

УДК 542.61:541.123

Экстракционные возможности расслаивающейся системы вода – оксифос Б – сульфат натрия

С. А. ДЕНИСОВА¹, Н. Н. ОСТАНИНА², А. Е. ЛЕСНОВ², О. С. КУДРЯШОВА¹¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь 614990 (Россия)

E-mail: lesnov_ae@mail.ru

²Институт технической химии Уральского отделения РАН, ул. Академика Королева, 3, Пермь 614013 (Россия)

(Поступила 25.12.12; после доработки 17.07.13)

Аннотация

В работе предложено использовать расслаивающуюся систему вода – оксифос Б – сульфат натрия для экстракции. Построена изотерма растворимости системы при 25 °С. Установлены концентрационные интервалы области двухфазного жидкого равновесия. Изучено межфазное распределение ионов некоторых металлов в концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л в присутствии HCl или H₂SO₄.

Ключевые слова: расслаивающаяся система, изотерма растворимости, оксифос Б, экстракция

ВВЕДЕНИЕ

Жидкостная экстракция – один из наиболее широко распространенных методов разделения и концентрирования. Данный метод универсален, экспрессен, отличается простой техникой исполнения. По эффективности разделения сложных смесей экстракция зачастую превосходит другие методы. В большинстве случаев используются экстракционные системы с водой и органической фазой, расслаивание в которых осуществляется за счет ограниченной взаимной растворимости воды и органического растворителя. Использование органических растворителей – один из главных недостатков экстракции, так как органические растворители, как правило, представляют собой токсичные, легколетучие и взрывоопасные соединения. Для снижения токсичности и повышения безопасности экстракционных процессов перспективно применять экстракционные системы, не содержащие органический растворитель [1]. К тако-

вым относится, например, система вода – поверхностно активное вещество (ПАВ) – неорганическая соль, где расслаивание на две жидкие фазы происходит за счет процесса высаливания [2–4].

Оксифос Б ($[(C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m)_2POOK$, где $n = 8-10$, $m = 6$ (калий бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат)) – малотоксичный, биоразлагаемый, сравнительно дешевый много-тоннажный продукт химической промышленности, относится к анионогенным ПАВ [5]. Его водные растворы способны расслаиваться на две жидкие фазы при введении ряда неорганических солей. Наличие в молекуле оксифоса Б различных функциональных групп определяет его способность к комплексообразованию. В группе –POOK катион калия может замещаться на катион другого металла. Кислород эфирной группы способен протонироваться в кислых средах, причем катион будет взаимодействовать с ацидокомплексами металлов с образованием ионного ассоциата [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изотерма растворимости тройной системы вода – оксифос Б – сульфат натрия получена изотермическим методом сечений при температуре 25 °С [7]. В качестве измеряемого физического свойства использован показатель преломления жидкой фазы, который определяли с помощью рефрактометра ИРФ-454Б. Границы фазовых переходов устанавливали по изломам на кривой зависимости показателя преломления от концентрации. Положение критической точки определено по правилу Алексева. Фактически систему можно считать условно трехкомпонентной, поскольку оксифос Б представляет собой смесь гомологов и содержит технологические примеси.

Для исследования влияния неорганических кислот и щелочей на фазовое состояние системы использовали градуированные пробирки с притертыми пробками. В них вносили 2.4 мл 40 % раствора оксифоса Б, 6.5 мл 20 % раствора Na_2SO_4 , соответствующее количество кислоты или щелочи. Доводили объем дистиллированной водой до 15 мл и встряхивали в течение 1 мин. После установления равновесия определяли соотношение объемов фаз и измеряли $\text{pH}_{\text{равн}}$ водной фазы.

Распределение $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ионов металлов изучали, помещая в делительные воронки по 1 мл 0.1 моль/л раствора соли элемента, по 2.4 мл 40 % раствора оксифоса Б, 6.5 мл 20 % раствора Na_2SO_4 , соответствующее количество кислоты, доводили объем дистиллированной водой до 15 мл и встряхивали в течение 1 мин. Степень извлечения ионов металлов определяли комплексонометрически, по их остаточному содержанию в водной фазе, после расслоения фаз. Отсутствие влияния оксифоса Б на результаты комплексонометрического титрования предварительно доказывали методом добавок, определяя в среде рафината холостого опыта известное количество введенных ионов металлов. Распределение ионов таллия (III) изучали по их содержанию в водной фазе и в экстракте. Для этого экстракт количественно переносили в колбу для титрования, добавляли 50–70 мл дистиллированной воды, устанавливали необходимое значение pH и определяли количество извлеченного металла комплексонометрически [8]. Ванадий (V) определяли методом окислительно-восстановительного титрования [9]. Рений (VII) определяли по остаточному содержанию в водной фазе экстракционно-фотометрическим методом [10].

