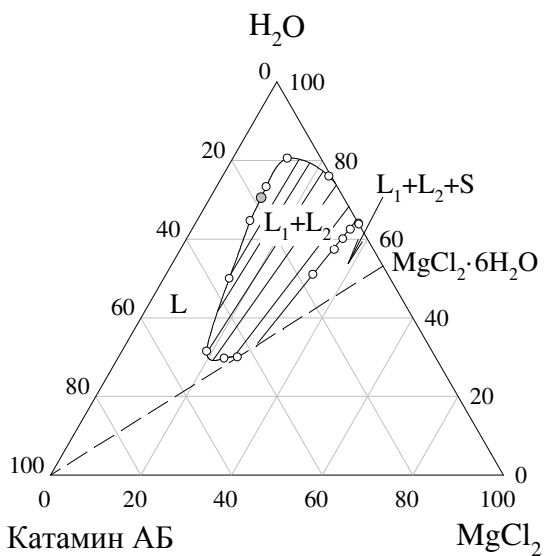


Рис. 5. Диаграммы растворимости систем MgCl_2 – катамин АБ – вода (а); MgSO_4 – синтанол ДС-10 – вода (б); MgCl_2 – синтаמיד-5 – вода (в) при 25°C ; MgCl_2 – оксифос Б – вода (г) при 60°C ; MgCl_2 – синтанол ДС-10 – вода (д) при 75°C .

Визуально-политермическим методом и изотермическим методом сечений изучена растворимость в девяти системах соль магния – ПАВ – вода (отмеченных * в табл. 3) и установлены оптимальные температурно-концентрационные параметры в пяти системах (рис. 5). Системы, содержащие в качестве высаливателя $Mg(NO_3)_2$ для экстракции не использовали в связи с высокой температурой осуществления процесса.

Исследовано распределение борной кислоты в изученных системах, что позволило определить влияние природы высаливателя и ПАВ на экстракцию. Для каждой системы изучены зависимости относительного объема фазы ПАВ ($V_{отн}$ – отношение объема фазы ПАВ к общему объему системы) и степени извлечения борной кислоты от концентрации высаливателя и ПАВ в экстракционной системе.

Проведенные исследования показали, что, несмотря на отсутствие специфического взаимодействия борной кислоты с исследуемыми ПАВ, возможно их использование для выделения бора из рассолов солей магния, при этом для повышения степени извлечения следует использовать многоступенчатую экстракцию.

Показана **возможность использования систем неорганическая соль – оксифос Б – вода в мицеллярной экстракции неорганических соединений**. Оксифос Б способен концентрировать катионы металлов из нейтральных и слабокислых растворов по катионнообменному механизму, из сильнокислых растворов – по анионообменному в присутствии анионов-комплексобразователей, а также комплексы металлов с некоторыми органическими комплексобразующими реагентами. Представляло интерес установить влияние температуры на экстракционную способность оксифоса Б.

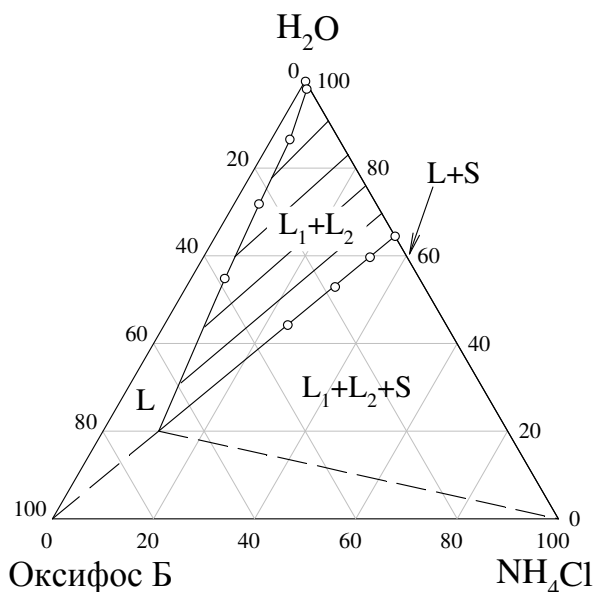


Рис. 6. Диаграмма растворимости системы NH_4Cl – оксифос Б – вода при $60^\circ C$

