

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА – ХЛОРИД МАГНИЯ – ПАВ

Елохов А. М., Кудряшова О. С.

Естественнонаучный институт ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Пермь, Россия (614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4), e-mail: elhalex@yandex.ru

Впервые изучены фазовые равновесия в тройных системах $H_2O - MgCl_2 - ПАВ$ (катамин АБ, синтаид-5, оксифос Б). Установлены границы областей расслаивания, монотектического равновесия, кристаллизации соли. Фаза ПАВ в большинстве случаев представляет собой подвижную слегка окрашенную жидкость. Границы расслаивания четкие, легко различимы. Произведено сравнение диаграмм растворимости с различными типами ПАВ. Предложено использование перечисленных систем для экстракции микроэлементов, в частности, бора из природных рассолов бишофита. Бишофит – природный минерал, представляющий собой шестиводный хлорид магния, находит широкое применение в различных отраслях промышленности и может являться сырьем для получения различных веществ (бромидов, борной кислоты, хлоридов). Наиболее удобной системой для экстракции является $H_2O - MgCl_2 - синтаид-5$, так как в ней расслаивание наблюдается при суммарной концентрации соли и ПАВ менее 1 %.

Ключевые слова: водные системы с расслаиванием, фазовые равновесия, промышленные ПАВ.

PHASE EQUILIBRIA IN WATER – MAGNESIUM CHLORIDE – SAS SYSTEMS

Elokhov A. M., Kydryashova O. S.

Natural Science Institute of Perm State University National Research, Perm, Russia (614990, Perm, Genkel Str., 4), e-mail: elhalex@yandex.ru

Ternary systems $H_2O - MgCl_2 - SAS$ (katamin AB, sintamid-5, oxyphos B) phase equilibria were investigated for the first time. Area borders of aliquidation, monotectic equilibrium, salt crystallization were determined. In most cases SAS phase represents a mobile slightly painted liquid. Aliquation borders were clear and easily distinguishable. Comparison of solubility diagrams with SAS various types were made. Listed systems application for a microelements extraction and boron extraction from natural bishofite brines in particular were introduced. Bishofite is a natural mineral magnesium hexaqua chloride. It is has wide application in various industries and can be used as a basic stuff (raw materials) for various substances manufacturing (bromides, boric acid, chlorides). The most convenient system for an extraction is $H_2O - MgCl_2 - sintamid-5$ because aliquidation is observed at total concentration of salt and SAS less than 1 %.

Key words: water aliquidation system, phase equilibrium, industrial surfactant active substance (SAS).

Введение

Поверхностно-активные вещества находят широкое применение в аналитической химии [3, 6]. Одной из перспективных областей их использования является жидкостная экстракция. Существует ряд промышленно выпускаемых ПАВ, водные растворы которых при введении неорганических солей расслаиваются на две жидкие фазы. Данные системы могут с успехом применяться для целей экстракции без использования органического растворителя [1].

Бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ – естественный минерал, встречающийся в виде твердых солей и концентрированных рассолов. Содержание бишофита в породе колеблется от 80 до 99 %, помимо этого в ней присутствует большое количество микроэлементов, а также незначительное количество хлоридных, сульфатных и др. минералов.

Настоящее исследование направлено на подбор ПАВ в системах $H_2O - MgCl_2 - ПАВ$ с целью получения расслаивающихся смесей, которые могут быть использованы для жидкостной экстракции микроэлементов из природных рассолов бишофита.

Объекты и методы исследования

В работе использованы:

- гексагидрат хлорида магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) квалификации «ч.д.а.». Растворимость при $25\text{ }^\circ\text{C}$ – 36,2 мас.%; при $35\text{ }^\circ\text{C}$ – 36,15 мас. % [4];
- оксифос Б ($[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m]_2POOK$), $n = 8 - 10$, $m = 6$) – калий бис(алкилполиоксиэтилен) фосфат. Представляет собой вязкую непрозрачную, светло-коричневую жидкость, хорошо растворяется в воде. При длительном стоянии расслаивается. Основного вещества 98 %, влаги 1,0 % [5];
- катамин АБ ($[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$, $n = 10 - 18$) – алкил-бензилдиметиламмоний хлорид. Представляет собой прозрачную бесцветную или слегка желтоватую жидкость, хорошо растворяется в воде. Основного вещества 48 %, третичных аминов 0,6 %, солей третичных аминов 1,6 % [5];
- синтаמיד-5 ($C_nH_{2n+1}CONHCH_2CH_2O(C_2H_4O)_mH$, $n = 10 - 16$, $m = 5 - 6$) – полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот. Представляет собой желтую пастообразную массу, хорошо растворяется в воде, этаноле, бензоле. Основного вещества 90 %, воды 7,0 % [5].

