

МИКРОЭМУЛЬСИИ В СИСТЕМАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ–БУТАНОЛ-1–ЭКСТРАГЕНТ–КЕРОСИН–ВОДА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОКСИДНОГО СЫРЬЯ

© А. С. Полякова, Н. М. Мурашова*, Е. В. Юртов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

* E-mail: namur_home@mail.ru

Поступила в Редакцию 29 марта 2019 г.

После доработки 10 декабря 2019 г.

Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Изучены области существования и свойства экстрагентсодержащих микроэмульсий в системах додецилсульфат натрия–бутанол-1–экстрагенты–керосин–вода в присутствии экстрагентов: капроновой кислоты, ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, смеси трибутилфосфата и уксусной кислоты. На модельной системе с CuO показана возможность применения микроэмульсии додецилсульфата натрия, содержащей выбранные экстрагенты, для выщелачивания цветных металлов из оксидного сырья. Наиболее высокие степени извлечения меди достигаются при содержании в микроэмульсии $2.00 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ капроновой кислоты или $0.25 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты.

Ключевые слова: микроэмульсия; экстрагенты; извлечение цветных металлов; выщелачивание; наноструктурированные системы

DOI: 10.31857/S0044461820020139

Микроэмульсии как термодинамически стабильные дисперсии, содержащие домены нанометрового размера, обладают большой межфазной поверхностью на границе масло–вода, на которой могут концентрироваться молекулы экстрагента. Это свойство делает их привлекательными для применения в жидкостной экстракции. Извлечение веществ с помощью микроэмульсий может быть более эффективным, чем классическая жидкостная экстракция, за счет повышения скорости экстракции и увеличения экстрагируемости целевых компонентов [1]. Например, для извлечения цветных металлов предложено использование микроэмульсий в системах додецилбензолсульфонат натрия–ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота–*n*-бутанол–керосин–вода [2], бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия–*n*-пентанол–*n*-гептан–водный раствор NaCl [3], олеат натрия–*n*-пентанол–*n*-гептан–водный раствор NaCl [4], три-*n*-октиламин–вторичный октанол–керосин–водный раствор HCl [5], бромид цетилтриметиламмония–*n*-пентанол–гептан–вода [6].

На кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева был впервые предложен

метод микроэмульсионного выщелачивания — извлечения металлов из природного и техногенного сырья, находящегося в виде твердой фазы, путем его обработки экстрагентсодержащей микроэмульсией. После выщелачивания производится отделение твердого остатка и реэкстракция целевых компонентов из микроэмульсии. Особенностью данного метода является селективное извлечение целевых компонентов и их включение в микроэмульсию (экстракция) уже на стадии обработки твердой фазы (выщелачивания), т. е. в одном процессе совмещаются выщелачивание и экстракция. Была показана возможность селективного извлечения цветных металлов (меди, кобальта, никеля) экстрагентсодержащими микроэмульсиями на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия [7, 8].

Основным недостатком микроэмульсий на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa) является высокая стоимость ее компонентов. Поэтому актуальной задачей является разработка микроэмульсий для выщелачивания цветных металлов на основе дешевых, промышленно производимых поверхностно-активных веществ (ПАВ) и экстрагентов. В качестве ПАВ для формирования микроэмульсии может

служить додецилсульфат натрия (ДСН), который в присутствии бутанола-1 образует микроэмульсию с широкой областью существования по воде [9].

Целью данной работы являлось исследование области существования и свойств микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–экстрагент–керосин–вода, а также оценка возможности ее применения для микроэмульсионного выщелачивания цветных металлов из оксидного сырья на примере меди.

Экспериментальная часть

В работе использовались: додецилсульфат натрия (Химмед, не менее 95% основного вещества), бутанол-1 (Кемикал лайн, «чистый»), капроновая кислота (Acros organics, 99%), ди-(2-этилгексил)-фосфорная кислота (Д2ЭГФК) (Merck, не менее 95% основного вещества), трибутилфосфат (ТБФ) (Acros organics, 99%), уксусная кислота («чистый»), керосин (смесь углеводородов C_8 – C_{15} , плотность при 20°C 770 кг·м⁻³), гидроксид натрия («чистый»), порошок CuO («чистый», размер частиц 5–75 мкм, $d_{cp} = 23$ мкм).

Для приготовления микроэмульсии смешивали рассчитанные количества воды, бутанола-1 и экстрагента (капроновой кислоты, Д2ЭГФК либо ТБФ и уксусной кислоты), добавляли навеску додецилсульфата натрия, рассчитанное количество керосина и перемешивали до полного растворения додецилсульфата натрия и образования оптически прозрачной микроэмульсии. Погрешность по концентрациям компонентов микроэмульсии при приготовлении образцов составляла менее 1%.

Области существования микроэмульсии определяли в термостатируемой пробирке при температуре 20°C титрованием приготовленной микроэмульсии с начальным соотношением молярных концентраций воды и ПАВ $W = [H_2O]/[ДСН] = 10$ дистиллированной водой с шагом $\Delta W = 1.0$. Титрование проводили до появления устойчивого помутнения и последующего расслоения микроэмульсии. Отмечали также характер фаз, образующихся при расслаивании микроэмульсии.

Температурную устойчивость микроэмульсии определяли путем термостатирования пробирки с микроэмульсией в интервале температур 20–94°C с шагом 2° в течение 15 мин. Отмечали количество и характер фаз, существующих в исследуемой системе при данной температуре.

Размер капель микроэмульсии определяли методом динамического светорассеяния на приборе

Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Для получения статистически достоверного результата каждое измерение проводили не менее 5 раз.

Выщелачивание проводили в закрытой колбе при температуре 80°C при соотношении массы твердой фазы (г) и объема жидкой (мл) 1:50 (объем жидкой фазы составлял 80 мл) при одновременном механическом перемешивании со скоростью 1000 об·мин⁻¹ на магнитной мешалке ICT Basic и ультразвуковом воздействии мощностью 26.2 Вт, создаваемом с помощью ультразвукового диспергатора УЗД 13-0.1/22.

В ходе выщелачивания отбирали пробы микроэмульсии объемом 2 мл, в которых определяли содержание меди. Чтобы удалить взвешенные частицы твердой фазы, пробы микроэмульсии центрифугировали со скоростью 8000 об·мин⁻¹ в течение 15 мин в центрифуге ОПН-8. Медь реэкстрагировали из микроэмульсии путем смешивания с трехкратным по объему количеством 10 мас%-ного раствора азотной кислоты. Для завершения процесса реэкстракции и разделения фаз образцы выдерживали не менее 1 сут при комнатной температуре. Затем определяли содержание меди в водной фазе реэкстракта фотометрическим методом по окрашиванию купризомом с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2 при длине волны 590 нм в стеклянных кюветах с длиной оптического пути 1 см. Погрешность экспериментов по извлечению меди с помощью экстрагентсодержащих микроэмульсий с последующим фотометрическим определением меди в реэкстракте не превышала 3.5%.

Обсуждение результатов

Область существования и свойства микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия–бутанол-1–экстрагент–керосин–вода. Область существования микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–керосин–вода в отсутствие экстрагентов определяли для систем, содержащих в органической фазе от 0.20 до 0.60 моль·л⁻¹ додецилсульфата натрия. Отношение молярной концентрации бутанола-1, выполняющего в данной системе роль дополнительного ПАВ, к молярной концентрации додецилсульфата натрия ($S = [\text{бутанол}]/[\text{ДСН}]$) составляло от 4 до 10. Обнаружено, что в исследуемом диапазоне значений S граница области существования микроэмульсии не зависит от величины соотношения молярных концентраций бутанола-1 и додецилсульфата натрия (рис. 1, кривая 1). Необходимо отметить, что граница области существования микроэмульсии в керосине совпа-



Рис. 1. Псевдотрехкомпонентная диаграмма систем додецилсульфат натрия–бутанол-1–экстрагент–керосин–вода.

Система: 1 — без экстрагента; 2 — с капроновой кислотой, $c_{\text{капроновой к-ты}} = 0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; 3 — с трибутилфосфатом и уксусной кислотой, $c_{\text{ТБФ}} = 0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $c_{\text{уксусной к-ты}} = 0.12 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; 4 — с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой, $c_{\text{Д2ЭГФК}} = 0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; 5 — предел растворимости додецилсульфата натрия (по данным [9]).

Область выше приведенных кривых соответствует микроэмульсии IV типа по классификации Винзора.

дает с известной границей области существования микроэмульсии додецилсульфата натрия в гептане [9].

Поскольку все выбранные для исследования экстрагенты имеют дифильное строение, они могут выступать в качестве дополнительного ПАВ, принимающего участие в стабилизации капель микроэмульсии. Исходя из этого, можно заменить часть бутанола-1, используемого для получения микроэмульсии, на экстрагент (капроновую кислоту, Д2ЭГФК либо трибутилфосфат). Была определена граница области существования микроэмульсий, содержащих в органической фазе от 0.20 до 0.60 моль \cdot л⁻¹ додецилсульфата натрия и 0.25 моль \cdot л⁻¹ выбранного экстрагента. Величина S в этих микроэмульсиях определялась как отношение суммы молярных концентраций бутанола-1 и экстрагента к молярной концентрации додецилсульфата натрия и во всех исследуемых системах составляла 10. При использовании в качестве экстрагента трибутилфосфата в микроэмульсию дополнительно вводили уксусную кислоту (отношение [ТБФ]/[уксусная кислота] = 2.14), поскольку ранее было показано, что выщелачивание металлов ТБФ-содержащей микроэмульсией происходит только в присутствии уксусной кислоты [8].

На псевдотрехкомпонентной диаграмме (рис. 1) показаны границы области существования микроэмульсии додецилсульфата натрия в присутствии экстрагентов: капроновой кислоты (кривая 2), трибутилфосфата (кривая 3) и Д2ЭГФК (кривая 4). Во всех исследуемых системах наблюдается сужение области существования микроэмульсии по сравнению с системой додецилсульфат натрия–бутанол-1–керосин–вода, не содержащей экстрагент, при этом форма области существования не изменяется. Наибольшее влияние на область существования микроэмульсии оказывает присутствие Д2ЭГФК.

Чтобы исследовать влияние концентрации экстрагентов на область существования микроэмульсии, выбрали систему, содержащую в органической фазе 0.40 моль \cdot л⁻¹ додецилсульфата натрия. Концентрации экстрагентов в органической фазе изменяли от 0.00 до 1.50 моль \cdot л⁻¹ для капроновой кислоты и Д2ЭГФК, от 0.00 до 1.62 моль \cdot л⁻¹ для трибутилфосфата. Отношение $S = ([\text{бутанол-1}] + [\text{экстрагент}])/[\text{ДСН}]$ во всех исследуемых системах составляло 10. Определяли значения максимального содержания воды, при котором в системе существовала микроэмульсия (солюбилизационную емкость по воде), выраженного в виде мольного отношения воды и додецилсульфата натрия $W_{\text{кр}} = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{ДСН}]$. Полученные зависимости $W_{\text{кр}}$ от концентрации экстрагента в органической фазе микроэмульсии приведены на рис. 2.

Солюбилизационная емкость микроэмульсии, содержащей капроновую кислоту, незначительно зависит от концентрации экстрагента в системе (рис. 2, а). Солюбилизационная емкость микроэмульсии, содержащей Д2ЭГФК, снижается при повышении концентрации экстрагента (рис. 2, б), причем при концентрации Д2ЭГФК в органической фазе 1.50 моль \cdot л⁻¹ и выше микроэмульсия не образуется. При использовании в качестве экстрагента смеси трибутилфосфата и уксусной кислоты наблюдается тенденция снижения $W_{\text{кр}}$ при концентрации трибутилфосфата в органической фазе более 0.65 моль \cdot л⁻¹ (рис. 2, в). Снижение $W_{\text{кр}}$ микроэмульсии в присутствии экстрагента ранее наблюдалось в системе Д2ЭГФК–Д2ЭГФК–керосин–вода при концентрации Д2ЭГФК в органической фазе более 0.10 моль \cdot л⁻¹ [10]. Данный эффект объяснялся тем, что при малых концентрациях (менее 0.10 моль \cdot л⁻¹) Д2ЭГФК выступает в качестве дополнительного ПАВ, стабилизирующего капли микроэмульсии, а при более высоких концентрациях в микроэмульсии Д2ЭГФК способствует повышению молекулярной растворимости Д2ЭГФК в органической фазе [11].

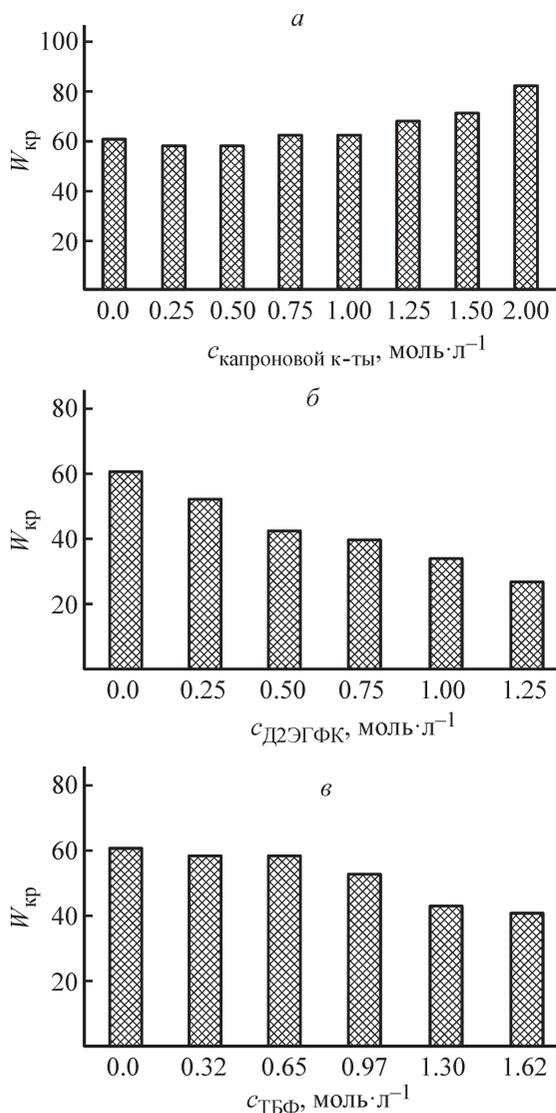


Рис. 2. Зависимость максимального содержания воды в микроэмульсии (выраженного в виде мольного отношения воды и додецилсульфата натрия $W_{кр} = [H_2O]/[ДСН]$) в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–экстрагент–керосин–вода от концентрации экстрагента в органической фазе микроэмульсии.

Экстрагент: а — капроновая кислота, б — ди-(2-этилгексил)-фосфорная кислота, в — трибутилфосфат в смеси с уксусной кислотой (отношение $[ТБФ]/[уксусная\ кислота] = 2.14$).

Полученные данные показывают, что в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–керосин–вода может быть заменено до 1/4 части (по молям) бутанола-1 на экстрагент с сохранением либо незначительным уменьшением сольubilизационной емкости микроэмульсии по воде. На основе полученных данных можно предложить для выщелачивания металлов составы экстрагентсодержащих микроэмульсий на основе додецилсульфата натрия, которые обладают

широкой областью существования по воде (значения $W_{кр}$ не менее 35) и способны содержать не менее 2.00 моль·л⁻¹ капроновой кислоты, или не менее 1.62 моль·л⁻¹ трибутилфосфата, или не менее 1.00 моль·л⁻¹ ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты.

Чтобы определить, являются ли полученные системы наноструктурированными, а также не образуется ли раствор при замене части бутанола-1 на экстрагент, были определены гидродинамические диаметры капель обратной микроэмульсии при различных концентрациях экстрагентов (рис. 3). Исследуемые системы содержали в органической фазе 0.40 моль·л⁻¹ додецилсульфата натрия. Во всех исследуемых системах отношение $S = ([\text{бутанол-1}] + [\text{экстрагент}])/[ДСН]$ составляло 10, а значение $W = 40$ (что соответствует объемной доле воды в микроэмульсии 23 об%).

Размер капель микроэмульсии линейно увеличивается с ростом концентрации экстрагентов. Наклон линейных зависимостей диаметра капель микроэмульсии от концентрации экстрагента зависит от природы экстрагента и возрастает в ряду капроновая кислота < трибутилфосфат < Д2ЭГФК. Стоит отметить, что тенденция увеличения гидродинамического диаметра капель с ростом концентрации экстрагента наблюдалась также в системах Д2ЭГФNa–Д2ЭГФК–керосин–вода [10] и Д2ЭГФNa–Д2ЭГФК–декан–вода [11].

Поскольку процесс выщелачивания проводится при высоких температурах (80°C), была исследова-

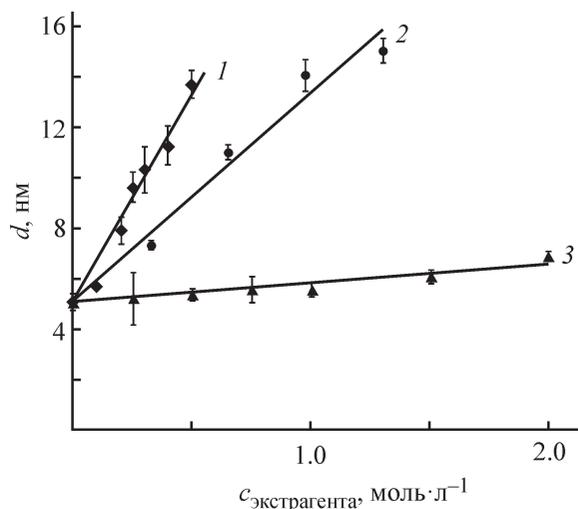


Рис. 3. Зависимость гидродинамического диаметра капель микроэмульсии от концентрации экстрагента в органической фазе микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–экстрагент–керосин–вода. Экстрагент: 1 — ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, 2 — трибутилфосфат в смеси с уксусной кислотой (отношение $[ТБФ]/[уксусная\ кислота] = 2.14$), 3 — капроновая кислота.

на температурная устойчивость микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–капроновая кислота–керосин–вода, содержащих от 0.30 до 0.50 моль·л⁻¹ додецилсульфата натрия и от 0.00 до 2.00 моль·л⁻¹ капроновой кислоты. Отношение $S = ([\text{бутанол-1}] + [\text{капроновая кислота}]) / [\text{ДСН}]$ составило 5.6. Значение W изменяли в диапазоне от 25 до 60. Обнаружено, что все исследуемые микроэмульсии сохраняют устойчивость в интервале температур 20–94°C. Исследование температурной устойчивости микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота–керосин–вода, содержащей 0.25 моль·л⁻¹ Д2ЭГФК, и в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–трибутилфосфат–уксусная кислота–керосин–вода, содержащих 0.75 и 1.00 моль·л⁻¹ трибутилфосфата, показало, что при $W = 40$ микроэмульсии не расслаиваются в интервале температур 20–90°C.

Возможность применения экстрагентсодержащих микроэмульсий додецилсульфата натрия для извлечения цветных металлов из оксидного сырья. По сравнению с трибутилфосфатом и Д2ЭГФК капроновая кислота является более дешевой, а также оказывает наименьшее влияние на физико-химические свойства микроэмульсии. Было рассмотрено влияние концентрации капроновой кислоты и воды в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–капроновая кислота–керосин–вода на микроэмульсионное выщелачивание меди на модельной системе с оксидом меди(II) (рис. 4). Выщелачивание проводили микроэмульсиями, содержащими от 0.24 до 2.10 моль·л⁻¹ капроновой кислоты и от 10.1 до 25.3 моль·л⁻¹ во-

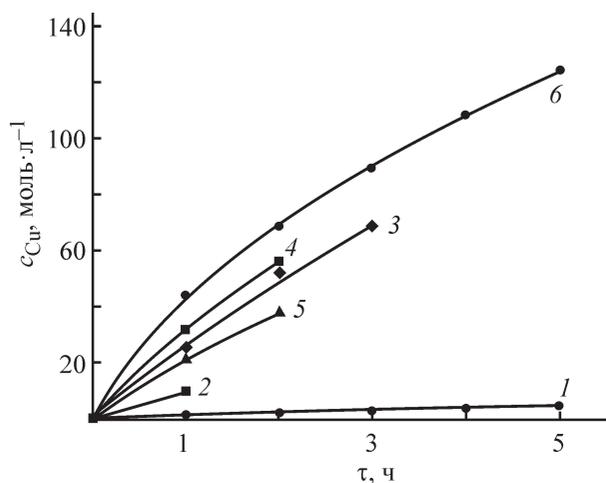


Рис. 4. Кинетические кривые выщелачивания меди микроэмульсиями в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–капроновая кислота–керосин–вода.

1–6 — составы микроэмульсий в табл. 1.

ды. Концентрация додецилсульфата натрия в микроэмульсии находилась в интервале 0.32–0.46 моль·л⁻¹. Значение $S = ([\text{бутанол-1}] + [\text{капроновая кислота}]) / [\text{ДСН}]$ составляло 5.6 и 10.0, величина гидродинамического диаметра капель всех изученных микроэмульсий — 5.6 ± 0.8 нм. Для всех микроэмульсий была определена максимальная степень извлечения меди (табл. 1). Поскольку участки кривых выщелачивания при времени менее 1 ч имеют форму, близкую к линейной, для времени выщелачивания 1 ч была рассчитана начальная скорость процесса (табл. 1).

