

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Левчишин Станислав Юрьевич

**ЭКСТРАГЕНТ-СОДЕРЖАЩИЕ МИКРОЭМУЛЬСИИ
ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА НАТРИЯ**

02.00.11 – Коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва 2012

Работа выполнена на кафедре нанотехнологии и наноматериалов ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН

Юртов Евгений Васильевич

Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева
заведующий кафедрой нанотехнологии
и наноматериалов

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Плетнёв Михаил Юрьевич

Московский государственный университет тонких
химических технологий им. М. В. Ломоносова
заведующий кафедрой коллоидной химии

кандидат химических наук, доцент

Синёва Алиса Васильевна

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
доцент кафедры коллоидной химии

Ведущая организация:

Московский государственный текстильный уни-
верситет им. А.Н. Косыгина (ФБГОУ ВПО «МГТУ
им. А.Н. Косыгина»)

Защита состоится «18» декабря 2012 г. в 14.00 часов на заседании диссертационно-го совета Д 212.204.11 при ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический универси-тет имени Д.И. Менделеева» по адресу: г. Москва, Миусская пл., д. 9, главный корпус, ма-лый актовый зал им. А.П. Бородина.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Российско-го химико-технологического университета (Миусская пл., д. 9).

Автореферат разослан «16» ноября 2012 г.

Учёный секретарь диссертационного совета

Д 212.204.11

Мурашова Н. М.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Наноструктурированные жидкие среды (микроэмульсии, мицеллы, жидкие кристаллы) являются перспективными системами для химии и химической технологии. Микроэмульсии – термодинамически устойчивые изотропные дисперсии масла и воды, содержащие домены нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активным веществом (веществами). Микроэмульсии применяются для очистки поверхностей твердых тел от загрязнений, для повышения нефтеотдачи скважин, в строительстве как гидрофобизаторы, для разделения веществ в аналитической химии. Микроэмульсии могут применяться как среды для ферментативных реакций, для проведения полимеризации с получением наноразмерных частиц латексов, для синтеза неорганических наночастиц и нанокомпозитов, для выделения органических и неорганических веществ из жидких сред.

На кафедре нанотехнологии и наноматериалов РХТУ им. Д.И. Менделеева был предложен метод микроэмульсионного выщелачивания – извлечения металлов из частиц твёрдой фазы с помощью микроэмульсий. Метод микроэмульсионного выщелачивания предполагает извлечение металлов из техногенного сырья (концентратов, шламов, зол, пылей и т.д.) путём его контакта с экстрагент-содержащей микроэмульсией, что позволяет сочетать выщелачивание и экстракцию в одном процессе. Перспективными для процессов микроэмульсионного выщелачивания металлов представляются микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa), содержащие в качестве экстрагентов распространённые в промышленности вещества: ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) и трибутилфосфат (ТБФ).

Целью работы является изучение областей существования, структурных переходов и размера капель микроэмульсий Д2ЭГФNa, содержащих Д2ЭГФК и ТБФ, и исследование способности таких микроэмульсий извлекать медь из медь-содержащих шламов.

Задачи исследования: Определение областей существования микроэмульсий, содержащих в качестве экстрагента Д2ЭГФК и ТБФ, в широком интервале концентраций и температуры.

Изучение влияния концентрации Д2ЭГФК и ТБФ на электропроводность и диаметр капель микроэмульсий в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода и Д2ЭГФNa – ТБФ – керосин – вода.

Выявление влияния температуры и состава экстрагент-содержащей микроэмульсии на извлечение меди.

Исследование возможности извлечения меди из гальванических шламов с помощью Д2ЭГФК-содержащей микроэмульсии.

Научная новизна. Впервые определены области существования микроэмульсий ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa), содержащих экстрагенты ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) и трибутилфосфат (ТБФ), в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода и Д2ЭГФNa – ТБФ – керосин – вода.

Показано, что в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода и Д2ЭГФNa – ТБФ – керосин – вода, содержащих до 0,4 М Д2ЭГФК или до 0,2 М ТБФ в органической фазе, при объёмной доле водной фазы $\Phi \approx 0,18$ ($W = C_{H_2O} / C_{Д2ЭГФNa} \approx 8$) происходит структурный переход от обратной микроэмульсии с изолированными каплями к перколированной обратной микроэмульсии.

Установлена линейная зависимость гидродинамического диаметра капель обратной микроэмульсии от параметра W в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода, содержащей Д2ЭГФК в органической фазе от 0 до 0,3 моль/л; при увеличении концентрации Д2ЭГФК в диапазоне от 0,1 до 0,3 моль/л наклон прямых увеличивается.

Установлено, что медь извлекается из оксида меди (II) в Д2ЭГФК-содержащую микроэмульсию Д2ЭГФNa в виде среднего ди-(2-этилгексил)фосфата меди; эффективная энергия активации процесса составляет 35,4 кДж/моль.

Практическая значимость. Разработан состав микроэмульсии для извлечения меди, содержащей в качестве экстрагента Д2ЭГФК.

Предложена принципиальная технологическая схема для извлечения меди из гальванических шламов с помощью Д2ЭГФК-содержащей микроэмульсии. Показано, что разработанные микроэмульсии извлекают медь из

образцов медь-содержащих гальванических шламов в количестве до 5,5 г/л микроэмульсии.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации были представлены на Международном форуме по нанотехнологиям Rusnanotech'08 (Москва, 2008); IV-VII Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии (Москва, 2008-2011); VI Ежегодной конференции "Новые тенденции рационального использования вторичных ресурсов и проблемы экологии" (Москва, 2008); Научной сессии Научного Совета РАН по коллоидной химии и физикохимической механике. Секция физикохимии ПАВ. (Белгород, 2009); II Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2009); IV Международной конференции «Экстракция органических соединений» (Воронеж, 2010); II Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2011); IV Всероссийской конференции по химической технологии ХТ'12 (Москва, 2012).

По результатам работы опубликовано 13 печатных работ, из них 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, шести глав и списка литературы. Работа представлена на 156 страницах машинописного текста, содержит 14 таблиц, 45 рисунков, библиографический список из 114 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и сформулирована цель работы.

