

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

На правах рукописи



Станкова Анастасия Вадимовна

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАССЛАИВАНИЯ  
И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ  
ВОДА – ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ НОНИЛФЕНОЛ – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена в лаборатории органических комплексообразующих реагентов «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиала ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук и на кафедре аналитической химии и экспертизы ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

Научный руководитель: доктор химических наук **Леснов Андрей Евгеньевич**

Официальные оппоненты:

**Муринов Юрий Ильич**, доктор химических наук, профессор, Уфимский институт химии – обособленное структурное подразделение ФГБНУ Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (г. Уфа), заведующий лабораторией координационной химии

**Гаркушин Иван Кириллович**, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (г. Самара), профессор кафедры общей и неорганической химии

**Петрова Юлия Сергеевна**, кандидат химических наук, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Институт естественных наук и математики (г. Екатеринбург), доцент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды

Защита состоится 29 июня 2021 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 02.01.01 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=2249>

Автореферат разослан «\_\_» мая 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент



Кочетова Н.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Традиционная экстракция, реализуемая в системах вода – несмешивающийся с водой органический растворитель, имеет ряд недостатков, связанных как с пожаро-, взрывоопасностью и высокой токсичностью большинства используемых органических растворителей, так и сложностью концентрирования гидрофильных и диссоциирующих соединений. Основное решение возникающих проблем – замена органических растворителей «зелеными растворителями» (green solvents), которые, помимо минимального отрицательного влияния на окружающую среду и здоровье человека, позволяют значительно расширить возможности метода жидкостной экстракции.

Широкое распространение в экстракции получили поверхностно-активные вещества. Экстракты, образующиеся в системах с ПАВ, содержат значительную концентрацию воды, что позволяет применять подобные системы для концентрирования водорастворимых органических реагентов и их комплексов с ионами металлов, биологически активных веществ и лекарственных средств, а возможность осуществления экстракции при температурах близких комнатной с использованием низкой концентрации высаливателя позволяет извлекать продукты биосинтеза без вреда для продуцирующих микроорганизмов. Кроме того, наличие функциональных групп в ионных ПАВ позволяет повысить эффективность и селективность экстракции ионов металлов за счет комплексообразования, а также существенно снизить стоимость экстракции, вследствие отсутствия необходимости использования дорогостоящих экстракционных реагентов.

**Степень разработанности темы.** Задача выбора высаливателя и оптимальных температурно-концентрационных параметров процесса является наиболее сложной при разработке экстракционных систем и может решаться с применением физико-химического анализа. В работах А.Е. Леснова, О.С. Кудряшовой, А.М. Елохова с соавторами предложен системный подход к разработке экстракционных систем на основе технических ПАВ, исследованы фазовые равновесия и экстракционная способность более 30 систем вода – ПАВ – неорганическая соль в изотермических и политермических условиях. Особенностью проводимых исследований является использование топологического подхода к изучению фазовых равновесий разработанного Н.С. Курнаковым, визуально-политермического метода, 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.

Настоящая работа является обобщением результатов исследований, выполненных автором в лаборатории органических комплексообразующих реагентов «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» и кафедре аналитической химии и экспертизы Пермского государственного национального исследовательского университета.

**Цель работы.** Установление закономерностей высаливания неорганическими солями и экстракционной способности оксиэтилированных нонилфенолов.

**Задачи исследования:**

1. Определить высаливающую способность неорганических солей по отношению к оксиэтилированным нонилфенолам (неонолам) и моноалкилполиэтиленгликолям (синтанолам). Установить влияние температуры, природы ионов соли и степени оксиэтилирования ПАВ на высаливающую способность солей.

2. Исследовать фазовые равновесия в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – неорганическая соль в изотермических и политермических условиях. Установить закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм с изменением температуры в зависимости от природы соли и степени оксиэтилирования ПАВ и определить оптимальные температурно-концентрационные параметры проведения экстракции.

3. Изучить закономерности распределения ионов металлов в присутствии анионов-комплексобразователей, органических комплексобразующих реагентов и их комплексов с ионами металлов в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – неорганическая соль.

**Научная новизна:**

1. Установлены закономерности изменения высаливающей способности неорганических солей по отношению к неионным ПАВ – оксиэтилированным нонилфенолам и моноалкилполиэтиленгликолям в зависимости от природы соли, температуры и строения ПАВ.

2. Доказаны схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль, обладающая высаливающим действием, при изменении температуры.

3. Показана возможность использования систем вода – неорганическая соль – оксиэтилированный нонилфенол для концентрирования ионов металлов при температуре 25 и 60°C в присутствии неорганических и органических комплексобразователей.

**Теоретическая и практическая значимость:**

1. Рассчитанные для широкого круга анионов и катионов коэффициенты уравнения Сеченова позволяют прогнозировать высаливающую способность солей по отношению к неонолам и синтанолам.

2. На основании изучения фазовых равновесий в системах вода – неорганическая соль – оксиэтилированный нонилфенол установлены оптимальные температурно-концентрационные параметры экстракции.

3. Установлена возможность использования оксиэтилированных нонилфенолов для концентрирования ионов металлов в присутствии неорганических (хлорид-, бромид-, иодид-, тиоцианат-ионов) и органических (сульфарсазен) комплексобразователей при различной температуре.

4. Результаты изучения фазовых равновесий в системах вода – неонол АФ9-12 – неорганическая соль и вода – неонол АФ 9-25 – неорганическая соль могут использоваться в качестве справочных данных.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Работа выполнена с использованием традиционных методов физико-химического анализа при изучении фазовых равновесий в многокомпонентных системах с расслаиванием

и аналитических исследований распределения веществ при осуществлении экстракции.

**На защиту выносятся:**

1. Качественные и количественные закономерности изменения высаливающей способности неорганических солей по отношению к оксиэтилированным нонилфенолам (неонолам) и моноалкилполиэтиленгликолям (синтанолам) в зависимости от природы составляющих ее ионов, степени оксиэтилирования и строения гидрофобного фрагмента ПАВ.

2. Изотермические и политермические фазовые диаграммы, а также схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем с изменением температуры для случаев, когда бинарная система ПАВ – вода характеризуется нижней критической температурой растворения (вода – неонол АФ9-12) или не расслаивается во всем температурном интервале жидкого состояния (вода – неонол АФ9-25), а соль обладает только высаливающим действием (хлорид натрия, хлорид магния, сульфат аммония, сульфат натрия).

3. Закономерности распределения ионов металлов в системах вода – неонол АФ 9-12 – сульфат натрия (сульфат аммония, хлорид натрия) при 25 и 60°C в присутствии анионов-комплексообразователей (хлорид-, бромид-, иодид-, тиоцианат-ионов).

4. Закономерности распределения органических комплексообразующих реагентов и комплексных соединений сульфарсазена с ионами металлов в системе вода – неонол АФ 9-12 – хлорид натрия при 60°C.

**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 и известным закономерностям физико-химического анализа.

**Апробация работы.** Материалы диссертации были представлены на XVIII региональной научно-практической конференции молодых ученых и студентов «Химия. Экология. Биотехнология» (Пермь, 2016); V и VI международных конференциях «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2016, 2019); Всероссийской юбилейной конференции с международным участием, посвященной 100-летию Пермского университета «Современные достижения химических наук» (Пермь, 2016); III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2017); IV молодежной школы-конференции (Пермь, 2017); XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Новосибирск, 2017); XXVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2017); V Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2018); Международной конференции «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ» (Москва, 2018); XXI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2018); IX конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2019); XXVI Международной научной конференции студентов, аспиран-

тов и молодых учёных «Ломоносов-2019», (Москва, 2019); XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019).

