

УДК 542.061

DOI: 10.15372/KhUR2019145

Экстракция тиоцианатных комплексов металлов в системах на основе бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия и хлорида алкилбензилдиметиламмония

С. А. ДЕНИСОВА¹, Ю. И. ИСАЕВА¹, А. М. ЕЛОХОВ^{1,2}, А. Е. ЛЕСНОВ^{3,4}

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь (Россия)

E-mail: elhalex@yandex.ru

²Естественнонаучный институт
Пермского государственного национального исследовательского университета,
Пермь (Россия)

³Пермский государственный аграрно-технологический университет им. Д. Н. Прянишникова,
Пермь (Россия)

⁴Институт технической химии УрО РАН,
Пермь (Россия)

(Поступила 29.08.18; после доработки 04.02.19)

Аннотация

Обобщены результаты изучения распределения тиоцианатных ацидокомплексов железа (III), меди (II), кобальта (II), цинка и кадмия в экстракционных системах на основе технических поверхностно-активных веществ (ПАВ) – бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия (оксифос Б) в присутствии серной кислоты, хлорида алкилбензилдиметиламмония (катамин АБ) в присутствии азотной кислоты при комнатной температуре или их смеси при 50 °С. Установлено, что эффективность отдельных ПАВ в качестве экстрагентов сохраняется как при использовании неорганических солей, так и кислот в качестве высаливателя. Показано, что для оксифоса Б экстрагируемость уменьшается в ряду: Fe(III) > Co(II) > Zn > Cu(II) > Cd, для катамина АБ – Cd ≈ Zn > Co(II) > Cu(II) > Fe(III), а при использовании смеси ПАВ определяющим является оксифос Б, что подтверждается рядом экстрагируемости: Fe(III) > Co(II) > Zn > Cu(II) > Cd. Оксифос Б, будучи аналогом нейтральных кислородсодержащих экстрагентов, концентрирует тиоцианатные ацидокомплексы по гидратно-сольватному механизму, в то время как катамин АБ, анионообменный экстрагент, более эффективен в экстракции тиоцианатных комплексов. Использование смеси указанных ПАВ позволяет проводить процесс в более разбавленных растворах и получать синергетические эффекты в экстракции.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, ионные ПАВ, анионообменная экстракция, тиоцианатные комплексы металлов

ВВЕДЕНИЕ

Экстракция тиоцианатных ацидокомплексов ионов металлов нашла широкое применение при концентрировании и разделении смесей металлов, а также в экстракционно-фотометрических

методах их определения [1]. Подходящей заменой экстракции тиоцианатных комплексов в системах “вода – органический растворитель” [2] служат системы, расслаивающиеся вследствие химического взаимодействия [3]. Другая альтернатива – использование в качестве экс-

трагента полиэтиленгликолей [4–7] или поверхностно-активных веществ (ПАВ) в присутствии высаливателя [8]. Наиболее подробно исследована экстракция тиоцианатных комплексов металлов техническими ПАВ: неионными (синтанолы – моноалкилполиэтиленгликоли, $C_nH_{2n-1}O(C_2H_4O)_mH$, где $n = 10–18$ для синтанола ДС-10, $n = 12–14$ для синтанола АЛМ-10) [9]; анионным (бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия, $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_6]_2POOK$, где $n = 8–10$, оксифос Б) [10] и катионным (хлорид алкилбензилдиметиламмония, $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl^-$, где $n = 10–18$, катамин АБ) [11] в присутствии неорганических высаливателей. Указанные ПАВ могут образовывать расслаивающиеся смеси с неорганическими кислотами и без использования высаливателя (неорганической соли), поэтому цель исследования – установление возможности концентрирования тиоцианатных ацидокомплексов металлов в системах на основе оксифоса Б и катамина АБ при использовании неорганической кислоты в качестве высаливателя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы: оксиэтилированный анионный ПАВ – бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия (оксифос Б, ТУ 2484-344-05763441-2001, содержание основного вещества 98 %); хлорид алкилбензилдиметиламмония (катамин АБ, ТУ 9392-003-48482528-99, водный раствор, содержание основного вещества 49–51 %); тиоцианат аммония NH_4SCN , серная и азотная кислоты квалификации “ч. д. а.”, сульфаты индия, цинка, железа (III), кадмия, кобальта (II), меди (II), оксид таллия квалификации “х. ч.”.

