

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Полякова Анастасия Сергеевна

**Экстрагент-содержащие микроэмульсии на основе
ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия**

1.4.10 (02.00.11) Коллоидная химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент

Мурашова Н.М.

Москва – 2021

Оглавление

Введение	4
1. Литературный обзор	9
1.1. Общая характеристика микроэмульсий.....	9
1.2. Применение микроэмульсий для жидкостной экстракции	14
1.3. Микроэмульсионное выщелачивание	31
1.4. Микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата натрия	37
1.5. Микроэмульсии додецилсульфата натрия.....	50
1.6. Заключение по литературному обзору	63
2. Методическая часть	65
2.1. Реактивы и материалы	65
2.2. Методики экспериментов.....	68
2.2.1. Получение микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата натрия	68
2.2.2. Получение микроэмульсии додецилсульфата натрия.....	68
2.2.3. Определение области существования микроэмульсии.....	68
2.2.4. Кондуктометрия	69
2.2.5. Определение размера капель микроэмульсии методом динамического светорассеяния	69
2.2.6. Инфракрасная спектроскопия.....	70
2.2.7. Определение межфазного натяжения методом Вильгельми.....	70
2.2.8. Микроэмульсионное выщелачивание.....	71
2.2.9. Анализ содержания меди в реэкстракте	72
2.2.10. Анализ содержания цинка в реэкстракте	72
3. Микроэмульсии в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия –	74
ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – декан – вода.....	74
3.1. Солюбилизационная ёмкость микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода.....	74
3.2. Электропроводность микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода	77

3.3. Распределение воды в каплях микроэмульсии Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода	85
3.4. Размер капель микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода	94
3.5. Влияние структуры микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода на выщелачивание меди из оксида меди (II)	100
3.6. Заключение по главе 3	106
4. Экстрагент-содержащие микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – органический растворитель – вода.....	108
4.1. Электропроводность микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода.....	108
4.2. Диаметр капель микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода.....	115
4.3. Влияние структуры микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода на выщелачивание меди из оксида меди (II).....	128
4.4. Экстрагент-содержащие микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – керосин – вода	131
4.5. Заключение по главе 4	141
5. Применение микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода для выщелачивания металлов	144
5.1. Выщелачивание меди микроэмульсиями в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода.....	144
5.2. Выщелачивание цинка микроэмульсиями в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода	152
5.3. Заключение по главе 5	159
Заключение	160
Список сокращений и обозначений	162
Список литературы	163

Введение

Актуальность темы

Применение наноструктурированных систем в химико-технологических процессах, в том числе в процессах извлечения и разделения веществ, является многообещающим подходом при разработке энерго- и ресурсосберегающих технологий. Анализ динамики публикаций, представленных в базе данных ScienceDirect, показал, что в последние десятилетия повышается интерес научного сообщества к разработке новых методов экстракции органических и неорганических веществ с помощью самоорганизующихся наноструктур поверхностно-активных веществ (ПАВ), таких как мицеллы и микроэмульсии. Микроэмульсии (МЭ) – это термодинамически стабильные дисперсии масла и воды, содержащие домены нанометрового размера, обладающие большой межфазной поверхностью на границе масло–вода. Концентрирование молекул экстрагента на этой границе делает микроэмульсии привлекательными для применения в процессах жидкостной экстракции и микроэмульсионного выщелачивания. Последний является методом извлечения металлов из природного и техногенного твердого сырья путём его обработки экстрагент-содержащей микроэмульсией. Он был впервые предложен на кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ имени Д.И. Менделеева. Его особенностью является селективное извлечение целевых компонентов и их включение в состав МЭ уже на стадии обработки твердой фазы, что позволяет в одном процессе совместить выщелачивание и экстракцию. Для выщелачивания могут использоваться микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa), содержащие в своем составе катионообменный экстрагент ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК).

Необходима также разработка других микроэмульсий для выщелачивания металлов, получаемых на основе широко распространённых в промышленности ПАВ, например, на основе додецилсульфата натрия. Эти МЭ должны существовать в широком диапазоне концентраций компонентов и температур, включать достаточно большое количество экстрагента, чтобы обеспечить

высокую скорость выщелачивания и высокую степень извлечения металлов, а также сохранять свою стабильность в ходе выщелачивания.

Степень разработанности темы работы

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию физико-химических свойств микроэмульсий на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия, в литературе нет достаточного описания влияния экстрагентов на эти свойства. Кроме того, к настоящему моменту описывалось применение для выщелачивания металлов только микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода. Данная диссертационная работа посвящена более широкому и систематическому исследованию свойств экстрагент-содержащих микроэмульсий и возможностей их применения для выщелачивания цветных металлов (меди, цинка) из оксидного сырья.

Цель работы

Цель настоящей работы – определить влияние экстрагентов на физико-химические свойства микроэмульсий на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия и продемонстрировать возможность их применения для извлечения цветных металлов из оксидного сырья.

Для достижения данной цели были поставлены и решены следующие **задачи:**

1. Определить влияние экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) на физико-химические свойства микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода.

2. Определить влияние экстрагентов (Д2ЭГФК, капроновой кислоты, а также смеси трибутилфосфата (ТБФ) и уксусной кислоты) на физико-химические свойства микроэмульсий додецилсульфата натрия.

3. Выявить влияние структуры микроэмульсий в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода и додецилсульфат натрия– бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода на выщелачивание меди на модельной системе с оксидом меди (II).

4. Определить составы микроэмульсий для выщелачивания цветных металлов (меди, цинка) из оксидного сырья микроэмульсиями в системе додецилсульфат натрия– бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода.

Научная новизна работы

1. Показано разнонаправленное, в зависимости от её концентрации, влияние Д2ЭГФК на следующие свойства микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода: солубилизационную ёмкость по воде, удельную электропроводность, распределение воды в каплях микроэмульсии по типам ассоциатов, гидродинамический диаметр капель.

2. Определены области существования и размеры капель микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода в присутствии экстрагентов ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, капроновой кислоты, а также смеси трибутилфосфата и уксусной кислоты.

3. Установлено влияние структуры микроэмульсии в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода и додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода на выщелачивание меди на модельной системе с оксидом меди (II).

4. Продемонстрирована возможность применения экстрагент-содержащих микроэмульсий додецилсульфата натрия для извлечения цветных металлов из оксидного сырья.

Теоретическая значимость

Полученные результаты позволили расширить представления о влиянии экстрагентов на физико-химические свойства и возможности применения микроэмульсий ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия.

Практическая значимость

1. Предложены составы экстрагент-содержащих микроэмульсий на основе Д2ЭГФNa и додецилсульфата натрия для извлечения ионов меди и цинка из оксидного сырья.

2. Показана возможность извлечения ионов цинка из промышленного гальванического шлама микроэмульсией в системе додецилсульфат натрия –

бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода; при времени выщелачивания 15 минут степень извлечения цинка составила 97,6 %.

На защиту выносятся:

1. Влияние экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) на физико-химические свойства микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода.

2. Влияние структуры микроэмульсии в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода и додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода на выщелачивание меди на модельной системе с оксидом меди (II).

3. Влияние экстрагентов (Д2ЭГФК, капроновой кислоты, а также смеси трибутилфосфата и уксусной кислоты) на физико-химические свойства микроэмульсий додецилсульфата натрия.

4. Составы микроэмульсий для выщелачивания меди и цинка из оксидного сырья.

Личный вклад автора. Поиск и анализ литературных источников, выполнение расчетов и экспериментов, обработка и интерпретация полученных результатов выполнены непосредственно автором. Обсуждение результатов и написание научных публикаций проведено автором совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на XII – XIV, XVI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии, Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016 – 2018, 2020; VIII – X ежегодной конференции Нанотехнологического общества России, Москва, 2017 – 2019; Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов», Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017; V International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics, СПбГУ, Санкт-Петербург, 2018; Международной конференции «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ», Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018; XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 2019;

Школе-конференции для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы» (с международным участием), ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, 2019.

Публикации. По результатам работы опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в международные базы данных, в том числе 3 статьи в журналах, которые индексируются в Scopus и Web of Science, и 20 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, 5 глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 181 страницу, 28 таблиц, 44 рисунка. Список литературы содержит 164 наименования.

1. Литературный обзор

1.1. Общая характеристика микроэмульсий

Микроэмульсии (МЭ) представляют собой термодинамически стабильные изотропные дисперсии масла и воды, содержащие домены нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активными веществами. Микроэмульсии, как правило, прозрачны и оптически изотропны, однако способны рассеивать свет, рентгеновские лучи и др. излучения вследствие того, что одна из фаз (масло или вода) находится в виде капель размером от единиц до сотни нанометров. Такой малый размер капель микроэмульсий определяет их большую межфазную поверхность, поэтому для их стабилизации необходимо крайне низкое межфазное натяжение (менее 1 мН/м) на границе масло-вода. Значительное снижение межфазного натяжения между водной и масляной фазами в микроэмульсии происходит в присутствии молекул поверхностно-активных веществ [1].

Микроэмульсии бывают прямыми (капли масла в воде), обратными (капли воды в масле) и бинепрерывными (масло и вода одновременно образуют непрерывно соединённые на макроскопическом расстоянии домены) [1]. Возникновение термодинамически стабильной микроэмульсии обусловлено принципами самоорганизации ПАВ, что делает их во многом сходными с другими упорядоченными структурами ПАВ, например, мицеллярными растворами или жидкими кристаллами. Ключевую роль в процессе образования микроэмульсии играет энтропийный эффект, обусловленный переходом молекул ПАВ на межфазную границу и изменением состояния молекул воды и ПАВ в результате такого перехода. Этот процесс значительно повышает энтропию системы и, следовательно, снижает свободную энергию при образовании микроэмульсии [1].

Образование тех или иных структур в системах «масло-вода-ПАВ» определяется свойствами поверхностно-активного вещества, а также соотношением компонентов микроэмульсии [2]. На диаграмме

трёхкомпонентной системы «масло-вода-ПАВ» при низких концентрациях ПАВ можно выделить двух-, а в некоторых случаях трёхфазную область. В этой области при изменении соотношения количеств масла и воды наблюдается последовательность равновесий между микроэмульсией и водной или органической фазами, называемых Винзоровскими равновесиями (рисунок 1.1). Согласно этой классификации, системой первого типа называют прямую микроэмульсию, находящуюся в равновесии с органической фазой. Ко второму типу относят систему, в которой в равновесии находятся обратная микроэмульсия и водная фаза. В системах третьего типа наблюдается равновесие бинепрерывной микроэмульсии одновременно с водной и органической фазами. Также выделяют системы четвёртого типа, состоящие только из одной микроэмульсии.

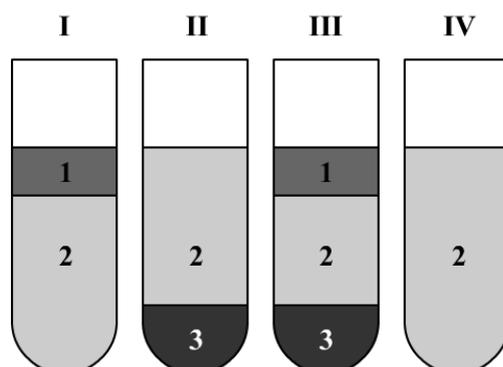


Рисунок 1.1 – Классификация микроэмульсионных систем по Винзору.

1 – органическая фаза; 2 – микроэмульсия; 3 – водная фаза.

Для образования микроэмульсий могут использоваться как ионные, так и неионные поверхностно-активные вещества. Выбор ПАВ для образования микроэмульсии определённого типа обусловлен их геометрией и соотношением между гидрофильной и гидрофобной частями молекулы. Геометрические свойства молекул ПАВ определяются безразмерной величиной критического параметра упаковки, зависящей от площади полярной группы a , объёма углеводородной части молекулы v и длины вытянутой гидрофобной цепи молекулы l_{\max} :

$$\text{КПУ} = v/(l_{\max} \cdot a) \quad (1.1)$$

Если молекулы ПАВ имеют умеренно длинные вытянутые углеводородные хвосты ($v/(l_{\max} \cdot a) < 1/3$), то они в наибольшей степени подходят для образования прямых микроэмульсий. Молекулы ПАВ с объёмными углеводородными радикалами, имеющие форму, близкую к цилиндрической ($v/(l_{\max} \cdot a) = 1/3 \div 3$), пригодны для образования бинепрерывных микроэмульсий. Для формирования обратных микроэмульсий подходят молекулы ПАВ с разветвлёнными углеводородными радикалами ($v/(l_{\max} \cdot a) > 3$) [1, 2].

Для оценки соотношения энергии взаимодействия гидрофильных и гидрофобных частей молекул ПАВ используется предложенное Винзором соотношение степени взаимодействия молекулы ПАВ с масляной (A_{so}) и водной (A_{sw}) фазами:

$$R = A_{so}/A_{sw}. \quad (1.2)$$

Данный подход является наилучшим представлением теории гидрофильно-липофильного баланса применительно к микроэмульсиям. Значение R отражает кривизну межфазной поверхности и определяет тип микроэмульсии, предпочтительно образуемой в заданной системе: при $R < 1$ происходит формирование прямой микроэмульсии; $R = 1$ соответствует образованию бинепрерывной микроэмульсии; для ПАВ с $R > 1$ характерно образование обратной микроэмульсии [3].

В большинстве случаев стабилизация микроэмульсий происходит в присутствии менее гидрофильных амфифильных молекул, выступающих в роли со-ПАВ. Как правило, в качестве со-ПАВ используются алифатические спирты с 4 – 10 атомами углерода в цепи или амины. Механизм действия соПАВ основан на том, что молекулы спиртов встраиваются в слой ПАВ на границе масло-вода и препятствуют формированию ламеллярных жидкокристаллических структур, взамен которых в системе образуются микроэмульсии. Необходимо отметить, что размер капель микроэмульсий в таких четырёхкомпонентных системах уменьшается при добавлении большего количества соПАВ [4].

Площади областей существования микроэмульсий в системах, содержащих алифатические спирты в качестве соПАВ, уменьшаются при увеличении длины углеводородной цепи спирта. Это связано с тем, что более длинные молекулы спиртов проявляют более гидрофобные свойства и действуют в большей степени как второй растворитель, а не как соПАВ. Наиболее оптимальными для стабилизации капель микроэмульсий являются спирты с 4 – 5 атомами углерода в цепи. Спирты более с короткой углеводородной цепью, например, этанол или пропанол, не оказывают существенного влияния на стабильность микроэмульсий, а при достаточно высоких концентрациях выступают как второй растворитель и разрушают мицеллярную структуру. Увеличение концентрации соПАВ может вызвать изменение формы капель микроэмульсии в сторону образования эллиптических агрегатов, а затем и разрушение микроэмульсионной структуры [4].

Интересный эффект наблюдается при стабилизации микроэмульсий ионогенными ПАВ с двумя углеводородными цепями, например АОТ (бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия), дидодецилметиламмоний бромид и т.п. Такие ПАВ образуют микроэмульсии, устойчивые в широком диапазоне концентраций компонентов, без использования соПАВ [1].

Поскольку стабильность микроэмульсий обусловлена термодинамическими факторами, температура оказывает существенное влияние на образование микроэмульсий. В наибольшей степени данный эффект наблюдается для неионогенных ПАВ. Повышение температуры микроэмульсий с низким содержанием ПАВ вызывает переход от системы первого типа по Винзору, к системе третьего типа, и далее к системе второго типа. Причиной такого перехода является понижение гидрофильности неионогенного ПАВ при росте температуры [2]. В системах, содержащих большое количество ПАВ, достаточное для образования микроэмульсии четвёртого типа по Винзору, при повышении температуры происходит переход от прямой микроэмульсии к ламеллярной жидкокристаллической фазе, а затем к обратной микроэмульсии. Температура, при которой происходит изменение преимущественной

растворимости ПАВ в воде на преимущественную растворимость в масле, называется температурой инверсии фаз [1].

Рассмотренные свойства микроэмульсий определяют широкий диапазон способов их применения. Большое распространение получили методы синтеза неорганических наночастиц в каплях обратной микроэмульсии, а также способы микроэмульсионной полимеризации. Благодаря возможности солубилизации гидрофильных и гидрофобных веществ микроэмульсии могут выступать в качестве среды для ферментативных реакций [5], среды для реакций органического синтеза [6], носителей для направленной доставки лекарственных сред и основы для создания косметических средств [1, 7, 8].

Отдельно следует выделить методы синтеза неорганических наночастиц – металлов, оксидов, солей, в том числе квантовых точек и магнитных наночастиц, в каплях обратной микроэмульсии [9, 10]. В данном методе для получения наночастиц, как правило, смешивают две микроэмульсии, содержащие исходные реагенты, либо добавляют раствор одного реагента к микроэмульсии, содержащей другой реагент. В результате синтеза могут получаться наночастицы различной формы – сферические, кубические, полиэдрические, стержнеобразные, пластинчатые наночастицы, и даже наночастицы цветочноподобной формы. Наночастицы, которые синтезируют в микроэмульсии, имеют более узкое распределение по размерам, по сравнению с наночастицами, полученными путём осаждения из раствора. К основным недостаткам микроэмульсионного синтеза обычно относят низкую концентрацию образуемых наночастиц, а также загрязнённость поверхности наночастиц молекулами ПАВ. Тем не менее, наночастицы, синтезируемые в микроэмульсиях, нашли своё применение в качестве катализаторов [11–13] и сенсоров для определения газов [14–17].

Микроэмульсии рассматриваются в качестве среды для проведения реакций полимеризации. Такие процессы могут проводиться в микроэмульсиях любого типа (в прямых, бинепрерывных и обратных), что даёт возможность

получения полимерных наночастиц размером 10-100 нм, пористых материалов, гелей и других полимерных структур [1, 18].