В первой главе представлен обзор литературных данных. Проанализированы коллоидно-химические свойства и структурообразование ди-(2-этилгексил)фосфатов, в частности Д2ЭГФNa. Показано, что ди-(2-этилгексил)фосфаты (Д2ЭГФ) образуют прямые, обратные и бинепрерывные микроэмульсии (системы: Д2ЭГФNa – толуол – вода; Д2ЭГФNa – гептан – вода; Д2ЭГФNa – декан – вода; Д2ЭГФ калия – изооктан – вода; Д2ЭГФ аммония – нонан – вода; Д2ЭГФNa – АОГ – гептан – вода), а также обратные мицеллы (системы: Д2ЭГФNa – гептан – вода; Д2ЭГФNa – толуол – вода; Д2ЭГФ калия – толуол – вода; Д2ЭГФNa – бензол – вода; Д2ЭГФ кобальта –

гептан – вода) и жидкие кристаллы (системы: Д2ЭГФNa – вода – декан; Д2ЭГФ никеля – Д2ЭГФК – декан; Д2ЭГФ лантаноидов – CCl₄; Д2ЭГФ никеля – октанол). Проанализированы основные методы экстракции неорганических веществ с помощью наноструктурированных сред - обратных мицелл и обратных микроэмульсий. Рассмотрены основные факторы, влияющие на коэффициенты распределения, селективность и скорость экстракции в таких системах. Проведён анализ литературных данных о процессе извлечения металлов из твёрдой фазы с помощью микроэмульсий.

Во второй главе приведены характеристики исходных материалов и методики определения физико-химических свойств и состава исследуемых систем. В работе были использованы ТБФ, гексан, декан CuO (средний диаметр частиц 23 мкм) квалификации «ч». Д2ЭГФК использовалась как очищенная (>95%, «Merck»), так и техническая ($C_{\text{Д2ЭГФК}} = 66\%$ мас.); керосин марки «осветительный» (ТУ 38.401-58-1а). Гальванические шламы были предоставлены предприятиями ОАО «Мытищинский электротехнический завод», ОАО «Московский тормозной завод».

Микроэмульсию готовили смешиванием органической (раствор Д2ЭГФК в органическом растворителе) и водной фаз (раствор NaOH). Образование микроэмульсии не зависело от порядка добавления реагентов. Области существования микроэмульсий определялись титрованием водой с шагом титрования $\Delta W = C_{\text{H}_2\text{O}}/C_{\text{Д2ЭГФNa}} = 0,5-1,0$. Кондуктометрия, рефрактометрия и вискозиметрия выполнялись по стандартным методикам. Размер капель микроэмульсии определяли методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) при температуре 20 °С.

Извлечение меди с помощью микроэмульсии проводилось в закрытом сосуде при постоянной температуре и перемешивании. Медь реэкстрагировали из микроэмульсии путем энергичного перемешивания в течение 1 мин с трехкратным (по объему) количеством 10 % (мас.) раствора серной кислоты. Для завершения процесса реэкстракции и разделения фаз образцы выдерживали не менее суток при комнатной температуре. Затем определяли содержание меди в реэкстракте фотометрическим методом с купризоном.

В третьей главе изучены области существования экстрагент-содержащих микроэмульсий в системах Д2ЭГФNa – углеводородный раство-

ритель–вода; Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода и Д2ЭГФNa – ТБФ – керосин – вода в интервале концентраций Д2ЭГФNa 1,0 – 2,0 М в органической фазе и интервале температур 20 – 80 °С.

В системе Д2ЭГФNa – органический растворитель – вода при 20 °С область существования микроэмульсии проходит через максимум по содержанию воды при увеличении концентрации Д2ЭГФNa. Органический растворитель влияет на концентрацию Д2ЭГФNa, при которой наблюдается максимальное содержание воды. Так, для гексана эта величина составляет 1,2 моль/л; для смеси гексан:декан (1:1 (об.)) – 1,4 моль/л; для керосина и декана – 1,6 моль/л в органической фазе.

Введение в микроэмульсию Д2ЭГФNa в качестве экстрагента Д2ЭГФК, добавленной сверх стехиометрического соотношения с NaOH 1:1, в количестве от 0,0 до 0,4 моль/л в органической фазе, не влияет на концентрацию Д2ЭГФNa, при которой наблюдается максимальное содержание воды в микроэмульсии (рис. 1).

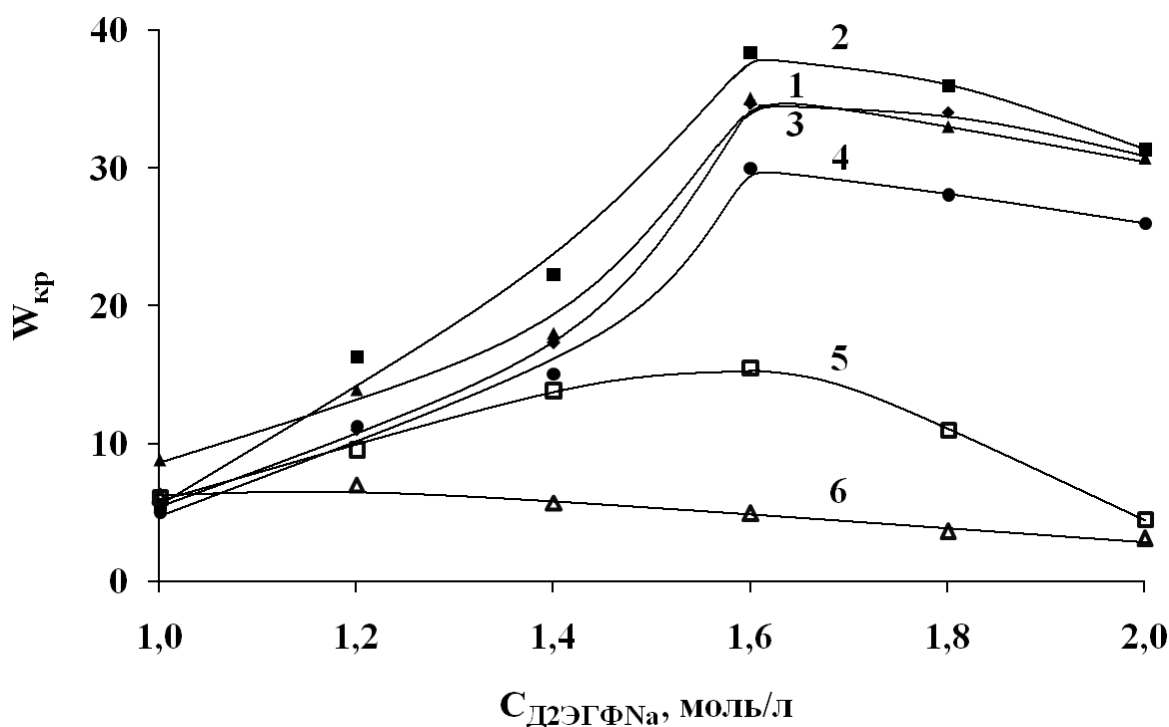


Рис. 1. Граница области существования микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa–Д2ЭГФК–керосин–вода при 20 °С. С_{Д2ЭГФК} в органической фазе: 1 – 0,0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5 М. Микроэмульсия существует в области ниже приведённых кривых.

Введение небольших количеств Д2ЭГФК (до 0,1 моль/л) расширяет область существования микроэмульсии, поскольку Д2ЭГФК обладает поверх-

ностно-активными свойствами. Дальнейшее введение Д2ЭГФК (более 0,1 моль/л) приводит к сужению области существования микроэмульсии. Это объясняется тем, что при повышении концентрации Д2ЭГФК повышается растворимость Д2ЭГФNa в органической фазе микроэмульсии. Это приводит к переходу части молекул Д2ЭГФNa из межфазной области в органический растворитель, препятствуя образованию микроэмульсии.

Введение в органическую фазу микроэмульсии ТБФ в количестве от 0 до 10% не влияет на концентрацию Д2ЭГФNa, при которой наблюдается максимальное содержание воды в микроэмульсии. Введение ТБФ незначительно изменяет границы области существования микроэмульсии при 20 °С.

Показано, что с повышением температуры до 80 °С область существования микроэмульсии в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода ($C_{\text{Д2ЭГФК}}=0,3$ моль/л) и Д2ЭГФNa – ТБФ – керосин – вода ($V(\%)_{\text{ТБФ}}=5\%$) расширяется сторону больших концентраций воды.

На практике при извлечении металлов обычно используется техническая Д2ЭГФК. Была изучена область существования микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода на основе технической Д2ЭГФК при 20 °С в пределах содержания Д2ЭГФК (техн.) от 0,8 до 1,4 моль/л в органической фазе и при соотношении $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{Д2ЭГФК}}$ от 0,8 до 1,5. Микроэмульсия имеет достаточно широкую область существования по воде (до $W = 35$) при концентрации Д2ЭГФК (техн.) от 1,0 до 1,2 моль/л в органической фазе и соотношении $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{Д2ЭГФК}}$ от 1,1 до 1,4.

В четвёртой главе изучены физико-химические свойства и структура экстрагент-содержащих микроэмульсий в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода и Д2ЭГФNa – ТБФ – керосин – вода.

Изучена удельная электропроводность микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода (рис. 2) при 20 °С. Характер зависимости электропроводности микроэмульсии от содержания воды изменяется при увеличении содержания воды. Так для всех представленных на рис. 2 кривых, независимо от концентрации Д2ЭГФК, при увеличении объёмной доли воды Φ в области значений $\Phi < 0,18$ ($W < 8$) наблюдается резкий рост электропроводности микроэмульсии, в то время как в области $\Phi > 0,18$ ($W > 8$) – незначительный рост. Подобная зависимость электропроводности микро-

эмульсии от концентрации воды наблюдается при явлении объёмной перколяции. Порог перколяции был определён методом пересечения касательных и соответствовал $\Phi \approx 0,18$ ($W \approx 8$). Этот результат подтверждается данными по зависимости вязкости микроэмульсии от содержания воды.

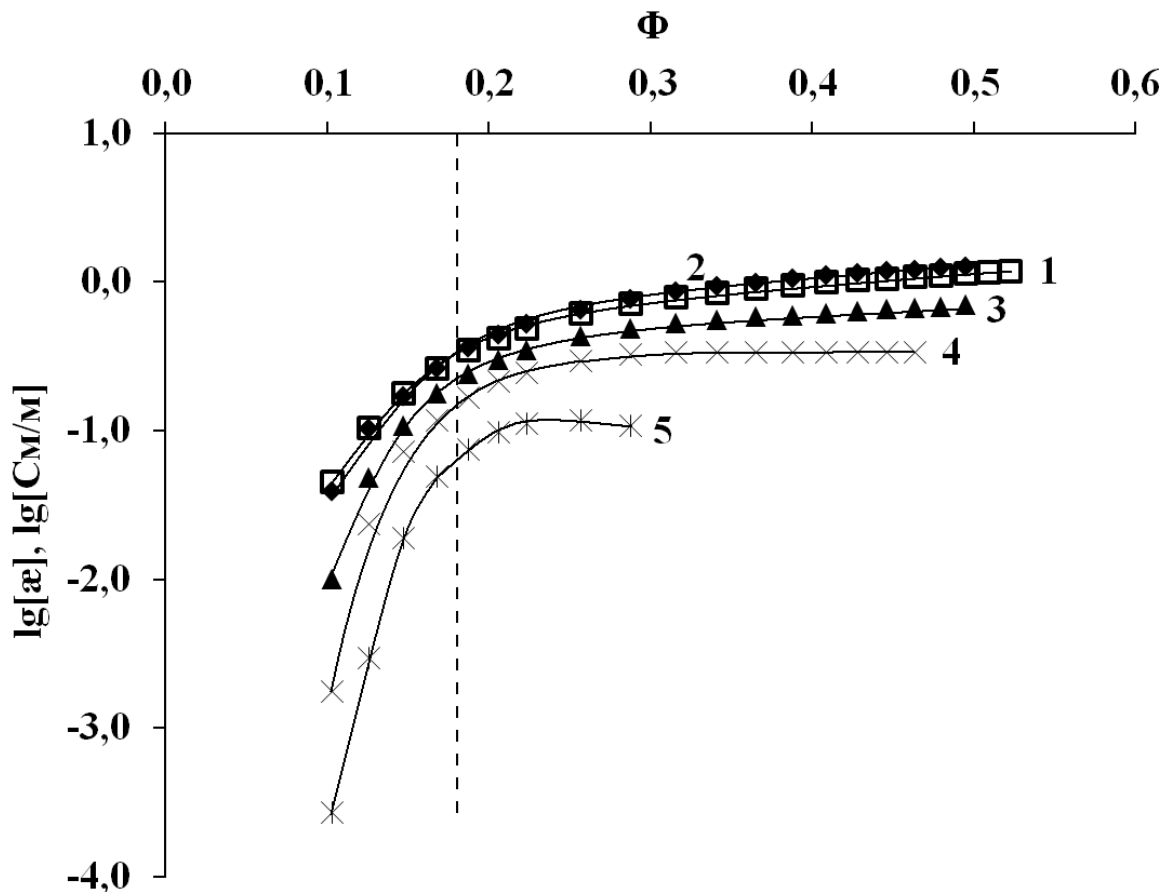


Рис. 2. Зависимости логарифмов электропроводности микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa–Д2ЭГФК–керосин–вода от объёмной доли воды при 20 °С. Состав органической фазы микроэмульсии: $C_{\text{Д2ЭГФNa}}=1,6$ М; $C_{\text{Д2ЭГФК}}$: 1 – 0,0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4 М.

Как видно из рис. 2, при добавлении Д2ЭГФК электропроводность системы снижается. При добавлении в микроэмульсию ТБФ значение электропроводности остаётся практически постоянным. Различие в поведении системы обусловлено различной природой экстрагента: в реакции диссоциации Д2ЭГФNa Д2ЭГФК сдвигает равновесие в сторону исходного вещества, в то время как неионогенный ТБФ не влияет на диссоциацию Д2ЭГФNa.

Для анализа типа микроэмульсии при повышении температуры была исследована электропроводность микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода в зависимости от температуры в диапазоне T от 20 до 80 °С и объёмной доли воды Φ от 0,10 до границы области существования.

В изученных микроэмульсиях при содержании воды $\Phi < 0,15$ наблюдалось явление температурной перколяции электропроводности.

На зависимости электропроводности от Φ (рис. 3) при температурах 20–80 °С наблюдается изгиб ($\Phi \approx 0,18$), особенно хорошо заметный на зависимости логарифма электропроводности от Φ ; при температурах 40–80 °С – перегиб ($\Phi \approx 0,45$) и при 80 °С – максимум ($\Phi \approx 0,70$).

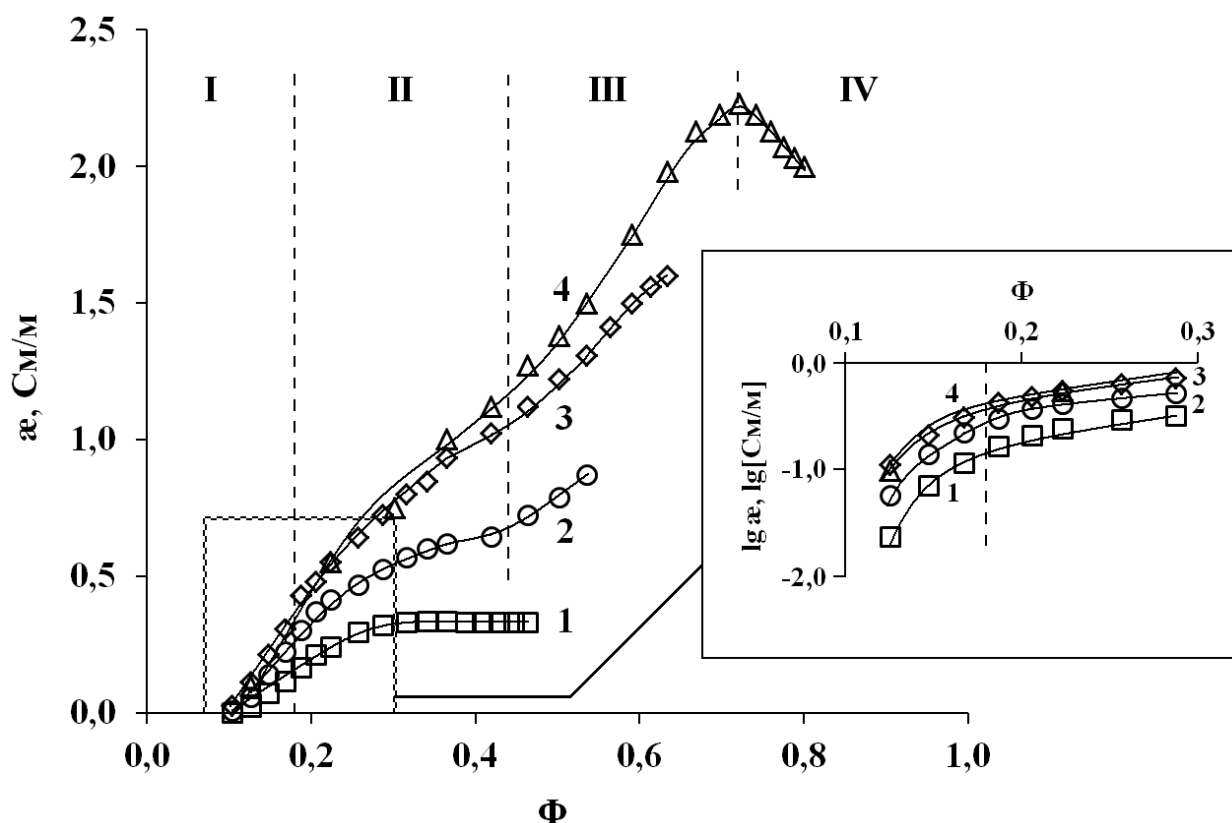


Рис. 3. Зависимости электропроводности микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa–Д2ЭГФК–керосин–вода от объёмной доли воды при различной температуре. Состав органической фазы микроэмульсии: $C_{\text{Д2ЭГФNa}}=1,6$ М; $C_{\text{Д2ЭГФК}}=0,3$ М. Температура: 1 – 20 °С; 2 – 40 °С; 3 – 60 °С; 4 – 80 °С.

Таким образом, для микроэмульсий, находящихся при $T \geq 40$ °С, на зависимости можно выделить 3 участка: I ($\Phi < 0,18$); II ($0,18 < \Phi < 0,45$); III ($0,45 < \Phi < 0,70$), соответствующие обратной микроэмульсии с изолированными каплями, перколированной обратной микроэмульсии и бинепрерывной микроэмульсии. Для микроэмульсии при $T=80$ °С еще наблюдается участок снижения электропроводности при возрастании Φ ($\Phi < 0,70$; участок IV), что соответствует прямой микроэмульсии.

Методом динамического светорассеяния были определены размеры капель обратных микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa–Д2ЭГФК–керосин–вода (рис. 4). Из рис. 4 видно, что гидродинамический диаметр капель линейно зависит от параметра W .