Определение границ фазовых областей проводилось с использованием изотермического метода сечений [2] при $25\text{ }^\circ\text{C}$ (катамин АБ, синтаמיד-5) и $35\text{ }^\circ\text{C}$ (оксифос Б). В качестве физического параметра измеряли показатель преломления жидкой фазы на рефрактометре ИРФ-454Б.

Изученные системы являются условно трехкомпонентными, так все исследованные ПАВ представляют собой смесь гомологов и технологических примесей. На представленных диаграммах вершине 100 % ПАВ соответствует технический продукт.

Результаты и их обсуждение

Полученные изотермы растворимости представлены на рисунках 1 – 3 (серым цветом на рисунках обозначены критические точки). Обнаружены следующие фазовые области: гомогенная (L), расслаивания (L_1+L_2), монотектического равновесия (L_1+L_2+S), кристаллизации соли (L+S).

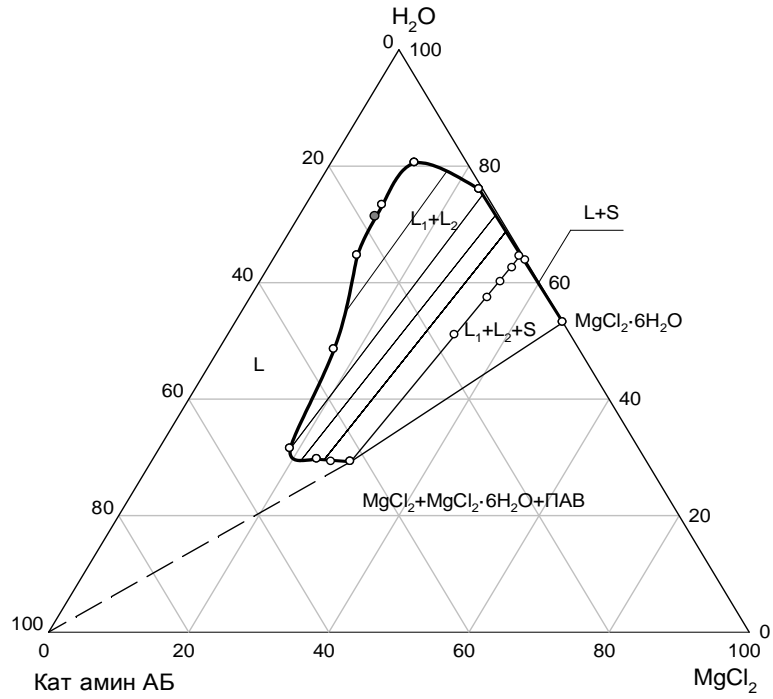


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы вода – хлорид магния – катамин АБ при 25 °С

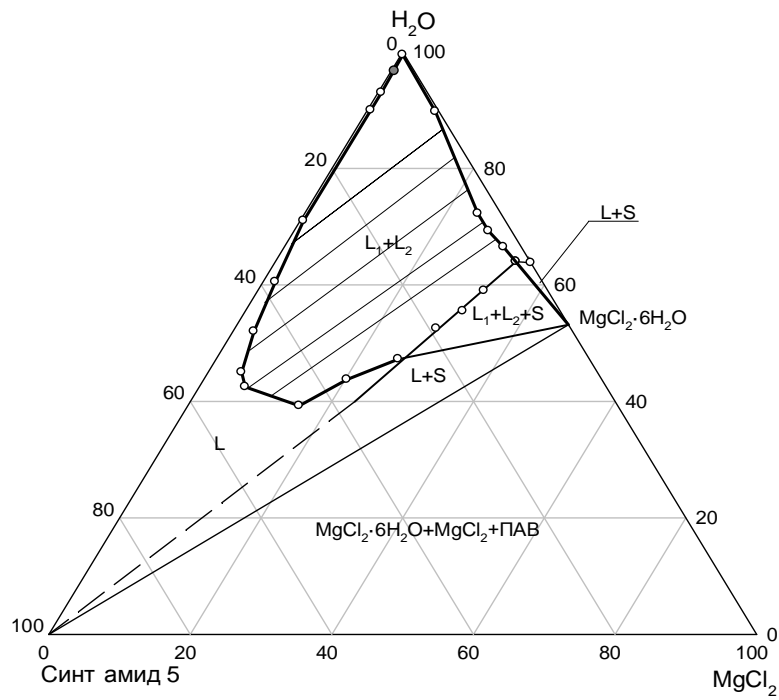


Рис. 2. Диаграмма растворимости системы вода – хлорид магния – синтаמיד-5 при 25°С

