

УДК 544.77.022.532

А.С. Полякова*, С.Ю. Левчишин, Н.М. Мурашова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

* e-mail: anast.polya@gmail.com

ВЛИЯНИЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА РАЗМЕР КАПЕЛЬ МИКРОЭМУЛЬСИИ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА НАТРИЯ

Изучено влияние экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) на размер капель микроэмульсий ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa) в декане. Предложено уравнение, которое описывает диаметр капель микроэмульсии в четырёхкомпонентной системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода в зависимости от концентраций воды, ПАВ (Д2ЭГФNa) и экстрагента (Д2ЭГФК).

Ключевые слова: микроэмульсия, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, ди-(2-этилгексил)фосфат натрия, наноструктурированные системы

В течение последних десятилетий наблюдается рост интереса как к традиционным, так и новым направлениям химии и химической технологии, в том числе разработке различных методов разделения и извлечения веществ. Для оценки этого роста проведено сравнение количества публикаций по жидкостной экстракции и публикаций по нанотехнологии и наноматериалам (слова с приставкой «нано»). Анализировалось количество публикаций в базе данных ScienceDirect за период 1980-2015 год, в которых целевые понятия входили в название и ключевые слова. Чтобы снизить влияние случайных колебаний числа публикаций по годам и лучше выявить тенденцию, на рис.1 показаны данные по количеству публикаций за пятилетний период.

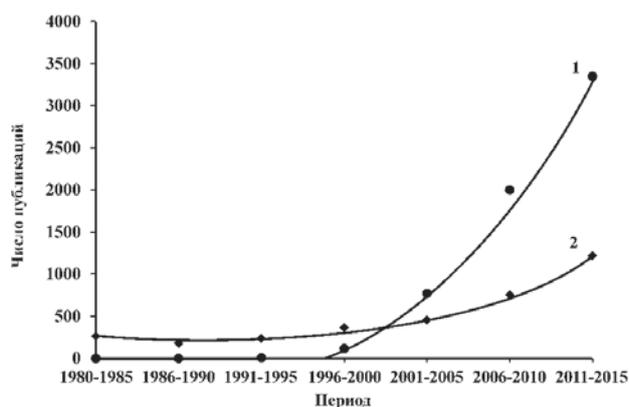


Рис. 1. Динамика публикаций по жидкостной экстракции и публикаций по нанотехнологии и наноматериалам (слова с приставкой «нано») за 1980-2015 годы. 1 – жидкостная экстракция (solvent extraction); 2 – нано (nano)

Как видно из рис.1, на протяжении указанного периода наблюдается стабильный рост числа публикаций по жидкостной экстракции (среднее время удвоения числа публикаций – 11,6 лет) и резкий рост исследований в области «нано» с середины 1990-х годов (время удвоения числа публикаций – 2,5 года). Поэтому представляет интерес проводить исследовательские работы на

стыке экстракции и нанотехнологии. Например, для извлечения и разделения веществ могут быть использованы наноструктурированные жидкие среды – обратные мицеллы и микроэмульсии [1].

Микроэмульсии представляют собой термодинамически устойчивые системы с характерным размером капель в единицы нанометров, состоящие из воды, неполярного растворителя, поверхностно-активного вещества (ПАВ) и часто второго ПАВ, называемого соПАВ. Благодаря присутствию водной и органической фаз, микроэмульсии являются «универсальными растворителями» способными одновременно включать (солюбилизировать) гидрофильные и гидрофобные вещества. Микроэмульсии используют в качестве среды для ферментативных реакций, для синтеза неорганических наночастиц, полимеров и нанокмозитов, для жидкостной экстракции органических и неорганических веществ. Среди способов применения микроэмульсий можно выделить микроэмульсионное выщелачивание – метод извлечения веществ из твёрдофазного сырья путём его обработки жидким наноструктурированным реагентом – экстрагент-содержащей микроэмульсией [2-4].

Перспективной системой для извлечения металлов являются микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa) – соли известного катионообменного экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК). Микроэмульсии, применяемые для извлечения металлов, должны содержать экстрагент. В качестве экстрагента была выбрана ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота.