Интересным является способ применения обратных микроэмульсий для обработки поверхности металлов. Было предложено использовать микроэмульсии АОТ – изооктан – вода и Pluronic L62 – ксилол – вода, в каплях которых находился водный раствор смеси KCl и $CuCl_2$ для травления меди [19]. Микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – трибутилфосфат – керосин – вода – HCl [20] показали свою пригодность для химического полирования алюминия. Средняя шероховатость алюминиевой фольги через два часа обработки такой микроэмульсией снижалась с 54 до 28 нм. Обработка алюминиевой фольги водным раствором HCl , а также раствором ТБФ и HCl в керосине, наоборот, вызывала повышение средней шероховатости поверхности [20].

Как было отмечено ранее, микроэмульсии могут применяться для извлечения и разделения веществ. Известны способы жидкостной экстракции металлов и органических соединений микроэмульсиями второго типа по Винзору [21], а также метод микроэмульсионного выщелачивания металлов из твёрдой фазы [22]. Обязательным условием при подборе микроэмульсии для экстракции является способность хотя бы одного из её компонентов образовывать комплексы с извлекаемыми соединениями. Примерами таких систем являются микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата натрия, содержащие катионообменный экстрагент ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту, либо смесь нейтрального экстрагента трибутилфосфата и уксусной кислоты [23, 24]. Актуальным является поиск и других микроэмульсий, пригодных для применения в процессах экстракции и микроэмульсионного выщелачивания.

1.2. Применение микроэмульсий для жидкостной экстракции

Жидкостная экстракция – это один из наиболее распространённых методов извлечения соединений металлов. Интерес к данной тематике исследований непрерывно растёт, что подтверждается данными по динамике публикаций за период 1980 – 2020 год, представленных в базе данных ScienceDirect по

применению жидкостной экстракции для извлечения и разделения некоторых металлов (меди, железа, кобальта, лантаноидов, урана и платины). Анализировалось количество публикаций за каждые пять лет, где целевые понятия («жидкостная экстракция» плюс название вещества) входили в название, ключевые слова и аннотацию (рисунок 1.2).

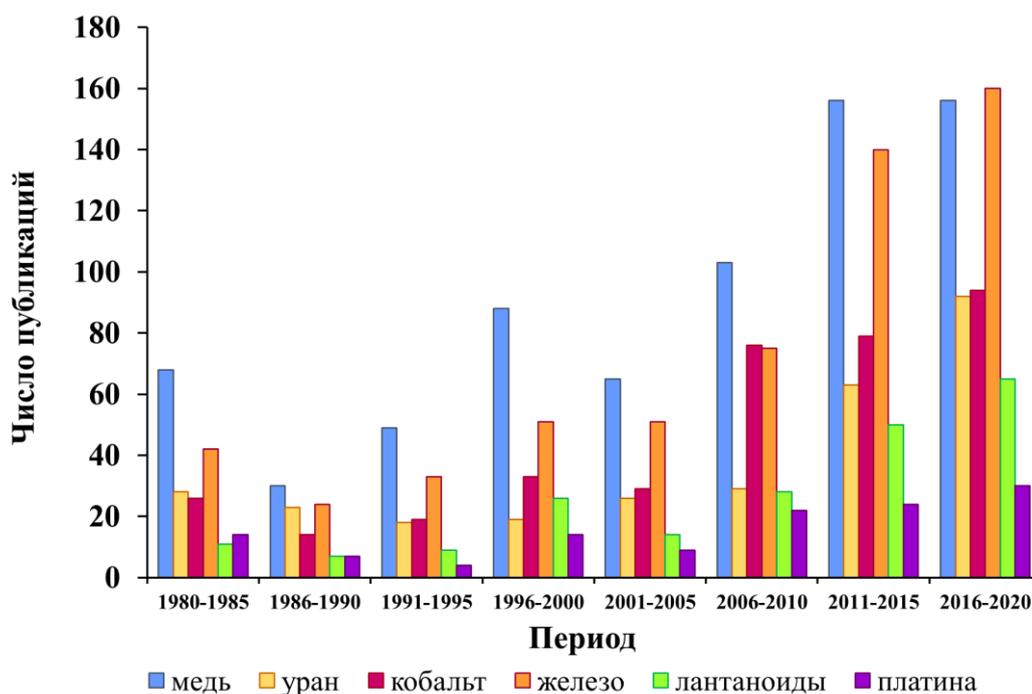


Рисунок 1.2 – Динамика публикаций по применению жидкостной экстракции для извлечения и разделения некоторых металлов за 1980–2020 годы. Поиск по словам: «жидкостная экстракция» + соответствующий металл.

В настоящее время повышается интерес к применению наноматериалов и наноструктур в процессах извлечения и разделения веществ. В частности, для этого могут применяться наноструктуры, образованные поверхностно-активными веществами (например, обратные мицеллы или микроэмульсии). Обратные мицеллы и микроэмульсии могут также самопроизвольно образовываться в экстракционных системах при ассоциации молекул ПАВ. Был проведен анализ динамики публикаций по применению обратных мицелл и микроэмульсий для жидкостной экстракции, для этого рассматривали

следующие комбинации слов, которые входили в название, ключевые слова и аннотацию: «экстракция + обратные мицеллы»; «экстракция + микроэмульсия» (рисунок 1.3).

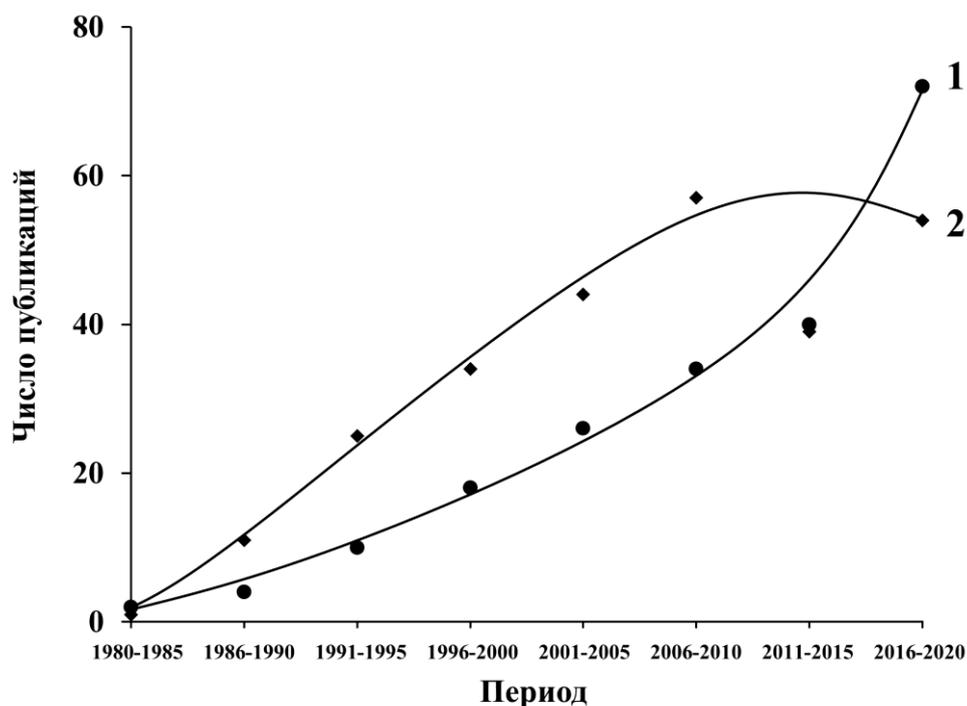


Рисунок 1.3 – Динамика публикаций за 1980–2020 годы по применению обратных мицелл и микроэмульсий для жидкостной экстракции. Поиск по словам: 1 – «экстракция» и «микроэмульсия»; 2 – «экстракция» и «обратные мицеллы».

В период с 1980 по 2010 год наблюдается линейный рост числа публикаций, связанных с изучением и применением в экстракционных системах таких известных объектов коллоидной химии, как обратные мицеллы и микроэмульсии. В этом направлении достигнуты определенные успехи, имеются примеры практического применения разработанных методов [21, 25]. Стоит отметить, что в последние 10 лет отмечается резкий рост числа публикаций по применению микроэмульсий для жидкостной экстракции, в то время как число публикаций, связанных с экстракцией обратными мицеллами, наоборот, уменьшается.

Метод мицеллярной экстракции (экстракции с помощью обратных мицелл) часто используется для извлечения веществ биологического происхождения. В последнее время широко распространился другой метод извлечения биологически активных веществ – сверхкритическая флюидная экстракция. Возможно, интерес исследователей, работающих в области извлечения, разделения и анализа биологически активных веществ, сместился от одного метода экстракции к другому.

Микроэмульсии типа «вода в масле», в свою очередь, представляют большой интерес в качестве сред для проведения жидкостной экстракции металлов. Извлечение веществ с помощью микроэмульсий может быть более эффективным, чем классическая жидкостная экстракция. Так, например, использование микроэмульсий второго типа по Винзору (микроэмульсия в равновесии с водной фазой) для экстракции ионов металлов позволяет значительно повышать скорость экстракции и увеличивать экстрагируемость целевых компонентов. Причиной увеличения скорости экстракции может быть снижение поверхностного натяжения между микроэмульсией и сплошной водной фазой благодаря переходу молекул ПАВ на межфазную поверхность, а также участием капель микроэмульсии в переносе ионов металлов из водной фазы в органическую. В таких условиях экстрагент, как правило, встраивается в межфазный слой на границе капель микроэмульсии, где и принимает участие в реакции образования комплексов с извлекаемым металлом. Следует отметить, что за счет увеличения скорости экстракции существенно снижается время проведения этого процесса, по сравнению с классической жидкостной экстракцией [21, 25, 26].

Наиболее распространённый метод микроэмульсионного извлечения неорганических соединений из водной фазы предполагает приготовление раствора экстрагента, ПАВ и со-ПАВ в органическом растворителе и смешивание его с водным раствором, содержащим целевой компонент. В результате перемешивания возможно образование микроэмульсионных систем второго типа по Винзору. Извлекаемые компоненты при этом распределяются в

каплях обратной микроэмульсии. Для проведения реэкстракции целевого компонента микроэмульсионную фазу отделяют и расслаивают с помощью концентрированного раствора кислоты. Указанный метод был использован во всех работах, посвященных жидкостной экстракции микроэмульсиями, рассмотренных в данном разделе.

Микроэмульсии, используемые для жидкостной экстракции, должны содержать в своём составе экстрагент, либо в качестве экстрагента может выступать поверхностно-активное вещество, образующее микроэмульсию. Наиболее распространёнными экстрагентами для извлечения металлов с помощью микроэмульсий являются вторичные и третичные амины и их соли (бромид цетилтриметиламмония, хлорид метилтриоктиламмония, три-*n*-октиламин и др.), а также нейтральные и кислые фосфорорганические соединения (ди-(2-этилгексил)фосфаты, трибутилфосфат, триалкилфосфиноксид и др.). В некоторых случаях в роли экстрагента могут выступать анионные ПАВ, такие как лаурат натрия, олеат натрия, бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ). В последние несколько лет появился интерес к использованию для экстракции металлов микроэмульсий, где в качестве ПАВ и экстрагента используются ионные жидкости. Примеры микроэмульсий для экстракции неорганических соединений приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Микроэмульсии для жидкостной экстракции металлов

Микроэмульсия	Тип МЭ по Винзору	Экстрагент	Извлекаемые соединения	Ссылка
Бромид цетилтриметиламмония (СТМАВ) – <i>n</i> -пентанол–гептан – вода – NH_4SCN	II	СТМАВ	Co	[27, 28]

(продолжение таблицы 1.1)

Бромид цетилтриметиламмония (СТМАВ) – изоамиловый спирт – гептан – вода – NH_4SCN	II	СТМАВ	Co	[29]
Бромид цетилтриметиламмония (СТМАВ) – изоамиловый спирт – н-гептан – водный раствор Na_2SO_3	II	СТМАВ	Au	[30]
Три-н-октиламин – октанол-2 – керосин – вода – HCl	II	Три-н- октиламин	Cd	[31]
Хлорид триоктилметиламмония (Aliquat 336) – изоамиловый спирт – н-гептан – вода	II	Aliquat 336	V	[32–34]
Хлорид метилтриоктиламмония (МТА) – изоамиловый спирт – н-гептан – вода	II	МТА	V	[35, 36]
АОТ – триалкиламин (N235 – смесь третичных аминов $\text{C}_9 - \text{C}_{11}$) – н-бутанол – н-гептан – раствор Na_2SO_4	II	N235	Ge	[37]

(продолжение таблицы 1.1)

Тритон X-100 – триалкиламин (N235) – изоамиловый спирт – н-гептан – раствор NaCl	II	N235; тритон X- 100	Re	[38]
Хлорид метилтриоктил- аммония (N263) – трибутилфосфат (ТБФ) – н-гептан – раствор NaCl	II	N263; ТБФ	Re	[39]
Хлорид тетрадецилметилбензил- аммония (TDMBAC) – трибутилфосфат (ТБФ) – н-гептан – вода	II	TDMBAC; ТБФ	Au	[40]
12-(N,N-диэтиламино)- 9,10-дигидрокси- октадеканоат (NNDDO) – изоамиловый спирт – керосин – вода	II	NNDDO	Ga, Al	[41]
Лаурат натрия – пентанол-1 – гептан – водный раствор NaCl; Олеат натрия – н-пентанол – н-гептан – водный раствор NaCl	II	Лаурат натрия; олеат натрия	Co, Mn, Pb, Zn	[42–44]
Олеат натрия – н-пентанол – н-гептан – водный раствор NaCl	II	Олеат натрия	Eu	[45]

(продолжение таблицы 1.1)

Олеат натрия – спирт – н-гептан – вода (спирт: н-бутанол, н-пентанол, н-гексанол, н-октанол)	II	Олеат натрия	Sm	[46]
Олеат натрия – Alamine 336 (амины с общей формулой $(C_nH_{2n+1})_3N$, где $n = 8 \sim 9$) – н-пентанол – н-гептан – вода	II	Олеат натрия; Alamine 336	Sm	[46]
АОТ – н-пентанол – н-гептан – водный раствор NaCl	II	АОТ	Co	[47]
АОТ – изооктан – вода	II, III	АОТ	Cu, Fe(III), Cr(III)	[48]
АОТ – карбамоилметилен фосфиноксид (CMPO) – гексан – вода	II	CMPO	Лантаноиды	[49]
Триоктилфосфиноксид (TOPO) – керосин – вода; триалкилфосфиноксид (TRPO) – керосин – вода	III	TOPO; TRPO	Zr	[50]
АОТ – Д2ЭФК – гептан – вода; Д2ЭГФNa – н-октанол – гептан – вода – HNO_3	II	Д2ЭГФК	Th	[51]

(продолжение таблицы 1.1)

Додецилсульфат натрия – Д2ЭГФК – н-пентанол – керосин – вода	III	Д2ЭГФК	Al, Fe	[52]
Додецилбензолсульфо- нат натрия – Д2ЭГФК – н- бутанол – керосин – вода	II	Д2ЭГФК	Al, Zn	[53]
Д2ЭГФК – октан – вода – NH ₄ OH; Д2ЭГФК – октан – вода – NaOH	II	Д2ЭГФК	Co	[54]
Д2ЭГФК – керосин – вода – КОН	II	Д2ЭГФК	Zn, Fe(III)	[55]
Д2ЭГФК – керосин – вода – NaOH	II	Д2ЭГФК	Cu	[56]
Д2ЭГФК – Lix-984N (смесь 5- нонилсалицилаль- доксима и 2 гидрокси-5- нонилацетофеноксима в соотношении 1:1) – керосин – вода – NaOH	II	Lix-984N	Cu	[56]
Тритон BG 10 – ди-(2- этилгексил)дитиофосфор- ная кислота – н-гексанол – керосин – вода	II	Ди-(2- этилгек- сил)дитио- фосфорная кислота	Ni	[57]

(продолжение таблицы 1.1)

1-н-тетрадецил-3-метилимидазолий бромид ([C ₁₄ mim]Br) – н-гексанол – циклогексан – вода – HCl	II	[C ₁₄ mim]Br	Au	[58]
[C _{14-n} -C ₁₄ im]Br ₂ (имидазолиевое димерное ПАВ) – гексанол – циклокексан – вода – HCl	II	[C _{14-n} -C ₁₄ im]Br ₂	Au	[59]
1-метил-3-[три-(триметилсилокси)]-силилпропилимидазолий хлорид ([Si ₄ mim]Cl) – н-гексанол – н-гептан – NaCl	II	[Si ₄ mim]Cl	Pd	[60]

Механизмы экстракции металлов с помощью микроэмульсий

Большое количество работ посвящено изучению механизмов экстракции металлов микроэмульсиями. Образование комплексов катионов металлов с молекулами экстрагента было рассмотрено для микроэмульсий, полученных на основе аммонийных солей, которые выступают одновременно в роли ПАВ и экстрагента. На примере извлечения кобальта и никеля из раствора NH₄SCN микроэмульсией состава бромид цетилтриметиламмония (СТМАВ) – н-пентанол – гептан – вода показано, что кобальт экстрагируется в виде комплекса NH₄⁺Co(SCN)₄²⁻СТМАВ⁺ [27, 28]. Степень извлечения кобальта увеличивается от 90 до 95% при росте концентрации СТМАВ с 0,05 до 0,5 моль/л. Для никеля, в свою очередь, образование комплексов с SCN⁻ затруднено, это объясняет его низкую степень извлечения по сравнению с кобальтом. Тем не менее, рост концентрации экстрагента от 0,05 до 0,5 моль/л способствует повышению

степени извлечения никеля от 5 до 40%. Увеличение концентрации NH_4SCN в диапазоне от 0,5 до 1,0 моль/л также способствует повышению степени извлечения как кобальта, так и никеля. Тем не менее, при низкой концентрации NH_4SCN (порядка 0,5 моль/л) возможно достичь практически полного (более 98%) селективного извлечения кобальта микроэмульсией и отделения его от никеля, если проводить процесс экстракции в две стадии [29]. На экстракцию цветных металлов микроэмульсией СТМАВ оказывает влияние концентрация *n*-пентанола, выступающего в качестве со-ПАВ. С повышением концентрации спирта степень извлечения и кобальта, и никеля линейно снижаются, что объясняется взаимодействием молекул пентанола и СТМАВ, приводящим к уменьшению экстракционной активности экстрагента [27, 28]. Аналогичное действие СТМАВ как экстрагента наблюдается при извлечении золота из раствора соляной кислоты микроэмульсией в системе бромид цетилтриметиламмония – изоамиловый спирт – *n*-гептан – раствор Na_2SO_3 . Степень извлечения золота из водной фазы повышается с 75 до 99% при увеличении концентрации СТМАВ от 0,005 до 0,25 моль/л [30].

Нейтральные комплексы металлов с поверхностно-активным веществом образуются при экстракции кобальта, марганца и других двухвалентных металлов микроэмульсиями в системах лаурат натрия – пентанол-1 – гептан – водный раствор NaCl и олеат натрия – *n*-пентанол – *n*-гептан – водный раствор NaCl [42–44], а также при экстракции кобальта микроэмульсией в системе бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ) – *n*-пентанол – *n*-гептан – водный раствор NaCl [47]. Комплексы лаурат- и олеат-ионов с металлами при этом имеют структуру $\text{Me}^{2+}\text{Cl}^-(\text{R}-\text{COO})^-$, а комплекс АОТ с кобальтом – $\text{Co}^{2+}\text{Cl}^-(\text{R}-\text{SO}_3^-)$. Показана возможность экстракции трёхвалентного металла европия микроэмульсией на основе олеата натрия в виде комплекса $\text{Eu}^{3+}\text{Cl}^-(\text{R}-\text{COO})^-$ [45]. На степень извлечения металлов в таких системах оказывает существенное влияние рН водной фазы, содержащей металл. В кислых средах (рН < 1,5 – 2) экстракция практически не идёт в связи с образованием слабых кислот – лауриновой и олеиновой. Повышение рН уже до 2,5 способствует значительному

росту степени извлечения металлов до значения более 90%, и в интервале величины рН от 2,5 до 6 степень извлечения металлов постепенно увеличивается до максимального значения, либо остаётся практически постоянной [42–45]. В случае использования АОТ, резкий рост степени извлечения кобальта от 50 до 91% наблюдается при увеличении рН водной фазы от 0,74 до 1,50. Дальнейший рост рН вплоть до 6,62 способствует незначительному повышению степени извлечения кобальта до 95% [47]. Необходимо отметить, что увеличение рН водной фазы до значения более 6-7 во всех рассмотренных случаях нежелательно, поскольку в щелочной среде извлекаемые металлы образуют нерастворимые гидроксиды, которые не принимают участие в процессе экстракции.

Экстракция металлов из кислых водных растворов, рН которых составляет менее 1, возможна при добавлении в микроэмульсию нейтральных органических экстрагентов. В частности, была показана возможность экстракции лантаноидов из водных растворов, содержащих 0,5 моль/л азотной кислоты, микроэмульсией в системе АОТ – карбамоилметилден фосфиноксид (СМРО) – гексан – вода. Отмечается, что СМРО сам по себе не обладает поверхностной активностью и не выступает в качестве соПАВ, но в то же время он образует заряженные комплексы с катионами металлов и ионами H^+ , которые способны встраиваться в межфазный слой на поверхности капле микроэмульсии. За счёт этого значительно повышается коэффициент распределения металлов между микроэмульсией, содержащей СМРО, и водной фазой [49].

Описано влияние концентрации ионов H^+ в растворе целевого компонента на степень извлечения металлов микроэмульсиями, содержащими нейтральные экстрагенты. Так, повышение концентрации соляной кислоты в исходном водном растворе улучшает экстрагируемость циркония микроэмульсиями состава триоктилфосфиноксид – керосин – вода и триалкилфосфиноксид – керосин – вода, которые относятся к третьему типу по Винзору. В системе, содержащей триоктилфосфиноксид, степень извлечения циркония повышается от 40 до 99% при увеличении концентрации HCl от 0,5 до 5 моль/л, а в

микроэмульсии с триалкилфосфиноксидом – от 80 до 100% при росте концентрации HCl от 0,5 до 2 моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации HCl в исходном водном растворе не оказывает влияния на степень извлечения циркония [50].

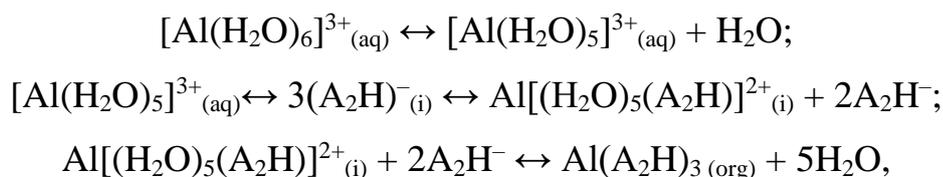
Применение ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в процессах микроэмульсионной экстракции металлов

Большой интерес для микроэмульсионной экстракции представляет широко распространённый катионообменный экстрагент ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК). Добавление её к микроэмульсии в системе АОТ – н-гептан – вода способствует значительному повышению степени извлечения тория из водных растворов от 10-40% в системе без Д2ЭГФК до 80-98% в системе, содержащей 10 ммоль/л Д2ЭГФК. Широкий разброс величины степени извлечения тория в обоих случаях обусловлен изменением концентрации АОТ, рост которой способствует улучшению экстрагируемости металла. Для сравнения, степень извлечения тория раствором, содержащим 10 ммоль/л Д2ЭГФК в керосине, составляет 75% [51].

Показана возможность экстракции трёхвалентных катионов железа и алюминия микроэмульсиями в системе додецилсульфат натрия – н-пентанол – Д2ЭГФК – керосин – вода. В результате экстракции образуется микроэмульсия III типа по классификации Винзора, в которой верхняя фаза представляет собой органический раствор, содержащий более 80% Fe^{3+} и Al^{3+} , образующих комплексы с Д2ЭГФК; средняя фаза является микроэмульсией додецилсульфата натрия, содержащей оставшееся количество металлов и Д2ЭГФК; а нижняя фаза – водный раствор, содержащий не экстрагируемые соединения [52].

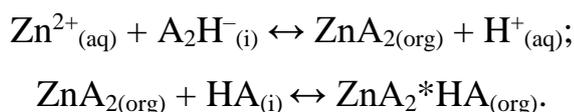
В работе [53] проводится сравнение экстракции алюминия и цинка микроэмульсией додецилбензолсульфонат натрия – н-бутанол – Д2ЭГФК – керосин – вода, а также раствором Д2ЭГФК в керосине, не образующим микроэмульсию. Было получено, что коэффициент распределения цинка между органической и водной фазами составляет 23 при экстракции раствором

Д2ЭГФК, но снижается до 0,5 при экстракции микроэмульсией, содержащей Д2ЭГФК. Коэффициент распределения алюминия, наоборот, увеличивается с 0,3 до 2,2 при замене раствора Д2ЭГФК на микроэмульсию, в состав которой входит Д2ЭГФК. При использовании для экстракции микроэмульсии, не содержащей в своём составе экстрагент, коэффициент распределения обоих металлов между водной фазой и микроэмульсией не превышает 0,2. Такое изменение коэффициентов распределения авторы объясняют различными механизмами образования комплексов алюминия и цинка с экстрагентом, а также различной гидрофильностью этих комплексов, которая определяет их способность адсорбироваться на межфазной поверхности либо растворяться в органической фазе. Алюминий, находясь в водной фазе, образует гексааквакомплекс, который взаимодействует с Д2ЭГФК по следующей схеме:



где A_2H^- – ионизированная форма димера Д2ЭГФК.

Ионы цинка, в свою очередь, имеют плохую способность к гидратации, поэтому предполагаемый механизм их экстракции не включает стадию дегидратации:



Таким образом авторы предполагают, что алюминий, образующий гидрофильный комплекс с Д2ЭГФК, способен адсорбироваться на межфазной поверхности каплей микроэмульсии, в то время как гидрофобный комплекс цинка в наибольшей степени будет растворяться в объёмной органической фазе. Кроме того, поскольку степень извлечения металлов микроэмульсией, не содержащей экстрагента, крайне низка, авторы делают вывод о том, что ключевой стадией микроэмульсионной экстракции является не солибилизация ионов металлов в каплях микроэмульсии, а взаимодействие ионов металлов с молекулами экстрагента [53].

Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота может использоваться в микроэмульсионной экстракции не только в сочетании с другими мицеллообразующими ПАВ, но и самостоятельно образовывать микроэмульсии в результате частичного или полного её омыления растворами щелочей (NaOH, KOH, NH₄OH) [54–56, 61]. Получаемые при этом ди-(2-этилгексил)фосфаты натрия, калия или аммония выступают в качестве ПАВ, стабилизирующего микроэмульсию II или IV типа по Винзору, а находящаяся в избытке по отношению к щёлочи Д2ЭГФК является экстрагентом. Так, например, был показан значительный рост коэффициента распределения кобальта между микроэмульсией и водной фазой, а также степени извлечения кобальта при его экстракции микроэмульсиями в системах Д2ЭГФК – октан – вода – NH₄OH и Д2ЭГФК – октан – вода – NaOH, по сравнению с раствором Д2ЭГФК в октане. Отмечается, что степень извлечения кобальта достигает 98,46% при экстракции микроэмульсиями, которые содержат не менее 40% Д2ЭГФNa или Д2ЭГФNH₄ [54]. Использование Д2ЭГФК, омыленной раствором гидроксида калия, позволяет экстрагировать до 100% железа (III) и до 30% цинка из водных растворов при рН менее 1, а также повысить степень извлечения цинка до 40% при рН в диапазоне от 3 до 5 [55]. Показана возможность использования микроэмульсии в системе Д2ЭГФК – керосин – вода – NaOH для селективного извлечения меди из раствора выщелачивания отработанных литий-ионных батарей, содержащего также небольшое количество кобальта. Степень извлечения меди при этом составляет 94,82%, и может быть повышена до 97,60% при добавлении в микроэмульсию второго экстрагента Lix-984N (смеси 5-нонилсалицилальдоксима и 2-гидрокси-5-нонилацетофеноксима в соотношении 1:1) [56].

Обеспечение селективности при микроэмульсионной экстракции

Селективность выделения катионов определённого металла из смеси можно повысить, используя микроэмульсии, содержащие одновременно два экстрагента. К таким системам можно отнести, например, Тритон X-100 –

триалкиламин (N235, смесь третичных аминов C₉ – C₁₁) – изоамиловый спирт – н-гептан – NaCl [38] или хлорид метилтриоктиламмония (N263) – трибутилфосфат (ТБФ) – н-гептан – NaCl [39]. Обе микроэмульсионные системы были использованы для извлечения рения из раствора соляной кислоты и разделения рения и молибдена. В первом случае неионное ПАВ Тритон X-100 выступает в качестве второго экстрагента, совместно с N235 принимающего участие в комплексообразовании рения. Кроме того, введение его в микроэмульсию уменьшает способность N235 экстрагировать молибден и повышает селективность данной микроэмульсии по отношению к рению. При соотношении Re(VII):Mo(VI) в водной фазе 20:20 мг/л степень извлечения рения составляет 68,70%, а коэффициент разделения Re/Mo равен 217,39. Для сравнения, при обработке аналогичного раствора микроэмульсией, не содержащей Тритон X-100, степень извлечения рения оказалась равна 48,30%, а коэффициент разделения Re/Mo составил 34,99 [38]. Для второй системы добавление в микроэмульсию трибутилфосфата не оказывает существенного влияния на степень извлечения рения, однако повышает селективность микроэмульсии по отношению к рению [39].

Селективность экстракции металлов микроэмульсией можно повысить, изменяя валентность извлекаемых металлов в исходном растворе. Так, на примере экстракции ванадия и хрома из водных растворов показано, что ванадий (V) в форме ванадат-иона $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ эффективно извлекается микроэмульсиями на основе аммониевых солей, таких как хлорид триоктилметиламмония (Aliquat 336) и хлорид метилтриоктиламмония (МТА). Степень извлечения ванадия (V) при этом может достигать 98%. Одновременно с ванадием такие микроэмульсии способны экстрагировать из растворов до 80% хрома (IV), в связи с чем его рекомендуется предварительно перевести в форму ионов Cr^{3+} . При этом степень извлечения хрома (III) микроэмульсией снижается до 5%, что позволяет селективно отделять его от ванадия [32, 34–36]. Помимо Cr^{3+} , низкую степень извлечения при экстракции рассмотренными микроэмульсиями имеют Fe^{3+} и фосфор, находящийся в виде ионов $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} [33, 36].

Высокую селективность по отношению к целевому компоненту проявляют микроэмульсии, в которых в качестве ПАВ и экстрагента выступают ионные жидкости. Например, система 1-н-тетрадецил-3-метилимидазолий бромид – н-гексанол – циклогексан – водный раствор HCl имеет высокую селективность по отношению к золоту при экстракции его из водного раствора, содержащего смесь двух-, трёх- и четырёхзарядных катионов металлов [58]. Другая микроэмульсия на основе ионной жидкости 1-метил-3-[три-(триметилсилокси)]силилпропил имидазолий хлорид – н-гексанол – н-гептан – NaCl была использована для извлечения палладия из водного раствора смеси катионов металлов с разными зарядами. Было определено, что степень извлечения палладия из смеси при концентрации ионной жидкости 0,04 моль/л составляет 98%, в то время как степень извлечения других металлов из этой же смеси не превышает 12% [60].

Влияние температуры на извлечение металлов микроэмульсиями

На коэффициенты распределения извлекаемых компонентов между водной и микроэмульсионной фазами оказывает влияние температура. В работе [37] отмечается, что коэффициент распределения германия при его извлечении микроэмульсией AOT – N235 – н-бутанол – н-гептан – раствор Na_2SO_4 уменьшается от 42,5 до 30 при увеличении температуры от 283,15 до 323,15 К. Это явление связывается с экзотермической природой процесса экстракции. По углу наклона линейной зависимости логарифма коэффициента распределения Ge от обратной температуры авторы рассчитали изменение энтальпии при переходе германия из водной фазы в микроэмульсию, оно составило -16,11 кДж/моль [37]. В работе [30] были определены термодинамические параметры процесса экстракции золота микроэмульсией бромид цетилтриметиламмония – изоамиловый спирт – н-гептан–раствор Na_2SO_3 . При увеличении температуры от 288,15 до 313,15 К константа равновесия реакции образования комплекса $\text{AuCl}_4^- \text{СТАВ}^+$ уменьшается от 176,60 до 50,80. Рассчитанные значения энтальпии и энтропии данного процесса составляют соответственно -36,76 кДж/моль и -84,87 Дж/моль·К.

Экзотермический характер имеют также процессы экстракции металлов микроэмульсиями на основе лаурата натрия и АОТ. Так, изменение энтальпии при извлечении кобальта микроэмульсией в системе лаурат натрия – пентанол-1 – гептан – водный раствор NaCl составляет -12,53 кДж/моль а изменение энтропии – 21,77 Дж/моль·К [43]. Близкое значение имеют термодинамические параметры экстракции кобальта микроэмульсией АОТ – н-пентанол – н-гептан – водный раствор NaCl: $\Delta H = -11,85$ кДж/моль, $\Delta S = 11,95$ Дж/моль·К [47].

На основании рассмотренных работ можно отметить, что использование микроэмульсий для жидкостной экстракции позволяет значительно ускорить процесс извлечения неорганических соединений из водной фазы за счет значительного увеличения межфазной поверхности на границе раздела вода/масло и концентрирования на этой поверхности молекул экстрагентов. Параметры извлечения металлов в наибольшей степени зависят от возможности образования комплексов этих металлов с молекулами экстрагента, и могут быть оптимизированы за счет изменения количества экстрагента, подбора концентрации со-ПАВ, параметров исходного раствора извлекаемых металлов (концентрация целевого компонента, присутствие комплексообразователей для целевого компонента, валентность извлекаемого металла, рН среды), а также выбора подходящей температуры для проведения процесса.

1.3. Микроэмульсионное выщелачивание

Как было показано ранее, микроэмульсии широко используются для извлечения и разделения веществ. Помимо распространённых методов жидкостной экстракции с помощью обратных мицелл или микроэмульсий (мицеллярной экстракции), жидкие наноструктурированные среды можно применять для микроэмульсионного выщелачивания металлов. Данный метод, предложенный впервые на кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, основан на извлечении металлов из частиц твёрдой фазы с помощью микроэмульсий. Разработанный метод микроэмульсионного выщелачивания предполагает извлечение металлов из различных видов

техногенного сырья путём его обработки экстрагент-содержащей микроэмульсией. После выщелачивания производится отделение твёрдой фазы и рекструкция целевых компонентов из микроэмульсии [22].

Процесс микроэмульсионного выщелачивания отличается от широко известного способа экстракционного выщелачивания – обработки руды экстрагентом или раствором экстрагента в органическом растворителе. При экстракционном выщелачивании извлечение целевого компонента производится из предварительно обработанного концентрированной кислотой материала (рисунок 1.4 II). Стадии выщелачивания и экстракции в таком процессе не совмещаются. Главным достоинством микроэмульсионного выщелачивания (рисунок 1.4 III), по сравнению с рассмотренным выше процессом, является селективное извлечение целевых компонентов и их включение в микроэмульсионную фазу (экстракция) уже на стадии обработки твёрдой фазы (выщелачивания).

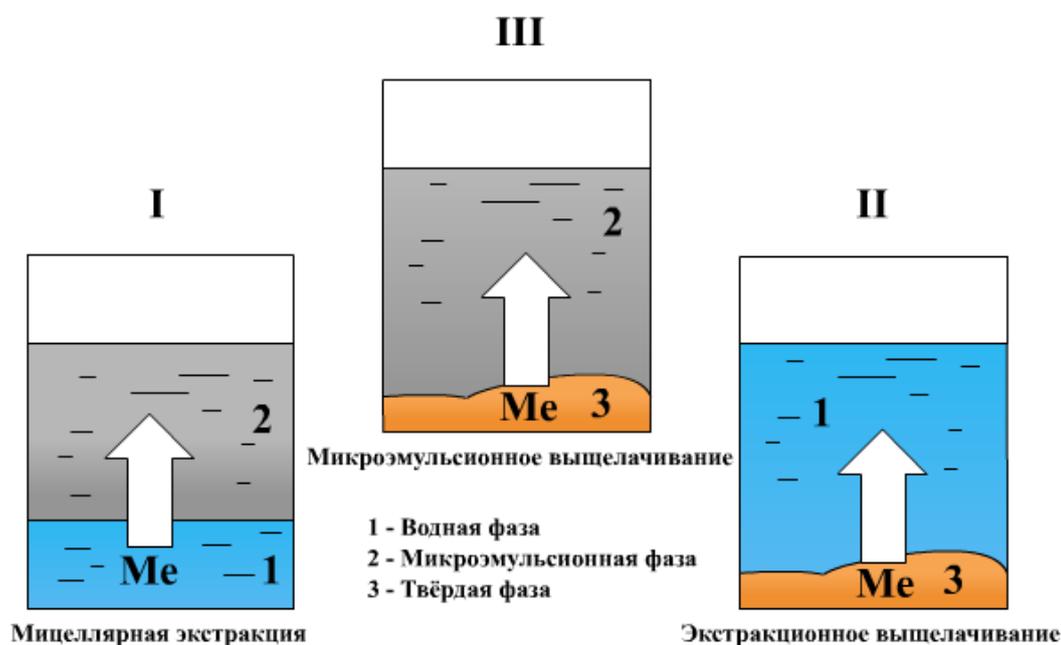


Рисунок 1.4 – Сравнение методов микроэмульсионного выщелачивания, экстракционного выщелачивания и мицеллярной экстракции. 1 – водная фаза, 2 – микроэмульсионная фаза, 3 – твёрдая фаза.

Отличием микроэмульсионного выщелачивания от мицеллярной экстракции (рисунок 1.4 I) является то, что извлечение металлов производится в системе «микроэмульсия – твёрдая фаза», а не «микроэмульсия – водный раствор ионов металла», и для проведения процесса можно использовать микроэмульсию четвёртого типа по классификации Винзора [62].

Для микроэмульсионного выщелачивания было предложено использовать микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата натрия, содержащие в своём составе экстрагент – ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту. Показано, что при обработке различных образцов первичного и вторичного техногенного сырья (окисленный кобальто-медный концентрат, гальванические медь-содержащие шламы, летучая зола мусоросжигательного завода) микроэмульсией Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – октанол – керосин – вода происходило извлечение цветных металлов – меди, кобальта и никеля. Селективность извлечения этих металлов (по сравнению с железом) из окисленного кобальто-медного концентрата в микроэмульсию через 80 часов после начала выщелачивания составила: Cu/Fe – 16,8; Ni/Fe – 13,3; Co/Fe – 7,9. Степень извлечения меди из вторичного сырья (гальванические шламы) достигала 100%, в то время как из кобальто-медного концентрата было выделено не более 60% меди. Это связано с тем, что извлекаемые металлы во вторичном сырье, ранее уже подвергавшемся каким-либо технологическим операциям, находятся в более доступном виде. Тем не менее, можно повысить скорость микроэмульсионного выщелачивания металлов из оксидного сырья, используя ультразвуковое воздействие и предварительное измельчение частиц руды. Например, применение ультразвука при выщелачивании металлов из измельчённого кобальто-медного концентрата позволило достичь за 2 часа такой же степени извлечения меди, как за 8 часов при использовании только механического перемешивания [62].

Была предложена технологическая схема процесса микроэмульсионного выщелачивания (рисунок 1.5). Использование такой схемы позволяет объединить стадии выщелачивания и экстракции в одном процессе. На стадии выщелачивания целевые компоненты переходят в микроэмульсию, а те

вещества, которые не извлекаются или слабо извлекаются Д2ЭГФК (кремний, алюминий, железо и т.д.), остаются в составе твёрдой фазы и отделяются фильтрованием. Выделение целевых компонентов из микроэмульсии в водную фазу осуществляется на стадии рекстракции раствором кислоты, после чего извлеченные вещества могут подвергаться дальнейшему дополнительному разделению и очистке. Органическую фазу после рекстракции возможно вернуть в процесс для приготовления микроэмульсии [62].

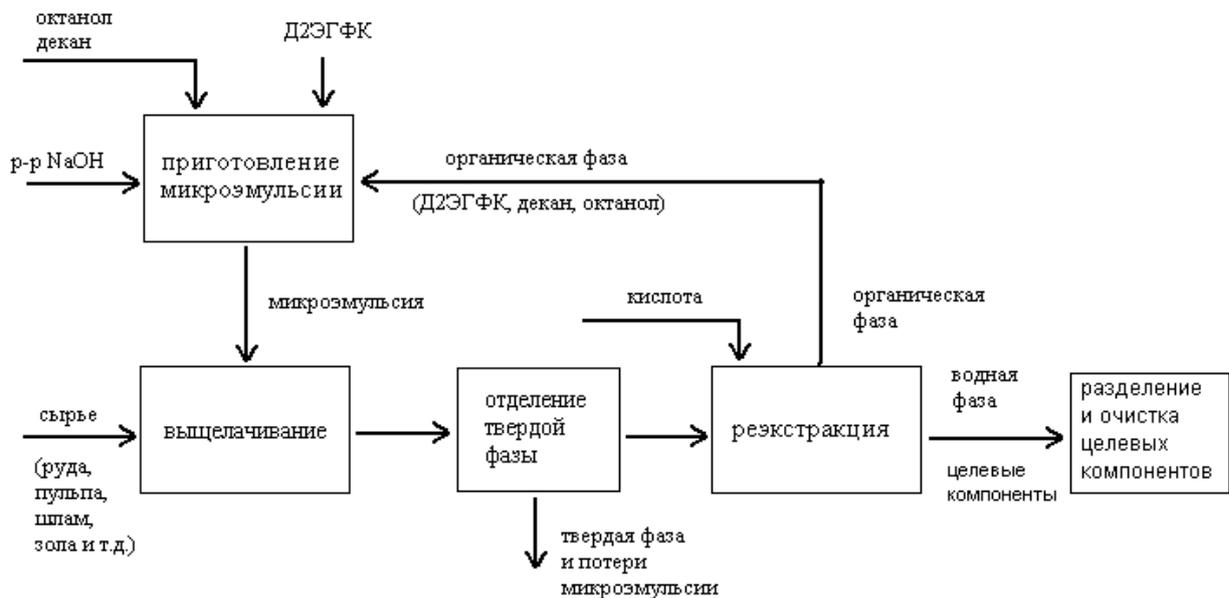
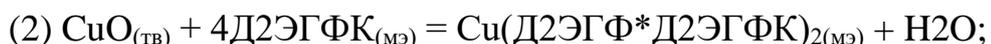
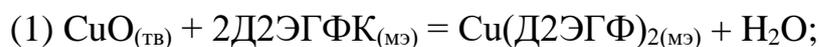
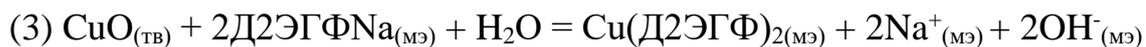


Рисунок 1.5 – Возможная технологическая схема процесса микроэмульсионного выщелачивания [62].

Большой интерес вызывают физико-химические основы процесса микроэмульсионного выщелачивания. В частности, на примере извлечения меди из частиц оксида меди (II) микроэмульсией Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода был изучен механизм данного процесса. Предполагалось, что в процессе микроэмульсионного выщелачивания меди в системе «микроэмульсия – CuO_(ТВ)» могут протекать следующие реакции:





Вклад первых двух реакций оценивали по результатам проведения выщелачивания до наступления равновесия. Было получено, что соотношение концентраций меди и Д2ЭГФК в микроэмульсии в равновесных условиях составляет приблизительно 1:2, а значит процесс протекает по уравнению (1) с образованием средней соли ди-(2-этилгексил)фосфата меди. Поскольку в классических процессах жидкостной экстракции раствором Д2ЭГФК медь извлекается в виде кислой соли $\text{Cu}(\text{Д2ЭГФ} \cdot \text{Д2ЭГФК})_2$, можно считать, что использование Д2ЭГФК в микроэмульсии позволяет повысить ёмкость экстрагента в два раза [63].

Было изучено влияние концентрации Д2ЭГФК на скорость извлечения меди из оксида меди (II). Показано, что скорость процесса выщелачивания заметно возрастает при повышении концентрации Д2ЭГФК в микроэмульсии от 0,0 до 0,3 М. Концентрация меди в микроэмульсии, содержащей 0,3 М Д2ЭГФК, за 5 ч проведения процесса, составила приблизительно 30 ммоль/л, в то время как в отсутствие Д2ЭГФК микроэмульсия после 5 ч выщелачивания почти не содержала медь. Полученные результаты позволяют предположить, что вклад обменной реакции между CuO и Д2ЭГФNa (реакция 3) является несущественным. В подтверждение этого приводятся результаты об отсутствии изменения удельной электропроводности микроэмульсии во время выщелачивания. Таким образом, накопления свободных ионов Na^+ и OH^- в данном процессе не происходит [63].

Помимо Д2ЭГФК, для микроэмульсионного выщелачивания металлов было предложено использовать нейтральный экстрагент трибутилфосфат и его смеси с уксусной кислотой [24]. Было проведено сравнение выщелачивания меди из оксида меди микроэмульсиями ди-(2-этилгексил)фосфата натрия, содержащими в качестве экстрагентов Д2ЭГФК, трибутилфосфат (ТБФ), смесь Д2ЭГФК и ТБФ, смесь ТБФ и уксусной кислоты, а также растворами Д2ЭГФК и смеси ТБФ и уксусной кислоты в керосине. Наиболее высокая равновесная концентрация меди (34,9 ммоль/л) была достигнута через 32 часа при

использовании микроэмульсии, содержащей 70 ммоль/л Д2ЭГФК, что подтверждает образование в процессе выщелачивания средней соли $\text{Cu}(\text{Д2ЭГФ})_2$. Аналогичное значение равновесной концентрации меди было получено через 8 часов от начала выщелачивания микроэмульсией, содержащей одновременно 150 ммоль/л ТБФ и 70 ммоль/л CH_3COOH . При этом в системе, предположительно, образовывались комплексы меди с экстрагентом вида $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{ТБФ}$.

Необходимо отметить, что уксусная кислота вносит значительный вклад в процесс выщелачивания меди из оксида меди трибутилфосфатом. Для сравнения, концентрация меди через 5 часов выщелачивания микроэмульсией, содержащей только 150 ммоль/л ТБФ, составила не более 2,5 ммоль/л. При использовании микроэмульсии, содержащей смесь экстрагентов ТБФ (150 ммоль/л) и Д2ЭГФК (70 ммоль/л), равновесие наступало уже на третьем часу выщелачивания, однако равновесная концентрация меди составляла всего 18 ммоль/л. Это говорит об отсутствии синергетического эффекта при выщелачивании меди смесью ТБФ и Д2ЭГФК, а также о возможном образовании в такой системе кислых солей $\text{Cu}(\text{Д2ЭГФ} \cdot \text{Д2ЭГФК})_2$ или более сложных комплексов с ТБФ. Важно также заметить, что для выщелачивания металлов из твёрдых частиц необходимо использование именно наноструктурированного реагента – обратной микроэмульсии. При её отсутствии выщелачивание меди растворами экстрагентов в керосине практически не происходит – концентрация меди через 5 часов выщелачивания не превышает 0,1 ммоль/л [24].

Микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата натрия, содержащие как Д2ЭГФК, так и смесь ТБФ и уксусной кислоты, могут использоваться для выщелачивания цветных металлов из многокомпонентных систем. На примере выщелачивания из окисленного кобальто-медного концентрата показано, что обе микроэмульсии способны селективно извлекать медь, кобальт и никель, по сравнению с железом. По степени извлечения эти металлы можно расположить в порядке $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Fe}$, при этом степень извлечения Cu , Co и Ni микроэмульсией, содержащей Д2ЭГФК, примерно в 1,5 раза выше, чем

микроэмульсией, содержащей смесь ТБФ и уксусной кислоты. Низкая степень извлечения железа в данном случае, скорее всего связана с нахождением его в двухвалентном состоянии, при котором оно слабо экстрагируется Д2ЭГФК [24].

На скорость микроэмульсионного выщелачивания оказывает влияние температура проведения процесса. Наибольшая скорость выщелачивания меди наблюдалась при $T = 80^{\circ} \text{C}$. Эффективная энергия активации процесса извлечения меди из оксида меди (II) составляет 35,4 кДж/моль. Это соответствует протеканию процесса в смешанном режиме, при котором на общую скорость оказывают влияние как скорость химической реакции, так и скорость диффузии [63].

Процесс микроэмульсионного выщелачивания можно рассматривать в качестве одного из способов экстракционного извлечения веществ с помощью наноструктурированных реагентов. Данный метод может быть эффективен при выделении цветных металлов из вторичного сырья и твёрдых отходов промышленных производств. К настоящему моменту было подробно изучено применение микроэмульсионного выщелачивания только для извлечения меди, а также рассмотрена возможность его использования для экстракции других цветных металлов из оксидного сырья. Тем не менее, в дальнейшем необходимо осуществлять подбор новых микроэмульсионных систем, содержащих в своём составе различные экстрагенты, и исследовать их возможности для выщелачивания более широкого спектра соединений из различных типов твёрдого сырья.

1.4. Микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата натрия

Ди-(2-этилгексил)фосфат натрия является солью катионообменного экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, используемого для извлечения, разделения и концентрирования органических и неорганических веществ. Благодаря своей структуре (рисунок 1.6), ди-(2-этилгексил)фосфат натрия способен выступать в качестве поверхностно-активного вещества при образовании обратных мицеллярных систем и микроэмульсий, а также

жидкокристаллических фаз. Более того, ввиду наличия в молекулах Д2ЭГФНа двух углеводородных цепей, это соединение образует микроэмульсии без введения соПАВ.

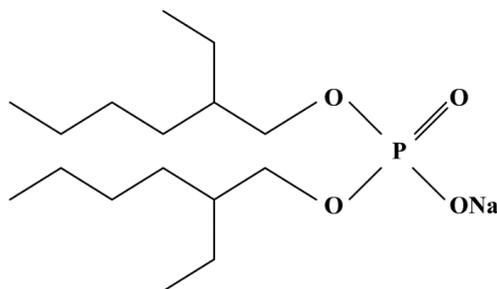


Рисунок 1.6 – Структурная формула молекулы ди-(2-этилгексил)фосфата натрия.

Коллоидно-химические свойства ди-(2-этилгексил)фосфата натрия

Ди-(2-этилгексил)фосфат натрия образует мицеллы в различных органических растворителях. Так, например, было изучено структурообразование в системах Д2ЭГФНа – н-гептан – вода [64–67] и Д2ЭГФНа – бензол – вода. В безводной среде ($W < 0,8$) Д2ЭГФНа в гептане образует гигантские цилиндрические мицеллы длиной порядка 164 – 175 нм. Критическая концентрация мицеллообразования Д2ЭГФНа в гептане при этом составляет 0,13 ммоль/л. Добавление небольшого количества воды ($W = 1,2$) приводит к уменьшению длины цилиндрических мицелл до 25 – 27 нм, и их разрушению вследствие снижения энергии электростатических взаимодействий катионов и анионов в ядре мицеллы. ККМ ди-(2-этилгексил)фосфата натрия при этом возрастает до 2 ммоль/л [64, 66, 67]. В ходе математического моделирования было подтверждено, что в безводной среде мицеллы Д2ЭГФНа в гептане имеют форму сплюснутых эллипсоидов, которые разрушаются в присутствии небольшого количества воды [68].

В бензоле Д2ЭГФНа также образует цилиндрические структуры, которые разрушаются при добавлении воды. Длина агрегатов Д2ЭГФНа составляет 306,9 нм при $W = 0,75$, и уменьшается до 81,9 нм при повышении W до 1,5. Авторы предполагают, что такие агрегаты представляют собой не цилиндрические

обратные мицеллы, а кристаллиты ди-(2-этилгексил)фосфата натрия. При достижении некоторого «критического» количества воды (в данном случае $W = 3$) кристаллиты разрушаются с образованием обратных мицелл, которые будут увеличиваться с ростом содержания воды [69, 70]. Критическая концентрация мицеллообразования Д2ЭГФNa в бензоле при $W = 4$ составляет 9 ммоль/л [71].

Обратные мицеллы в органических растворителях образует не только натриевая соль ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, но и ди-(2-этилгексил)фосфаты двухвалентных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) [72–75], тория (Th^{4+}) [76], а также аммония [77].

Области существования микроэмульсий Д2ЭГФNa

Большой интерес представляют структуры, образующиеся в системах Д2ЭГФNa – органический растворитель – вода при высоком содержании воды. На рисунке 1.7 изображена фазовая диаграмма трёхкомпонентной системы Д2ЭГФNa – н-гептан – вода [65].