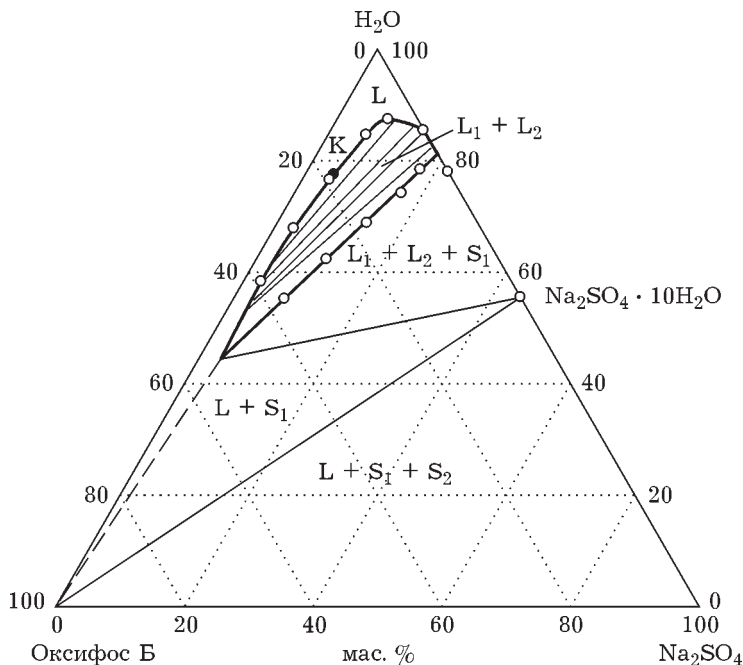


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы вода – оксифос Б – сульфат натрия при 25 °С. Обозн. см. текст.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оксифос Б неограниченно растворяется в воде, образуя вязкие гомогенные смеси. Сульфат натрия в оксифосе Б не растворяется, а его растворимость в воде составляет 22,0 мас. % [11].

Построенная при 25 °С фазовая диаграмма трехкомпонентной системы вода – оксифос Б – сульфат натрия представлена на рис. 1. На изотерме растворимости обнаружены следующие фазовые области: L – гомогенных растворов, $L_1 + L_2$ – расслаивания, $L_1 + L_2 + S_1$ – монотектического равновесия, $L + S_1$ – кристаллизации кристаллогидрата сульфата натрия, $L + S_1 + S_2$ – совместной кристаллизации декагидрата и безводного сульфата натрия. Расслаивание сохраняется до изоконцентрации соли 5,5 %. Область расслаивания довольно близко подходит к вершине системы, соответствующей воде, т. е. расслаивание сохраняется в достаточно разбавленных растворах. Область вблизи вершины ПАВ подробно не изучалась, так как образующиеся смеси вязкие, и равновесие устанавливается долго.

Наличие области двухфазного жидкого равновесия определяет перспективность использования этой системы для целей экстракции. Выбор конкретного соотношения компонентов сделан на основании следующих требований:

- 1) минимальное содержание ПАВ и соли;
- 2) достаточное для практических целей количество фазы ПАВ (соотношение фазы ПАВ и водной фазы приблизительно равно 1 : 5);
- 3) прозрачность фаз;
- 4) возможность варьирования количества воды при сохранении расслаивания.

На основании этого для изучения экстракционных равновесий выбрана смесь следующего состава, мас. %: оксифос Б 7,0, Na_2SO_4 10,5, вода 82,5. При этих соотношениях компонентов и общем объеме системы 15 мл объем фазы ПАВ составляет 2,7 мл, обе фазы прозрачны, реакция среды водной фазы $\text{pH}_{\text{равн}}$ 7,0.

Изучено влияние неорганических кислот (HCl , H_2SO_4), раствора аммиака и гидроксида натрия на фазовые равновесия в системе. Область двухфазного жидкого равновесия сохраняется в широком интервале кислотности – до 6 моль/л HCl и 4 моль/л H_2SO_4 . При этом с увеличением концентрации кислоты объем фазы ПАВ уменьшается до 1,5 мл. При

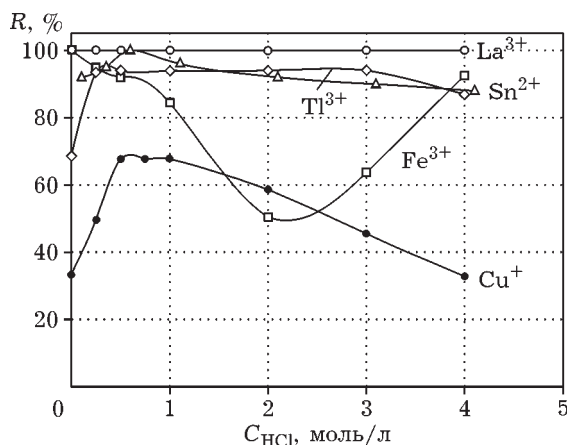


Рис. 2. Степень извлечения $R \cdot 10^{-4}$ моль/л ионов металлов в системе вода – оксифос Б – Na_2SO_4 – HCl .