Экстракцию в системах “оксифос Б – серная кислота – вода” и “катамин АБ – азотная кислота – вода” осуществляли в делительных воронках. Для этого вносили 4.0 мл раствора катамина АБ (или 3.6 мл раствора оксифоса Б) с концентрацией 500.0 г/л, 2.0 мл 0.1 М раствора соли металла, расчетное количество азотной или серной кислоты и 2.0 М раствора тиоцианата аммония и доводили объем дистиллированной водой до 20.0 мл. Полученную смесь встряхивали в течение 3 мин и после полного расслаивания фазы разделяли.

Экстракцию в системе “смесь катамин АБ/оксифос Б в соотношении 32.5 : 67.5 (КО-67.5) – вода” проводили, помещая в мерную пробирку 1.0 г КО-67.5, 2.0 мл 0.1 М раствора соли металла,

расчетные количества растворов 5.0 М серной кислоты и 2.0 М раствора тиоцианата аммония, после чего доводили объем смеси дистиллированной водой до 20.0 мл. Полученную смесь тщательно перемешивали и выдерживали в термостате при 50 °С в течение 30 мин, охлаждали и декантацией отделяли водную фазу.

Степень извлечения металлов R_M ($M = Fe, Cu, Co, Zn, Cd$) определяли комплексонометрическим титрованием рафината. Наличие в титруемом растворе ПАВ не влияло на точность определения.

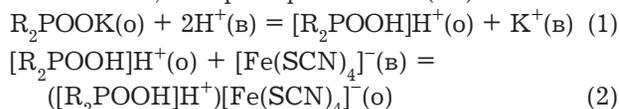
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вследствие неустойчивости тиоцианистоводородной кислоты экстракцию проводят, используя смесь водных растворов тиоцианата аммония и неорганической кислоты. Экспериментально установлено, что наиболее широкая область расслаивания наблюдается в присутствии серной кислоты для оксифоса Б и азотной кислоты для катамина АБ. С целью поиска оптимальных условий, обеспечивающих максимальное извлечение изученных металлов, в каждой системе построены зависимости степени извлечения металлов от концентрации тиоцианата аммония и неорганической кислоты.

Система “оксифос Б – серная кислота – вода”

С увеличением концентрации C тиоцианата аммония степень извлечения изученных металлов, за исключением меди, увеличивается, однако количественного извлечения не наблюдается (рис. 1, а). При $C_{NH_4SCN} > 0.1$ моль/л степень извлечения железа (III) и цинка превышает 90 %. Максимальная степень извлечения кобальта (II) наблюдается при $C_{NH_4SCN} > 0.3$ моль/л.

Оксифос Б в кислых средах можно считать аналогом нейтральных кислородсодержащих экстрагентов, способных концентрировать тиоцианатные ацидокомплексы в виде комплексных кислот, на примере железа (III):



где (о) – органическая фаза, (в) – водная фаза, $R = C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_6$, $n = 8–10$.

При постоянной $C_{NH_4SCN} = 0.3$ моль/л степень извлечения железа (III) практически не зависит от $C_{H_2SO_4}$, максимальное извлечение цинка наблюдается при $C_{H_2SO_4} < 0.5$ моль/л, кобальта (II) – при $C_{H_2SO_4} < 0.6$ моль/л (см. рис. 1, б).

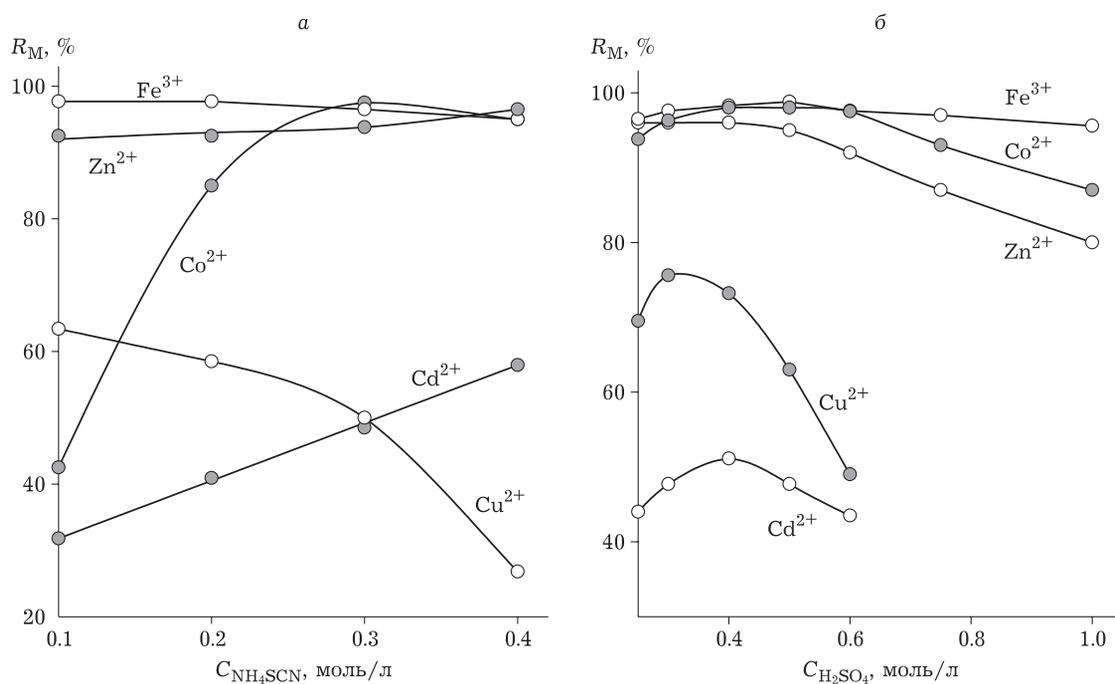


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ионов металлов (R_M) в системе “оксифос Б – H_2SO_4 – H_2O ” от концентрации, моль/л: а – NH_4SCN ($C_{H_2SO_4} = 0.25$ моль/л); б – H_2SO_4 ($C_{NH_4SCN} = 0.30$ моль/л). Здесь и на рис. 2, 3: $C_M = 0.01$ моль/л, общий объем 20 мл.

В порядке уменьшения экстрагируемости изученные металлы можно расположить в ряд: $Fe(III) > Co(II) > Zn > Cu(II) > Cd$, который идентичен ряду металлов по экстрагируемости

из тиоцианатных растворов в системе “оксифос Б – сульфат аммония – вода” [8]. Количественное извлечение тиоцианатных комплексов железа (III), кобальта (II), цинка и меди (II) в сис-

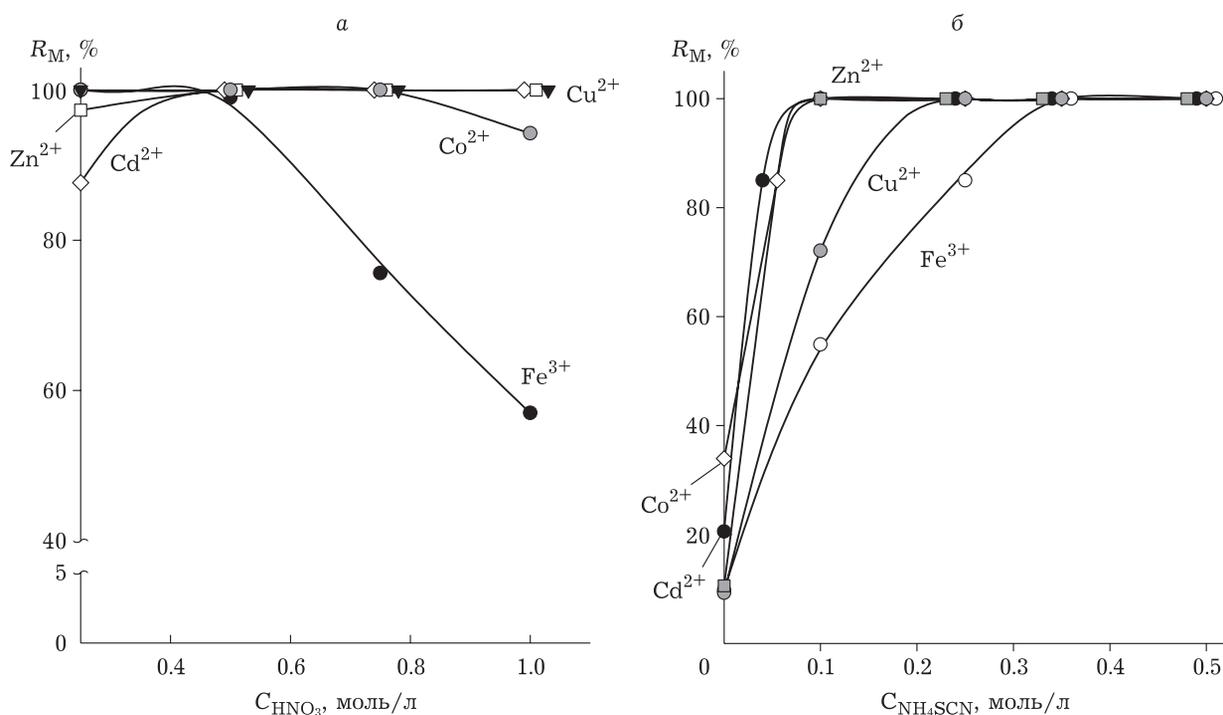


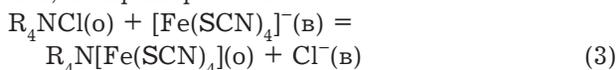
Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов металлов (R_M) в системе “катамин АБ – HNO_3 – H_2O ” от концентрации, моль/л: а – NH_4SCN ($C_{HNO_3} = 0.25$ моль/л); б – HNO_3 ($C_{NH_4SCN} = 0.35$ моль/л). Условия см. рис. 1.

теме с сульфатом аммония можно объяснить его высокой высаливающей способностью.

Система "катамин АБ – азотная кислота – вода"

Фазовая диаграмма системы "катамин АБ – азотная кислота – вода" характеризуется широкой областью расслаивания и высоким коэффициентом распределения катамина АБ [11]. С увеличением $C_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ в системе возрастает степень извлечения всех изученных металлов (рис. 2, а). Количественное извлечение кобальта, цинка и кадмия наблюдается при $C_{\text{NH}_4\text{SCN}} > 0.1$ моль/л, меди (II) – при $C_{\text{NH}_4\text{SCN}} > 0.25$ моль/л, железа (III) – при $C_{\text{NH}_4\text{SCN}} > 0.35$ моль/л.

Катамин АБ, будучи солью четвертичного аммонийного основания, выступает в роли анионообменного экстрагента, эффективно концентрируя тиоцианатные ацидокомплексы металлов, на примере железа:



где $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n = 10-18$.

При постоянной $C_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ увеличение C_{HNO_3} приводит к снижению степени извлечения кобальта (II) при $C_{\text{HNO}_3} > 0.75$ моль/л и железа (III) при $C_{\text{HNO}_3} > 0.5$ моль/л (см. рис. 2, б), что может

быть связано с возрастанием конкуренции между нитрат-ионами и ацидокомплексом металла за реагент (см. рис. 2, б). По уменьшению экстрагируемости изученные металлы образуют ряд: $\text{Cd} \approx \text{Zn} > \text{Co}(\text{II}) > \text{Cu}(\text{II}) > \text{Fe}(\text{III})$.

Сравнивая экстракцию тиоцианатных комплексов в системе "катамин АБ – хлорид натрия – вода" [12] с изученной нами, следует отметить большую эффективность системы с азотной кислотой, которая, вероятно, обусловлена, с одной стороны, большей высаливающей способностью нитрат-ионов в отношении катамина АБ, а с другой – уменьшением негативного влияния хлорид-ионов, которое связано с подавлением образования хлоридных ацидокомплексов металлов, снижающих степень извлечения изучаемых ионов металлов.

Система "КО-67.5 – вода"

Водные растворы смесей катамина АБ и оксифоса Б вследствие образования ионного ассоциата способны расслаиваться при относительно низких температурах, при этом ПАВ преимущественно концентрируются в органической фазе. Кроме того использование смеси ПАВ позволяет получить синергетические эффекты в

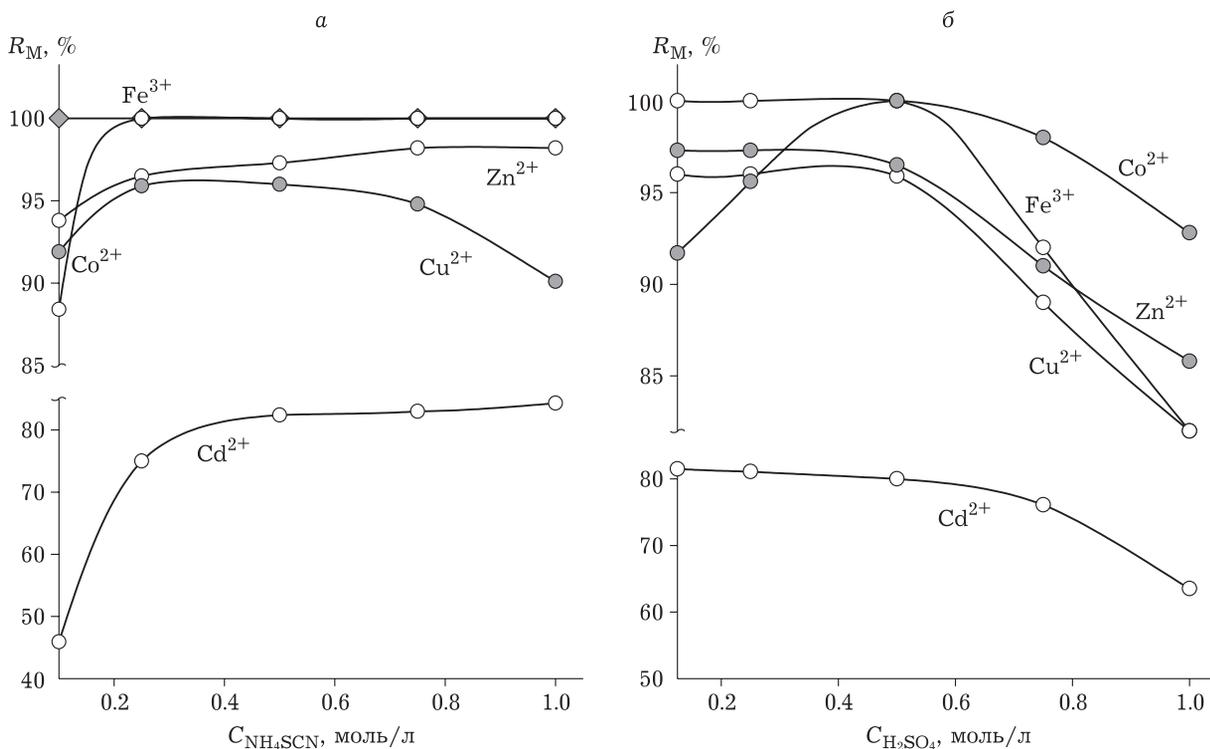


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ионов металлов (R_M) в системе "КО-67.5 – H₂O" от концентрации, моль/л: а – NH₄SCN ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.5$ моль/л); б – H₂SO₄ ($C_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 0.25$ моль/л). Условия см. рис. 1.

ТАБЛИЦА 1

Оптимальные концентрационные параметры экстракции тиоцианатных ацидокомплексов металлов в системах на основе катамина АБ и оксифоса Б

ПАВ	Параметры экстракции			Степень извлечения				
	ПАВ	H ₂ SO ₄ (HNO ₃)	NH ₄ SCN	Fe(III)	Cu(II)	Co(II)	Cd	Zn
	г/л	моль/л		%				
Катамин АБ	100.0	0.50	0.35	<99	<99	<99	<99	<99
Оксифос Б	90.0	0.25	0.40	98	73	98	51	96
КО-67.5	50.0	0.50	0.25	<99	96	<99	80	97

экстракции, что показано на примере хлоридных ацидокомплексов металлов [13].

