

УДК 544.77.052.5

О. В. Волювач, О. О. Стрельцова

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, проблемна
науково-дослідна лабораторія паливних елементів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ВИЛУЧЕННЯ СОЛЕЙ ГЕКСАДЕЦИЛПІРИДИНІЮ ІЗ РОЗЧИНІВ МЕТОДОМ ОСАДЖУВАЛЬНОЇ ФЛОТАЦІЇ

З урахуванням вперше одержаних даних по розчинності і добутку розчинності гексаціанофератів (III, II) гексадецилпіридинію показано, що гексаціаноферати калію у стехіометричній кількості або дещо більшій кількості дозволяють вилучати солі гексадецилпіридинію на 91—94% із розбавлених слабо кислих, нейтральних і слабо лужних водних розчинів у режимі осаджувальної флоатації. Проведені ІЧ спектроскопічне та термогравіметричне дослідження продукту взаємодії бромиду гексадецилпіридинію з гексаціанофератом (III) калію. Визначено концентраційний діапазон ефективної дії осаджувальної флоатації.

Ключові слова: солі гексадецилпіридинію, осаджувальна флоатація, гексаціаноферати (III, II) калію

Солі гексадецилпіридинію є найтипівішими представниками катіонних поверхнево-активних речовин (ПАР), які використовуються у промисловості в якості змочувачів, диспергаторів, емульгаторів і як антистатичний засіб при прядці штучного шовку. Вони також використовуються у виробництві пластмас, косметичних і синтетичних миючих засобів, у хімічному аналізі, у процесі емульсійної полімеризації, у текстильній, нафтодобувній, нафтопереробній промисловостях та інших галузях [1]. Таке широке використання солей гексадецилпіридинію неминуче призводить до забруднення ними відкритих водойм і ставить на порядок денний питання про вибір ефективного методу очистки технологічних розчинів і стічних вод усіх перерахованих вище виробництв і промислових підприємств від поверхнево-активних детергентів.

Метод пінного фракціонування, в якому використовується легкодоступний адсорбент — повітря, є достатньо перспективним і економічно вигідним для вилучення ПАР із водних розчинів. Однак, утворення стійкої піни при пінному фракціонуванні ПАР призводить до вилучення з піною великого об'єму рідкої фази, що потребує прийняття спеціальних мір для підсушки піни та її руйнування. Ефективність вилучення підвищується при використанні осаджувальної флоатації. Використання спеціально підібраних реагентів-осаджувачів неорганічної або органічної природи дозволяє досягти найбільшого концентрування ПАР у піні, суттєво зменшити перехід розчину у піну та скоротити час обробки розчинів. У цьому випадку повнота флоатаційного вилучення ПАР у формі сублатів (сублат — продукт взаємодії молекул або йонів ПАР, що вилучаються (колігенд) зі збирачем) визначається їхньою розчинністю, отже перевага повинна бути віддана осаджувачам, які утворюють з вилучаемими йонами малорозчинні продукти. Все це накладає певні обмеження на вибір осаджувача, його витрату.

Дана робота направлена на інтенсифікацію процесу вилучення солі гексадецилпіридинію із водних розчинів методом осаджувальної флоатації з використан-

ням неорганічних осаджувачів, визначення розчинності і складу вилучаємих продуктів, що також важливо для їхньої подальшої утилізації.

Матеріали і методика експерименту

Об'єкти дослідження — водні розчини броміду гексадецилпіридинію (БГДП) з концентрацією 50 мг/дм³ і продукти взаємодії БГДП з гексаціанофератами (III і II) калію. Вибір в якості осаджувачів гексаціанофератів (III і II) калію був обумовлений можливістю їх знаходження у стічних водах підприємств текстильної та хімічної промисловості [2].

Флотаційну обробку розчинів БГДП здійснювали на установці, описаної в роботі [3].

Ефективність процесу флотації оцінювали за ступенем вилучення (α) ПАР із розчину та ступенем переходу розчину (β) у піну

$$\alpha = [(C_0 - C)/C_0] \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\beta = [(V_0 - V)] \cdot 100\%, \quad (2)$$

де C_0 і C — концентрація солі гексадецилпіридинію у розчині; V_0 і V — об'єм розчину у колонці, відповідно до та після флотації.

При коефіцієнті надійності 0,95 похибка результатів вимірювань ступеня флотаційного вилучення ПАР не перевищувала 3–5%.

Вивчення розчинності продуктів взаємодії БГДП з неорганічними осаджувачами проводили оптичним методом.

ІЧ-спектри індивідуального БГДП і продукту його взаємодії з гексаціанофератом (III) калію (висушених при кімнатній температурі до постійної маси і таблетованих з KBr) знімали на спектрометрі Perkin-Elmer у діапазоні частот 400–4000 см⁻¹.

Термогравіметричне дослідження БГДП, гексаціаноферату (III) калію та продукту їхньої взаємодії проводили на Q-дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей в атмосфері повітря. Нагрівання зразків (наважка 70 мг) проводили зі швидкістю 10 град/хв в інтервалі температур 20–1000°C при чутливості ДТА і ДТГ — 1/10 від максимальної. Еталоном слугував прокалений оксид алюмінію.

Результати дослідження та їх аналіз

Проведені дослідження, представлені у таблиці, показали, що розчинність солей гексадецилпіридинію зменшується зі збільшенням заряду аніона, що входить до складу осаджувача, тобто при переході від броміду гексадецилпіридинію до гексаціаноферату (II) гексадецилпіридинію. Отже, слід чекати, що гексаціаноферати (III, II) калію будуть достатньо ефективними збирачами поверхнево-активних катіонів, зокрема йонів гексадецилпіридинію, у процесі їхнього вилучення методом осаджувальної флотації: їхня розчинність (S) замала.

Добуток розчинності (ДР) сублатів розраховували згідно рівнянню:

$$\text{ДР} = [(C_{16}H_{33}N^+C_5H_5)]^z [Fe(CN)_6]^{-z}, \quad (3)$$

де $(C_{16}H_{33}N^+C_5H_5)$ — йон гексадецилпіридинію; $[Fe(CN)_6]^{-z}$ — гексаціаноферат-йон; z — заряд йона; $(C_{16}H_{33}N^+C_5H_5)_z [Fe(CN)_6]^{-z}$ — сублат.

Теоретичний аналіз процесу флотаційного вилучення іонів гексадецилпіридинію у формі їх важкорозчинних гексаціаноферату (III) і гексаціаноферату (II) гексадецилпіридинію здійснювали на основі уявлень, згідно з якими при флотації “до кінця” [4] (тобто до практично повного вилучення із розчину сублату) залежність між ступенем флотаційного вилучення іонів гексадецилпіридинію (γ) та розчинністю сублату визначається за рівнянням:

$$\gamma = [1 - (z \cdot S/C_0)] \cdot 100\%, \quad (4)$$

де C_0 — початкова концентрація ПАР у розчині до флотації.

Рівняння (4) дозволяє прогнозувати максимально можливий ступінь флотаційного вилучення іонів гексадецилпіридинію за їхньою початковою концентрацією у розчині і величиною розчинності сублату. Перевірка слушності даного рівняння показала, що значення γ і α , розраховані теоретично та знайдені експериментально, досить близькі (див. таблицю). Але виконується воно лише в тому випадку, коли осаджувач вводиться у розчини ПАР у кількості, стехіометрично необхідній для утворення важкорозчинної солі $[(C_{16}H_{33}NC_5H_5)]_z[Fe(CN)_6]$. Про можливість утворення сполуки такого складу свідчать одержані результати ІЧ спектроскопічного вивчення осаду, утвореного при взаємодії $2,6 \cdot 10^{-4}$ М водного розчину БГДП з $8,6 \cdot 10^{-5}$ М водним розчином гексаціаноферату (III) калію при рН ≈ 5 (рис. 1).

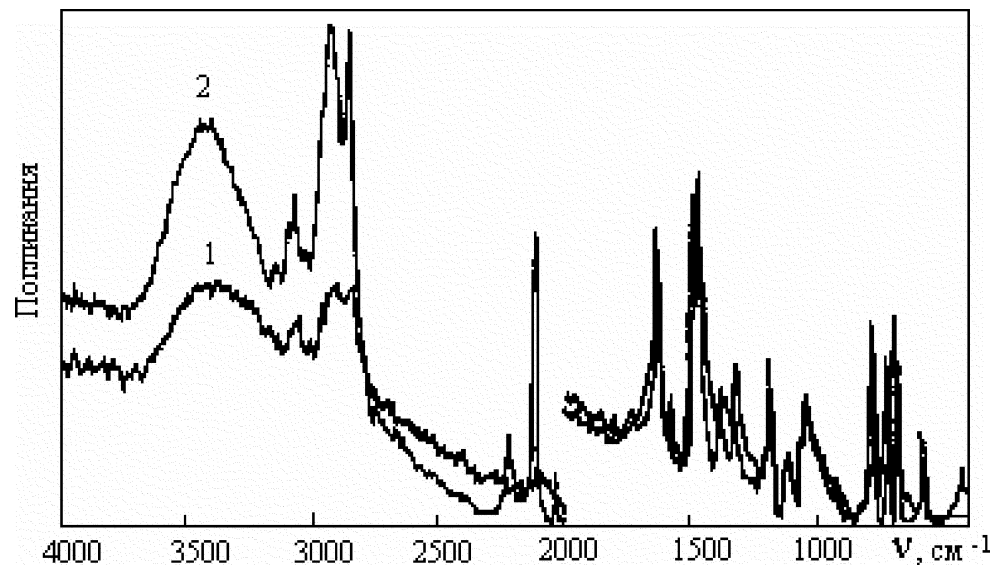


Рис. 1. ІЧ спектри поглинання броміду гексадецилпіридинію (1) та продукту його взаємодії з гексаціанофератом (III) калію (2)

ІЧ спектри інтерпретували за відомими кореляціями та шляхом порівняння ІЧ спектрів БГДП і продукту його взаємодії з гексаціанофератом (III) калію [5–8].

Спектр БГДП характеризується, по-перше, трьома смугами поглинання піридинієвого кільця ($1480\text{--}1510\text{ см}^{-1}$, $1550\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ і $1580\text{--}1650\text{ см}^{-1}$), а, по-друге, смугами валентних коливань метильних груп — CH_3 при 1380 см^{-1} , валент-

них асиметричних (2920 см^{-1}) і симетричних (2850 см^{-1}), а також деформаційних віяльних (1325 см^{-1}) та маятникових (785 см^{-1}) коливань метиленових груп — $(\text{CH}_2)_n$ — у вуглеводневому радикалі ПАР [5] (рис. 1, крива 1).

В ІЧ спектрі продукту взаємодії БГДП з гексаціанофератом (III) калію з'являються в низькочастотній ділянці смуги поглинання деформаційних коливань кутів залізо-вуглець-азот ($\delta_{\text{Fe-C}\equiv\text{N}} = 435\text{ см}^{-1}$), валентних коливань зв'язків залізо-вуглець ($\nu_{\text{Fe-C}} = 580\text{ см}^{-1}$), а також інтенсивні смуги поглинання, характерні для груп $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($2030\text{--}2120\text{ см}^{-1}$) [7, 8] (рис. 1, крива 2). Виявлене, очевидно, пов'язано з тим, що N-вмісний органічний катіон гексадецилпіридинію суттєво не змінює принципову будову ціанідного аніона. Відбувається лише незначне зсування виявлених смуг поглинання, на що в даному випадку може впливати розмір зовнішньосферного катіона гексадецилпіридинію та ступінь окислення металу-комплексоутворювача (Fe^{3+}) [7, 8]. Смуги поглинання, які відповідають поглинанню гетероциклу БГДП ($940, 1490$ і 1590 см^{-1} [8]), мало змінюються. З результатів ІЧ досліджень виходить, що взаємодія БГДП з гексаціанофератом (III) калію не призводить до руйнування комплексного аніона, а його приєднання відбувається з утворенням солі складу $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot m\text{H}_2\text{O}$, яка є кристалогідратом, про що свідчить наявність в ІЧ спектрі широких смуг поглинання в ділянці $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ і 1640 см^{-1} (відповідно валентних і деформаційних коливань груп — OH) [5].

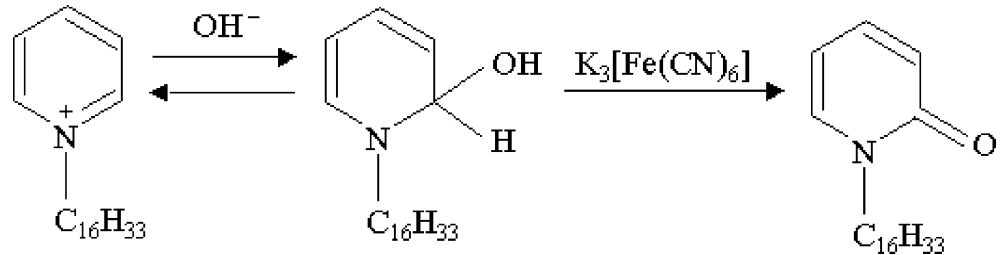
З метою встановлення термічної стійкості одержаного продукту проведено його термогравіметричне дослідження (рис. 2, а). Для порівняння були зняті термогравіграми індивідуальних БГДП (рис. 2, б) і гексаціаноферату (III) калію (рис. 2 в). Наявність кристалізаційної води виявлено тільки в продукті взаємодії йонів гексадецилпіридинію з гексаціанофератом (III) калію: на кривій ДТА спостерігається незначний ендотермічний ефект при 100°C (рис. 2, а). Втрата ваги зразка, що дорівнює $3,85\%$, свідчить про відщиплення $2,5$ молекул води. На термогравіграмі (рис. 2, а) відсутній явний пік екзоэффекту з екстремальною точкою при 110°C , який існує на кривій ДТА індивідуальної катіонної ПАР (може бути пов'язаний зі структурними перебудовами усередині молекул БГДП), а також глибока ендотерма при 610°C , що характеризує розклад простого фероціаніду заліза (III) [8] (рис. 2, в). Температурний інтервал розкладу безводного продукту ($250\text{--}270^\circ\text{C}$) нижчий за температурний інтервал розкладу індивідуального гексаціаноферату (III) калію ($370\text{--}390^\circ\text{C}$), але вищий за температурний інтервал розкладу катіонної ПАР ($110\text{--}150^\circ\text{C}$) (Згідно з літературними даними [9] температура плавлення БГДП дорівнює $\approx 80\text{--}85^\circ\text{C}$). Терморозклад продукту, загальна втрата ваги (Δm) якого у процесі термолізу складає 86% , закінчується високо-температурним вигоранням його органічного фрагменту в інтервалі температур $500\text{--}760^\circ\text{C}$ (спостерігається екзоэффект з екстремальною точкою при 630°C).

Таким чином, можна стверджувати, що взаємодія йонів гексадецилпіридинію з гексаціанофератом (III) калію призводить до утворення нової сполуки, індивідуальність якої підтверджується не тільки появою в ІЧ спектрі нових характеристичних і деяким зміщенням уже існуючих смуг поглинання [10], але й її термічною відмінністю від індивідуальних компонентів. Подібного роду сполуки можуть бути рекомендовані для їхнього подальшого використання у шляхово-транспортному будівництві.

Флотатійне вилучення БГДП із водних розчинів за допомогою гексаціанофератів (III і II) калію проводили у середовищі, близькому до нейтральної, оскільки відомо, що:

1) у сильнолужному середовищі четвертинні солі алкілпіридинію перетворюються на третинні аміни [11];

2) в лужному середовищі гексаціаноферат (III) калію слугує каталізатором переводу солей N-алкілпіридинію, зокрема броміду гексадецилпіридинію, у N-алкіл-2-піридон (N-гексадецил-2-піридон) [12]:



3) гексаціаноферат (II) калію у присутності кислот і гексаціаноферат (III) калію при нагріванні з розбавленими сильними кислотами розкладаються з утворенням найсильнішої отрути — синильної кислоти [13].

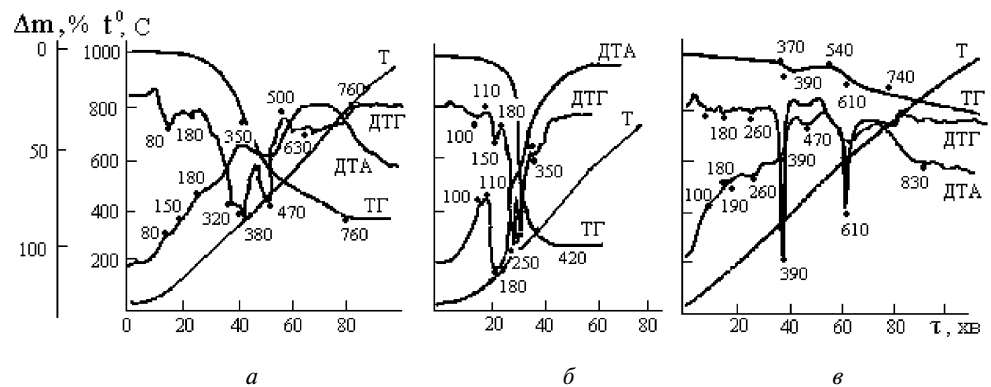


Рис. 2. Термограмми продукту взаємодії броміду гексадецилпіридинію з гексаціанофератом (III) калію (а) та індивідуальних броміду гексадецилпіридинію (б) і гексаціаноферату (III) калію (в)

Досліди показали, що зі зменшенням витрати осаджувача ступінь флотаційного вилучення йонів гексадецилпіридинію знижується, а ступінь переходу розчину у піну збільшується. При невеликій витраті осаджувача (менше стехіометрично необхідній для повного зв'язування йонів гексадецилпіридинію в їхні важкорозчинні гексаціаноферати (III і II) гексадецилпіридинію) процес вилучення перебігає у пінному режимі, а при великій — у піночному [4], причому об'єм пінного продукту в останньому випадку не перевищує 5–9% об'єму флотовааного розчину.

Отже, користуючись уперше експериментально одержаними значеннями розчинності продуктів взаємодії БГДП з гексаціанофератами (III, II) калію, а також рівнянням (4), можна дійти висновку, що процес флотаційного вилучення катіонної ПАР із технологічних слабо кислих, нейтральних і слабо лужних водних розчинів у присутності гексаціаноферату (III або II) калію доцільно здійснювати в області концентрацій від $5,2 \cdot 10^{-5}$ М (20 мг/дм³) до $C < KKM_{\text{БГДП}}$. Вве-

дення гексаціанофератів (III або II) калію у стехіометричній кількості або дещо більшій кількості у водні розчини солі гексадецилпіридинію (табл.) та інших представників цього гомологічного ряду дозволяє інтенсифікувати процес вилучення солей гексадецилпіридинію методом осаджувальної флотації: підвищити у порівнянні з їхнім пінним фракціонуванням ступінь флотаційного вилучення (з 70 до 94%), тобто зменшити залишкову концентрацію йонів гексадецилпіридинію в розчині від 50 до 2–3 мг/дм³ (що задовольняє вимогам їхнього скидання у міську каналізацію [14]), та більше, ніж в 10 разів зменшити ступінь переходу розчину у піну.

Таблиця
Значення розчинності (S), добутку розчинності (ДР) та ступеня флотаційного вилучення солей гексадецилпіридинію

Сіль гексадецилпіридинію	S, моль/дм ³	ДР	γ, %	α, %
			розр.	експ.
C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅ Br	6,2·10 ⁻⁴	—	68	—
(C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅) ₃ [Fe(CN) ₆]	3,5·10 ⁻⁶	4,1·10 ⁻²¹	92	91
(C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅) ₄ [Fe(CN) ₆]	1,9·10 ⁻⁶	6,3·10 ⁻²⁷	94	93

Література

1. Швердяев О. Н., Белов П. С., Шкитов А. М. Поверхностно-активные вещества. Свойства, технология, применение, экологические проблемы. — М.: Изд-во ВЗПИ, 1992. — 171 с.
2. Химия ферроцианидов / Под ред. И. В. Тананаева, Г. Б. Сейфера, Ю. Я. Харитонова и др. — М.: Наука, 1971. — 320 с.
3. Стрельцова О. О., Волювач О. В. Вилучення броміду цетилпіридинію методом осаджувальної флотації // Укр. хім. журн. — 2001. — Т. 67, № 8. — С. 89–93.
4. Гольман А. М. Ионная флотация. — М.: Недра, 1982. — 144 с.
5. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и МАСС спектроскопии в органической химии. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. — 238 с.
6. Литл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. — М.: Мир. — 1961. — 514 с.
7. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. — М.: Недра, 1966. — 412 с.
8. Семеншин Д. І. Ціанідні комплекси перехідних металів з сполуками, що містять азот і кисень: Автореф. дис... д-ра хім. наук: 02.00.01. / Львівськ. держ. ун-т. — Львів, 1999. — 36 с.
9. Фрайштат Д. М. Реактивы и препараты для микроскопии. — М.: Химия, 1980. — 480 с.
10. Streltsova E. A., Voluvach O. V. IR studies of cetylpyridinium hexacyanoferrate (III) // Abstract of XVI International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". — Sevastopol, 2003. — P. 245.
11. Сеткина В. Н. О реакциях обмена и расщепления в группе четвертичных аммониевых соединений: Дис. ... д-ра хім. наук: 02.00.03. — М., 1950. — 366 с.
12. Advances in heterocyclic chemistry / Ed. By A. R. Katritzky, A. J. Boulton. — N. Y., 1975. — P. 1–82.
13. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. — М.: Химия, 1974. — 408 с.
14. ДСТУ 3812-98 Охорона довкілля та раціональне поводження з ресурсами. Контроль оперативних стічних вод очисних споруд міст і промислових підприємств: Загальні положення. — Введ. 1999.07.01. — Офіц. вид. — К.: Держстандарт України, 1999. — IV. 6 с.

О. В. Волювач, Е. А. Стрельцова

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии, проблемная
научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

**ВЫДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ ГЕКСАДЕЦИЛПИРИДИНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ
ОСАДИТЕЛЬНОЙ ФЛОТАЦИИ**

Резюме

С учетом впервые полученных данных по растворимости и произведению растворимости гексацианоферратов (III, II) гексадецилпиридиния показано, что гексацианоферраты калия в стехиометрическом или несколько большем количестве позволяют выделять соли гексадецилпиридиния на 91–94% из разбавленных слабокислых, нейтральных и слабощелочных водных растворов в режиме осадительной флотации. Проведены ИК спектроскопическое и термогравиметрическое исследования продукта взаимодействия бромид гексадецилпиридиния с гексацианоферратом (III) калия. Определен концентрационный диапазон эффективного действия осадительной флотации.

Ключевые слова: соли гексадецилпиридиния, осадительная флотация, гексацианоферраты (III, II) калия.

O. V. Voluvach, E. A. Streltsova

Odessa National University, Department of Physical and Colloidal Chemistry,
Research Laboratory of Voltage Supplies,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**ISOLATION OF HEXADECYLPYRIDINIUM SALTS FROM SOLUTIONS
BY PRECIPITATING FLOTATION METHODS**

Summary

With the account for the first time the received data on solubility and product of solubility hexacyanoferrates (III, II) hexadecylpyridinium it is shown, that potassium hexacyanoferrates (III, II) in stoichiometric quantity or a little bit lot allow to allocate salts hexadecylpyridinium for 91–94% from the diluted subacidic, neutral and alkaline aqueous solutions in a mode precipitating flotation. Are lead IR spectroscopy and thermogravimetry researches of a product of interaction of bromide hexadecylpyridinium with potassium hexacyanoferrates (III, II). The concentration range effective actions precipitating flotation is determined.

Keywords: hexadecylpyridinium salts, precipitating flotation, potassium hexacyanoferrates (III, II).