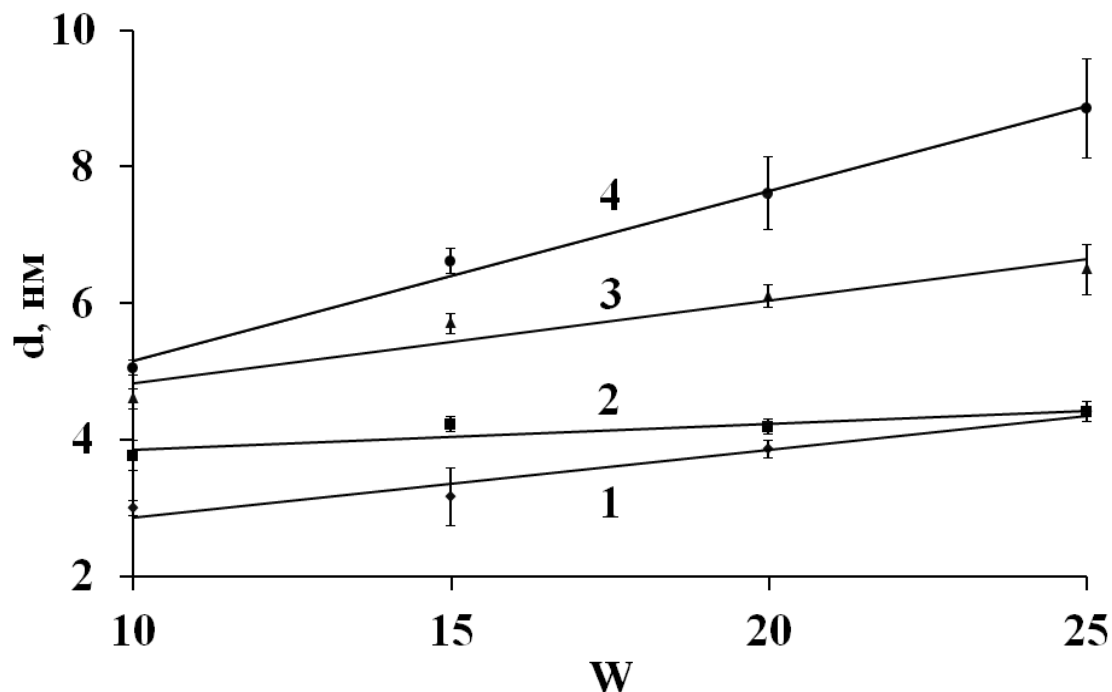


Рис. 4. Зависимость среднего гидродинамического диаметра капель от параметра W . $T=20$ °С. Состав органической фазы микроэмульсии: $C_{\text{Д2ЭГФNa}}=1,6$ М; $C_{\text{Д2ЭГФК}}$: 1–0,0; 2–0,1; 3–0,2; 4–0,3 М.

Введение малых количеств Д2ЭГФК (до 0,1 моль/л) снижает угол наклона прямой $d=f(W)$. Дальнейшее увеличение содержания Д2ЭГФК приводит к росту угла наклона прямых $d=f(W)$. Растворимость Д2ЭГФNa в смеси керосина с Д2ЭГФК выше, чем в керосине. Поэтому происходит частичный переход молекул Д2ЭГФNa с межфазной поверхности в органическую фазу и снижение удельной поверхности капель микроэмульсии. Вследствие этого, наблюдается рост размера капель и увеличение угла наклона прямой $d=f(W)$ при содержании Д2ЭГФК в органической фазе более 0,1 М.

Зависимость диаметра капель обратной перколированной микроэмульсии (d , нм) от концентрации Д2ЭГФК в диапазоне $C_{\text{Д2ЭГФК}}$ от 0,1 до 0,3 моль/л можно описать уравнением вида $d = A \cdot C_{\text{Д2ЭГФК}} + B$, где A – коэффициент, зависящий от параметра W ; B – слагаемое, равное диаметру капли микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – керосин – вода (без Д2ЭГФК) с тем же значением параметра W .

На основе полученных в главах 3 и 4 данных был предложен состав микроэмульсии в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода и Д2ЭГФNa – ТБФ – керосин – вода для извлечения меди. Состав микроэмульсии: водная фаза – 20-40% об.; органическая фаза – 60-80% об. Состав органической фазы: $C_{\text{Д2ЭГФNa}}=1,5-1,8$ М; экстрагент Д2ЭГФК ($C_{\text{Д2ЭГФК}}=0,2-0,3$ М) или ТБФ ($C_{\text{ТБФ}} = 0,1-0,2$ М), растворитель – керосин.

В пятой главе исследована способность микроэмульсии Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода извлекать медь в системе оксид меди (II) – микроэмульсия.

Установлено, что при скорости перемешивания ≥ 200 об./мин скорость извлечения не зависит от скорости перемешивания, поэтому последующие исследования проводились при этих условиях. Для оценки влияния природы экстрагента на процесс, было проведено извлечение меди микроэмульсиями, содержащими катионообменный экстрагент Д2ЭГФК (10% об. в органической фазе), нейтральный экстрагент ТБФ (5% об. в органической фазе), а также смесь Д2ЭГФК и ТБФ (5% об. и 5% об. в органической фазе соответственно). Состав микроэмульсии: $C_{\text{Д2ЭГФNa}}=1,6$ моль/л (в органической фазе); $W=25$. $T=80$ °С. Соотношение твёрдой фазы и микроэмульсии составило 1:50. Концентрация меди после 5 часов процесса составила 30 ммоль/л, 2 ммоль/л и 16 ммоль/л соответственно. Поскольку извлечение меди с помощью ТБФ оказалось крайне низким, дальнейшие исследования проводились только на Д2ЭГФК-содержащих микроэмульсиях.

Изучено влияние температуры на скорость извлечения меди на модельной системе оксид меди (II) – микроэмульсия Д2ЭГФNa (рис. 5). Эффективная энергия активации процесса составила 35,4 кДж/моль (8,4 ккал/моль). Такое значение энергии активации позволяет говорить о смешанном характере исследованного процесса; его скорость зависит как от скорости химической реакции, так и от скорости диффузии.