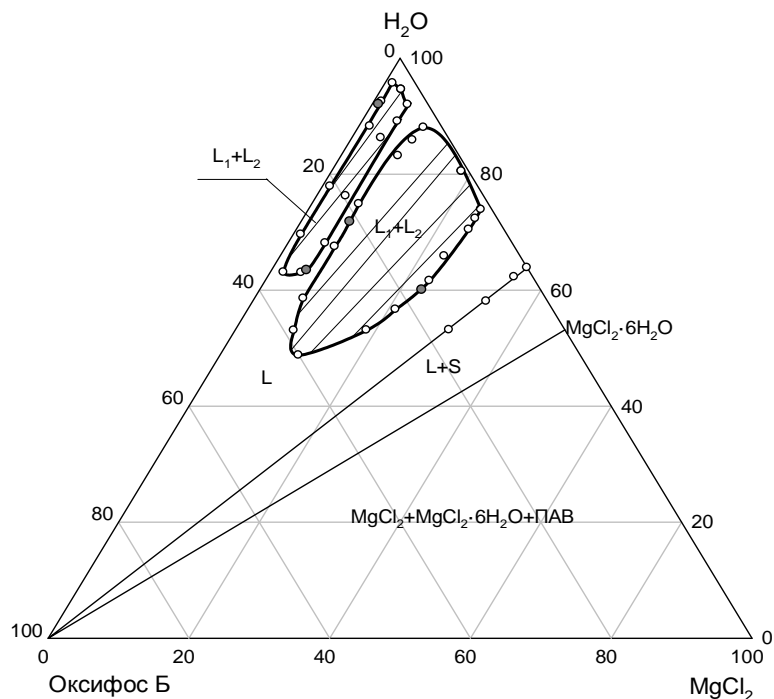


Рис. 3. Диаграмма растворимости системы вода – хлорид магния – оксифос Б при 35 °С

В системе с оксифосом Б обнаружены две области расслаивания, имеющие замкнутый контур. В области, расположенной ближе к водной вершине (1 – 6 % MgCl_2), наблюдается инверсия фаз (водная фаза расположена над фазой ПАВ). Область монотектического равновесия в этой системе отсутствует.

Фаза ПАВ во всех случаях представляет собой прозрачную подвижную жидкость, слегка окрашенную из-за наличия собственной окраски ПАВ. В системе с синтамидом-5 при концентрации воды менее 50 % образуются устойчивые эмульсии, разделение фаз происходит в течение длительного времени. Граница расслаивания в системе с оксифосом Б при 25 °С нечеткая, разрушается при незначительном встряхивании, поэтому система исследовалась при температуре 35 °С.

Сравнение полученных диаграмм растворимости систем с различными типами ПАВ (катионный – катамин АБ, анионный – синтамид-5 и неионогенный – оксифос Б) позволило сделать следующие основные выводы:

1. Топология диаграмм растворимости похожа. Особенностью системы с оксифосом Б является наличие двух замкнутых областей расслаивания и отсутствие области монотектического равновесия, что связано с более высокой температурой исследования.
2. Границы областей расслаивания лежат достаточно близко к водной вершине, за исключением системы с катамином АБ, где расслаивания сохраняются в пределах 82 – 30

мас.% воды. В системе с синтамидом-5 расслаивание наблюдается уже при суммарной концентрации ПАВ и хлорида магния 1 мас.%.

3. Наиболее эффективно хлорид магния расслаивает водные растворы синтамида-5. Концентрация соли в расслаивающихся смесях около 1 мас.%. Расслаивание в системе с катамином АБ наблюдается при минимальной концентрации $MgCl_2$ 11 мас.%.

4. По размеру области расслаивания использованные ПАВ располагаются в следующем порядке: катамин АБ < оксифос Б < синтамид-5. Максимальная по площади область расслаивания установлена в системе с синтамидом-5, минимальная – в системе с катамином АБ.

Наличие области расслаивания свидетельствует о том, что исследованные системы могут быть применены для целей жидкостной экстракции. Наиболее удобной является система вода – $MgCl_2$ – синтамид-5, так как расслаивание наблюдается уже при малых концентрациях ПАВ и $MgCl_2$.

Список литературы

1. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Справочник по растворимости. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961.
2. Леснов А. Е., Денисова С. А., Кудряшова О. С., Чепкасова А. В., Катаева Е. Ю., Мохнаткина Н. Н. // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, № 8. – С. 1379-1382.
3. Никурашина Н. И., Мерцлин Р. В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. – Саратов: Саратовск. ун-т, 1969. – 240 с.
4. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевского. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
5. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества. – М.: Наука, 1991. – 251 с.
6. Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 7. – С. 679-686.

Рецензенты:

Леснов Андрей Евгеньевич, д.х.н., с.н.с. Института технической химии УрО РАН, г. Пермь.

Мазунин Сергей Александрович, д.х.н., зав. кафедрой неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь.