

Научная статья
УДК 544.77
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.031

ЭКСТРАГЕНТСОДЕРЖАЩИЕ МИКРОЭМУЛЬСИИ КАК НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СРЕДЫ ДЛЯ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Наталья Михайловна Мурашова

*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия,
namur_home@mail.ru, ORCID 0000-0003-1284-5302*

Аннотация

Предложен метод извлечения металлов из частиц твёрдой фазы с помощью экстрагентсодержащих микроэмульсий, изучены его особенности на модельной системе с CuO. Показано, что метод микроэмульсионного выщелачивания пригоден для извлечения цветных металлов из различных видов рудного и вторичного техногенного сырья, а экстрагентсодержащие микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия являются перспективными функциональными наноматериалами для гидрометаллургии.

Ключевые слова

микроэмульсии, экстрагенты, выщелачивание, цветные металлы, медь, ди-(2-этилгексил)фосфат натрия, додецилсульфат натрия, наноструктурированные среды

Для цитирования:

Мурашова Н. М. Экстрагентсодержащие микроэмульсии как наноструктурированные среды для выщелачивания цветных металлов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 167–171. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.031

Original article

EXTRACTANT-CONTAINING MICROEMULSIONS AS NANOSTRUCTURED MEDIA FOR THE LEACHING OF NON-FERROUS METALS

Nataliya Mikhailovna Murashova

*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,
namur_home@mail.ru, ORCID 0000-0003-1284-5302*

Abstract

A method for extracting metals from solid phase particles using extractant-containing microemulsions is proposed, and its features are studied on a model system with CuO. It is shown that the microemulsion leaching method is suitable for the extraction of non-ferrous metals from various types of ore and secondary technogenic raw materials, and extractant-containing microemulsions based on sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate and sodium dodecyl sulfate are promising functional nanomaterials for hydrometallurgy.

Keywords

microemulsions, extractants, leaching, non-ferrous metals, copper, sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate, sodium dodecyl sulfate, nanostructured media

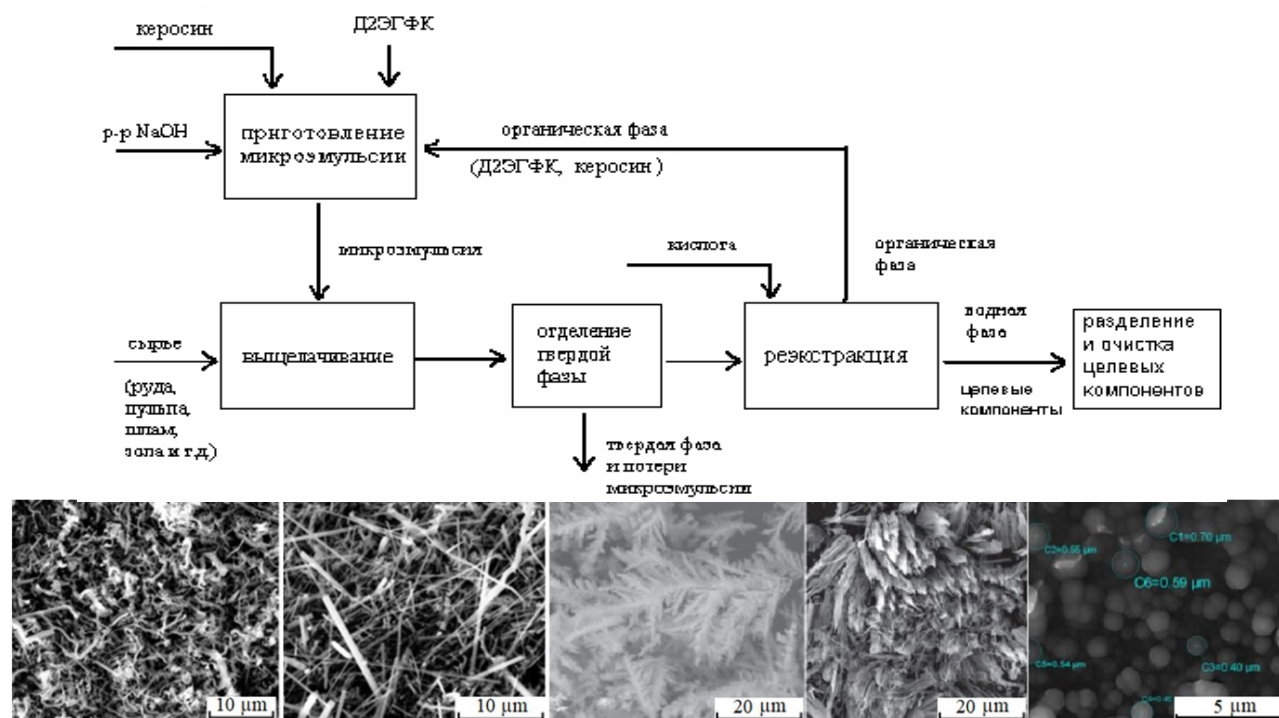
For citation:

Murashova N. M. Extractant-containing microemulsions as nanostructured media for the leaching of non-ferrous metals // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 167–171. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.031

Самоорганизующиеся наноструктуры поверхностно-активных веществ (ПАВ), такие как мицеллы, микроэмульсии (МЭ) и лиотропные жидкие кристаллы, являются перспективными средами для химической технологии, число научных публикаций по этой теме постоянно возрастает [1]. Они являются термодинамически устойчивыми, образуются самопроизвольно, что существенно облегчает промышленное получение таких структур с хорошо воспроизводимыми свойствами. МЭ содержат водную и масляную фазы, они могут способствовать лучшей совместимости полярных и неполярных веществ, играя роль универсального растворителя. На основе МЭ можно создать функциональные наноматериалы путем введения в их состав реагентов (например, экстрагентов, реагентов для химических реакций и т. д.). Такие материалы могут использоваться для решения задачи по созданию новых энерго- и ресурсоэффективных технологий, в том числе для выделения и разделения веществ в химической технологии и гидрометаллургии.

Метод выщелачивания металлов с помощью экстрагентсодержащих МЭ

Были предложен метод извлечения металлов из частиц твёрдой фазы с помощью экстрагентсодержащих МЭ, содержащих капли водной фазы размером в несколько нм [2, 3]. Метод микроэмульсионного выщелачивания предполагает извлечение металлов из природного или техногенного сырья (концентратов, шламов, зол, пылей и т. д.) путём его контакта с экстрагентсодержащей МЭ. После выщелачивания твёрдая фаза отделяется и целевые компоненты реэкстрагируются при введении минеральной кислоты (рисунок).



Обобщенная технологическая схема микроэмульсионного выщелачивания [3, 4]

Главным достоинством микроэмульсионного выщелачивания является селективное извлечение целевых компонентов и их включение в капли МЭ (экстракция) уже на стадии обработки твердой фазы (выщелачивания), то есть совмещение выщелачивания и экстракции в одном процессе и в одном аппарате, что дает возможность создания энерго- и ресурсосберегающих технологий. Селективность извлечения целевых компонентов будет обеспечиваться селективностью экстрагента, входящего в состав МЭ. Поэтому можно избежать перехода в жидкую фазу веществ, которые не растворяются в водной фазе МЭ и плохо экстрагируются введенным в МЭ экстрагентом, например соединений кремния. Кроме того, процесс выщелачивания проводится без концентрированных минеральных кислот и щелочей при сравнительно невысоких температурах.

Извлечение металлов с помощью экстрагентсодержащей МЭ отличается от известного способа экстракционного выщелачивания (обработки руды экстрагентом или раствором экстрагента в органическом растворителе) [5]. В этом случае экстрагирование производится из предварительно обработанного концентрированной кислотой материала, то есть стадии выщелачивания и экстракции не совмещаются. Микроэмульсионное выщелачивание отличается и от известных способов жидкостной экстракции металлов с помощью обратных мицелл или МЭ (мицеллярной экстракции) [6]. При извлечении таким способом в системе присутствуют две жидкие фазы (водная и микроэмульсионная), т.е. извлечение производится в системе «жидкость — жидкость», а не «жидкость — твердое». Метод микроэмульсионного выщелачивания отличается также от способов извлечения веществ из твердой фазы в сверхкритические флюиды, сжиженные газы или глубокие эвтектические растворители [7–9].

Выщелачивание с помощью МЭ на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия

Для разработки функциональных наноматериалов для выделения и разделения соединений металлов перспективными являются обратные МЭ на основе солей известного промышленного экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК), например ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa).

На модельной системе с CuO (порошок со средним размером частиц 23 ± 3 мкм) было изучено влияние концентрации Д2ЭГФК и условий проведения процесса на извлечение ионов меди в обратную МЭ Д2ЭГФNa в керосине [10]. МЭ содержала в органической фазе 1,6 моль/л Д2ЭГФNa. Процесс проводили при соотношении Т : Ж = 1 : 50, при механическом перемешивании (вращательное движение колбы с частотой 200 об/мин и амплитудой 4 мм); условия перемешивания соответствовали режиму, при котором скорость выщелачивания не зависит от скорости перемешивания суспензии, не наблюдается осаждения твердой фазы и разбрызгивания МЭ. Удельная электропроводность и гидродинамический диаметр капель МЭ за 5 ч выщелачивания изменялись незначительно. Для МЭ с начальным содержанием Д2ЭГФК в органической фазе 0,3 моль/л и соотношением молярных концентраций воды и Д2ЭГФNa $W = 25$ гидродинамический диаметр капель до выщелачивания составил $8,9 \pm 0,8$ нм, после выщелачивания — $9,0 \pm 0,8$ нм.

Была изучена зависимость концентрации меди в МЭ от температуры выщелачивания в диапазоне Т от 40 до 80 °С. По полученным данным было рассчитано значение эффективной энергии активации, оно составило 35,4 кДж/моль. На основании величины эффективной энергии активации можно полагать, что процесс протекает в смешанном режиме и его общая скорость зависит как от скорости химической реакции, так и от скорости диффузионных процессов. Скорость микроэмульсионного выщелачивания существенно возрастает при повышении концентрации Д2ЭГФК в МЭ от 0,1 до 0,3 моль/л (в органической фазе); в отсутствие экстрагента скорость извлечения крайне низкая. Можно предположить, что вклад реакции оксида меди с Д2ЭГФNa в общий процесс извлечения меди является несущественным, CuO реагирует с Д2ЭГФК. В системе, содержащей избыток CuO и МЭ с начальной концентрацией Д2ЭГФК, равной 0,070 моль/л, равновесная концентрация меди в МЭ была 0,349 моль/л, равновесие достигалось за 32 ч. Это соответствует соотношению $\text{Cu}:\text{Д2ЭГФК} = 1 : 2$, то есть образованию средней соли $\text{Cu}(\text{DEHP})_2$; извлечение меди будет происходить согласно уравнению: $\text{CuO}_{(\text{тв})} + 2 \text{Д2ЭГФК}_{(\text{мэ})} = \text{Cu}(\text{Д2ЭГФ})_{2(\text{мэ})} + \text{H}_2\text{O}$.

Было проведено сравнение кривых извлечения меди с помощью МЭ, содержащих Д2ЭГФК и трибутилфосфат (ТБФ) [11]. Для проведения выщелачивания металлов из оксидного сырья в состав МЭ, содержащей нейтральный экстрагент ТБФ, нужно дополнительно ввести кислоту, которая будет образовывать соли с извлекаемым металлом, например уксусную. Для МЭ, содержащей ТБФ без уксусной кислоты, показана низкая скорость извлечения; концентрация меди в микроэмульсии через 5 ч составила примерно $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что на порядок ниже, чем для МЭ с Д2ЭГФК и с ТБФ + CH_3COOH . Извлечения меди в растворы экстрагентов (Д2ЭГФК или ТБФ + CH_3COOH) в керосине не наблюдалось, концентрация меди через 5 ч не превышала $0,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л [11].

Преимущество выщелачивания с помощью наноструктурированной среды (экстрагентсодержащей МЭ) по сравнению с молекулярным раствором экстрагента можно объяснить наличием в МЭ водной фазы. Образующаяся при реакции вода сольбилизируется в каплях МЭ. Экстрагируемое соединение располагается на межфазной границе так, что полярная «голова» молекулы оказывается в водном окружении, а неполярный «хвост» контактирует с неполярной фазой. Поэтому при переносе металла в МЭ не требуется затрат энергии на дегидратацию иона металла, в отличие от классической жидкостной экстракции.

В качестве примера практического применения было изучено выщелачивание меди, кобальта, никеля и железа из окисленного кобальто-медного концентрата с помощью экстрагентсодержащих МЭ Д2ЭГФNa [11]. Концентрат содержал следующие элементы (мас. %): Co — 8,3; Cu — 1,1; Ni — 0,7; Fe — 10,0; Si — 32,4; Al — 0,6; Mn — 0,4; Zn — 0,04; Pb — 0,03; As — 0,01; S — 0,3. Основными минеральными фазами в составе концентрата были (по данным РФА): силикат натрия-магния $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$, триклинный SiO_2 , тетрагональный SiO_2 , ферросиликат FeSiO_3 , алюмосиликат натрия $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}$, силикат железа $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$. Выщелачивание проводили при $T = 80$ °С, соотношении Т : Ж = 1 : 50 и сочетании механического перемешивания (1000 об/мин) и воздействия ультразвука (22 кГц, 26,2 Вт на объем 80 мл). Установлено, что выщелачивание металлов с помощью МЭ, содержащих Д2ЭГФК и ТБФ + CH_3COOH , протекает сходным образом. По убыванию концентраций в МЭ металлы можно расположить: Co, Cu, Fe, Ni. По степеням извлечения металлы располагаются: $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Fe}$ для обеих исследованных МЭ. При выщелачивании с помощью МЭ, содержащей в органической фазе 0,3 моль/л Д2ЭГФК и 1,6 моль/л Д2ЭГФNa, было показано сочетание высокой степени извлечения Cu

(72,1 % за 5 ч) с селективностью выщелачивания, степень извлечения Fe не превышала 0,5 %. Низкая степень извлечения железа объясняется, возможно, низкой скоростью и многостадийностью процесса его экстракции с помощью Д2ЭГФК [12], а также присутствием части железа в виде Fe(II), которое Д2ЭГФК экстрагируется хуже, чем Fe(III) [13].

Было изучено микроэмульсионное выщелачивание меди из образца гальванического шлама (содержание меди 84 г/кг шлама, влажность 30 %), полученного при обработке сточных вод гальванического производства известковым молоком $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [14]. Соотношение твердой и жидкой фаз изменялось от 1 : 100 до 1 : 10. За 5 ч выщелачивания при механическом перемешивании достигаются следующие степени извлечения: Т : Ж = 1 : 100 — 47,6 %; Т : Ж = 1 : 50 — 44,6 %; Т : Ж = 1 : 20 — 32,1 %; Т : Ж = 1 : 10 — 31,0 %. Концентрация меди в МЭ после выщелачивания в течение 5 ч при Т : Ж = 1 : 10 составляла более 0,04 моль/л (более 2,5 г/л.) Такие концентрированные по меди МЭ могут подвергаться дальнейшей переработке.

Выщелачивание с помощью МЭ на основе додецилсульфата натрия

В процессе микроэмульсионного выщелачивания можно применять МЭ на основе ПАВ, которые промышленно производятся в больших объемах, таких как додецилсульфат натрия. На модельной системе с CuO показана возможность применения обратной МЭ в системе додецилсульфат натрия — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода, содержащей экстрагенты капроновую кислоту, Д2ЭГФК, смесь ТБФ и уксусной кислоты, для выщелачивания цветных металлов из оксидного сырья. Наиболее высокие степени извлечения меди достигались при содержании в МЭ 2,0 моль/л капроновой кислоты или 0,25 моль/л ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты; размер капель МЭ был $5,6 \pm 0,8$ нм и $9,6 \pm 0,6$ нм соответственно, в ходе выщелачивания он практически не менялся [15]. Было рассмотрено применение МЭ в системе додецилсульфат натрия — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода для микроэмульсионного выщелачивания цветных металлов на модельной системе из смеси оксидов — CuO, NiO, CoO, MnO, Fe_2O_3 . В качестве экстрагентов для извлечения металлов применяли капроновую кислоту, смесь олеиновой и уксусной кислот, смесь капроновой и олеиновой кислот, уксусную кислоту. Наилучшие результаты показала МЭ, содержащая в органической фазе 2,0 моль/л капроновой кислоты: за 5 ч выщелачивания степень извлечения меди превышала 40 %. Наблюдалась селективность извлечения цветных металлов по сравнению с железом, по степеням извлечения металлы распределялись следующим образом: Cu > Mn > Co > Ni > Fe [16].

Таким образом, было продемонстрировано, что метод микроэмульсионного выщелачивания пригоден для извлечения цветных металлов из различных видов рудного и вторичного техногенного сырья, а экстрагентсодержащие МЭ на основе Д2ЭГФНа и додецилсульфата натрия являются перспективными функциональными наноматериалами для гидрометаллургии.

Список источников

1. Мурашова Н. М., Купцова М. Ю. Мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы как перспективные функциональные наноматериалы для химической технологии // Химическая промышленность сегодня. 2019. № 6. С. 64–69.
2. Юртов Е. В., Мурашова Н. М. Способ извлечения металлов из твердофазного сырья: Патент РФ № 2349652 от 17.03.2007.
3. Юртов Е. В., Мурашова Н. М. Выщелачивание металлов экстрагент-содержащими микроэмульсиями // Химическая технология. 2010. № 8. С. 479–483.
4. Мурашова Н. М., Юртов Е. В. Современное состояние и перспективы исследований структурообразования в экстракционных системах с соединениями металлов // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56, № 1. С. 56–71.
5. Скороваров Д. И., Бучихин Е. П., Жилин Ю. С., Бочкарев В. М. Способ экстракционного извлечения металлов из руд и концентратов: Патент РФ № 2207387 от 04.07.2001.
6. Bauer D., Komornicki J., Tellier J. Process of liquid–liquid extraction of metals, with the aid of a microemulsion, from an aqueous solution: Patent US № 4555343 от 26.11.1985.
7. Chen Y., Mariba E. R. M., Van Dyk L., Potgieter J. H. A review of non-conventional metals extracting technologies from ore and waste // International Journal of Mineral Processing. 2011. Vol. 98, № 1–2. P. 1–7.
8. Manjare S.D., Dhingra K. Supercritical fluids in separation and purification: A review // Materials Science for Energy Technologies. 2019. Vol. 2, No 3. P. 463–484.
9. Farooq M. Q., Abbasi N. M., Anderson J. L. Deep eutectic solvents in separations: Methods of preparation, polarity, and applications in extractions and capillary electrochromatography // Journal of Chromatography A. 2020. Vol. 1633. P. 461613.
10. 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. № 1. С. 19–25.
11. Murashova N. M., Levchishin S. Yu., Yurtov E. V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 175. P. 278–284.
12. Solvent Extraction Principles and Practice. Rydberg J., Cox M., Musikas C., Choppin G. R. (Editors). Marcel Dekker. New York, Basel. 2004. 723 p.

13. Ciceri D., Mason L. R., Harvie D. J. E., Perera J. M., Stevens G. W. Extraction kinetics of Fe (III) by di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid using a Y–Y shaped microfluidic device // *Chemical Engineering Research and Design*. 2014. Vol. 92. P. 572–580.
14. 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. № 7. С. 405–410.
15. Полякова А. С., Мурашова Н. М., Юртов Е. В. Микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия — бутанол–1 — экстрагент — керосин — вода для извлечения цветных металлов из оксидного сырья // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93, № 2. С. 249–256.
16. Дронова Е. К., Мурашова Н. М. Выщелачивание тяжелых цветных металлов и железа с помощью микроэмульсий додецилсульфата натрия, содержащих экстрагент // *Успехи в химии и химической технологии*. 2022. Т. 36, № 9. С. 119–122.