**Публикации.** Основное содержание диссертации отражено в 28 работах. Список публикаций включает 11 статей, из них 9 в рекомендованных ВАК изданиях и тезисы 17 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 литературы (229 наименования) и приложения. Работа изложена на 167 страницах машинописного текста, содержит 92 рисунка, 29 таблиц и 15 таблиц приложений.

**Благодарность.** Автор выражает благодарность д.х.н., проф., г.н.с. научно-исследовательской лаборатории биогеохимии техногенных ландшафтов ЕНИ ПГНИУ О.С. Кудряшовой, к.х.н., доценту кафедры аналитической химии и экспертизы ПГНИУ С.А. Денисовой и к.х.н., доценту кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности ПГНИУ А.М. Елохову за помощь в выполнении работы и обсуждение результатов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассматривается актуальность работы, и формулируются основные цели и задачи исследования.

**Первая глава** (обзор литературы) обобщает литературные данные по высаливанию неорганическими солями и использованию для экстракции ионов металлов водорастворимых полимеров и оксиэтилированных ПАВ.

В первой части обзора приведены сведения о высаливающей способности неорганических солей по отношению к полиэтиленгликолям, блок-сополимерам оксидов этилена и пропилена, а также оксиэтилированных ПАВ в изотермических и политермических условиях.

Во второй части обобщены результаты исследования экстракции ионов металлов в системах вода – водорастворимый полимер (оксиэтилированное ПАВ) – высаливатель. Подробно рассмотрены закономерности распределения металлов в системах на основе неионных и анионных оксиэтилированных ПАВ, а также использование экстракции ионов металлов в виде комплексов с органическими реагентами при анализе различных объектов.

В заключительной части обзора описан системный подход к разработке экстракционных систем на основе поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимеров, который использован при выполнении исследований.

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

Применяли следующие технические ПАВ:

1. Неонол АФ9-12 и АФ9-25 (ТУ 2483-077-05766801-98) – оксиэтилированные моноалкилфенолы на основе тримера пропилена,  $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$ ,

$n = 12$  для неонола АФ 9-12,  $n = 25$  для неонола АФ 9-25. Основное вещество не менее 98%, вода не более 0,5%, полиэтиленгликоль не более 1,5%.

2. Синтанол ДС-10 и АЛМ-10 (ТУ 2483-016-71150986-2012) – моноалкилполиэтиленгликоли,  $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_{10}H$ ,  $n=10-18$  для синтанола ДС-10,  $n = 10-13$  для синтанола АЛМ-10. Основное вещество – 99,0 %, воды – 0,5 %, зольность – 0,2 %, железо – 0,005 %.

В качестве высаливателей использованы неорганические соли непреходных металлов и аммония квалификации «ч.д.а.» и «х.ч.».

Фазовые равновесия в системах вода – неонол – неорганическая соль изучены визуально-политермическим методом и изотермическим методом сечений Р.В. Мерцлина. Изучение распределения ионов металлов, распределение органических комплексообразующих реагентов и определения состава комплексного соединения свинца с сульфарсазеном осуществлено 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 фазовых диаграмм 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** описывает результаты изучения высаливания оксиэтилированных ПАВ (неонолов и синтанолов) неорганическими солями непреходных металлов и аммония. Оценку высаливающей способности осуществляли путем построения политерм изоконцентрационных сечений, содержащих 5 мас. % неонола АФ 9-12 или синтанолов, а также 4,3 мас. % неонола АФ 9-25 и переменное количество неорганической соли. В качестве примера на рис. 1 представлены политермы для неонола АФ 9-12.

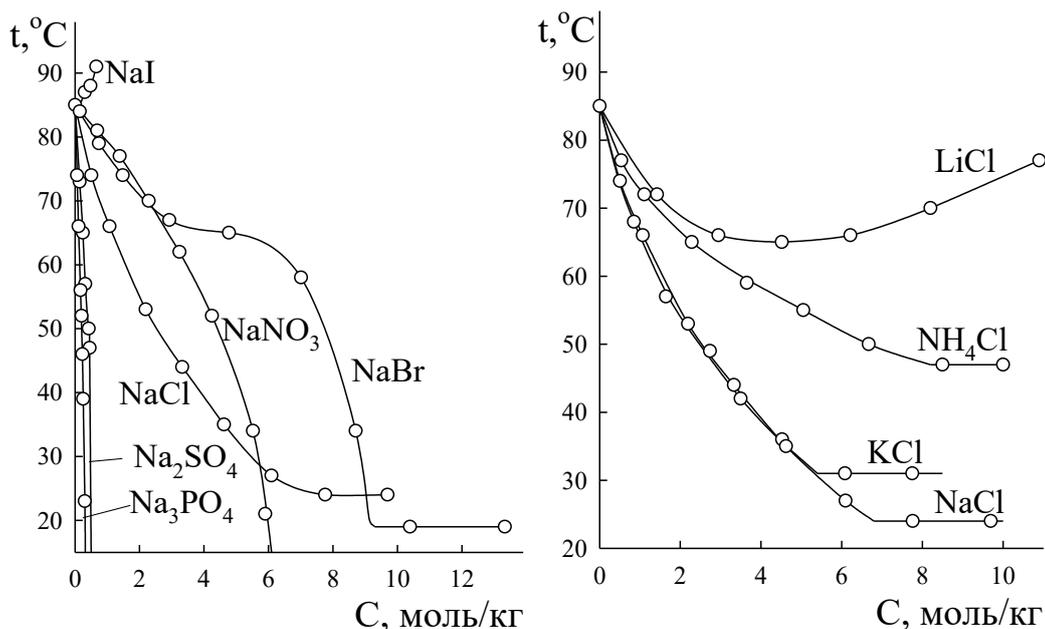


Рисунок 1 – Политермы изоконцентрационных сечений систем вода – неонол АФ 9-12 – неорганическая соль

Критерием высаливающей способности при *качественной оценке* является концентрация соли ( $C_{\min}$ ), достаточная для образования расслаивания при фиксированной температуре: чем она ниже, тем выше высаливающая способность. Роль аниона показана на примере солей натрия. Высаливающая способность солей натрия уменьшается в ряду:



что коррелирует с абсолютной величиной их энергии гидратации анионов Гиббса (табл.1).

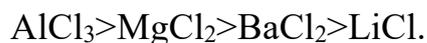
Величина высаливающего действия бромид- и нитрат-ионов зависит от температуры. Так, при температуре выше  $65^\circ\text{C}$  для неонола АФ-9-12 и синтанола АЛМ-10,  $70^\circ\text{C}$  для синтанола ДС-10 и  $85^\circ\text{C}$  для неонола АФ-9-25 высаливающее действие бромид- и нитрат-ионов близко, что подтверждается значением их энергии гидратации (табл. 1). При более низких температурах вследствие возможной адсорбции бромид-ионов на поверхности оксиэтилированных фрагментов мицелл ПАВ высаливающая способность нитрат-ионов начинает превалировать. Адсорбция легкополяризуемых иодид-ионов на оксиэтиленовых фрагментах ПАВ приводит к появлению отрицательного поверхностного заряда мицеллы и росту температуры помутнения, то есть иодид-ион обладает выраженным всаливающим действием.

Таблица 1 – Энергия гидратации ( $\Delta G_{\text{hyd}}$ ) и высаливающая способность ( $C_{\min}$ ) анионов

Ион		$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$\Delta G_{\text{hyd}}$ , кДж/моль		-2765	-1080	-340	-300	-315	-275
$C_{\min}$ , моль/кг ( $70^\circ\text{C}$ )	Неонол АФ 9-12	0,10	0,10	0,73	2,27	2,11	-
	Неонол АФ 9-25	0,18	0,44	2,24	4,25	7,32	-
	Синтанол ДС-10	0,10	0,23	0,63	1,97	1,97	-
	Синтанол АЛМ-10	0,15	0,17	0,64	2,26	1,74	-

Влияние природы катиона соли на ее высаливающую способность изучено на примере хлоридов. Высаливающая способность хлоридов однозарядных катионов, за исключением лития, близкая. Максимальные различия наблюдаются при температурах близких к температуре образования монотектической области и определяются возможностью ион-дипольного взаимодействия катионов с оксиэтиленовыми фрагментами мицелл ПАВ.

Для многозарядных катионов и лития в области низких концентраций наблюдается резкое снижение температуры помутнения вследствие превалирующего действия анионов-высаливателей. Так высаливающая способность хлоридов уменьшается в ряду (табл. 2):



Дальнейшее увеличение концентрации этих солей приводит к росту температуры расслоения, что связано с превалированием всаливающего действия катионов над высаливающим действием анионов, в результате чего на полученных полимерах имеется минимум, отвечающий переходу от высаливающего действия солей к всаливающему.

Таблица 2 – Энергия гидратации ( $\Delta G_{\text{hyd}}$ ) и высаливающая способность ( $C_{\text{min}}$ ) катионов

Ион		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>
$\Delta G_{\text{hyd}}$ , кДж/моль		-475	-365	-295	-285	-1830	-1250	-4525
$C_{\text{min}}$ *, моль/кг (70°C)	Неонол АФ 9-12	1,68	0,74	0,74	1,44	0,69	1,43	0,51
	Неонол АФ 9-25	-	2,24	2,24	6,08	-	-	-
	Синтанол ДС-10	0,98	0,64	0,64	0,91	0,40	0,57	0,34
	Синтанол АЛМ-10	1,78	0,68	0,68	1,01	0,61	0,62	0,26

**Количественную оценку** высаливающей способности осуществляли, используя модифицированное уравнение Сеченова:

$$\lg \frac{t_0}{t} = kC_{\text{min}},$$

где  $t_0$  – температура расслоения раствора ПАВ без неорганической соли, °С;

$t$  – температура расслоения раствора ПАВ в присутствии неорганической соли в концентрации  $C_{\text{min}}$  (моль/кг), °С;

$k$  – коэффициент Сеченова.

Для оценки высаливающего действия ионов использовали коэффициенты Сеченова ионов, которые вычисляли по правилу аддитивности:

$$k = nk_{\text{Cat}} + mk_{\text{An}} \text{ для соли } \text{Cat}_n\text{An}_m.$$

Положительное значение коэффициентов Сеченова отвечает всаливающему действию, отрицательное – высаливающему, причем, чем больше абсолютное значение, тем выше сваливающее или высаливающее действие соли (иона).

Полученные при обработке исследованных политерм значения коэффициентов Сеченова ионов удовлетворительно коррелируют с логарифмом абсолютного значения энергии Гиббса гидратации соответствующих ионов (табл. 3). 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.

Таблица 3 – Коэффициенты корреляционных уравнений  $\ln|\Delta G_{\text{hyd}}| = m + nk$ 

ПАВ	Анионы			Катионы		
	m	n	R <sup>2</sup>	m	n	R <sup>2</sup>
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

Результаты качественной и количественной оценки доказывают, что природа ПАВ также влияет на высаливающую способность неорганических солей. Определяющую роль при этом оказывает степень оксиэтилирования ПАВ, чем она выше,

тем ниже высаливающая способность солей. Структура и длина гидрофобного радикала влияет на высаливающую способность в меньшей степени.

В **четвертой главе** описаны результаты изучения фазовых равновесий в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – неорганическая соль.

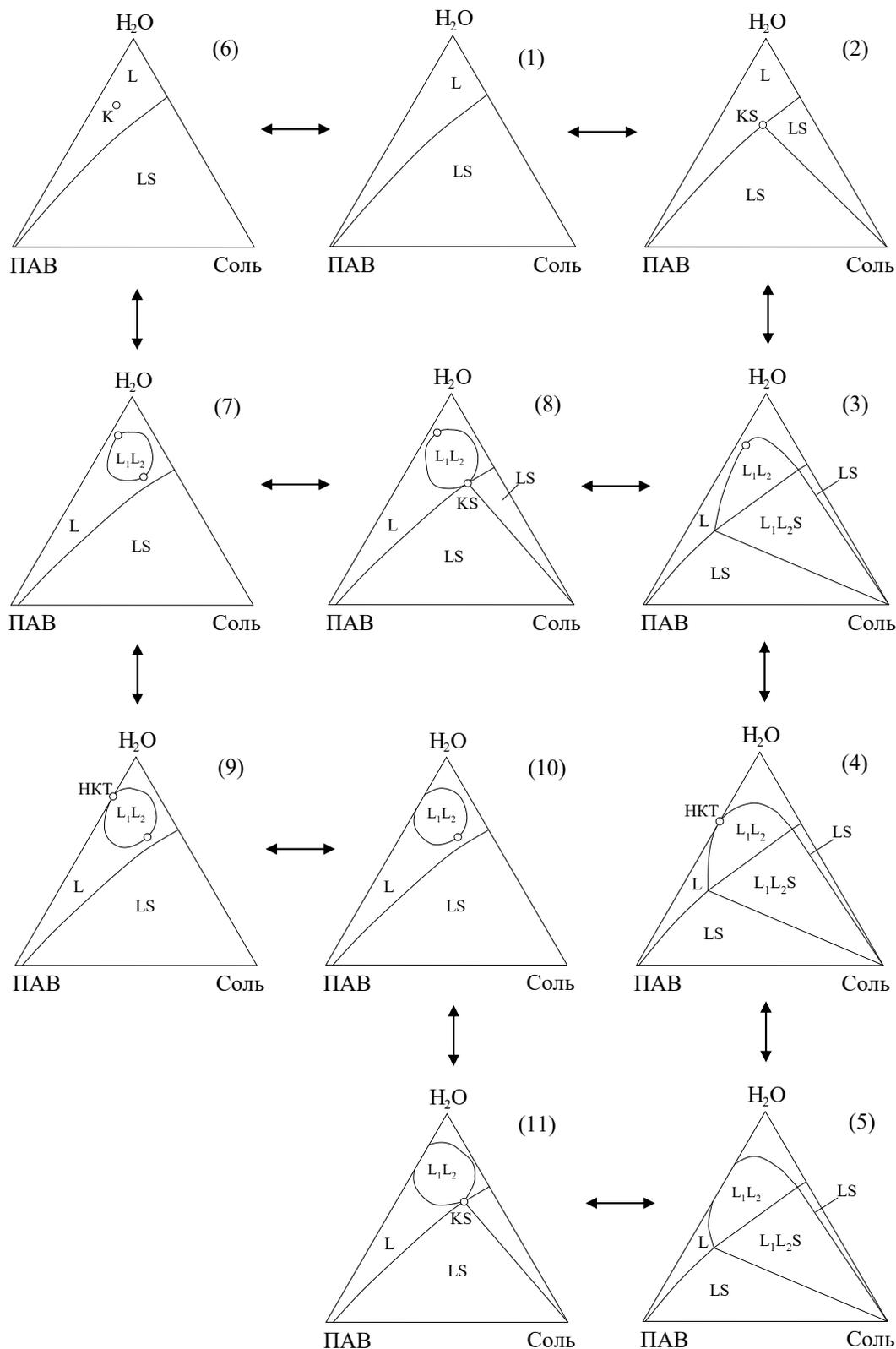


Рисунок 2 – Схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль, обладающая только высаливающим действием

При разработке новых экстракционных систем на основе оксиэтилированных ПАВ помимо выборавысаливателя, обладающего приемлемой высаливающей способностью, необходимо понимать, как меняются концентрационные границы области расслаивания с изменением температуры. Использование метода топологической трансформации позволяет установить общие закономерности появления области расслаивания и изменения ее границ в зависимости от природы неорганической соли и свойств двойной системы вода – оксиэтилированное ПАВ.

В зависимости от величины высаливающего действия соли и свойств двойной системы вода – ПАВ (характеризуется нижней критической температурой растворимости (НКТР) или является гомогенной во всем интервале жидкого состояния) возможны четыре варианта схемы топологической трансформации (рис. 2, табл. 4).

Таблица 4 – Схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль для солей, обладающих только высаливающим действием

№	Двойная система ПАВ – вода	Действие соли	Последовательность изотерм при увеличении температуры (рис. 2)
1	Гомогенна во всем интервале жидкого состояния	Высаливающее	(1) ↔ (2) ↔ (3)
2		Слабое высаливающее	(1) ↔ (6) ↔ (7) ↔ (8) ↔ (3)
3	Характеризуется НКТР	Высаливающее	(1) ↔ (2) ↔ (3) ↔ (4) ↔ (5)
4.1		Слабое	(1) ↔ (6) ↔ (7) ↔ (8) ↔ (3) ↔ (4) ↔ (5)
4.2		Высаливающее	(1) ↔ (6) ↔ (7) ↔ (9) ↔ (10) ↔ (11) ↔ (5)

**Вариант 1** доказан на примере системы вода – неонол АФ 9-25 – хлорид натрия. **Вариант 2** частично подтвержден на примере системы вода – неонол АФ 9-25 – хлорид магния. **Варианту 3** отвечает система вода – неонол АФ 9-12 – хлорид натрия. **Вариант 4.1** доказан на примере системы вода – неонол АФ 9-12 – хлорид магния. Возможность реализации вариантов **3** и **4.1** в системах на основе ПАВ экспериментально доказана впервые.

На основании анализа схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль и установленных закономерностей высаливания оксиэтилированных ПАВ неорганическими солями, показано, что лучшими высаливателями при температурах близких к комнатной являются соли многозарядных анионов, а при более высокой температуре – хлориды щелочных металлов и аммония. С целью установления оптимальных температурно-концентрационных параметров экстракции, на следующем этапе исследованы фазовые равновесия в системах вода – неонол – хлорид натрия, вода – неонол – сульфат натрия, вода – неонол – сульфат аммония (рис. 3,4).

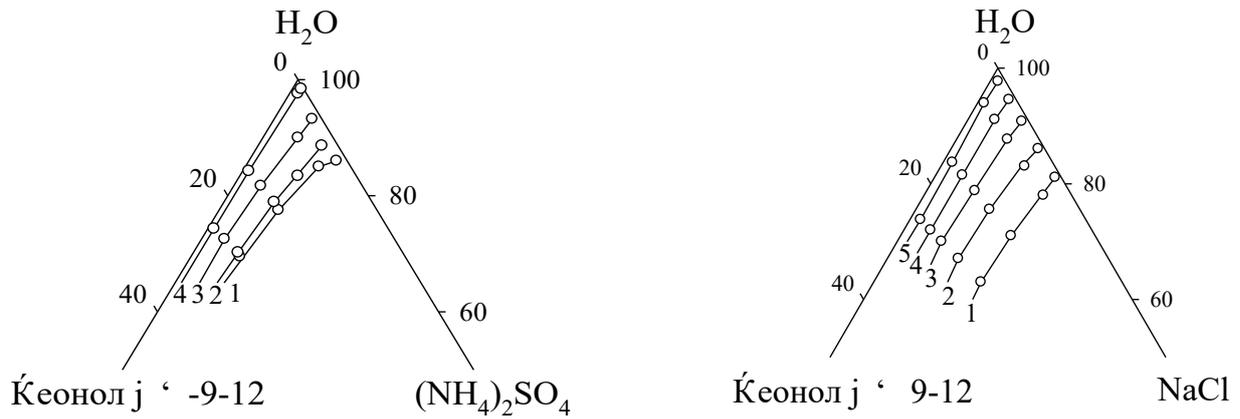
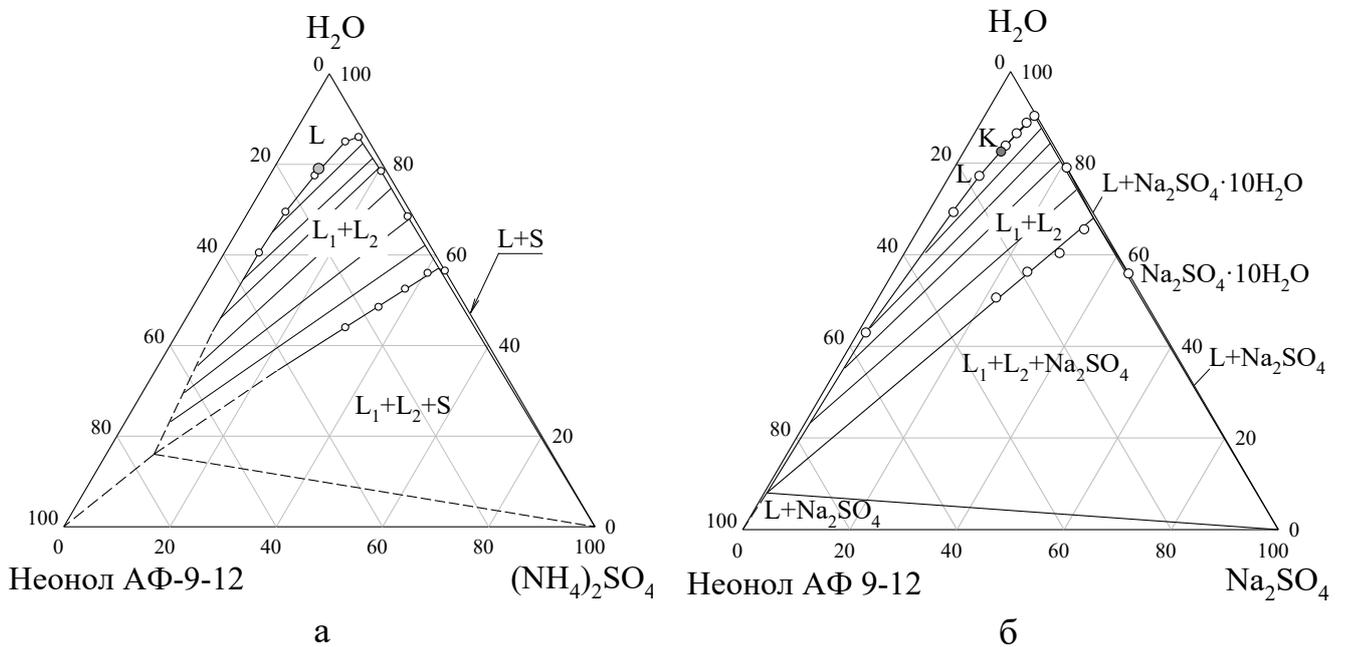


Рисунок 3 – Граница области расслаивания в системах вода – неонол АФ 9-12 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (а) или  $\text{NaCl}$  (б) при различных температурах: 1 – 40, 2 – 50, 3 – 60, 4 – 70, 5 – 80°C



Неонол АФ-9-12

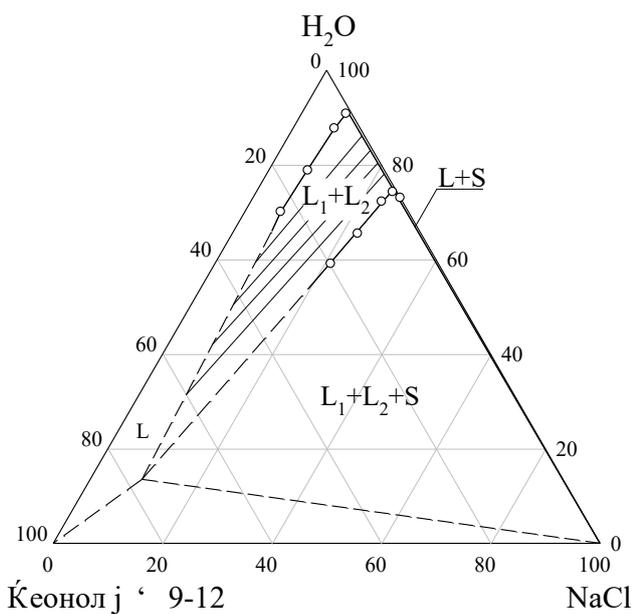
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Неонол АФ 9-12

$\text{Na}_2\text{SO}_4$

а

б



Неонол j ' 9-12

$\text{NaCl}$

в

Рисунок 4 – Фазовые диаграммы систем вода – неонол АФ-9-12 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при 25°C (а); вода – неонол АФ-9-12 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при 25°C (б), вода – неонол АФ-9-12 –  $\text{NaCl}$  при 60°C (в)

В пятой главе представлены оптимальные параметры экстракции (табл. 3) и результаты изучения распределения ионов металлов в системах вода – неонол АФ 9-12 – высаливатель.

При осуществлении экстракции важным показателем экстракционной системы является максимальная концентрация кислот, при которой сохраняется расслаивание ( $C_{\max}$ ). Введение кислот в изученные системы приводит к частичному протонированию оксиэтиленовых фрагментов молекул ненола АФ-9-12 и вследствие этого к снижению их способности к высаливанию. Очевидно, чем выше высаливающая способность соли или температура при неизменном высаливателе, тем шире интервал кислотности. При этом  $C_{\max}$  для серной кислоты как правило больше, чем для хлороводородной, что связано с большей высаливающей способностью сульфат-иона.

Таблица 5 – Параметры экстракции в системах вода – неонол АФ 9-12 – неорганическая соль

Высаливатель		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl
Концентрация компонентов, мас. %	Соль	15,0			
	ПАВ	5,0			
	Вода	80,0			
Температура, °С		25	25	60	60
рН <sub>равн</sub>		5,5	5,2	5,2	4,6
V <sub>отн</sub>		0,05	0,10	0,07	0,10
C <sub>max</sub> , моль/л	HCl	< 1,2	< 0,6	< 1,5	< 1,5
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 1,5	< 0,8	< 2,0	< 1,5

\*C<sub>max</sub> – максимальная концентрация кислоты, при которой существует расслаивание

Неонолы можно рассматривать как нейтральные кислородсодержащие экстрагенты и поэтому они могут использоваться для извлечения ионов металлов по гидратно-сольватному механизму в присутствии анионов-комплексобразователей.

Изучено распределение 0,01 моль/л железа (III), галлия, индия и таллия (III) в виде галогенидных (хлоридных, бромидных или иодидных) ацидокомплексов металлов в системе вода – неонол АФ 9-12 – сульфат аммония (рис. 5). Установлено, что экстракция таллия (III) во всех системах является количественной при содержании хлороводородной или серной кислот более 0,1 моль/л. Извлечение остальных исследованных металлов незначительное. Степень извлечения железа (III) увеличивается при переходе от хлоридных к бромидным комплексам. Индий ведет себя аналогично таллию (III) – его экстракция увеличивается от хлоридных к иодидным растворам, что соответствует закономерностям извлечения галогенидных комплексов нейтральными кислородсодержащими органическими растворителями. Экстракция галлия растет при переходе от хлоридных комплексов к бромидным и уменьшается при переходе к иодидным комплексам.

На примере распределения хлоридных ацидокомплексов таллия (III), железа (III), галлия и индия в изученных системах (рис. 6) исследовано влияние темпера-

туры и природы высаливания на закономерности извлечения ионов трехзарядных металлов.