Область существования микроэмульсии занимает большую часть этой диаграммы. Максимум солюбилизационной ёмкости микроэмульсии (до 90 масс.% воды) наблюдается при соотношении Д2ЭГФNa:н-гептан $\approx 2:1$. При соотношении Д2ЭГФNa:н-гептан $< 3:7$ в системе могут существовать только набухшие обратные мицеллы стержнеобразной формы, которые при $W_0 > 4$ расслаиваются на микроэмульсию и гептан. При более высоких концентрациях ПАВ в системе Д2ЭГФNa – н-гептан – вода, в зависимости от содержания воды, происходят структурные переходы от набухших обратных мицелл к бинепрерывной микроэмульсии при $W = 4$ и от бинепрерывной микроэмульсии к прямой микроэмульсии при $W = 100$.

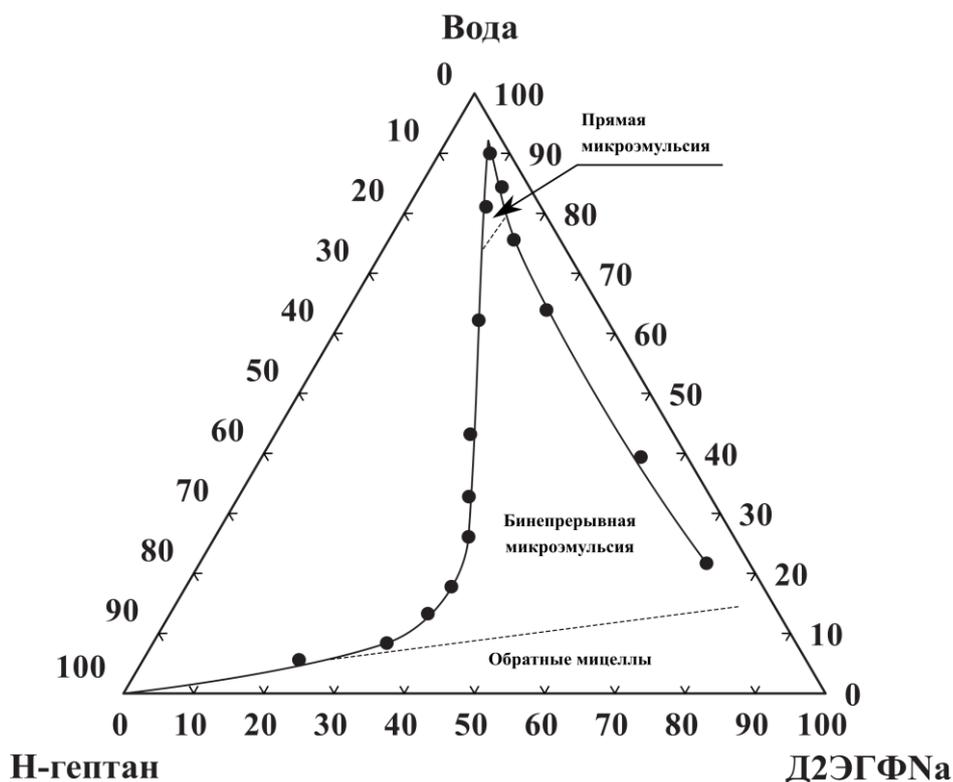


Рисунок 1.7 – Фазовая диаграмма трёхкомпонентной системы Д2ЭГФNa – н-гептан – вода при температуре 20°C [65].

Значения W , при которых происходит переход от одного типа микроэмульсии к другому, соответствуют максимумам на кривой зависимости вязкости системы от мольного соотношения воды и Д2ЭГФNa. Изменение структуры микроэмульсии при повышении содержания воды также подтверждается характером изменения удельной электропроводности в зависимости от W . Было определено, что в области низких значений W система обладает крайне низкой электропроводностью ($2,5 \mu\text{См/см}$ при $W = 1,5$), однако в области $4 < W < 7$ происходит резкий рост удельной электропроводности на три порядка вследствие перехода от обратной мицеллярной системы к бинепрерывной микроэмульсии. При $W > 7$ значение электропроводности становится равным 10^{-2} См/см и при дальнейшем добавлении воды практически не изменяется [65].

Фазовое равновесие в системе Д2ЭГФNa – н-гептан – вода в присутствии хлорида натрия изучено в работе [78]. В зависимости от концентрации NaCl

наблюдается последовательный переход от микроэмульсионной системы типа I по Винзору ($C_{\text{NaCl}} < 0,15$ моль/л) к системе третьего типа ($0,18 < C_{\text{NaCl}} < 4,9$ моль/л) и далее к системе второго типа ($C_{\text{NaCl}} > 5$ моль/л). Авторы отмечают, что в обратной микроэмульсии, находящейся в равновесии с водной фазой, молекулы Д2ЭГФNa образуют цилиндрические агрегаты длиной до 25 нм и диаметром до 2,5 нм, а в прямой микроэмульсии, равновесной с гептаном, Д2ЭГФNa существует в виде монодисперсных дискообразных агрегатов. Микроэмульсионная фаза в системе третьего типа по Винзору содержит оба типа агрегатов [78, 79].

Проведено подробное исследование фазового равновесия в системе Д2ЭГФNa – декан – вода [80]. На фазовой диаграмме (рисунок 1.8) можно выделить широкую область существования обратной микроэмульсии (1). Максимум солюбилизационной ёмкости микроэмульсии наблюдается при соотношении Д2ЭГФNa:декан $\approx 3:2$ ($C_{\text{Д2ЭГФNa}} = 1,6$ моль/л) и составляет $W = 22$. Слева от этого максимума область существования микроэмульсии граничит с областью равновесия микроэмульсии и раствора Д2ЭГФNa и воды в декане (3). Со стороны Д2ЭГФК область существования микроэмульсии имеет общую границу с областью жидких кристаллов (2), а также областью равновесия микроэмульсии и жидких кристаллов (4). При повышении содержания воды наблюдается переход от двухфазных систем (3) и (4) к трёхфазной системе органический раствор – микроэмульсия – жидкие кристаллы (5), а затем к двухфазной системе органический раствор – жидкие кристаллы (6).

Показано образование микроэмульсий Д2ЭГФNa в гексане, смеси гексана и декана (1:1 по объёму) и керосине в диапазоне концентраций Д2ЭГФNa от 1,0 до 2,0 моль/л. Для всех трёх систем граница области существования микроэмульсии проходит через максимум по концентрации воды при соотношении Д2ЭГФNa:органический р-ль $\approx 3:2$ уточнить по массе. Отмечается, что области существования микроэмульсии в керосине и гексане шире, чем в декане. Такое явление связывают с большей диэлектрической проницаемостью

этих растворителей по сравнению с деканом, а также большей растворимостью воды в них [81].

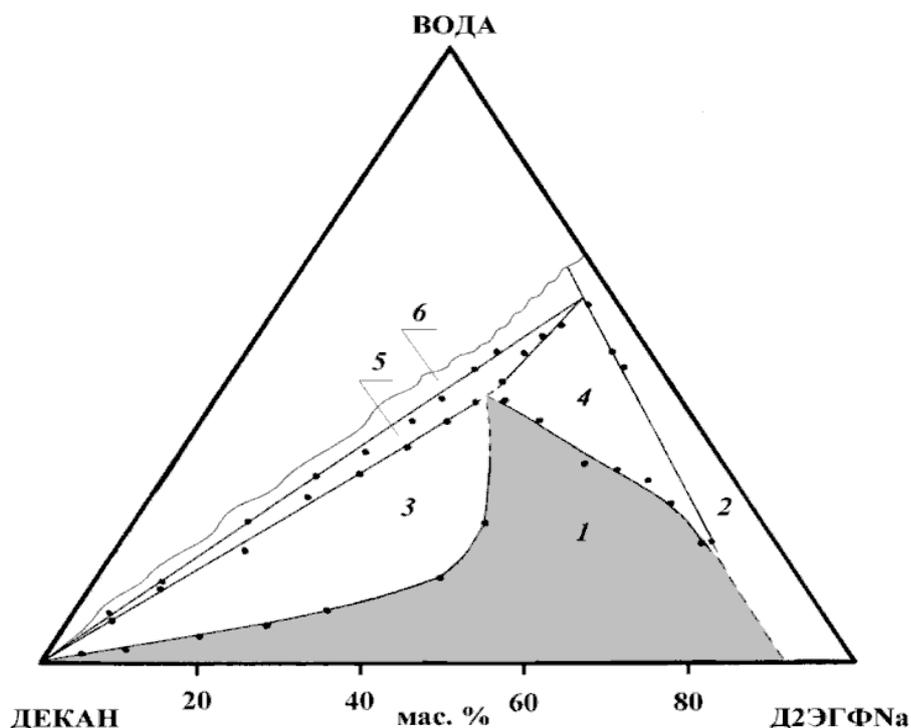


Рисунок 1.8 – Фазовая диаграмма трёхкомпонентной системы Д2ЭГФNa – декан – вода при температуре 20°C. 1 – обратная микроэмульсия, 2 – жидкие кристаллы, 3 – раствор Д2ЭГФNa и воды в декане – микроэмульсия, 4 – микроэмульсия – жидкие кристаллы, 5 – раствор Д2ЭГФNa и воды в декане – микроэмульсия – жидкие кристаллы, 6 – раствор Д2ЭГФNa и воды в декане – жидкие кристаллы [80].

Электропроводность микроэмульсий Д2ЭГФNa

Как было показано ранее на примере микроэмульсии Д2ЭГФNa – н-гептан – вода [64], изучение зависимостей удельной электропроводности от состава системы позволяет наглядно оценить структуру микроэмульсий. Так, при увеличении количества воды в обратных микроэмульсиях ди-(2-этилгексил)фосфата натрия наблюдается явление перколяции электропроводности – динамического процесса образования протяжённых цепочек из отдельных капель микроэмульсии, при котором облегчается перенос

зарядов между каплями. Этот процесс сопровождается многократным увеличением электропроводности при достижении определённого значения одного из параметров системы (например, температуры или концентрации воды). Такое значение называют порогом перколяции.

Явление объёмной перколяции при повышении содержания воды в микроэмульсии при постоянной температуре было обнаружено в системах ПАВ – гептан – вода, где в качестве ПАВ использовались Д2ЭГФNa, смесь Д2ЭГФNa и АОТ 1:1 и АОТ. Порог перколяции в этих системах соответствует значениям W , равным 6; 35 и 70, соответственно. Такое существенное различие значений порога перколяции авторы объясняют тем, что молекулы Д2ЭГФNa, формирующие межфазный слой, облегчают образование кластеров и протяжённых структур из отдельных капель микроэмульсии, по сравнению с молекулами АОТ [82].

Распределение воды в каплях микроэмульсии Д2ЭГФNa

Одним из факторов, характеризующих солюбилизационные свойства обратных мицелл и микроэмульсий, является микроструктура их водного ядра. Вода в каплях микроэмульсии может находиться в четырёх состояниях: свободная вода (молекулы воды, существующие в виде мономеров и димеров и находящиеся между углеводородными цепями молекул ПАВ); вода в приповерхностном слое, связанная с анионом ПАВ; вода, связанная с катионом, и объёмная вода [83]. Методами ИК-Фурье и ^1H ЯМР спектроскопии было изучено состояние молекул воды в каплях микроэмульсий Д2ЭГФNa и АОТ в н-гептане [82–84]. Показано, что в приповерхностном слое капель микроэмульсии Д2ЭГФNa большая часть молекул воды связана с катионами Na^+ , в то время как в микроэмульсии АОТ преобладает вода, связанная с анионами ПАВ. Соотношение различных типов воды в обратных мицеллах и микроэмульсии изменяется с увеличением параметра W . Содержание объёмной воды в системе с Д2ЭГФNa увеличивается с ростом W . Доля воды, гидратирующей катионы Na^+ , при низких значениях W составляет около 45 мольн.% ($W = 1$), но уменьшается

с повышением содержания воды до 26 мольн.% ($W = 23$). Мольная доля воды, связанной с анионами ПАВ, проходит через максимум при $W = 10$, однако её значение во всех случаях не превышает 30 мольн.%. Наименьшая мольная доля приходится на воду в свободном состоянии, расположенную среди углеводородных радикалов микроэмульсии. При $W = 1$ она составляет 10 мольн.%, а при дальнейшем увеличении W уменьшается до 5 мольн.% [83]. Преобладание катионно-связанной воды также обнаружено в микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата аммония в изооктане [85]. По изменению частот валентных колебаний О-Н связей при увеличении параметра W было определено, что появление объёмной воды в микроэмульсии Д2ЭГФNa – н-гептан – вода происходит при $W = 12$ [84]. Резкое изменение химического сдвига протонов в молекулах воды, регистрируемое на ^1H ЯМР спектрах системы Д2ЭГФNa – н-гептан – вода при $W \geq 4$, соответствует переходу от обратных мицелл к бинепрерывной микроэмульсии [83].

Влияние ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты на свойства микроэмульсий Д2ЭГФNa

Большой интерес представляет изучение свойств микроэмульсий Д2ЭГФNa, содержащих в своём составе ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту. На примере системы Д2ЭГФNa – н-гептан – вода показано, что замена небольшой части молекул Д2ЭГФNa на Д2ЭГФК (соотношение $[\text{Д2ЭГФNa}]/([\text{Д2ЭГФNa}]+[\text{Д2ЭГФК}]) = 90\%$) расширяет область существования микроэмульсии от $W = 20$ до 140, однако дальнейшее увеличение концентрации Д2ЭГФК уменьшает солюбилизационную ёмкость микроэмульсии. Такое действие Д2ЭГФК может объясняться тем, что молекулы ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты встраиваются в межфазный слой в качестве соПАВ и при низкой концентрации способствуют разрушению жидкокристаллической фазы и образованию микроэмульсии. Авторы считают, что при дальнейшем росте содержания Д2ЭГФК в системе солюбилизационная ёмкость микроэмульсии уменьшается за счет переноса части молекул ПАВ с

межфазной поверхности в объём органической фазы и, вследствие этого, увеличения взаимного притяжения агрегатов ПАВ [86].

Расширение области существования микроэмульсии при добавлении Д2ЭГФК также наблюдалось в системе Д2ЭГФNa – толуол – вода. Максимум солубилизационной ёмкости по воде здесь был обнаружен при массовом соотношении $[Д2ЭГФNa]/([Д2ЭГФNa]+[Д2ЭГФК]) = 90\%$. Последующее увеличение концентрации Д2ЭГФК приводило к уменьшению области существования микроэмульсии IV типа по Винзору. Вместо неё большую область на фазовой диаграмме занимали обратные микроэмульсии, находящиеся в равновесии с избытком водной фазы, а также обычные эмульсии [61].

Добавление Д2ЭГФК оказывает также влияние на электропроводность и порог объёмной перколяции электропроводности в системе Д2ЭГФNa – н-гептан – вода. Для микроэмульсий, содержащих Д2ЭГФNa и Д2ЭГФК в соотношениях 9:1, 8:2 и 7:3, порог перколяции находится при значениях $W = 6, 88$ и 90 , соответственно. Такое значительное изменение порога перколяции связывают с тем, что при больших концентрациях молекулы Д2ЭГФК экранируют электростатическое взаимодействие молекул Д2ЭГФNa, и затрудняют образование протяжённых каналов из капель микроэмульсии [87].

Изучено влияние Д2ЭГФК на свойства микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – керосин – вода [23]. Показано, что в присутствии небольшого количества Д2ЭГФК (не более 0,1 моль/л) солубилизационная ёмкость микроэмульсии увеличивается на несколько единиц W (от 35 до 38 при $C_{Д2ЭГФNa} = 1,6$ моль/л). Дальнейшее увеличение концентрации Д2ЭГФК до 0,3 моль/л плавно сужает область существования микроэмульсии. В интервале концентраций Д2ЭГФК от 0,3 до 0,5 моль/л происходит резкое уменьшение солубилизационной ёмкости микроэмульсии, и при $C_{Д2ЭГФК} = 0,5$ моль/л достигает значения $W < 10$. Существование максимума солубилизационной ёмкости при $C_{Д2ЭГФК} = 0,1$ моль/л может быть связано с проявлением молекулами Д2ЭГФК различного эффекта в зависимости от их концентрации в микроэмульсии. При низких концентрациях Д2ЭГФК выступает в качестве

соПАВ, встраиваясь в межфазный слой и принимая участие в стабилизации капель микроэмульсии. При высоких концентрациях Д2ЭГФК снижает экранирующее действие ионов Na^+ против электростатического отталкивания полярных группировок ПАВ, а также повышает растворимость Д2ЭГФNa в органической фазе [23].

Введение Д2ЭГФК оказывает незначительное влияние на электропроводность микроэмульсии Д2ЭГФNa – керосин – вода. При добавлении Д2ЭГФК с концентрацией выше 0,2 моль/л происходит уменьшение удельной электропроводности микроэмульсии, однако, порог перколяции остаётся практически неизменным и соответствует значению $W \approx 8$. Причиной резкого изменения удельной электропроводности микроэмульсий в интервале $4 < W < 10$ является переход от обратной микроэмульсии с изолированными каплями к обратной перколированной микроэмульсии. Наличие такого структурного перехода подтверждается также данными о зависимости вязкости микроэмульсии от содержания воды в системе. При значении объёмной доли воды в микроэмульсии $\Phi = 0,19$ (соответствует $W \approx 8$) независимо от скорости сдвига вязкость системы имеет ярко выраженный максимум [23].

Влияние температуры на свойства микроэмульсий Д2ЭГФNa

Существенное влияние на свойства микроэмульсий оказывает температура. Показано, что при повышении температуры от 20 до 80°C происходит значительное расширение области существования микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – керосин – вода. Для температур 40-80°C на кривой зависимости удельной электропроводности от объёмной доли воды появляется перегиб при $\Phi \approx 0,45$, а при температуре 80°C – максимум при $\Phi \approx 0,70$, которые соответствуют переходам от обратной перколированной микроэмульсии к бинепрерывной микроэмульсии, и от бинепрерывной микроэмульсии к прямой микроэмульсии [23].