более высокой концентрации кислоты появляется твердая фаза. Введение в систему растворов аммиака в концентрации до 1,5 моль/л и гидроксида натрия (до 4 моль/л) также не нарушает двухфазного жидкого равновесия. Обе фазы остаются прозрачными во всем интервале концентраций NH_3 и NaOH , следует отметить лишь небольшое уменьшение объема фазы ПАВ с 2,7 до 1,6 мл в среде NaOH .

На рис. 2 представлены результаты изучения степени извлечения ионов металлов из хлороводородных растворов. По характеру кривой извлечения железа (III) можно предположить реализацию двух механизмов экстракции. При невысоких концентрациях HCl преобладает координационный механизм, сопровождающийся выделением белого хлопьевидного осадка. При концентрации HCl больше 0,5 моль/л обе фазы становятся прозрачными. В области высоких концентраций кислоты преобладает анионообменный механизм экстракции.

Во всем исследованном интервале концентрации HCl экстракция лантана сопровождалась выделением белого пенообразного осадка, флотированного в фазу ПАВ. Максимальное извлечение меди (I) составляет 68 %. Для количественной экстракции олова (II) необходимая концентрация HCl составляет 0,6 моль/л, ее дальнейшее увеличение сопровождается небольшим снижением степени извлечения.

На рис. 3 приведены данные по степени извлечения для некоторых ионов металлов из сернокислых растворов. Наибольший интерес в этой

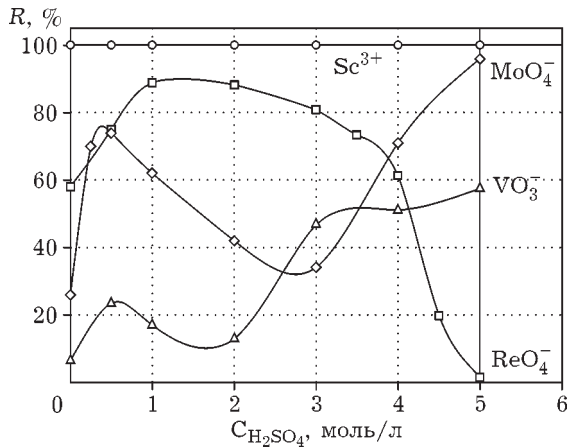
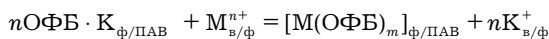


Рис. 3. Степень извлечения $R \cdot 10^{-4}$ моль/л ионов металлов в системе оксифос Б – Na_2SO_4 – вода – H_2SO_4 .

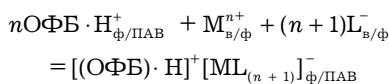
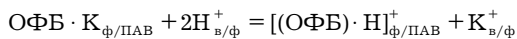
системе представляет количественная экстракция скандия (III) во всем интервале концентраций H_2SO_4 . Довольно высокую степень извлечения имеют молибдат-ионы (до 96 %) и пирренат-ионы (до 88 %). Ванадий (V) из сульфатных растворов извлекается не количественно.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что в системе вода – оксифос Б – сульфат натрия реализуются два механизма экстракции. Жесткие, по классификации Пирсона, катионы – трехзарядные скандий, железо, лантан – извлекаются по катионообменному механизму:



где ОФБ · К – оксифос Б; нижние индексы ф/ПАВ и в/ф – фаза ПАВ и водная фаза соответственно.

Для металлов, способных извлекаться в виде ацидокомплексов (Fe^{3+} , Tl^{3+} , Cu^{+} , Sn^{2+}), реализуется анионообменный механизм экстракции:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, наличие области двухфазного жидкого равновесия в системе вода – оксифос Б – сульфат натрия позволяет использовать ее для целей экстракции. Область расслаивания существует в достаточно широком интервале кислотности – от 6 моль/л по HCl (4 моль/л H_2SO_4) до 1.5 моль/л концентрации NH_3 (4 моль/л NaOH). Найдены условия количественного извлечения лантана, олова (II), скандия. Предложенная система выгодно отличается отсутствием органических растворителей и других токсичных веществ, доступностью и низкой стоимостью компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00222-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Леснов А. Е., Денисова С. А. // Вестн. Пермского научного центра. 2010. № 1. С. 26–34.
- Кудряшова О. С., Денисова С. А., Леснов А. Е., Попова М. А. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 4. С. 786–788.
- Леснов А. Е., Кудряшова О. С., Денисова С. А., Чепкасова А. В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 6. С. 1180–1182.
- Леснов А. Е., Денисова С. А., Кудряшова О. С., Чепкасова А. В., Катаева Е. Ю., Мохнаткина Н. Н. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83, № 8. С. 1379–1382.
- Абрамзон А. А., Бочаров В. В., Гаевой Г. М. Поверхностно-активные вещества. Справочник. Л.: Химия, 1979.
- Кудряшова О. С., Мохнаткина Н. Н., Леснов А. Е., Денисова С. А. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 10. С. 1712–1714.
- Никурашина Н. И., Мерцлин Р. В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: изд. Саратов. ун-та, 1969. 240 с.
- Шванцербар Г., Флашка П. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
- Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978. 432 с.
- Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974.
- Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.