В результате изучения растворимости в системах соль калия или аммония (сульфат, хлорид или нитрат) – оксифос Б – вода визуально-политермическим методом установлено, что наиболее приемлемой системой для осуществления экстракции является система NH_4Cl – оксифос Б – вода при температуре выше $60^\circ C$ (рис. 6). Оптимальные температурно-концентрационные параметры экстракции в указанной системе приведены в табл. 5. Расслаивание в системе устойчиво до концентрации 4 моль/л HCl , 6 моль/л H_2SO_4 и более 3 моль/л аммиака. Рост кислотности приводит к незначительному уменьшению относительного объема фазы ПАВ до 0,053.

Таблица 5. Параметры экстракции в системе NH_4Cl – оксифос Б – вода

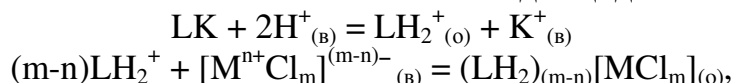
Состав смеси (мас.%)			Температура, °C	$V_{\text{отн.}}$
NH_4Cl	оксифос Б	вода		
5,0	5,0	90,0	75	0,12

Исследовано распределение ряда катионов металлов в присутствии хлороводородной и серной кислоты (рис. 7). Экстракция металлов в отсутствие кислоты сопровождается образованием малорастворимых соединений извлекающихся металлов с оксифосом Б:



Степень извлечения подобных соединений определяется их прочностью и гидрофильностью. Ряд металлов (Fe^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Zr^{IV} , Sc^{3+}) образуют настолько прочные соединения с оксифосом Б, что они подавляют процесс расслаивания.

Введение неорганических кислот приводит к смене механизма экстракции с катионообменного на анионообменный с участием протонированной формы оксифоса Б для металлов способных извлекаться в виде ацидокомплексов:



кривые извлечения характеризуются минимумом.