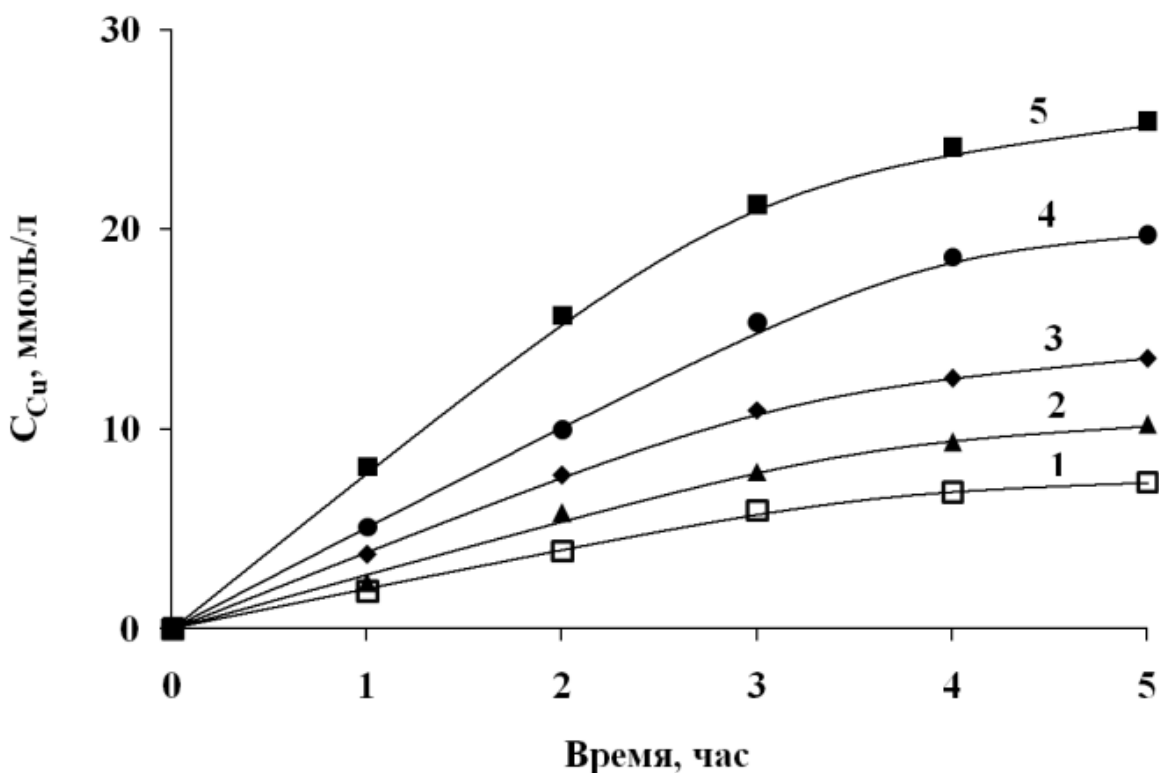
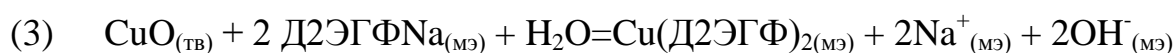
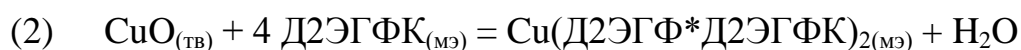


Рис. 5. Кинетические кривые извлечения меди при различных температурах: 1 – 40 °С; 2 – 50 °С; 3 – 60 °С; 4 – 70; °С 5 – 80 °С. Состав органической фазы микроэмульсии: $C_{\text{Д2ЭГФNa}}=1,6 \text{ М}$; $C_{\text{Д2ЭГФК}}=0,3 \text{ М}$. $W=25$. Соотношение твёрдой фазы и микроэмульсии 1:50.

Можно привести 3 реакции, описывающие процесс извлечения меди экстрагент-содержащей микроэмульсией (мэ):



Продуктами реакции 3 являются ионы Na^+ и OH^- , которые будут находиться в водной фазе микроэмульсии. Таким образом, в водной фазе микроэмульсии должны накапливаться переносчики заряда, и удельная электропроводность должна возрастать.

Чтобы оценить вклад обменной реакции CuO с Д2ЭГФNa в извлечение меди (уравнение 3), было исследовано изменение удельной электропроводности микроэмульсии в ходе процесса. Извлечение меди проводилось при температурах 40, 50 и 60 °С при соотношении фаз 1:50. Электропроводность микроэмульсии в ходе процесса остаётся постоянной. Это означает, что в процессе экстракции в микроэмульсии не накапливаются ионы. Поэтому

можно полагать, что вклад обменной реакции (уравнение 3) в общий процесс извлечения меди является несущественным.

Изучено влияние концентрации экстрагента Д2ЭГФК на скорость извлечения меди микроэмульсией (рис. 6). Концентрация меди в микроэмульсии заметно увеличивается с повышением концентрации Д2ЭГФК в микроэмульсии от 0,0 до 0,3 М. Так концентрация меди в микроэмульсии, содержащей 0,3 М Д2ЭГФК, за 5 часов проведения процесса достигает почти 30 ммоль/л. В отсутствие Д2ЭГФК скорость извлечения крайне низкая. Это подтверждает предположение, что вклад обменной реакции оксида меди с Д2ЭГФNa (уравнение 3) в общий процесс является несущественным.

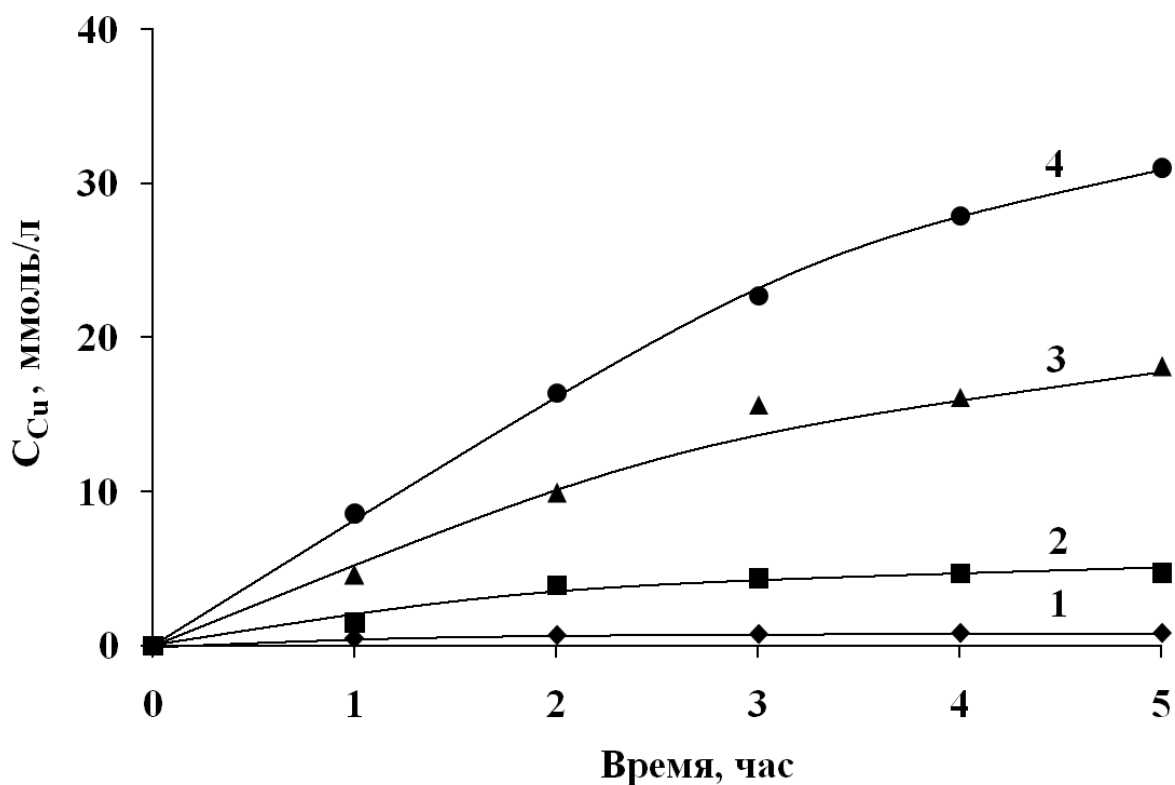
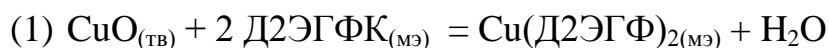