Целью работы было изучение влияния экстрагента Д2ЭГФК на размер капель микроэмульсий Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – алифатический углеводородный растворитель – вода. Поскольку система Д2ЭГФNa – декан – вода хорошо изучена [5], в качестве растворителя был выбран декан.

Были определены области существования и структура микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa –

Д2ЭГФК – декан – вода. Наиболее широкая область существования по воде наблюдается для микроэмульсий, содержащих 1,6 моль/л Д2ЭГФНа в составе органической фазы. Введение Д2ЭГФК в концентрации до 0,1 моль/л расширяет область существования микроэмульсии по воде, рост концентрации Д2ЭГФК от 0,1 до 0,4 моль/л приводит к сужению области существования. Для исследования были выбраны микроэмульсии, содержащие в составе органической фазы 1,6 моль/л Д2ЭГФК и 0,0 – 0,2 моль/л Д2ЭГФНа.

По изменению удельной электропроводности микроэмульсии от мольного соотношения воды и Д2ЭГФНа $W = C_{H_2O}/C_{D2ЭГФNa}$ был определен тип микроэмульсий в системе Д2ЭГФНа – Д2ЭГФК – декан – вода. При $W > 8$ в системе происходит изменение структуры от обратной микроэмульсии с изолированными каплями к перколированной обратной микроэмульсии. Для дальнейшего исследования были выбраны составы микроэмульсий, соответствующие области перколированной обратной микроэмульсии ($W > 10$).

Гидродинамический диаметр капль (d) является одной из основных характеристик микроэмульсии, определяющих ее свойства. Было исследовано влияние содержания Д2ЭГФК и параметра W на гидродинамический диаметр капль микроэмульсии методом динамического светорассеяния с помощью анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания).

В микроэмульсиях, содержащих от 0 до 0,2 моль/л Д2ЭГФК в органической фазе, при повышении W диаметр капль возрастает линейно в интервале W от 10 до 25, что позволяет предложить уравнения вида $d = k \cdot W + b$ (табл. 1).

Таблица 1. Эмпирические уравнения зависимости диаметра капль микроэмульсии Д2ЭГФНа – Д2ЭГФК – декан – вода от W (мольного соотношения воды и Д2ЭГФНа)

С _{Д2ЭГФК} в органической фазе, моль/л	Уравнение	Коэффициент корреляции R ²
0,00	$d = 0,28 \cdot W + 4,00$ [нм]	0,97
0,05	$d = 0,15 \cdot W + 4,16$ [нм]	0,97
0,07	$d = 0,55 \cdot W + 1,88$ [нм]	0,96
0,10	$d = 0,60 \cdot W + 1,94$ [нм]	0,99
0,15	$d = 0,71 \cdot W + 1,03$ [нм]	0,99
0,20	$d = 0,88 \cdot W + 0,56$ [нм]	0,99

Добавление Д2ЭГФК с концентрацией менее 0,05 моль/л в органической фазе снижает угол наклона зависимости $d = f(W)$. Введение Д2ЭГФК с концентрацией более 0,1 моль/л повышает угол наклона зависимости $d = f(W)$. Ранее были получены аналогичные зависимости диаметра капль от W для

системы Д2ЭГФНа – Д2ЭГФК – керосин – вода. Влияние Д2ЭГФК схоже в обеих системах, но снижение угла наклона зависимости в системе Д2ЭГФНа – Д2ЭГФК – керосин – вода наблюдалось при концентрациях Д2ЭГФК 0,1 моль/л [6]. Можно предположить, что Д2ЭГФК выступает в качестве соПАВ, локализованного на межфазной границе и участвующего в стабилизации капль микроэмульсии, при низких концентрациях, а при более высоких концентрациях в качестве со-растворителя, повышающего молекулярную растворимость Д2ЭГФНа в органической фазе микроэмульсии.

В рассматриваемой системе линейные зависимости наблюдаются также при увеличении содержания Д2ЭГФК выше 0,05 моль/л в составе органической фазы при неизменном значении параметра W. В табл. 2 приведены уравнения полученных зависимостей.

Таблица 2. Эмпирические уравнения зависимости диаметра капль микроэмульсии Д2ЭГФНа – Д2ЭГФК – декан – вода от содержания Д2ЭГФК.

Параметр W	Уравнение	Коэффициент корреляции R ²
15	$d = 29,74 \cdot C_{D2ЭГФК} + 6,09$ [нм]	0,97
20	$d = 71,89 \cdot C_{D2ЭГФК} + 3,78$ [нм]	0,99

Представляет интерес также рассмотреть совместное влияние параметра W и содержания Д2ЭГФК на размер капль микроэмульсии. Полученные данные (рис. 2) могут быть описаны линейным уравнением с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,85$:

$$d = 3,5 \cdot C_{H_2O} \cdot C_{D2ЭГФК} / C_{D2ЭГФNa} + 4,44 \text{ [нм]} \quad (1)$$

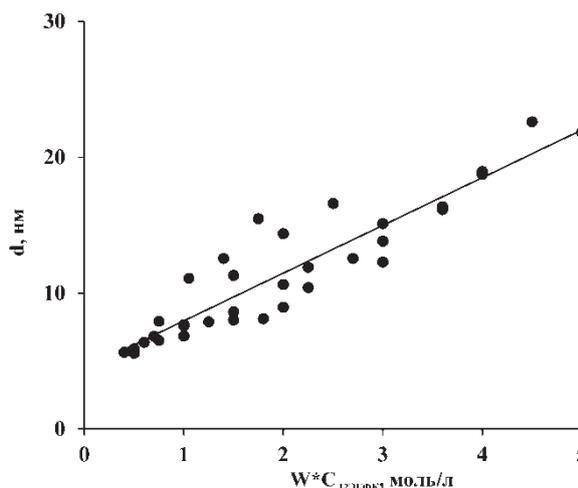


Рис. 2. Зависимость гидродинамического диаметра капль от произведения W и концентрации Д2ЭГФК

Предложенное уравнение (1) описывает размер капель микроэмульсии в четырёхкомпонентной системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. Это уравнение позволяет обобщить влияние концентраций воды, ПАВ (Д2ЭГФNa) и экстрагента (Д2ЭГФК) на размер капель микроэмульсии.

Полученные результаты являются основой для разработки составов и прогнозирования свойств экстрагент-содержащих микроэмульсий на основе Д2ЭГФNa.

Полякова Анастасия Сергеевна, магистрантка 1 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Левчишин Станислав Юрьевич к.х.н., ст. преп. кафедры физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Мурашова Наталья Михайловна к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. P. Kumar, K. L. Mittal (Edt.) Handbook of Microemulsion Science and Technology – New York, Basel – Marcel Dekker, Inc., 1999. – 849 p.
2. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Выщелачивание металлов экстрагент-содержащими микроэмульсиями // Химическая технология, 2010, № 8. С. 479-483.
3. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. Микроэмульсии с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой для выщелачивания цветных металлов из шламов // Химическая технология, 2011, Т.12, №7. С.405-410.
4. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. Извлечение ионов меди (II) из оксида наноструктурированным реагентом — микроэмульсией ди-(2-этилгексил)фосфата натрия // Химическая технология, 2012, Т.13, №1. С.19-25.
5. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Фазовые равновесия и неравновесные структуры в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – декан – вода // Коллоидный журн., 2004. Т.66, №5. С.702-707.
6. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Effect of bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate microemulsion for selective extraction of non-ferrous metals // Journal of Surfactants and Detergents, 2014. Vol.17. № 6. P. 1249-1258.

*Polyakova Anastasia Sergeevna**, *Levchishin Stanislav Yuryevich*, *Murashova Nataliya Mikhailovna*
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: anast.polya@gmail.com

EFFECT OF BIS-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHORIC ACID ON DROPLET SIZE OF SODIUM BIS-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHATE MICROEMULSION

Abstract

The effect of extractant bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) on droplet size of microemulsion of sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate (NaDEHP) in decane was studied. The equation that describes the dependence of droplet size in four-component system NaDEHP – DEHPA – decane – water on concentrations of water, surfactant (NaDEHP) and extractant (DEHPA), was suggested.

Key words: microemulsion, bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate, nanostructured systems