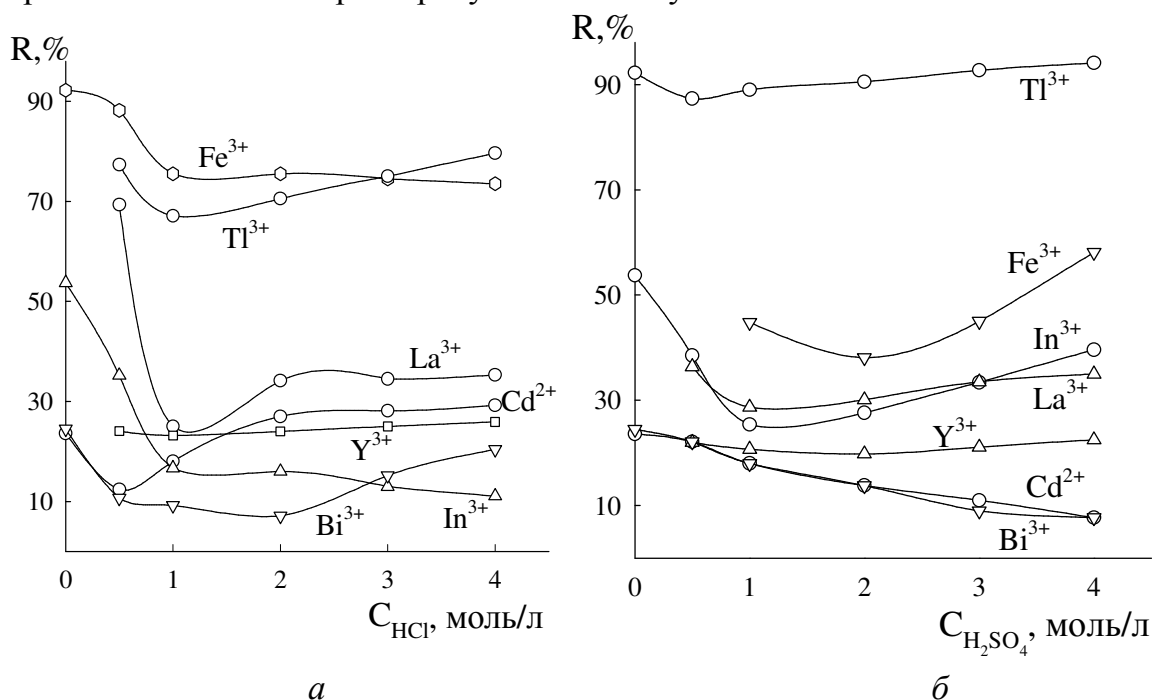


Рис. 7. Экстракция металлов в системе NH_4Cl – оксифос Б – вода при 75°C в присутствии HCl (а) и H_2SO_4 (б) ($C_M = 6,67 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $V_{\text{об}} = 15$ мл)

Исследовано распределение тиоцианатных и иодидных комплексов металлов в системе NH_4Cl – оксифос Б – вода в зависимости от кислотности среды (рис. 8). Установлено, что количественно извлекаются тиоцианатные комплексы меди (II) во всем исследованном интервале кислотности, кобальта при концентрации H_2SO_4 более 0,15 моль/л. Иодидный комплекс таллия (III) извлекается количественно даже без введения кислоты, кадмий количественно извлекается при кон-

центрации серной кислоты более 0,4 моль/л, максимальная степень извлечения индия составляет 90% при концентрации серной кислоты более 1,0 моль/л.