Рис. 6. Кинетические кривые извлечения меди при концентрациях Д2ЭГФК в органической фазе микроэмульсии: 1 – 0,0 М; 2 – 0,1 М; 3 – 0,2 М; 4 – 0,3 М. Состав микроэмульсии: $C_{\text{Д2ЭГФNa}}=1,6$ М (в органической фазе); $W=25$; $T=80$ °С. Соотношение твёрдой фазы и микроэмульсии 1:50.

Для определения конечного продукта реакции извлечение меди из оксида меди (II) проводили до наступления равновесия. Состав микроэмульсии: $C_{\text{Д2ЭГФNa}}=1,6$ М; $C_{\text{Д2ЭГФК}}=0,3$ М; $W=25$. Процесс проводился при $T=80$ °С и при соотношении фаз 1:50, что обеспечило избыток оксида меди. Равновесие было достигнуто за 30 часов. Концентрация меди в микроэмульсии после

проведения процесса составила 0,09 моль/л. Начальная концентрация Д2ЭГФК в микроэмульсии составляла 0,174 моль/л. Таким образом, соотношение меди и Д2ЭГФК в микроэмульсии в равновесных условиях составило примерно 1 к 2. Можно полагать, что медь в микроэмульсии содержится в основном в виде среднего ди-(2-этилгексил)фосфата, а процесс протекает согласно уравнению 1, с образованием средней соли:



Стоит отметить, что в процессе жидкостной экстракции меди раствором Д2ЭГФК медь извлекается в виде кислого ди-(2-этилгексил)фосфата. Применение наноструктурированной системы (экстрагент-содержащей микроэмульсии) позволяет повысить ёмкость экстрагента вдвое за счёт замены продукта реакции.

В шестой главе описано извлечение меди из гальванических шламов экстрагент-содержащей микроэмульсией Д2ЭГФNa.

Проведено извлечение меди из образца гальванического шлама микроэмульсией состава $C_{\text{Д2ЭГФNa}}=1,6 \text{ М}$ и $C_{\text{Д2ЭГФК}}=0,3 \text{ М}$ в органической фазе, $W=25$. Образец гальванического медь-содержащего шлама содержал 8,4% мас. меди и 30% мас. воды. Изучено влияние соотношения твёрдой фазы и микроэмульсии на скорость и степень извлечения меди. Извлечение проводили при температуре 80 °С. Соотношение фаз изменялось от 1:100 до 1:10 (г твёрдой фазы/мл микроэмульсии). Микроэмульсия в ходе процесса оставалась стабильной. При соотношении фаз 1:10 концентрация меди в микроэмульсии после 5 часов проведения процесса составляла более 40 ммоль/л, что соответствует величине более 2,5 г/л. Такие концентрированные по меди микроэмульсии могут подвергаться дальнейшей переработке с целью разделения содержащихся в них меди и натрия.

Проведено извлечение меди из образцов гальванических шламов, а также из оксида меди (II) микроэмульсией на основе технической Д2ЭГФК (рис. 7). Гальванический шлам 1 содержал 16,1% меди и 45% мас. воды. Гальванический шлам 2 содержал 1,8% меди 90% мас. воды. Степень извлечения меди из оксида меди значительно ниже, чем при извлечении из гальванических шламов, несмотря на то, что наибольшее содержание меди наблюдается в оксиде меди (79,9%). За 5 часов степень извлечения меди из гальва-

нического шлама составила до 80%. Концентрация меди в микроэмульсии достигает 2,5-4,0 г/л, что достаточно для дальнейшей переработки.