Изучено влияние температуры на области существования микроэмульсий Д2ЭГФNH₄ в различных органических растворителях. Было показано, что

область существования обратной микроэмульсии в таких системах уменьшается с ростом температуры, в отличие от системы Д2ЭГФNa – керосин – вода. Максимальная солюбилизационная ёмкость обнаружена в системе с растворителем н-пентаном и составляет $W = 110$ при 10°C . Наиболее широкая область существования микроэмульсии в н-гептане наблюдается также при температуре 10°C и составляет $W = 95$. С повышением температуры до 30°C $W_{\text{кр}}$ плавно снижается до 85, в интервале от 30 до 40°C происходит резкое падение $W_{\text{кр}}$ до 70, а при дальнейшем росте температуры – медленное уменьшение $W_{\text{кр}}$ до 20 при $T = 90^\circ\text{C}$. Для микроэмульсии в циклогексане максимум солюбилизационной ёмкости сохраняется на уровне $W_{\text{кр}} \approx 75$ в интервале температур от 10 до 30°C , а при дальнейшем росте температуры до 80°C снижается до $W_{\text{кр}} \approx 40$. Наиболее узкая область существования микроэмульсии Д2ЭГФNH₄ обнаружена в н-нонане. При 10°C солюбилизационная ёмкость составляет $W_{\text{кр}} = 60$. С ростом температуры $W_{\text{кр}}$ сначала плавно снижается до 40 при $T = 40^\circ\text{C}$, а затем резко уменьшается до 10 при $T = 70^\circ\text{C}$. На основании полученных данных авторы делают вывод о том, что при увеличении длины цепи органического растворителя солюбилизационная ёмкость микроэмульсий снижается [77].

Размер капель микроэмульсий Д2ЭГФNa

Основными параметрами, характеризующими структуру обратных микроэмульсий, являются форма и размер их капель. Ряд исследований был направлен на определение этих параметров в микроэмульсиях ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и аммония. Так, в микроэмульсии Д2ЭГФNH₄ – циклогексан – вода при $C_{\text{Д2ЭГФNH}_4} = 0,088$ моль/л при значениях $W < 4$ существуют цилиндрические мицеллы, радиус которых составляет приблизительно 0,1 нм, а длина уменьшается от 27 до 7 нм с увеличением содержания воды. При $W > 4$ в этой системе были обнаружены сферические агрегаты, гидродинамический радиус которых линейно увеличивается при росте параметра W и изменяется в пределах от 2,4 нм при $W = 10$ до 5 нм при $W = 30$

[77]. Полученная зависимость размера капель от параметра W может быть описана уравнением 1.3 с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,99$:

$$d = 0,268 \cdot W + 2,1 \text{ [нм]} \quad (1.3)$$

По результатам исследования размеров капель микроэмульсии методом малоуглового рассеяния нейтронов была также определена толщина слоя молекул ПАВ, которая составила $\sim 0,5$ нм, и рассчитана площадь, приходящаяся на одну молекулу Д2ЭГФНН₄ на межфазной границе, она оказалась равной $64 \pm 3 \text{ \AA}^2$. Авторы отмечают, что линейная зависимость гидродинамического радиуса капель от W наблюдалась также в системе Д2ЭГФНН₄ – н-гептан – вода в интервале $W = 10 - 40$ [77].

Зависимость размеров капель микроэмульсии от содержания воды в системе была изучена для системы Д2ЭГФНа – Д2ЭГФК – керосин – вода. Гидродинамический диаметр капель в микроэмульсиях, содержащих 1,6 моль/л Д2ЭГФНа, от 0,0 до 0,3 моль/л Д2ЭГФК, в интервале $W = 10 - 25$, был определён методом динамического светорассеяния и составил от 3,0 до 8,9 нм. Для описания зависимости диаметров капель от W в указанных системах были использованы линейные уравнения, приведённые в таблице 1.2 [23].

Таблица 1.2. Уравнения зависимости диаметра капель микроэмульсии в системе Д2ЭГФНа – Д2ЭГФК – керосин – вода при различном содержании Д2ЭГФК; $C_{\text{Д2ЭГФНа}} = 1,6$ моль/л [23].

$C_{\text{Д2ЭГФК}}$, моль/л	Уравнение (d [нм])	Коэффициент корреляции R^2
0,0	$d = 0,099 \cdot W + 1,9$	0,98
0,1	$d = 0,038 \cdot W + 3,5$	0,95
0,2	$d = 0,122 \cdot W + 3,6$	0,96
0,3	$d = 0,249 \cdot W + 2,7$	0,99

Анализируя приведённые в таблице 1.2 уравнения, можно отметить, что добавление в микроэмульсию Д2ЭГФК с концентрацией не более 0,1 моль/л

уменьшает угол наклона зависимости диаметра капель от W , однако дальнейшее повышение содержания Д2ЭГФК в системе значительно повышает угол наклона зависимости $d = f(W)$.

Предположительным механизмом разрушающего действия Д2ЭГФК на структуру микроэмульсии является не только повышение электростатического отталкивания полярных головок ПАВ в результате уменьшения концентрации ионов Na^+ в водных ядрах микроэмульсии, но и действие Д2ЭГФК в качестве со-растворителя, повышающего растворимость Д2ЭГФНа в органической фазе микроэмульсии. Будучи слабой кислотой, хорошо растворимой в углеводородах, Д2ЭГФК способна образовывать комплексы (Д2ЭГФНа*Д2ЭГФК) и таким образом переносить часть молекул Д2ЭГФНа с межфазной поверхности в объём органического растворителя. В результате уменьшения количества молекул ПАВ на межфазной границе диаметр водных ядер капель микроэмульсии увеличивается, а устойчивость микроэмульсий снижается [23].

Обобщая результаты рассмотренных работ, можно отметить, что ди-(2-этилгексил)фосфат натрия способен образовывать микроэмульсии в различных органических растворителях в широком диапазоне концентраций компонентов при отсутствии со-ПАВ. Область существования таких микроэмульсий определяется природой растворителя и температурой системы. При повышении содержания воды в системах с Д2ЭГФНа происходит структурный переход от обратных мицелл и изолированных капель обратной микроэмульсии к перколированной обратной микроэмульсии, либо сразу к бинепрерывной микроэмульсии. Гидродинамический диаметр капель обратных микроэмульсий Д2ЭГФНа линейно увеличивается с ростом содержания воды в системе. Согласно исследованию микроструктуры капель микроэмульсии Д2ЭГФНа методами ИК-Фурье и 1H ЯМР спектроскопии, молекулы воды преимущественно ассоциированы с ионами ПАВ, однако с увеличением общего количества воды мольная доля связанной воды уменьшается.

Микроэмульсии также образуются при замене части молекул Д2ЭГФНа на Д2ЭГФК. Значительное расширение области существования микроэмульсии

наблюдается при содержании Д2ЭГФК не более 5-10% от общего количества ПАВ. Добавление Д2ЭГФК оказывает влияние на различные характеристики микроэмульсий, в частности на гидродинамический диаметр капель, угол наклона зависимостей диаметра капель от содержания воды, удельную электропроводность и порог объёмной перколяции. Авторы предполагают, что в зависимости от концентрации Д2ЭГФК может проявлять различное действие: при низких концентрациях она выступает как со-ПАВ, помогающий стабилизировать микроэмульсию, однако при высоких концентрациях преобладающим становится действие Д2ЭГФК как второго растворителя. Однако, разнонаправленное действие Д2ЭГФК на свойства микроэмульсии Д2ЭГФНа требует систематического исследования.

1.5. Микроэмульсии додецилсульфата натрия

Коллоидно-химические свойства додецилсульфата натрия

Додецилсульфат натрия относится к группе анионных поверхностно-активных веществ, способных образовывать мицеллярные растворы, жидкокристаллические структуры и микроэмульсии. Критическая концентрация мицеллообразования ДСН в воде при 25°C, определённая различными методами, составляет от $8,10 \pm 0,10$ до $8,25 \pm 0,03$ ммоль/л [88–91]. При этой концентрации в растворе образуются сферические мицеллы ДСН с числом агрегации 50 ± 4 [92]. С увеличением концентрации додецилсульфата натрия в растворе число агрегации увеличивается [92–94]. При концентрациях ДСН в воде 56 – 70 ммоль/л была обнаружена вторая ККМ, соответствующая переходу от сферических мицелл к стержнеобразным [95–97].

Мицеллообразование додецилсульфата натрия было обнаружено в системах вода – углеводородный растворитель. Межфазное натяжение в таких системах снижается до 5–10 мН/м. Критическая концентрация мицеллообразования ДСН при этом изменяется от 8,5 до 6,0 ммоль/л в зависимости от используемого углеводорода. Отмечается, что при достижении додецилсульфатом натрия ККМ часть молекул углеводородов оказывается

солубилизированной внутри мицелл ДСН в воде. При этом прослеживается связь между величиной ККМ додецилсульфата натрия в присутствии углеводорода и изменением энергии Гиббса вследствие солубилизации данного углеводорода в мицеллах ДСН. Небольшое снижение величины ККМ обнаружено в ряду *n*-алканов при уменьшении числа атомов углерода в цепи от 16 до 6. Более резко ККМ уменьшается для углеводородов, имеющих одну или несколько двойных связей (например, в ряду циклогексан – циклогексен – бензол) [89].

Снижение величины ККМ додецилсульфата натрия наблюдается в присутствии алифатических спиртов [90, 98–100]. Была обнаружена зависимость ККМ от концентрации спирта. Например, при увеличении концентрации бутанола-1 от 0 до 5 об.%, критическая концентрация мицеллообразования ДСН уменьшается до 2,5 ммоль/л. Вместе с тем снижается и число агрегации мицелл, что может быть связано с образованием в растворе небольших агрегатов додецилсульфата натрия, сольватированных молекулами бутилового спирта [99]. ККМ додецилсульфата натрия с ростом концентрации спирта снижается тем быстрее, чем более гидрофобным является спирт. Это явление может быть связано с уменьшением энергии Гиббса мицеллообразования в результате гидрофобного взаимодействия молекул спирта и углеводородного ядра мицелл [90, 98].

Добавление спиртов к додецилсульфату натрия приводит к уменьшению межфазного натяжения на границе вода – углеводородный растворитель до десятых и сотых долей мН/м. Наиболее ярко этот эффект выражен для пентанола-1 при добавлении в водную фазу раствора NaCl [101, 102]. При низких концентрациях пентанола-1 в системе (до 5 масс.%), как правило, образуются прямые мицеллы ДСН, содержащие также молекулы спирта. При повышении концентрации пентанола-1 до 20 масс.% в присутствии водного раствора NaCl было обнаружено образование агрегатов ПАВ в углеводородном растворителе. Такое поведение ПАВ объясняется образованием в системе обратной микроэмульсии, находящейся в равновесии с избытком водной фазы [102].

Выбор соПАВ для образования микроэмульсий додецилсульфата натрия

Образование микроэмульсий додецилсульфата натрия в присутствии алифатических одноатомных спиртов широко описано в литературе. Микроэмульсии IV типа по Винзору образуются в системах ДСН – спирт – вода [91, 103], а также ДСН – спирт – углеводородный растворитель – вода [104–113]. Образование микроэмульсий I–III типа по Винзору (микроэмульсия в равновесии с избытком водной или органической фазы) характерно для систем ДСН – спирт – углеводородный растворитель – водный раствор электролита [114–117].

Помимо алифатических спиртов, при образовании микроэмульсий додецилсульфата натрия в качестве соПАВ могут использоваться амины. В частности, микроэмульсии были получены в системах ДСН – гексиламин – гептан – вода и ДСН – пентиламин – гептан – вода. Особенностью аминов как соПАВ является стабилизация микроэмульсии IV типа по Винзору, которая обладает широкой областью существования уже при низких концентрациях ДСН (порядка 5–10 масс.% в микроэмульсии) [118–120].

Показана возможность образования микроэмульсий додецилсульфата натрия, где в качестве соПАВ выступают альдегиды [121], кетоны [122] и карбоновые кислоты [123], однако область существования таких микроэмульсий значительно уступает области существования микроэмульсий в системах ДСН – алифатический спирт – углеводородный растворитель – вода и ДСН – алифатический амин – углеводородный растворитель – вода.

Область существования микроэмульсий додецилсульфата натрия

Область существования микроэмульсии IV типа по Винзору зависит, в первую очередь, от длины углеводородной цепочки соПАВ. Была исследована возможность образования микроэмульсий в системах ДСН – первичный спирт – додекан – вода. В качестве соПАВ использовали алифатические спирты с неразветвлённой углеводородной цепью, содержащей от 4 до 8 атомов углерода. Было определено, что наиболее широкую область существования имеют

микроэмульсии, которые образуются в присутствии бутанола-1 и пентанола-1 [104]. Аналогичное явление наблюдалось и в системах ДСН – первичный спирт – гептан – вода. Предел солюбилизационной ёмкости по воде микроэмульсий, содержащих гексанол-1 и октанол-1, составляет 40-45 масс.%. В то же время, область существования микроэмульсии, содержащей бутанол-1, изображённая на псевдотрёхкомпонентной диаграмме масло – вода – ПАВ, распространяется вплоть до вершины, соответствующей 100 масс.% воды (рисунок 1.9) [107].

Зависимость границы области существования микроэмульсии от длины углеводородного радикала спирта, используемого в качестве соПАВ, может быть связана с различной растворимостью спиртов в воде и, соответственно, с различным коэффициентом распределения спиртов между водой и органическим растворителем. Например, бутиловый спирт растворим как в воде, так и в гептане, соответственно коэффициент его распределения между гептаном и водой составляет 7,4 – 8,0. В то же время, коэффициент распределения октанола между гептаном и водой равен бесконечности, поскольку октиловый спирт растворим только в органической фазе. Благодаря этому бутанол-1 может принимать участие в стабилизации как прямых, так и бинепрерывных и обратных микроэмульсий, а спирты с более длинной углеводородной цепью преимущественно обеспечивают стабильность обратных микроэмульсий [107].

Образование микроэмульсий различного типа было изучено в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – гептан – вода, фазовая диаграмма которой при температуре 25°C и массовом соотношении бутанол-1:ДСН = 2 показана на рисунке 1.9 [91].

Как видно из представленной диаграммы, в системе ДСН – бутанол-1 – гептан – вода широкую область существования имеет микроэмульсия IV типа по Винзору. Путём исследования электропроводности при различных соотношениях компонентов была определена её структура. Показано, что при содержании до 25 масс.% воды микроэмульсия является обратной, в интервале от 25 до 60 масс.% воды – бинепрерывной, а при более 60 масс.% воды – прямой. Также отмечается, что при малых концентрациях гептана (менее 20 масс.%) в

системе не образуется бинепрерывная микроэмульсия. Вместо неё, по-видимому, существует структура, которая представляет собой небольшие гидратированные агрегаты из нескольких молекул додецилсульфата натрия, сольватированные молекулами бутанола-1. При концентрации ПАВ (смеси ДСН и бутанола-1) более 80% в такой системе образуется ламеллярная структура. Необходимо отметить, что все рассмотренные структуры формально относятся к общей области существования микроэмульсии IV типа, и резкого перехода от одного типа микроэмульсии к другому не происходит [91].

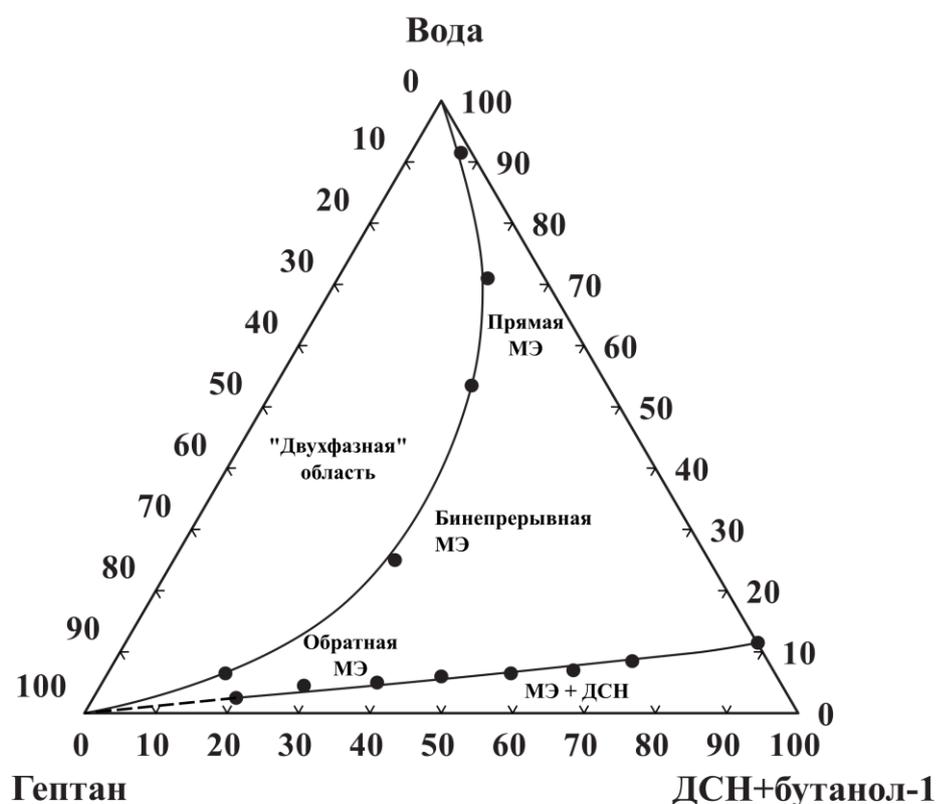


Рисунок 1.9 – Фазовая диаграмма четырёхкомпонентной системы додецилсульфат натрия – бутанол-1 – гептан – вода при температуре 25°C. Соотношение бутанол-1:ДСН = 2 (по массе) [91].

При малых концентрациях ПАВ в системе ДСН – бутанол-1 – гептан – вода образуются микроэмульсии I и II типа по Винзору, в которых микроэмульсия находится в равновесии с избытком водной или органической фазы (область существования таких систем обозначена на рисунке 1.9 как «двухфазная»). При

небольших концентрациях воды (менее 12 масс.%) область существования микроэмульсии IV типа ограничивается пределом растворимости додецилсульфата натрия. Ниже этого предела существует обратная микроэмульсия, находящаяся в равновесии с избытком кристаллического ДСН [91].

Аналогичная по форме область существования микроэмульсии была получена для системы ДСН – бутанол-1 – керосин – вода при массовых соотношениях бутанол-1:ДСН от 1 до 4. Фазовая диаграмма такой системы при соотношении бутанол-1:ДСН = 4 показана на рисунке 1.10.

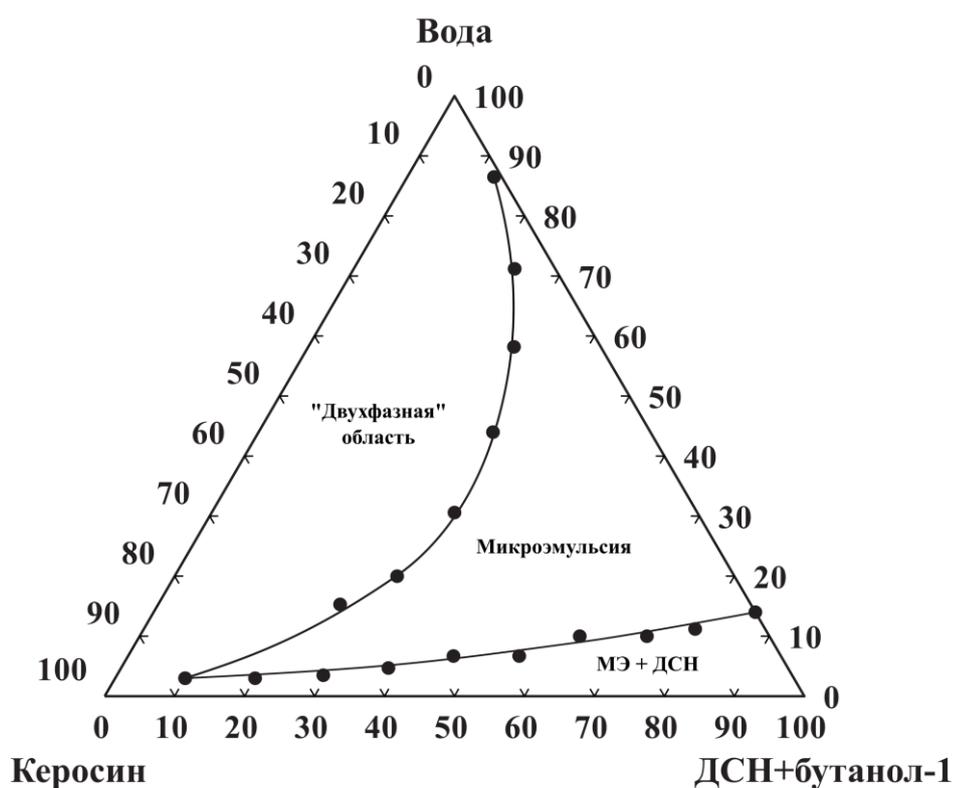


Рисунок 1.10 – Фазовая диаграмма четырёхкомпонентной системы додецилсульфат натрия – бутанол-1 – керосин – вода при температуре 25°C. Соотношение бутанол-1:ДСН = 4 (по массе) [105].

Было определено, что верхняя граница области существования микроэмульсии IV типа не зависит от соотношения бутанола-1 и ДСН, в то время как растворимость додецилсульфата натрия незначительно растёт с увеличением доли бутанола-1 в смеси с ДСН. Отмечается, что микроэмульсии в системе ДСН

– бутанол-1 – керосин – вода в зависимости от концентрации воды также могут быть прямыми, бинепрерывными и обратными, однако подробного исследования структурных переходов не проводилось [105].

Структура микроэмульсий додецилсульфата натрия

Предположение о переходе обратной микроэмульсии в прямую через бинепрерывную область, высказанное в работе [91], позднее было подтверждено с помощью исследования коэффициентов диффузии в микроэмульсии ДСН – бутанол-1 – гептан – вода. Массовое соотношение бутанол-1:ДСН в рассмотренной микроэмульсии составило 2. Исследование проводилось методом циклической вольтамперометрии. Было показано, что с ростом содержания воды коэффициент диффузии маслорастворимого электроактивного вещества (ферроцен) снижается, а водорастворимого (гексацианоферрат калия) – наоборот, увеличивается, при этом на полученных зависимостях имеется два излома при 45 и 65 масс.% воды. Отмечается, что в области до 45 масс.% воды коэффициент диффузии $K_3[Fe(CN)_6]$ в системе крайне мал (менее $2 \cdot 10^{-11}$ м²/с) и соответствует коэффициенту диффузии капель воды, содержащих раствор $K_3[Fe(CN)_6]$, в органической фазе. Ферроцен имеет аналогичные низкие значения коэффициента диффузии в системах, содержащих более 65 масс.% воды. Исходя из этого, микроэмульсия в этой области может быть охарактеризована как прямая (капли гексана, содержащие раствор ферроцена, в водной среде). В диапазоне от 45 до 65 масс.% воды коэффициенты диффузии как ферроцена, так и $K_3[Fe(CN)_6]$ изменяются в 3-4 раза по сравнению с величиной $2 \cdot 10^{-11}$ м²/с, что говорит о наличии в этой области сплошных одновременно водной и органической фазы [60]. Такую структуру имеют бинепрерывные микроэмульсии [2].

Исследование микроэмульсии аналогичного состава кондуктометрическим методом позволило определить, что помимо рассмотренных выше структурных переходов, при 16 масс.% воды в системе имеется порог объёмной перколяции обратной микроэмульсии (обозначен как Φ_c

на рисунке 1.11). Ниже этого значения микроэмульсия существует в виде отдельных сферических капель воды в гептане, и её электропроводность медленно увеличивается с ростом содержания воды в системе. При достижении порога объёмной перколяции отдельные капли микроэмульсии могут слипаться, образуя на короткий промежуток времени агрегаты и цепочки, проводящие электрический ток. В перколированных обратных микроэмульсиях удельная электропроводность линейно увеличивается с ростом содержания воды.

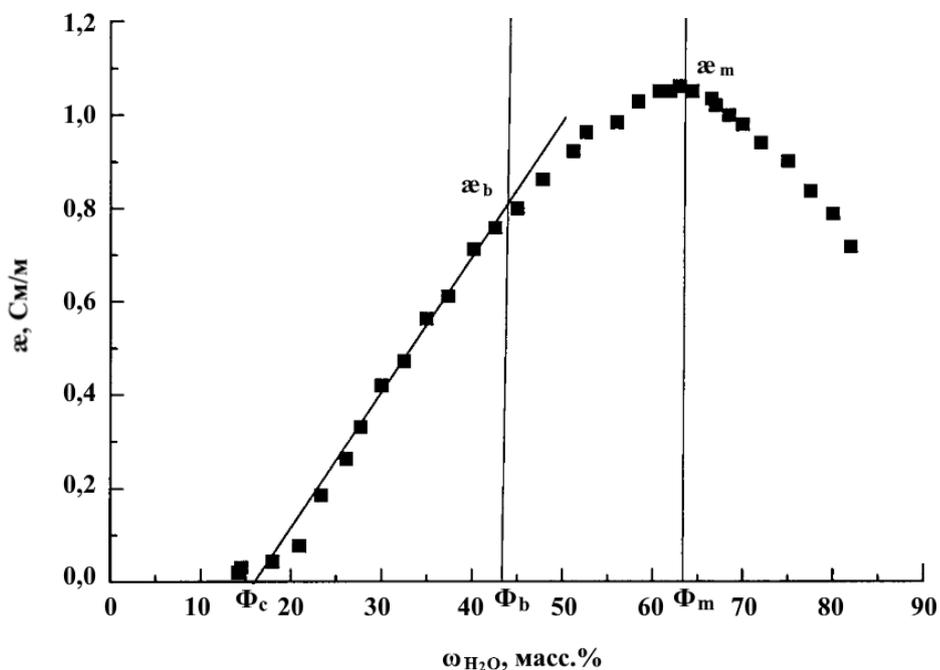


Рисунок 1.11 – Зависимость удельной электропроводности микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – гептан – вода от массовой доли воды [111].

Для рассматриваемой микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – гептан – вода линейный рост электропроводности микроэмульсии продолжается вплоть до 43 масс.% воды (Φ_b на рисунке 1.11), после чего замедляется. Как правило, замедление роста удельной электропроводности характерно для бинепрерывных микроэмульсий. При концентрации воды 64 масс.% (Φ_m на рисунке 1.11) на зависимости удельной электропроводности от содержания воды наблюдается максимум, который характеризует переход к прямой микроэмульсии.

Дальнейшее уменьшение электропроводности вызвано разбавлением водой системы, в которой носителями зарядов являются капли прямой микроэмульсии, стабилизированные додецилсульфатом натрия [107, 111].

Необходимо отметить, что явление объёмной перколяции в микроэмульсии ДСН – бутанол-1 – гептан – вода также было показано в работе [91]. Полученное значение порога объёмной перколяции при фиксированной концентрации смеси ДСН и бутанола-1 в микроэмульсии (32 масс.%), и различных соотношениях массы воды и гептана, составило 6,25 об.% воды.

Явление объёмной перколяции и существование бинепрерывной микроэмульсии также было показано для систем додецилсульфат натрия – пентанол-1 – органический растворитель – вода [104, 106, 110, 112] и додецилсульфат натрия – 2-метил-2-бутанол – бензол – вода [109]. Так, для микроэмульсии в системах ДСН – пентанол-1 – додекан – вода и ДСН – пентанол-1 – додекан – водный раствор цитратного буфера, содержащих 40 масс.% смеси ПАВ, порог объёмной перколяции составил 14 масс.% воды. Присутствие цитратного буфера в водной фазе привело к незначительному снижению удельной электропроводности микроэмульсии, однако характер её зависимости от концентрации воды не изменился [104]. Порог объёмной перколяции микроэмульсии в системе ДСН – пентанол-1 – циклогексан – вода, определённый кондуктометрическим методом, в зависимости от концентрации ПАВ составил 5,9 – 9,6 об.% воды. При добавлении в водную фазу 0,5 М раствора NaCl он возрос до 16,0 об.%. Для данной системы также была определена концентрация воды, при которой микроэмульсия переходит из бинепрерывной в прямую. Независимо от содержания ПАВ и наличия в водной фазе NaCl, её значение находилось в диапазоне 57 – 65 об.% воды [110].

В работах [106, 112] было исследовано изменение вязкости микроэмульсий в зависимости от содержания воды в системах ДСН – пентанол-1 – октан – вода и ДСН – пентанол-1 – октан – хлороформ – вода. При невысоких концентрациях воды в обеих системах отмечался значительный рост вязкости микроэмульсии, максимум которого приходился для системы с октаном на 27-28 масс.% воды, а

для системы со смесью октана и хлороформа на 20 об.% воды. Авторы связывают такое явление с формированием в органической среде кластеров из отдельных капель микроэмульсии, что характерно для явления объёмной перколяции. После достижения максимума вязкость микроэмульсии резко снижалась, и в интервале выше 30 – 50 масс.% воды для системы с октаном, либо при 28 – 48 об.% воды для системы со смесью октана и хлороформа была практически постоянна. Предполагается, что в этой области уже произошло формирование непрерывной водной фазы, и микроэмульсия является бинепрерывной. Последующий рост вязкости при содержании воды более 50% авторы объясняют образованием в системе прямой микроэмульсии [106, 112].

Влияние длины цепи спирта на область существования и структуру микроэмульсии додецилсульфата натрия

Структура микроэмульсии, образуемой додецилсульфатом натрия, во многом определяется длиной цепи спирта, используемого в качестве соПАВ. В отличие от систем с бутанолом-1 и пентанолом-1, микроэмульсия ДСН с октанолом является обратной во всей области её существования. Об этом свидетельствует крайне низкая удельная электропроводность микроэмульсии в системах ДСН – октанол-1 – гептан – вода и ДСН – октанол-1 – додекан – водный раствор цитратного буфера, практически не зависящая от концентрации воды. Величина удельной электропроводности микроэмульсий ДСН с октанолом-1 в 100 – 1000 раз меньше удельной электропроводности микроэмульсий с бутанолом-1 и пентанолом-1 [104, 107]. Кроме того, для микроэмульсии ДСН – октанол-1 – гептан – вода отмечается резкий рост интенсивности светорассеяния в 10 раз при увеличении содержания воды от 10 до 40 масс.%, по которому можно судить об увеличении размера агрегатов – капель обратной микроэмульсии. Для сравнения, в случае микроэмульсий ДСН – бутанол-1 – гептан – вода, для которых характерно явление объёмной перколяции и образование бинепрерывной микроэмульсии, интенсивность светорассеяния была практически постоянна в областях существования обратной и прямой

микроэмульсии, и увеличивалась примерно в 3 раза с ростом содержания воды в области существования бинепрерывной микроэмульсии [107]. Отсутствие объёмной перколяции электропроводности было также показано для микроэмульсии ДСН, где в качестве соПАВ использовался гептанол-1 [104].

Влияние длины цепи спирта на образование той или иной структуры микроэмульсии было подтверждено данными о коэффициентах диффузии воды и масла в микроэмульсиях ДСН – пентанол – органический растворитель – вода и ДСН – октанол – органический растворитель – вода. При концентрации воды 35,0 масс.%, а масла – 12,5 масс.% в системе с пентанолом коэффициенты диффузии как воды, так и масла имели сравнимые значения, что характерно для бинепрерывных микроэмульсий. Для микроэмульсии аналогичного состава, в которой вместо пентанола использовался октанол, коэффициент диффузии масла превышал коэффициент диффузии воды в 10 – 25 раз, в зависимости от используемого органического растворителя. Это говорит о том, что микроэмульсия ДСН с октанолом имеет капельную структуру и является обратной [124].

Интересно рассмотреть свойства микроэмульсии додецилсульфата натрия, где в качестве соПАВ используется гексанол-1. Удельная электропроводность таких микроэмульсий увеличивается с ростом содержания воды, однако по характеру этой зависимости невозможно однозначно судить о наличии порога перколяции и других структурных переходах в микроэмульсии. Во всём диапазоне концентраций воды электропроводность систем ДСН с гексанолом имеет значения, в 10-100 раз меньшие, чем для систем с бутанолом-1 и пентанолом-1 [104, 107, 125]. Интенсивность светорассеяния микроэмульсии ДСН – гексанол-1 – гептан – вода увеличивается в 6-7 раз с ростом концентрации воды от 10 до 40 масс.%. Это позволяет предположить, что, по аналогии с микроэмульсией ДСН с октанолом-1, данная система является обратной микроэмульсией, в которой размер капель увеличивается с ростом содержания воды [107].

На фазовой диаграмме микроэмульсии ДСН с гексано-1 имеют две области, в которых существует микроэмульсия – это широкая область существования при низких и средних концентрациях воды, а также узкая область существования при концентрациях воды больше 50 масс.% [104, 125] Эти области существования микроэмульсии разделены между собой областью существования жидкокристаллических фаз. Микроэмульсия, образующаяся при содержании воды более 50 масс.%, была охарактеризована как прямая микроэмульсия [125].

Размер капель микроэмульсий додецилсульфата натрия

В ряде исследований прямых и обратных микроэмульсий додецилсульфата натрия были охарактеризованы размеры их капель. Так, для системы ДСН – пентанол-1 – циклогексан – вода по данным ультрацентрифугирования и малоуглового рассеивания нейтронов были определены гидродинамический радиус и радиус водного ядра капель обратной микроэмульсии. Показано, что радиус водного ядра в такой микроэмульсии увеличивается в диапазоне 3,4 – 8,3 нм с ростом объёмной концентрации спирта от 8 до 28 объёмн. %. Гидродинамический радиус капель микроэмульсии при этом составляет от 5,2 до 11,0 нм. Толщина гидродинамического слоя, рассчитанная по этим данным, сопоставима с длиной молекулы ДСН (2,1 нм), а площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ в межфазном слое составляет 0,525 – 0,680 нм². Метод малоуглового рассеивания нейтронов позволил также оценить среднюю толщину слоя ПАВ на межфазной границе вода – циклогексан. С ростом содержания спирта в микроэмульсии она составила от 1,2 до 0,9 нм, что является промежуточным значением между длиной молекулы ДСН и пентанола-1 [126].

Влияние длины цепи спирта, используемого в качестве соПАВ, на размер капель обратной микроэмульсии додецилсульфата натрия было изучено на примере системы ДСН – первичный алифатический спирт – изопропилмиририлат – вода. Показано, что при температуре 32°С радиус водного ядра капель микроэмульсии уменьшается от 4,32 нм до 2,79 нм с ростом длины цепи спирта

от 4 (бутанол-1) до 9 (нонанол-1). Эффективный радиус капле микроэмульсии, включающий в себя радиус водного ядра и толщину оболочки ПАВ при этом изменяется незначительно и составляет 4,6 – 5,6 нм. Повышение температуры до 48°C не оказывает влияния на радиус водного ядра и эффективный размер капле микроэмульсии [127, 128].