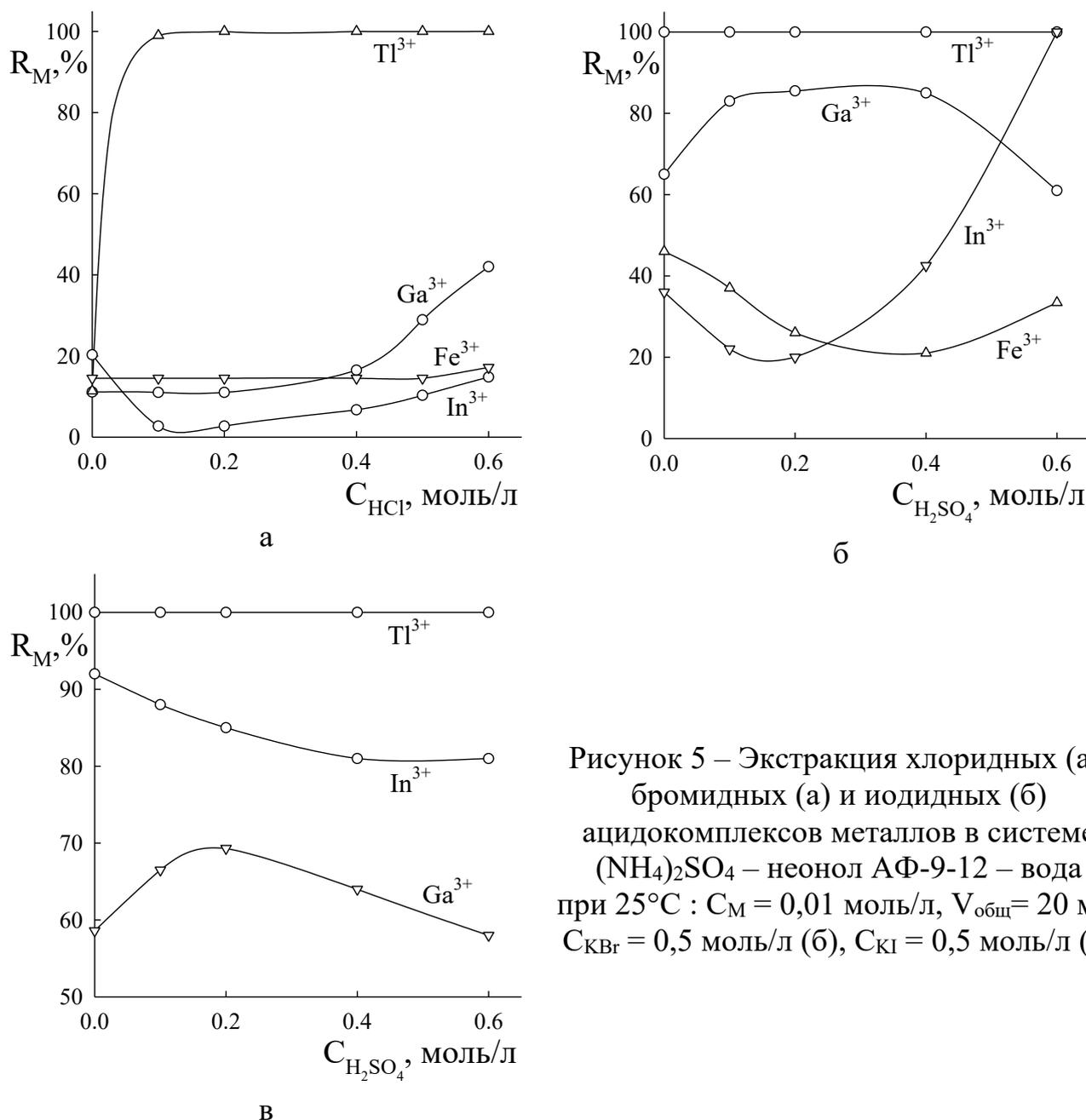
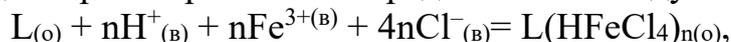


Рисунок 5 – Экстракция хлоридных (а), бромидных (а) и иодидных (б) ацидокомплексов металлов в системе  $(NH_4)_2SO_4$  – неонол АФ-9-12 – вода при  $25^\circ C$  :  $C_M = 0,01$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл,  $C_{KBr} = 0,5$  моль/л (б),  $C_{KI} = 0,5$  моль/л (в)

Экстракция таллия (III) во всех системах при кислотности более 0,5 моль/л количественная. Индий извлекается количественно лишь в системах с хлоридом натрия при концентрации кислот более 0,25 моль/л. Экстракция остальных ионов металлов незначительная. Полученные данные позволяют установить роль природы высаливателя и температуры процесса на закономерности распределения металлов в системах с неонолом. Сравнивая экстракцию металлов в присутствии сульфатов (кривые 1 и 3) следует отметить, что введение индифферентного высаливателя незначительно сказывается на степени извлечения металлов, как и повышение температуры в присутствии сульфата аммония (кривые 1 и 2). Влияние температуры в первую очередь сказывается на расширении интервала кислотности и возможности осуществления экстракции в более кислых растворах. Переход

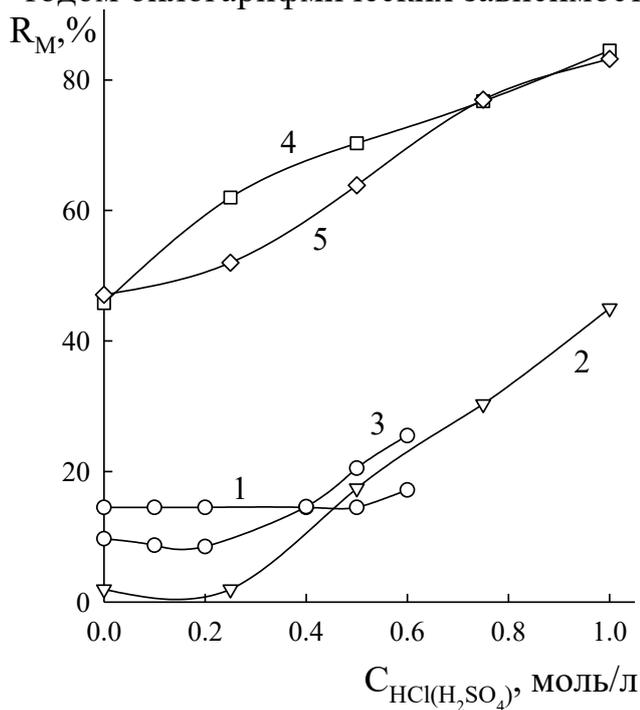
от сульфатов к хлориду натрия приводит к существенному увеличению извлечения изученных металлов, вследствие увеличения концентрации хлорид-ионов, участвующих в процессе экстракции.

Уравнение экстракции трехзарядных ионов металлов в системах на основе неололов в присутствии анионов-комплексообразователей на примере экстракции железа (III) из хлоридных растворов можно представить в следующем виде:

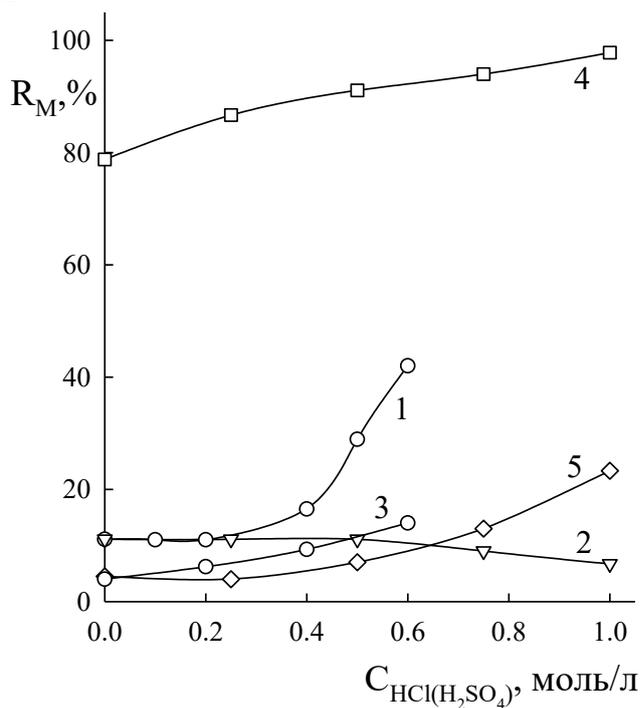


где L – молекула неолола АФ 9-12.

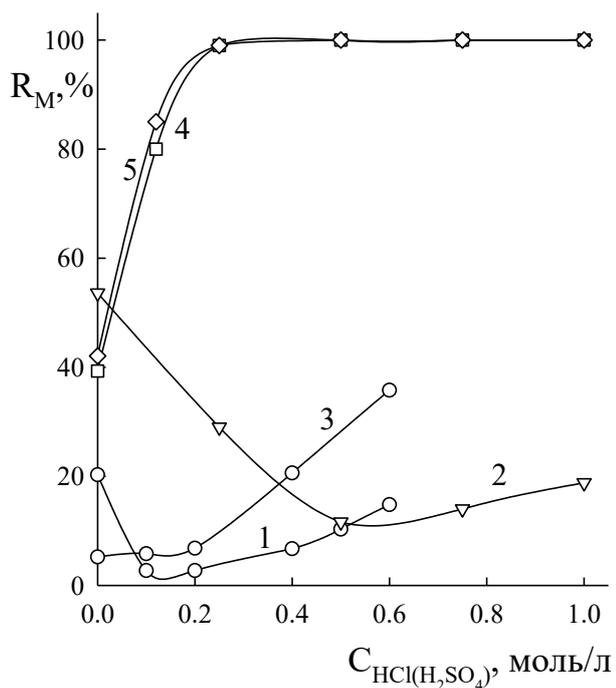
Состав экстрагируемого комплексного соединения железа (III) доказан методом билогарифмических зависимостей.