На устойчивость микроэмульсии в процессе выщелачивания оказывает влияние величина отношения $S = ([\text{бутанол-1}] + [\text{капроновая кислота}]) / [\text{ДСН}]$. При $S = 5.6$ (рис. 4, кривые 2–5) микроэмульсия расслаивается через 2–3 ч после начала выщелачивания, в то время как при $S = 10$ (рис. 4, кривая 6) микроэмульсия остается устойчивой в течение всего времени проведения эксперимента (5 ч).

Содержание воды в микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–капроновая кислота–керосин–вода в области значений выше 10.1 моль·л⁻¹ (18 об%) практически не влияет на процесс выщелачивания меди. Незначительное различие в начальной скорости (рис. 4, кривые 3–5) вызвано варьированием концентрации экстрагента в микроэмульсии от 1.95 до 2.14 моль·л⁻¹. При концентрации воды 10.1 моль·л⁻¹ начальная скорость выщелачивания значительно снижается; кроме того, микроэмульсия расслаивается уже через 1 ч после начала выщелачивания (рис. 4, кривая 2).

Скорость выщелачивания и максимальная степень извлечения меди в значительной степени зависят от содержания капроновой кислоты в микроэмульсии. Начальная скорость выщелачивания возрастает в 27.6 раза при повышении концентрации экстрагента в микроэмульсии от 0.24 до 2.00 моль·л⁻¹. Степень извлечения меди через 5 ч выщелачивания при этом увеличивается в 26 раз (табл. 1). Аналогичное влияние концентрации экстрагента на скорость микроэмульсионного выщелачивания меди было продемонстрировано для системы Д2ЭГФNa–Д2ЭГФК–керосин–вода [10].

Таким образом, состав микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–капроновая кислота–керосин–вода, позволяющий достичь высокой начальной скорости выщелачивания и степени извлечения меди, следующий: 2.00–2.10 моль·л⁻¹ капроновой кислоты и 12.7–15.2 моль·л⁻¹ воды. Предпочтительной является микроэмульсия, в которой отношение $S = 10$, поскольку она остается стабильной в течение всего времени выщелачивания.

Таблица 1

Параметры процесса выщелачивания меди из оксида меди микроэмульсиями в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–капроновая кислота–керосин–вода

№ состава (рис. 4)	$C_{\text{экстр}}$ в микроэмульсии, моль·л ⁻¹	$C_{\text{H}_2\text{O}}$ в микроэмульсии, моль·л ⁻¹	Объемная доля воды в микроэмульсии, об%	Начальная скорость выщелачивания, моль·м ⁻³ ·с ⁻¹	Максимальная степень извлечения меди, %
1	0.24	12.7	23.0	0.3	1.9 ± 0.1
2	1.84	10.1	18.2	2.9	4.0 ± 0.2
3	2.10	15.2	27.3	7.4	28.4 ± 1.0
4	2.14	20.2	36.4	8.0	23.0 ± 0.8
5	1.95	25.3	45.5	6.0	15.0 ± 0.5
6	2.00	12.7	23.0	9.1	49.7 ± 1.7

Для сравнения было исследовано выщелачивание меди микроэмульсиями в системах додецилсульфат натрия–бутанол-1–Д2ЭГФК–керосин–вода и додецилсульфат натрия–бутанол-1–трибутилфосфат–уксусная кислота–керосин–вода, а также в ранее изученной системе Д2ЭГФNa–Д2ЭГФК–керосин–вода [8]. Микроэмульсии содержали 0.38 моль·л⁻¹ додецилсульфата натрия и 12.7 моль·л⁻¹ воды. Отношение $S = ([\text{бутанол-1}] + [\text{экстрагент}]) / [\text{ДСН}]$ составило 10. Были выбраны следующие концентрации экстрагентов: для микроэмульсии с трибутилфосфатом и уксусной кислотой концентрация трибутилфосфата составила 0.75 и 1.00 моль·л⁻¹, отношение $[\text{ТБФ}] / [\text{уксусная кислота}] = 2.14$; для микроэмульсии с Д2ЭГФК концентрация экстрагента в микроэмульсии составила 0.25 моль·л⁻¹. Микроэмульсия ди-(2-этилгексил)-фосфата натрия содержала 1.23 моль·л⁻¹ Д2ЭГФNa, 0.25 моль·л⁻¹ Д2ЭГФК и 12.7 моль·л⁻¹ воды. По полученным кинетическим кривым выщелачивания (рис. 5) были рассчитаны величины начальной скорости процесса и максимальной степени извлечения меди (табл. 2).

Микроэмульсии с трибутилфосфатом и уксусной кислотой имеют крайне низкую скорость выщелачивания и степень извлечения меди, что делает их непригодными для микроэмульсионного выщелачивания этого металла. Микроэмульсия додецилсульфата натрия, содержащая 0.25 моль·л⁻¹ Д2ЭГФК, имеет достаточно высокую начальную скорость выщелачивания. Необходимо отметить, что размер капель микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–Д2ЭГФК–керосин–вода, содержащей 0.25 моль·л⁻¹ Д2ЭГФК, практически не изменялся после проведения выщелачивания: до выщелачивания он составлял 9.6 ± 0.6 нм, через 5 ч процесса — 9.3 ± 0.5 нм. Степень извлечения меди через 5 ч

выщелачивания такой микроэмульсией сопоставима со степенью извлечения меди микроэмульсией додецилсульфата натрия, содержащей 2.00 моль·л⁻¹ капроновой кислоты, и в 3.8 раза выше степени извлечения меди предложенной ранее микроэмульсией Д2ЭГФNa, содержащей такое же количество Д2ЭГФК. Таким образом, показано преимущество микроэмульсии на основе додецилсульфата натрия перед изученной ранее микроэмульсией ди-(2-этил-

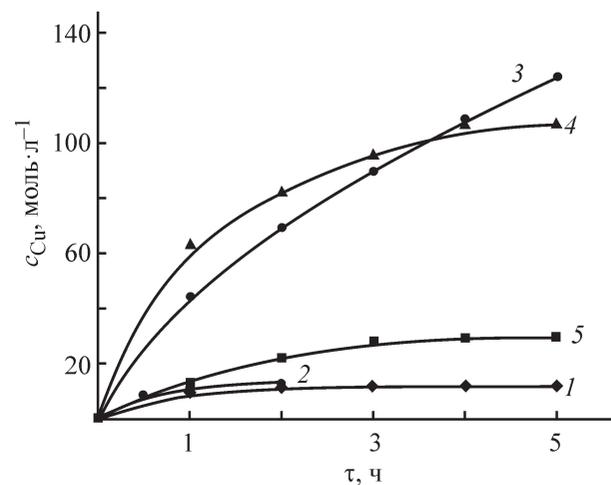


Рис. 5. Кинетические кривые выщелачивания меди микроэмульсией в системах додецилсульфат натрия–бутанол-1–экстрагент–керосин–вода (1–4) и ди-(2-этилгексил)фосфат натрия–ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота–керосин–вода (5).

Экстрагент: 1, 2 — смесь трибутилфосфата и уксусной кислоты; 3 — капроновая кислота; 4, 5 — ди-(2-этилгексил)-фосфорная кислота.

Отношение молярных концентраций $([\text{бутанол-1}] + [\text{капроновая кислота}]) / [\text{ДСН}] = 10$.

1–5 — составы микроэмульсий в табл. 2.

Таблица 2

Параметры процесса выщелачивания меди из оксида меди микроэмульсиями додецилсульфата натрия, содержащими различные экстрагенты

№ состава (рис 5)	Экстрагент	$C_{\text{эстр}}$ в микроэмульсии, моль·л ⁻¹	$C_{\text{H}_2\text{O}}$ в микроэмульсии, моль·л ⁻¹	Начальная скорость выщелачивания, моль·м ⁻³ ·с ⁻¹	Максимальная степень извлечения меди, %
1	Трибутилфосфат + уксусная кислота	0.75	12.7	4.9	5.0 ± 0.2
2	Трибутилфосфат + уксусная кислота	1.00	12.7	5.0	5.1 ± 0.2
3	Капроновая кислота	2.00	12.7	9.9	49.7 ± 1.7
4	Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота	0.25	12.7	18.7	45.5 ± 1.5
5	Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота *	0.25	12.7	3.2	12.0 ± 0.4

* Микроэмульсия в системе Д2ЭГФNa–Д2ЭГФК–керосин–вода.

гексил)фосфата натрия, содержащей такое же количество Д2ЭГФК.

Выводы

Для микроэмульсионного выщелачивания цветных металлов предложены составы экстрагентсодержащих микроэмульсий на основе дешевого, промышленно производимого ПАВ — додецилсульфата натрия. Микроэмульсии сохраняют стабильность при температурах от 20 до 94°C, обладают широкой областью существования по воде и способны содержать не менее 2.00 моль·л⁻¹ капроновой кислоты, или не менее 1.62 моль·л⁻¹ трибутилфосфата, или не менее 1.00 моль·л⁻¹ ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты.

Для выщелачивания меди из оксидного сырья могут быть рекомендованы микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия–бутанол-1–капроновая кислота–керосин–вода и додецилсульфат натрия–бутанол-1–ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота–керосин–вода. Микроэмульсия с Д2ЭГФК позволяет достичь высокой степени извлечения меди при более низкой концентрации экстрагента, чем микроэмульсия, содержащая капроновую кислоту. Однако Д2ЭГФК является более дорогим экстрагентом, чем капроновая кислота, и в промышленном масштабе в России не производится. Поэтому для разработки промышленных процессов извлечения меди из вторичного сырья, например из медьсодержащих гальванических шламов, более перспективной представляется микроэмульсия в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–капроновая кислота–керосин–вода.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Полякова Анастасия Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8849-7175>

Мурашова Наталья Михайловна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1284-5302>

Юртов Евгений Васильевич, д.х.н., чл.-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4972-6625>

Список литературы

- [1] Watarai H. Microemulsions in separation sciences // J. Chromatogr. A. 1997. V. 780. P. 93–102. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00444-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00444-5)
- [2] Brejza E. V., Perez de Ortiz E. S. Phenomena affecting the equilibrium of Al(III) and Zn(II) extraction with Winsor II microemulsions // J. Colloid. Interf. Sci. 2000. V. 227. P. 244–246. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6854>
- [3] Shang K., Yang Y. Z., Guo J. X., Lu W. J., Liu F., Wang W. Extraction of cobalt by the AOT microemulsion system // J. Radioanal Nucl. Chem. 2012. V. 291. P. 629–633. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1443-x>
- [4] Jie F., Bai Zh., Yang X. Extraction of Mn(II) from NaCl solution by NaCl/sodium oleate/n-pentanol/n-heptane microemulsion system // Sep. Sci. Technol. 2018. V. 53. N 9. P. 1351–1360. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1445108>

- [5] He D., Yang Ch., Ma M., Zhuang L., Chen X., Chen Sh. Studies of the chemical properties of tri-n-octylamine–secondary octanol–kerosene–HCl–H₂O microemulsions and its extraction characteristics for cadmium(II) // *Colloids Surf. A: Physicochem Eng Asp.* 2004. V. 232. P. 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.10.005>
- [6] Zhao Y. Y., Tao Z., Chuan-Bo X., Xue-Mei X., Ling L., Zhan-Yu L. Study on the extraction of cobalt and nickel from NH₄SCN solution by Winsor II microemulsion system // *Sep. Purif. Technol.* 2008. V. 60. P. 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.08.006>
- [7] Пат. РФ 2349652 (опубл. 2009). Способ извлечения металлов из твердофазного сырья.
- [8] Murashova N. M., Levchishin S. Yu., Yurtov E. V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate // *Hydrometallurgy.* 2018. V. 175. P. 278. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.12.012>
- [9] Nieuwkoop J. V., Snoei G. Conductivity measurements in single-phase microemulsions of the system sodium dodecyl sulfate/1-butanol/water/heptane // *J. Colloid Interface Sci.* 1985. V. 103. N 2. P. 417–435. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(85\)90119-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90119-5)
- [10] 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 // *J. Surfact. Deterg.* 2014. V. 17. P. 1249–1258. <https://doi.org/10.1007/s11743-014-1598-x>
- [11] Мурашова Н. М., Полякова А. С., Юртов Е. В. Влияние ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты на свойства микроэмульсии в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия–ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота–декан–вода // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. № 5. С. 541–550. <https://doi.org/10.1134/S0023291218050105> [Murashova N. M., Polyakova A. S., Yurtov E. V. The influence of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on the properties of microemulsion in the sodium di-(2-ethylhexyl)phosphate–di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid–decane–water system // *Colloid J.* 2018. V. 80. N 5. P. 513–521. <https://doi.org/10.1134/S1061933X18050101>].
-