В присутствии 0.5 М H₂SO₄ количественно извлекаются железо (III) при C_{NH₄SCN} > 0.1 моль/л и кобальт (II) при C_{NH₄SCN} > 0.25 моль/л в экстракционной системе (рис. 3, а). Экстракция остальных металлов не количественная.

При постоянной C_{NH₄SCN} = 0.25 моль/л количественно извлекается железо (III) в интервале C_{H₂SO₄} 0.125–0.5 моль/л и кобальт (II) при C_{H₂SO₄} = 0.5 моль/л, максимальное извлечение меди (II) – 96 %, цинка – 97.3 %, индия – 98 % и кадмия – 81.5 % (рис. 3, б). В целом по уменьшению экстрагируемости металлы образуют ряд: Fe(III) > Co(II) > Zn > Cu(II) > Cd, который аналогичен системе “серная кислота – оксифос Б – вода”.

В табл. 1 представлены оптимальные концентрационные параметры экстракции тиоцианатных ацидокомплексов в системах на основе катамина АБ, оксифоса Б и их смеси. Использование смеси ПАВ позволяет повысить степень извлечения всех изученных металлов в сравнении с системой на основе оксифоса Б за счет введения более эффективного экстрагента – катамина АБ, а также снизить содержание реагентов в системе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что катамин АБ, оксифос Б и их смеси могут применяться в качестве эффективных экстрагентов тиоцианатных ацидокомплексов металлов при использовании неорганических кислот в качестве высаливателя. Показано, что катамин АБ является более эффективным анионообменным экстрагентом, чем оксифос Б. Использование смеси ПАВ позволяет снизить концентрации

реагентов. Следует также отметить, что предлагаемые системы не содержат дорогостоящих, токсичных компонентов и характеризуются низким остаточным содержанием в рафинате.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Золотов Ю. А., Иофа Б. З., Чучалин Л. К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973. 379 с.
- 2 Симонова Т. Н., Федотов А. Н., Дубровина В. А., Мусаева М. В., Портнянский В. Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57, № 4. С. 32–38.
- 3 Петров Б. И., Леснов А. Е., Денисова С. А. // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70, № 6. С. 563–576.
- 4 Нифантьева Т. И., Шкинев В. М., Спиваков Б. Я., Золотов Ю. А. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44, № 8. С. 1368–1373.
- 5 Hamta A., Dehghani M. R. // J. Molec. Liq. 2017. Vol. 231. P. 20–24.
- 6 da Rocha Patrício P., Mesquita M. C., da Silva L. H. M., da Silva M. C. H. // J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 193. P. 311–318.
- 7 Shibukawa M., Nakayama N., Hayashi T., Shibuya D., Endo Y., Kawamura S. // Anal. Chim. Acta. 2001. Vol. 427, No. 2. P. 293–300.
- 8 Леснов А. Е., Денисова С. А. // Вестн. Перм. ун-та. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79–93.
- 9 Денисова С. А., Кудряшова О. С., Леснов А. Е., Попова М. А. // Вестн. Перм. ун-та. Серия Химия. 2011. Вып. 3 (3). С. 83–87.
- 10 Денисова С. А., Леснов А. Е., Кудряшова О. С., Останина Н. Н. // Журн. неорг. химии. 2015. Т. 60, № 8. С. 1124.
- 11 Исаева Ю. И., Елохов А. М., Денисова С. А., Кудряшова О. С., Леснов А. Е. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93, № 2. С. 220–224.
- 12 Леснов А. Е., Денисова С. А., Чухланцева Е. Ю., Заболотных С. А., Останина Н. Н. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 4. С. 361–366.
- 13 Елохов А. М., Богомолов Н. В., Денисова С. А., Кудряшова О. С., Леснов А. Е. // Изв. АН. Серия хим. 2018. № 2. С. 206–210.