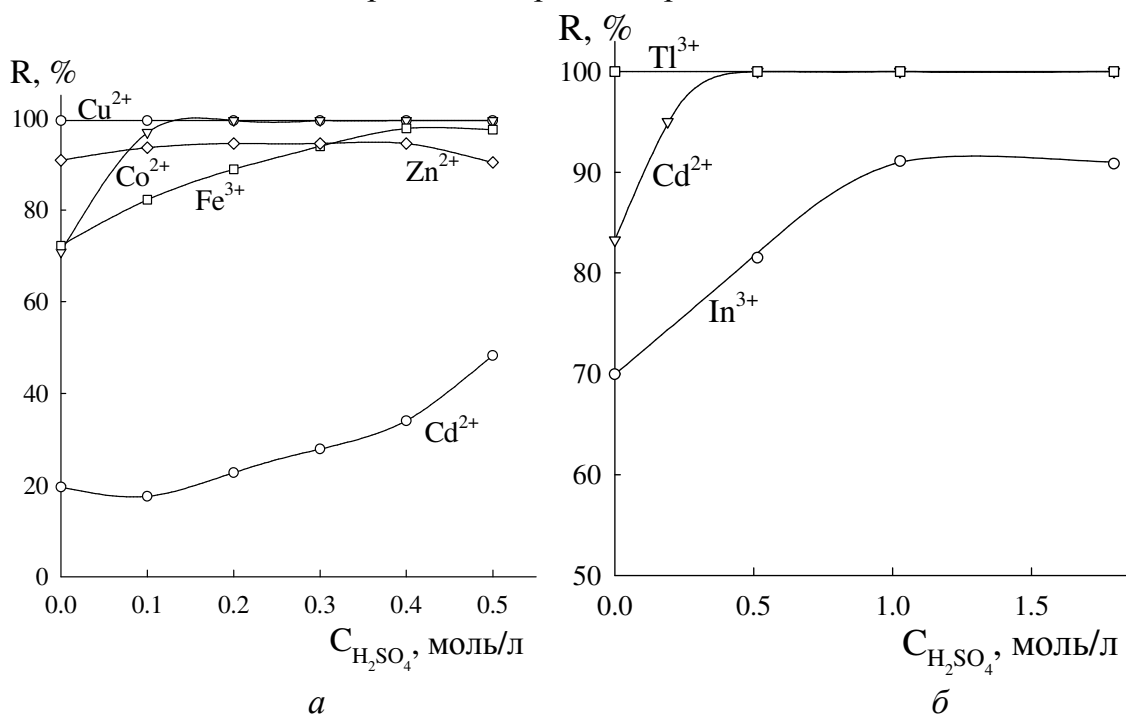


Рис. 8. Экстракция тиоцианатных ($C_{KSCN} = 0,3$ моль/л) (а) и иодидных ($C_{KI} = 0,5$ моль/л) (б) комплексов металлов в системе NH_4Cl – оксифос Б – вода при $75^\circ C$ ($C_M = 6,67 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $V_{об} = 15$ мл)

Представляло интерес сравнить экстракционную способность оксифоса Б при различных температурах. Близость результатов мицеллярной экстракции металлов в системе NH_4Cl – оксифос Б – H_2O при $75^\circ C$ с данными экстракции в системе $(NH_4)_2SO_4$ – оксифос Б – H_2O при $25^\circ C$ свидетельствуют о возможности использования оксифоса Б как экстрагента при температуре выше $25^\circ C$. Повышение температуры позволяет уменьшить концентрацию экстрагента и высаливателя и время установления равновесия, расширить концентрационную область существования двухфазного равновесия при добавлении кислот или оснований.

Выводы:

1. Показано соответствие схем топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры обобщенной схеме топологической трансформации фазовых диаграмм систем соль – бинарный растворитель для случая, когда система ПАВ – вода является гомогенной во всем температурном интервале существования жидкого состояния, а соль обладает высаливающим действием (КВг – синтанол ДС-10 – вода). Установлены схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры, когда система ПАВ – вода характеризуется НКТР, а соль обладает всаливающим-высаливающим действием (КВг – оксифос Б – вода), когда двойная система ПАВ – вода является гомогенной во всем интервале жидкого состояния, а соль обладает слабым высаливающим действием ($MgCl_2$ – оксифос Б – вода); в

случае, когда двойная система ПАВ – вода характеризуется НКТР, а соль обладает слабым всаливающим-высаливающим действием ($MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода).

2. Предложен подход к экспериментальной оценке высаливающей способности неорганических солей по отношению к оксиэтилированным ПАВ путем построения политерм сечений, содержащих фиксированную концентрацию ПАВ, и способ интерпретации полученных данных.

3. Исследовано влияние природы катиона и аниона неорганической соли на её высаливающую способность по отношению к оксиэтилированным ПАВ. Экспериментально доказано, что катионы обладают всаливающим действием, а анионы – высаливающим. Лучшими высаливателями являются соли катионов непреходных металлов с многозарядными анионами (фосфаты, сульфаты, карбонаты) и анионами имеющими высокую энергию гидратации (хлориды, фториды).

4. Предложен подход к выбору высаливателя и оптимизации температурно-концентрационных параметров процесса экстракции в системах неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода основанный на теоретическом и экспериментальном анализе высаливающей способности неорганических солей по отношению к исследуемому ПАВ и выбору параметров экстракции на основе физико-химического анализа экстракционных систем. Предложенный подход апробирован для оптимизации параметров экстракции борной кислоты в системах соль магния – ПАВ – вода и катионов металлов в системах неорганическая соль – оксифос Б – вода.

5. Исследована растворимость в системах соль магния (сульфат, хлорид, нитрат) – оксифос Б (синтаид-5, катамин АБ, синтанол ДС-10, синтанол АЛМ-10) – вода при различных температурах и исследовано распределение борной кислоты в указанных системах. Показана возможность использования систем на основе ПАВ для выделения борной кислоты из рассолов магнийсодержащих солей.

6. Изучена растворимость в системах соль калия или аммония (сульфат, хлорид, нитрат) – оксифос Б – вода при различных температурах и оптимизированы параметры экстракции катионов металлов в системе NH_4Cl – оксифос Б – вода. Установлено, что в присутствии анионов-комплексообразователей (хлорид-, иодид-, тиоцианат-ионов) оксифос Б экстрагирует в фазу ПАВ катионы металлов, в частности, Tl^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , образующие соответствующие ацидокомплексы.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

Статьи в журналах из списка ВАК:

1. *Елохов, А.М.* Фазовые равновесия в системах вода – хлорид магния – ПАВ / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова // Современные проблемы науки и образования. – № 5. – 2012. – URL: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=7278> (Дата обращения: 15.08.2017).

2. *Елохов, А.М.* Возможность использования поверхностно-активных веществ для экстракции борной кислоты / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 5. – С. 698–700.

3. *Елохов, А.М.* Высаливание бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия солями аммония как основа разработки процессов мицеллярной экстракции / А.М. Елохов, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85. – № 11. – С. 1918–1923.
4. *Елохов, А.М.* Возможность использования систем соль магния – моноалкилполиэтиленгликоль – вода в мицеллярной экстракции / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 2. – С. 256–262.
5. *Елохов, А.М.* Влияние природы аниона высаливателя на расслаивание в системах соль калия – бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия – вода / А.М. Елохов, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 10. – С. 1491–1496.
6. *Елохов, А.М.* Топологическая трансформация фазовой диаграммы KBr – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62. – № 5. С. 586–591.
7. *Елохов, А.М.* Закономерности высаливания анионного оксиэтилированного поверхностно-активного вещества калий бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата неорганическими солями / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62. – № 9. – С. 1274–1280.
Прочие статьи:
8. *Елохов, А.М.* Фазовые равновесия и экстракция бора в системах хлорид магния – синтанол – вода при 75°C / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2014. – Вып. 2 (14). – С. 124–130.
9. *Елохов, А.М.* Анионные поверхностно-активные вещества в экстракции / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. – 2015. – Вып.1 (17). – С. 30–43.
10. *Елохов, А.М.* Феномен точки помутнения в растворах неионных оксиэтилированных поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимерах (обзор). I. Природа эффекта / А.М. Елохов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. – Вып. 2 (22). – С. 79–91.
11. *Елохов, А.М.* Жидкостная экстракция ионов металлов гелями поверхностно-активных веществ / А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова, С.А. Денисова, Е.Ю. Чухланцева, А.М. Елохов, С.А. Заболотных // Вестник Пермского научного центра. – 2016. – № 4. – С. 38–43.
12. *Елохов, А.М.* Феномен точки помутнения в растворах неионных оксиэтилированных поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимерах (обзор). II. Влияние неорганических солей на точку помутнения / А.М. Елохов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». – 2017. – Т. 7. – №2. – С. 167–186.
13. *Елохов, А.М.* Оптимизация параметров экстракции в системах вода – моноалкилполиэтиленгликоль – хлорид металла или аммония / А.М. Елохов, К.В. Кылосова, С.А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т.7, №1. С. 49–57.

Тезисы и материалы конференций:

14. *Елохов, А.М.*, Исследование расслаивающихся систем H_2O – ПАВ – MgCl_2 / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова // Химия. Экология. Биотехнология – 2012: тезисы докладов XIV региональной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. – Пермь. – 2012. – С. 38–40.
15. *Елохов, А.М.* Фазовые равновесия и распределение борной кислоты в системах ПАВ – хлорид магния – вода / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, С.А. Денисова // Современные аспекты химии. Материалы I студенческой школы-конференции. – Пермь. – 2012. – С. 89–90.
16. *Елохов, А.М.* Изучение фазовых равновесий и экстракции бора в системе хлорид магния – катамин АБ – вода / А.М. Елохов // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов 2013» [Электронный ресурс] – М.: Макс Пресс – 2013. – 1 электрон. опт. Диск (DVD-ROM).
17. *Елохов А.М.*, Экстракция борной кислоты в системах MgCl_2 – ПАВ – вода / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, С.А. Денисова // V региональная молодежная школа-конференция «Химический анализ и окружающая среда»: материалы конференции. – Пермь, ПГНИУ. – 2013. – С. 25–27.
18. *Елохов, А.М.* Растворимость в системах соль магния – синтанол – вода / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // Тезисы докладов IV Международной конференции Техническая химия. От теории к практике. – Пермь. – 2014. – С. 185.
19. *Elokhov, A.M.*, Phases and extraction equilibria in salt ammonium – oxuyphos B – water systems / А.М. Elokhov, А.Е. Lesnov, О.С. Kudryashova // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia: Abstract. – Nizhni Novgorod: Nizhni Novgorod University Press. – 2015. – P. 358.
20. *Елохов, А.М.* Закономерности высаливания оксифоса Б солями калия как основа проектирования экстракционных систем / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // Тезисы докладов XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам. – Иваново. – 2015. – С. 20.
21. *Елохов, А.М.* Особенности трансформации области расслаивания в системах бромид калия – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры / А.М. Елохов // X Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем: тезисы докладов. – Иваново. – 2015. – С.71–72.
22. *Елохов, А.М.* Топологическая трансформация фазовых диаграмм систем галогенид калия – оксифос Б – вода / А.М. Елохов, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: материалы VII Всероссийской конференции. – Воронеж. – 2015. – С. 340–341.
23. *Елохов, А.М.* Экстракция в системах хлорид щелочного металла или аммония – оксифос Б – вода / А.М. Елохов // Успехи синтеза и комплексообразования: тезисы докладов I Всероссийской молодёжной школы-конференции. – М.: РУДН. – 2016. – С. 224.

24. *Елохов, А.М.* Закономерности высаливания оксиэтилированного анионного ПАВ – бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия неорганическими солями / А.М. Елохов, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова // XI Международное Курнаковское Собрание по физико-химическому анализу в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: тезисы конференции. – Воронеж. – 2016. – С. 112–114.
25. *Елохов, А.М.* Топологическая трансформация фазовых диаграмм псевдо-трехкомпонентных систем неорганический высаливатель – оксиэтилированный ПАВ – вода / А.М. Елохов, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова // XI Международное Курнаковское Собрание по физико-химическому анализу в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной: тезисы конференции. – Воронеж. – 2016. – С. 115–117.
26. *Елохов, А.М.* Мицеллярная экстракция в системах высаливатель – оксифос Б – вода / А.М. Елохов, С.А. Денисова, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 4: тез. докл. – Екатеринбург: УрО РАН, 2016. – С. 263.
27. *Елохов, А.М.* Процессы высаливания и всаливания в системах неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода / А.М. Елохов, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова // V международная конференция "Техническая химия. От теории к практике": тезисы докладов. – Пермь. – 2016. – С. 143.
28. *Елохов, А.М.* Фундаментальный и прикладной аспект физико-химического анализа систем неорганическая соль – ПАВ – вода / А.М. Елохов // Современные достижения химических наук: материалы Всероссийской юбилейной конференции с международным участием, посвященной 100-летию Пермского университета. – Пермь: ПГНИУ. – 2016. – С. 71–73.
29. *Елохов, А.М.* Использование систем высаливатель – ПАВ – вода для концентрирования борной кислоты / А.М. Елохов, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова // Современные достижения химических наук: материалы Всероссийской юбилейной конференции с международным участием, посвященной 100-летию Пермского университета. – Пермь: ПГНИУ. – 2016. – С. 69–71.
30. *Елохов, А.М.* Систематический подход к разработке экстракционных систем на основе поверхностно-активных веществ / А.М. Елохов // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: материалы III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2017. – С. 201.
31. *Elokhov, A.M.* Nonionic oxyethelated surfactant salting-out by inorganic salts / A.M. Elokhov, A.V. Stankova, O.S. Kudryashova, A.E. Lesnov // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Novosibirsk: NIIC SB RAS, 2017. – P. 371.

* * *

Автор выражает благодарность д.х.н., профессору, О.С. Кудряшовой и к.х.н., доценту кафедры аналитической химии Пермского университета С.А. Денисовой за помощь в выполнении работы.