а



б



в

Рисунок 6 – Экстракция  $Fe^{3+}$ (а),  $Ga^{3+}$ (б) и  $In^{3+}$ (в) в системах вода– неолол АФ 9-12 –  $(NH_4)_2SO_4$  – HCl при  $25^\circ C$  (1) и  $60^\circ C$  (2); вода – неолол АФ-9-12 –  $Na_2SO_4$  – HCl при  $25^\circ C$  (3), вода – неолол АФ-9-12 – NaCl – HCl (4) или  $H_2SO_4$  (5) при  $60^\circ C$

Второе направление экстракции в системах на основе оксиэтилированных ПАВ – использование органических комплексообразующих реагентов, которые образуют окрашенные соединения с ионами металлов, концентрирующиеся в фазу ПАВ.

Изучение распределения ряда органических комплексообразующих реагентов в системе вода – неол АФ 9-12 – NaCl показало, что с коэффициентами распределения выше 100 в фазу ПАВ концентрируется ряд трифенилметановых красителей (бриллиантовый зеленый, хромазурол S) и азокрасителей (1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 4-(2-пиридилазо)-резорцин, сульфарсазен, эриохром черный Т, хромовый темно-синий).

Подробно исследовано комплексообразование свинца с сульфарсазеном (4-((4-(3-(2-арсоно-4-нитрофенил)триаз-2-енил)фенил)диазенил)бензолсульфонатом натрия). Максимальное значение оптической плотности раствора сульфарсазена в видимой области находится при 417 нм, а его комплекса со свинцом – при 492 нм, контрастность реакции составляет 75 нм. Методами изомолярных серий, насыщения и билогарифмической зависимости определен состав извлекаемого комплекса Pb : сульфарсазен – 1 : 1. Закон Бугера-Ламберта-Бера выполним в интервале содержания свинца в экстракте от 1,0–10,0 мг/л. Рассчитанное значение коэффициента молярного поглощения ( $\epsilon = 7110$ ) сопоставимо с литературными данными по фотометрическому определению свинца с сульфарсазеном ( $\epsilon = 7600$ ).

Полученные результаты позволили предложить экстракционно-фотометрический способ определения свинца в системе вода – неол АФ 9-12 – NaCl.

## ВЫВОДЫ

1. Осуществлена оценка высаливающей способности неорганических солей непереходных металлов и аммония в политермических и изотермических условиях по отношению к оксиэтилированным нонилфенолам и моноалкилполиэтиленгликолям. Установлена роль природы ионов, образующих соль, степени оксиэтилирования и строения гидрофобного фрагмента ПАВ на высаливающую способность неорганических солей.

2. Экспериментально подтверждены четыре схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль с изменением температуры для случаев, когда система вода – ПАВ является гомогенной во всем температурном интервале существования жидкого состояния, а соль обладает только высаливающим действием (система вода – неол АФ 9-25 – NaCl) или слабым высаливающим действием (система вода – неол АФ 9-25 – MgCl<sub>2</sub>), система вода – ПАВ имеет НКТР, а соль обладает только высаливающим действием (система вода – неол АФ 9-12 – NaCl) или слабым высаливающим действием (система вода – неол АФ 9-12 – MgCl<sub>2</sub>).

3. На основании результатов изучения фазовых равновесий в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – сульфат натрия (сульфат аммония или хлорид натрия) определены температурно-концентрационные параметры экстракции и исследовано влияние неорганических кислот и оснований на расслаивание.

Установлено, что повышение температуры и увеличение высаливающей способности соли расширяет интервал кислотности, в котором существует расслаивание.

4. Исследовано распределение ионов металлов из галогенидных и тиоцианатных растворов в системе вода – неонол АФ 9-12 – сульфат аммония. На примере экстракции хлоридных ацидокомплексов металлов в системах на основе неонла АФ 9-12 и неорганических высаливателей показана роль природы высаливателя и температуры на распределение ионов металлов подгруппы галлия и железа. Найдены условия количественного извлечения цинка, меди (II), кобальта (II) и железа (III) из тиоцианатных растворов, таллия (III) и индия из галогенидных растворов.

5. Изучено межфазное распределение органических комплексообразующих реагентов в системе вода – неонол АФ 9-12 – хлорид натрия. Установлено, что с коэффициентами распределения выше 100 в фазу ПАВ концентрируются бриллиантовый зеленый, хромазуrol S, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 4-(2-пиридилазо)-резорцин, сульфарсазен, эриохром четный Т, хромовый темно-синий). Определены условия количественного извлечения и спектрофотометрические характеристики комплексного соединения свинца с сульфарсазеном и (рН 10–11;  $\lambda = 490$  нм,  $\varepsilon = 7110$ ,  $\beta = 4,33 \cdot 10^5$ ). Показана возможность экстракционно-фотометрического определения свинца с сульфарсазеном.

#### **Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. *Stankova, A.V.* Specific Features of the Salting-out of Oxyethylated Nonylphenols Using Inorganic Salts at 25°C / A.V. Stankova, A.M. Elokhov, S.A. Denisova, O.S. Kudryashova, A.E. Lesnov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2017. – V. 91. – №5. – P. 880–886. (0,88 п.л. / 0,18 п.л.); Scopus, Web of Science.

2. *Stankova, A.V.* Salting-out Ability of Inorganic Salts in Solutions of Ethoxylated Nonylphenols / A.V. Stankova, A.M. Elokhov, O.S. Kudryashova // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – V. 92. – №. 7. – P. 1386–1391. (0,75 п.л. / 0,25 п.л.); Scopus, Web of Science.

3. *Stankova, A.V.* Extraction of chloride acido complexes of triply charged metal cations in water – oxyethylated nonylphenol – salting-out agent systems / A.V. Stankova, A.M. Elokhov, S.A. Denisova, A.E. Lesnov // Russian Chemical Bulletin. – 2018. – V. 67. – № 9. – P. 1608–1611. (0,5 п.л. / 0,13 п.л.); Scopus, Web of Science.

4. *Станкова А.В.* Растворимость в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – сульфат аммония / А.В. Станкова, А.М. Елохов, Д.А. Катаева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10 – № 3. – С. 37–45. (1,13 п.л. / 0,38 п.л.)

5. *Станкова А.В.*, Экстракция галогенидных ацидокомплексов металлов в системе вода – оксиэтилированный нонилфенол – сульфат аммония / А.В. Станкова, А.М. Елохов, А.Е. Леснов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия Химия. – 2019. – Т. 12 – № 3. – С. 328–335. (1,00 п.л. / 0,33 п.л.); Scopus.