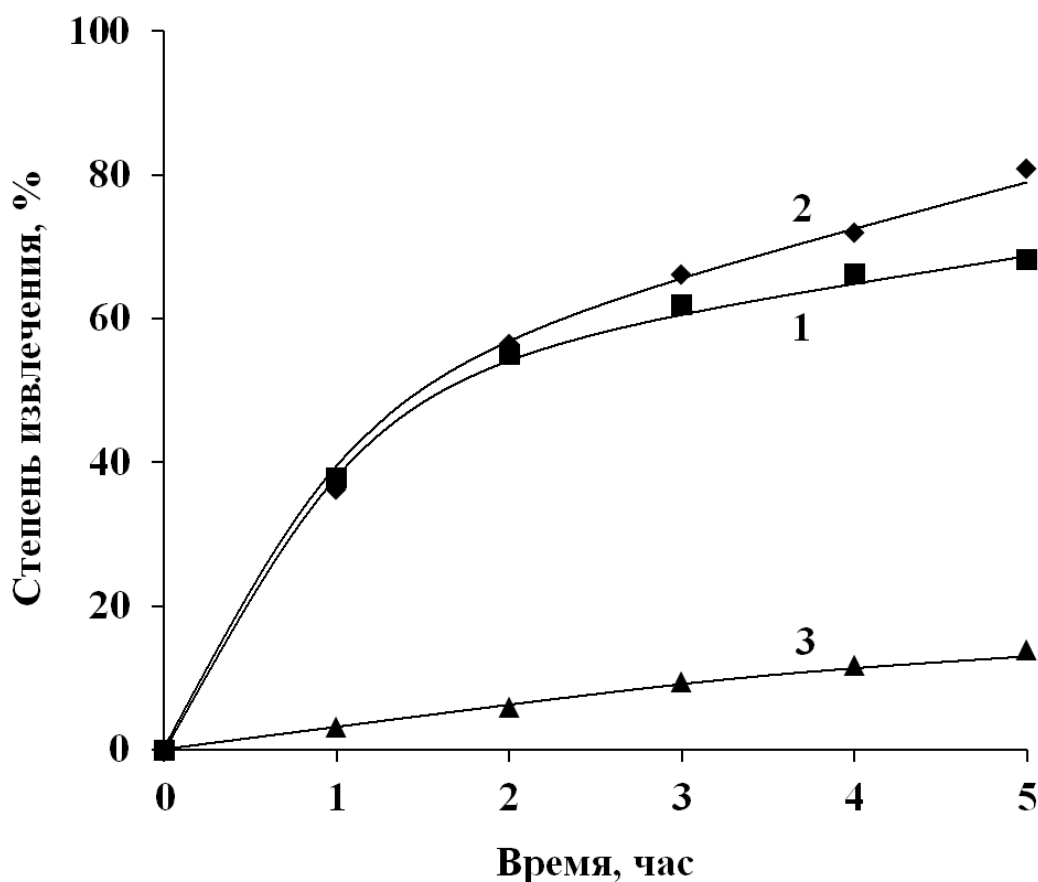


Рис. 7. Степень извлечения меди из гальванических шламов 1 – 1 и 2 – 2 и оксида меди – 3 микроэмульсией Д2ЭГФNa (техн.). Состав микроэмульсии: $C_{\text{Д2ЭГФК}} = 1,2$ моль/л (в органической фазе); $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{Д2ЭГФК}} = 1,2$; $W = 20$. Соотношение твёрдой фазы и микроэмульсии 1 : 50; $T = 80$ °С.

Выводы:

1. Определены области существования микроэмульсии в системах ди-(2-этилгексил)фосфат натрия (Д2ЭГФNa) – углеводородный растворитель – вода, ди-(2-этилгексил)фосфат натрия–ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) – керосин – вода и ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – трибутилфосфат (ТБФ) – керосин – вода в диапазоне концентрации Д2ЭГФNa 1,0 – 2,0 М в органической фазе.

2. Показано, что повышение температуры в интервале 20–80 °С расширяет область существования микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода в сторону больших значений $W = C_{\text{H}_2\text{O}}/C_{\text{Д2ЭГФNa}}$.

3. Методами кондуктометрии и вискозиметрии показано, что в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода при объёмной доле водной фазы

$\Phi \approx 0,18$ происходит структурный переход от обратной микроэмульсии с изолированными каплями к перколированной обратной микроэмульсии.

4. Установлено, что гидродинамический диаметр капель микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода линейно возрастает при увеличении параметра W . При увеличении концентрации Д2ЭГФК в диапазоне от 0,1 до 0,3 моль/л наклон прямых увеличивается.

5. Предложен состав микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода для извлечения меди. Состав микроэмульсии: водная фаза – 20-50% об.; органическая фаза 50-80% об. Состав органической фазы: $C_{\text{Д2ЭГФNa}}=1,5-1,8$ моль/л; экстрагент Д2ЭГФК ($V_{\text{Д2ЭГФК}}=10-15\%$), растворитель – керосин.

6. Показано, что в интервале температур 40-80 °С эффективная энергия активации процесса извлечения меди из оксида меди (II) микроэмульсией Д2ЭГФNa, содержащей в органической фазе 0,3М Д2ЭГФК, составляет 35,4 кДж/моль, что соответствует смешанному режиму протекания процесса.

7. Показано, что медь извлекается Д2ЭГФК-содержащей микроэмульсией в виде среднего ди-(2-этилгексил)фосфата меди.

8. Показано, что в микроэмульсии Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода в процессе выщелачивания меди из медь-содержащих промышленных гальванических шламов концентрация меди достигает значения 3,0 – 5,5 г/л, что достаточно для дальнейшего извлечения меди экстракционными методами.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. 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.

2. 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.

3. Левчишин С.Ю., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Экстрагент-содержащие наноструктурированные жидкие среды для выщелачивания металлов / Сборник тезисов докладов научно-технических секций Международного форума по нанотехнологиям Rusnanotech'08. Москва, 2008. Т.3, секция 4.5. С. 330-332.

4. Левчишин С.Ю., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Экстрагент-содержащие микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата натрия // Успехи в химии и химической

технологии. Сб. научных трудов. Том XXII, №8. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2008. С. 37-39.

5. Левчишин С.Ю., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Наноструктурированные среды для извлечения металлов из вторичного сырья // VI Ежегодная конференция "Новые тенденции рационального использования вторичных ресурсов и проблемы экологии". ИМЦ МИСиС. Москва, 2008. С. 241-243.

6. Юртов Е.В., Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю. Выщелачивание металлов с помощью экстрагент-содержащей микроэмульсии // II Международный симпозиум по сорбции и экстракции: материалы. Под общей ред. чл.-корр. РАН Авраменко В.А. – Владивосток: Дальнаука. 2009. С. 221-224.

7. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. Использование ди(2-этилгексил)фосфата натрия для создания экстрагент-содержащих микроэмульсий // Применение поверхностно-активных веществ в сельском хозяйстве: производство и переработка сельхозпродукции. Материалы научной сессии Научного Совета РАН по коллоидной химии и физикохимической механике. Секция физикохимии ПАВ. Белгород, 2009. БелГУ. С. 58-60.

8. Левчишин С.Ю., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Электропроводность микроэмульсий ди-(2-этилгексил)фосфата натрия // Сб. научных трудов "Успехи в химии и химической технологии", 2009. Т. XXIII, № 3. С. 84-87.

9. Левчишин С.Ю., Асанов А.М., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa - Д2ЭГФК - керосин - вода // Каталог докладов IV Международной конференции «Экстракция органических соединений». Воронеж. гос. технол. акад. Воронеж: ВГТА, 2010. С. 98.

10. Асанов А.М., Левчишин С.Ю., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Изучение микроэмульсионного выщелачивания меди на модели CuO - микроэмульсия Д2ЭГФNa // Сб. научных трудов "Успехи в химии и химической технологии", 2010. Т. XXIV. № 7. С. 71-73.

11. Архипова Е.А., Левчишин С.Ю., Мурашова Н.М. Микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa - ТБФ - керосин - вода / Сб. научных трудов "Успехи в химии и химической технологии". 2010. Т. XXIV, № 7. С. 68-70.

12. Левчишин С.Ю., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Влияние концентрации экстрагента и температуры на микроэмульсионное выщелачивание меди // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. Сб. трудов Второй Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых (РХТУ им. Д.И. Менделеева, 11-13 апреля 2011 года). Под ред. Е.В. Юртова. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. С. 78-84.

13. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. Микроэмульсионное извлечение металлов // Сборник тезисов докладов IV Всероссийской конференции по химической технологии. М.: ИОНХ им. Н. С. Курнакова, 2012. Т. 4. С. 176-178.