6. *Stankova, A.V.* Phase and extraction equilibria in the water – ethoxylated nonylphenol – sodium sulfate system / A.V. Stankova, A.M. Elokhov, A.E. Lesnov //

Russian Chemical Bulletin. – 2020. – V. 69. – № 4. – P. 671–674 (0,5 п.л. / 0,17 п.л.); Scopus, Web of Science.

7. *Stankova, A.V.* Quantitatively Assessing the Salting-Out Capacity of Inorganic Salts with Respect to Ethoxylated Surface-Active Substances / A.M. Elokhov, A.V. Stankova, A.E. Lesnov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – V. 94. – № 8. – P. 1543–1548. (0,75 п.л. / 0,25 п.л.); Scopus, Web of Science.

8. *Stankova, A.V.* Temperature-Induced Transformation of Phase Diagrams for Water – Oxyethylated Nonylphenol – MgCl<sub>2</sub> Systems / A.V. Stankova, A.M. Elokhov, O.S. Kudryashova, A.E. Lesnov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2020. – V. 65. – № 12. – P. 1922–1927. (0,75 п.л. / 0,19 п.л.); Scopus, Web of Science.

9. *Stankova, A.V.* Topological transformation of phase diagrams water – ethoxylated nonylphenols – sodium chloride systems / A.V. Stankova, A.M. Elokhov, O.S. Kudryashova, A.E. Lesnov // Bulletin of the Karaganda University. «Chemistry» series. – 2018. – № 4 (92). – P. 35–40. (0,75 п.л. / 0,19 п.л.); Web of Science.

Другие публикации:

10. *Станкова А.В.* Разработка новых экстракционных систем на основе неионных оксиэтилированных ПАВ / А.В. Станкова, К.В. Кылосова // Вестник молодых ученых ПГНИУ: сб. науч. тр. Вып. 6. – Пермь: ПГНИУ, 2016. – С. 187–194. (1,00 п.л. / 0,5 п.л.).

11. *Станкова А.В.* Концентрирование и определение ионов металлов в системе вода – оксиэтилированный нонилфенол – хлорид натрия в присутствии сульфарсазена / А.В. Станкова, А.М. Елохов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. – Т. 9 – № 1. – С. 50–61. (1,5 п.л. / 0,75 п.л.).

12. *Станкова А.В.* Экстракция катионов металлов в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – высаливатель / А.В. Станкова // XXI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2018. – С. 309. (0,06 п.л. / 0,06 п.л.).

13. *Станкова А.В.* Разработка экстракционных систем на основе оксиэтилированных нонилфенолов для концентрирования ионов металлов / А.В. Станкова, С.А. Денисова, 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. 227–229. (0,19 п.л. / 0,06 п.л.).

14. *Станкова А.В.* Комбинированный метод изучения растворимости в системах вода – ПАВ – высаливатель при постоянной температуре / А.В. Станкова, А.М. Елохов, С.А. Денисова // Современные аспекты химии: материалы IV молодежной школы-конференции. – Пермь: ПГНИУ, 2017. – С. 77–79. (0,19 п.л. / 0,06 п.л.).

15. *Stankova, A.V.* 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: Abstracts. – Novosibirsk: NIIC SB RAS, 2017. – P. 371. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).

16. *Станкова А.В.* Растворимость и экстракционная способность систем вода – неонол – высаливатель / А.В. Станкова // Проблемы теоретической и экспе-

риментальной химии: тезисы докладов XXVII Российской молодежной научной конференции, посвященной 175-летию со дня рождения профессора Н.А. Меншуткина. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. С. 147–148.

17. *Станкова А.В.* Фазовые равновесия в системах вода – неол АФ 9-12 (АФ 9-25) – высаливатель при 25°C / А.В. Станкова, С.А. Денисова, А.М. Елохов // Тезисы докладов XVIII региональной научно-практической конференции молодых ученых и студентов «Химия. Экология. Биотехнология». – Пермь: ПНИПУ, 2016. – С. 30–31. (0,13 п.л. / 0,04 п.л.).

18. *Станкова А.В.* Оптимизация экстракционных параметров в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – высаливатель / А.В. Станкова, С.А. Денисова, А.М. Елохов // V международная конференция Техническая химия. От теории к практике: тезисы докладов. – Пермь: ИТХ УрО РАН, 2016. – С.159. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).

19. *Станкова А.В.* Экстракционная способность систем на основе алкил(нонилфенил)полиэтиленгликолей / А.В. Станкова, С.А. Денисова, А.М. Елохов // Современные достижения химических наук: материалы Всероссийской юбилейной конференции с международным участием, посвященной 100-летию Пермского университета. – Пермь: ПГНИУ, 2016. – С. 210–212. (0,19 п.л. / 0,06 п.л.).

20. *Станкова А.В.* Системы вода – неионный ПАВ – высаливатель для концентрирования и определения катионов металлов / А.В. Станкова, А.М. Елохов, С.А. Денисова // Материалы V Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2018. – С. 81. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).

21. *Станкова А.В.* Системный подход к разработке экстракционных систем на основе поверхностно-активных веществ / А.М. Елохов, А.В. Станкова // «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ»: тезисы докладов международной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурина. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. – С. 16. (0,06 п.л. / 0,03 п.л.).

22. *Станкова А.В.* Новые экстракционные системы на основе оксиэтилированных нонилфенолов / А.В. Станкова, А.Е. Леснов, А.М. Елохов // Тезисы докладов IX конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (9–12 апреля 2019). – Москва, ИОНХ РАН, 2019. – С. 119–120. (0,13 п.л. / 0,04 п.л.).

23. *Станкова А.В.* Растворимость и экстракция ионов металлов в системе вода – оксиэтилированный нонилфенол – хлорид натрия / А.В. Станкова, А.М. Елохов // Материалы XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», секция «Химия». – Москва, Издательство «Перо», 2019. – С. 86. (0,06 п.л. / 0,03 п.л.).

24. *Станкова А.В.* Закономерности фазообразования в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – высаливатель / А.В. Станкова, А.М. Елохов // Тезисы VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. О теории к практике», посвященной 85-летию со дня рождения чл.-корр.

РАН Ю.С. Клячкина (1934–2000). – Пермь, ИТХ УрО РАН – филиал ПФИЦ УрО РАН, 2019. – С. 176. (0,06 п.л. / 0,03 п.л.).

25. *Станкова А.В.* Закономерности расслаивания в системах соль – оксиэтилированное ПАВ – вода / А.М. Елохов, А.В. Станкова, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т. Т. 1: тезисы докладов. Санкт-Петербург, 2019. – С. 175. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).

26. *Станкова А.В.* Экстракция ионов металлов в системах на основе технических неионных ПАВ / А.В. Станкова, А.М. Елохов, С.А. Денисова // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т. Т. 4: тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2019. – С. 317. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).

27. *Станкова А.В.* Оксиэтилированные нонилфенолы в экстракции ионов металлов / Д.О. Шилыковская, Т.В. Колпакова, А.В. Станкова, А.М. Елохов // Современные аспекты химии: материалы VII молодежной школы-конференции. – Пермь: ПГНИУ, 2020. – С. 69–72. (0,25 п.л. / 0,06 п.л.).

28. *Станкова А.В.* Фазовые равновесия и экстракция ионов металлов в системах «вода – неонол – сульфат непереходного металла или аммония» / А.В. Станкова, А.М. Елохов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию Уральского федерального университета. – Екатеринбург: изд-во Урал. ун-та, 2020. – С. 98. (0,06 п.л. / 0,03 п.л.).