Было определено влияние типа углеводородного растворителя, соотношения ДСН:спирт и количества воды на размеры капле микроэмульсии ДСН, содержащей в качестве соПАВ бутанол-1. Радиусы капле воды были рассчитаны для систем, содержащих гептан, декан, а также ксилол, с использованием данных о плотностях и площадях сечения полярной группы ДСН и спирта. Показано, что радиус капле микроэмульсии ДСН – бутанол-1 – гептан – вода увеличивается от 4 до 10 нм с ростом содержания воды в микроэмульсии от 10 до 40 масс.%. Радиус капле микроэмульсии изменяется незначительно (не более, чем на 1 нм) при варьировании массового соотношения бутанол-1:ДСН от 2 до 3, а также при замене растворителя с гептана на декан либо ксилол [108].

Размеры капле прямой микроэмульсии додецилсульфата натрия были изучены на примере систем ДСН – пентанол-1 – триэтаноламин – галогенуглеводород – вода. Выбор галогенуглеводородов 2-иодгептафторпропана и 1,2-дибромтетрафторэтана в данной работе был обусловлен их склонностью к ингибированию горения, что позволяет использовать такие микроэмульсии в качестве огнетушащих средств. Гидродинамический диаметр капле масла в микроэмульсиях определяли методом динамического светорассеяния. С увеличением массовой доли масла от 1 до 10 масс.% размер капле увеличивается от 2 до 4 нм [129].

Анализ рассмотренных работ показал, что додецилсульфат натрия образует микроэмульсии во многих органических растворителях в присутствии соПАВ (как правило, спиртов или аминов). Природа используемого соПАВ оказывает существенное влияние на область существования и структуру микроэмульсии. Наиболее широкая область существования по воде обнаружена

для систем, где в качестве соПАВ используются бутанол-1, пентанол-1, а также гексиламин. Для системы ДСН – бутанол-1 – углеводородный растворитель – вода определены структурные переходы от обратной микроэмульсии к бинепрерывной и далее к прямой при повышении концентрации воды. Для обратных микроэмульсий характерно явление объёмной перколяции в области 6 – 16 масс.% воды. Как прямые, так и обратные микроэмульсии додецилсульфата натрия являются наноструктурированными системами. Гидродинамический диаметр капель в таких системах составляет менее 10 нм.

1.6. Заключение по литературному обзору

Анализ литературных источников показал, что применение микроэмульсий в процессах жидкостной экстракции и микроэмульсионного выщелачивания представляет большой интерес для химической технологии. Благодаря использованию микроэмульсий, содержащих в своём составе экстрагенты, можно значительно повысить скорость экстракции и увеличить экстрагируемость целевых компонентов, по сравнению с классической жидкостной экстракцией. Это достигается за счёт чрезвычайно огромной межфазной поверхности на границе водной и масляной фаз в микроэмульсии, на которой концентрируются молекулы экстрагента. Помимо экстракции из водных растворов, микроэмульсии способны извлекать металлы напрямую из частиц твёрдой фазы. Такой метод называется микроэмульсионным выщелачиванием. Он позволяет селективно извлекать цветные металлы из различных видов твёрдого сырья.

Для выщелачивания цветных металлов ранее было предложено использовать обратные микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата натрия. Такие микроэмульсии имеют широкую область существования по воде и сохраняют свою устойчивость в присутствии экстрагентов – ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты и трибутилфосфата. При содержании Д2ЭГФК до 10 масс.% в смеси Д2ЭГФК и Д2ЭГФNa отмечается значительное увеличение солубилизационной ёмкости микроэмульсии по воде в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК –

органический растворитель – вода. Кроме того, отмечается влияние Д2ЭГФК на другие свойства микроэмульсии (удельную электропроводность, гидродинамический диаметр капель микроэмульсии).

Помимо микроэмульсий на основе Д2ЭГФNa, для применения в процессе выщелачивания могут быть интересны микроэмульсии, образуемые додецилсульфатом натрия в присутствии соПАВ – алифатических спиртов, например, бутанола-1. Для таких микроэмульсий характерна широкая область существования, в пределах которой образуются как обратные, так бинепрерывные и прямые микроэмульсии. Несмотря на то, что в некоторых работах рассматривалось применение микроэмульсий додецилсульфата натрия с Д2ЭГФК для жидкостной экстракции металлов, её влияние на свойства микроэмульсии не исследовалось. Также интересно рассмотреть особенности процесса выщелачивания цветных металлов микроэмульсиями додецилсульфата натрия.

Таким образом, на основании анализа литературных источников, рассмотренных в данной работе, можно сформулировать следующие задачи:

1. Определить влияние экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) на физико-химические свойства микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода.

2. Определить влияние экстрагентов (Д2ЭГФК, капроновой кислоты, а также смеси трибутилфосфата (ТБФ) и уксусной кислоты) на физико-химические свойства микроэмульсий додецилсульфата натрия.

3. Выявить влияние структуры микроэмульсий в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода и додецилсульфат натрия– бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода на выщелачивание меди на модельной системе с оксидом меди (II).

4. Определить составы микроэмульсий для выщелачивания цветных металлов (меди, цинка) из оксидного сырья микроэмульсиями в системе додецилсульфат натрия– бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода.

2. Методическая часть

2.1. Реактивы и материалы

Использованные в работе реактивы приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Реактивы, использованные в работе

Наименование	Формула	Квалификация	Примечание
Ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота	$(C_8H_{17})_2HPO_4$		Производитель «Мерск»; $\rho = 970 \text{ кг/м}^3$; содержание основного вещества не менее 95%. Формула приведена на рисунке 2.1.
Додецилсульфат натрия	$C_{12}H_{25}SO_4Na$		Производитель «Химмед»; $\rho = 1010 \text{ кг/м}^3$; содержание основного вещества не менее 95%. Формула приведена на рисунке 2.2.
Капроновая кислота	$CH_3(CH_2)_4COOH$		Производитель «Acros»; $\rho = 920 \text{ кг/м}^3$; содержание основного вещества не менее 99%. Формула приведена на рисунке 2.3.
Трибутилфосфат	$(C_4H_9O)_3PO$		Производитель «Acros»; $\rho = 976 \text{ кг/м}^3$; содержание основного вещества не менее 99%. Формула приведена на рисунке 2.4.
Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$		70%

(продолжение таблицы 2.1)

Бутанол-1	C_4H_9OH	Ч	$\rho = 810 \text{ кг/м}^3$
Декан	$C_{10}H_{22}$	Ч	$\rho = 730 \text{ кг/м}^3$
Керосин ТС-1	Смесь углеводородов		ТУ 2319-00471371272- 2006 $\rho = 777 \text{ кг/м}^3$
Вода бидистиллиро- ванная	H_2O		Получена стандартным способом
Гидроксид натрия	$NaOH$	Ч	
Гидроксид аммония	NH_4OH	ХЧ	25%
Азотная кислота	HNO_3	ХЧ	65%
Натрий уксуснокислый	CH_3COONa	Ч	
Хлорид аммония	NH_4Cl	Ч	
Этанол	C_2H_5OH	Ректифи- кат	96%
Динатриевая соль этилендиамин- тетрауксусной кислоты	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ $\cdot 2 H_2O$	Ч	
Купризон	$C_{14}H_{22}N_4O_2$	ЧДА	
Эриохром чёрный Т	$C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$	ЧДА	
Борная кислота	H_3BO_3	ЧДА	
Оксид меди	CuO	Ч	Размер частиц 5 – 75 мкм (средний размер 23 мкм)

(продолжение таблицы 2.1)

Оксид цинка	ZnO	Ч	Размер частиц 2 – 40 мкм (средний размер 5 мкм)
Сульфат меди	CuSO ₄ ·5 H ₂ O	Ч	

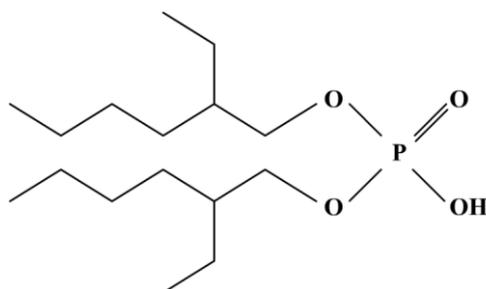


Рисунок 2.1 – Структурная формула молекулы ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты.

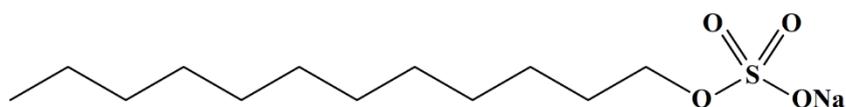


Рисунок 2.2 – Структурная формула молекулы додецилсульфата натрия.

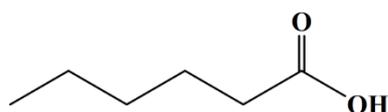


Рисунок 2.3 – Структурная формула молекулы капроновой кислоты.

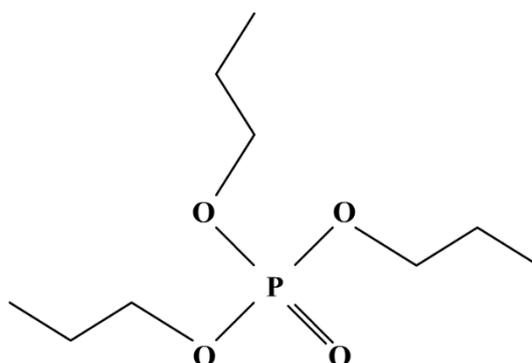


Рисунок 2.4 – Структурная формула молекулы трибутилфосфата.

2.2. Методики экспериментов

2.2.1. Получение микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата натрия

Органическую фазу микроэмульсии получали смешением рассчитанного количества ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты с углеводородным растворителем – деканом или керосином. Концентрация Д2ЭГФNa в органической фазе ($C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}}$) составляла от 1,4 до 1,6 моль/л. Водная фаза представляла собой раствор гидроксида натрия, полученный растворением навески NaOH рассчитанной массы, необходимой для нейтрализации Д2ЭГФК, в дистиллированной воде. Для получения микроэмульсии энергично перемешивали водную и органическую фазы. Процесс перемешивания сопровождался разогревом смеси за счет реакции нейтрализации кислоты и щелочи и образованием оптически прозрачной микроэмульсии. Стоит отметить, что образование микроэмульсии и область её существования не зависели от порядка добавления реагентов.

2.2.2. Получение микроэмульсии додецилсульфата натрия

Для приготовления микроэмульсии к навеске додецилсульфата натрия добавляли рассчитанные количества воды, бутанола-1, экстрагента (капроновой кислоты, Д2ЭГФК или смеси ТБФ и уксусной кислоты) и органического растворителя (декан или керосин). Полученную систему интенсивно перемешивали до полного растворения додецилсульфата натрия и образования оптически прозрачной микроэмульсии. Как и в случае с микроэмульсией ди-(2-этилгексил)фосфата натрия, образование микроэмульсии и область её существования не зависели от порядка добавления реагентов.

2.2.3. Определение области существования микроэмульсии

Определение области существования микроэмульсии проводили в термостатируемой пробирке при температурах 20°C и 80°C титрованием

дистиллированной водой. В образец микроэмульсии объёмом 3 мл добавляли воду с шагом 0,02 – 0,05 мл, перемешивали и ожидали наступления равновесия в течение 5 минут. Титрование проводили до появления устойчивого помутнения и последующего расслоения микроэмульсии. Отмечали также характер фаз, образующихся при расслаивании микроэмульсии.

2.2.4. Кондуктометрия

Электропроводность микроэмульсии определяли с помощью полевого многодиапазонного кондуктометра HI 8733 N (Hanna Instruments, Германия), который был предварительно откалиброван. Измерения проводили термостатируемом сосуде при температурах от 20°C до 80°C. Значение коэффициента температурной компенсации во всех опытах составляло 0,0.

2.2.5. Определение размера капель микроэмульсии методом динамического светорассеяния

Размер капель микроэмульсии определяли методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Для удаления пыли образец подготавливали к измерению центрифугированием на центрифуге ОПН-8 (Россия) при 8000 об./мин в течение 10 минут. Обеспыленный образец микроэмульсии объёмом 1 мл переносили в кювету, которую устанавливали в кюветное отделение прибора.

Запуск и процесс измерения осуществлялся с помощью компьютерной программы DTS, результат измерения представлялся в виде распределения капель по размеру. Измерения проводились при следующих параметрах в зависимости от состава системы: дисперсионная среда, в зависимости от состава микроэмульсии – декан ($n_D = 1,422$; $\eta = 0,920$ мПа·с – при 20°C; $n_D = 1,400$; $\eta = 0,550$ мПа·с – при 60°C) или керосин ($n_D = 1,440$; $\eta = 1,740$ мПа·с – при 20°C), дисперсная фаза – вода ($n_D = 1,33$; абсорбция света = 1,0), температура 20°C и 60°C, угол регистрации рассеянного света 173°. Остальные параметры

(количество шагов измерений, положение источника излучения, выбор светопоглощающего фильтра) выбирались программой прибора автоматически.

Для получения статистически достоверного результата каждое измерение проводили не менее 5 раз. Полученные результаты обрабатывались стандартными статистическими методами.

2.2.6. Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры микроэмульсий регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380 (Thermo Scientific, США) в ЦКП им. Д.И. Менделеева. Спектры микроэмульсий записывали при комнатной температуре на кристалле ZnSe в области $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$, с разрешением 2 см^{-1} .

Для каждого спектра вычитали полосы поглощения растворителя (декан). Разложение полосы валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ в области $3000 - 3700 \text{ см}^{-1}$ на составляющие полосы гауссовой формы проводили в программе Origin 8.0 с помощью инструмента PeakAnalyzer, каждая рассчитанная полоса соответствовала определённому типу ассоциатов воды в микроэмульсии.

2.2.7. Определение межфазного натяжения методом Вильгельми

Межфазное натяжение на границе «вода-декан» определяли при температуре 20°C методом Вильгельми. Для проведения измерений межфазного натяжения в присутствии смеси Д2ЭГФNa и Д2ЭГФК, готовили их растворы в декане (суммарная концентрация ПАВ в органической фазе составляла $2 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и переносили в ёмкости с дистиллированной водой. Получаемые двухфазные системы выдерживали в течение нескольких суток для достижения равновесия на межфазной границе. Объёмы контактирующих фаз составляли 14 мл.

Для проведения измерений межфазного натяжения в присутствии смеси ДСН, бутанола-1 и Д2ЭГФК, готовили растворы ДСН в дистиллированной воде, и растворы бутанола-1 и Д2ЭГФК в декане (суммарная концентрация ПАВ в растворах составляла $2 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Полученные растворы в равных объёмах переносили в ёмкость для измерения. Получаемые двухфазные системы

выдерживали в течение нескольких суток для достижения равновесия на межфазной границе. Объёмы контактирующих фаз составляли 14 мл.

Измерения проводили с помощью платиновой пластины Вильгельми, подвешенной на коромысле торсионных весов ВТ-500. Пластину вертикально погружали в исследуемый образец таким образом, чтобы межфазная граница находилась на середине высоты пластины, после чего медленно поднимали коромысло весов до отрыва нижней границы пластины от межфазной границы. Регистрировали показание торсионных весов, при котором происходил отрыв пластины от межфазной границы. Для получения статистически достоверного результата каждое измерение проводили не менее 3 раз. Межфазное натяжение γ рассчитывали по формуле 2.1:

$$\gamma = \frac{(m_{\text{отр}} - m_{\text{пл}}) \cdot g}{2l}, \text{ мН/м}, \quad (2.1)$$

где $m_{\text{пл}}$ – масса пластины в декане (мг); $m_{\text{отр}}$ – показание весов при отрыве пластины от межфазной границы (мг); g – ускорение свободного падения ($g = 9,81 \text{ м/с}^2$); l – длина пластины Вильгельми ($l = 7,4 \text{ мм}$).

2.2.8. Микроэмульсионное выщелачивание

Выщелачивание металлов из частиц твёрдой фазы проводили в закрытой колбе при температуре 80°C при одновременном механическом перемешивании со скоростью 1000 об/мин на магнитной мешалке с подогревом ICT Basic и ультразвуковым воздействием мощностью 26,2 Вт, создаваемом с помощью ультразвукового диспергатора УЗД 13-0.1/22. Объём микроэмульсии составлял 80 мл. Соотношение массы твёрдой фазы (г) к объёму микроэмульсии (мл) составляло 1:50.

В ходе выщелачивания отбирали пробы микроэмульсии объемом 2 мл, в которых определяли содержание извлекаемых металлов. Чтобы удалить взвешенные частицы твердой фазы, пробы микроэмульсии центрифугировали со скоростью 8000 об/мин в течение 15 мин в центрифуге ОПН-8. Ионы металлов рекстрагировали из микроэмульсии путем смешивания с трехкратным по

объему количеством 10 масс. % раствора азотной кислоты. Для завершения процесса реэкстракции и разделения фаз образцы выдерживали не менее 1 суток при комнатной температуре.

2.2.9. Анализ содержания меди в реэкстракте

Количественное определение меди в реэкстракте проводили спектрофотометрическим методом [130]. Для этого в мерную колбу на 25 мл вносили 1 мл реэкстракта и доводили водой до метки. Далее отбирали аликвоту объемом 1 мл и переносили в колбу на 100 мл, добавляли 8 мл цитратного буфера до значения рН=8-9, затем добавляли 4 мл раствора купризона, доводили водой до метки, перемешивали и через 10 минут проводили измерения. Измеряли оптическую плотность полученного раствора на фотоэлектроколориметре КФК-2 при длине волны 590 нм в стеклянных кюветах 1 см. Концентрацию меди в анализируемом растворе находили по уравнению калибровочной прямой:

$$D = 16432 \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{р-р}}, \quad (2.2)$$

где D – оптическая плотность измеряемого раствора, $C_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{р-р}}$ – концентрация меди в анализируемом растворе (моль/л).

Далее, с учетом всех разбавлений, рассчитывали концентрацию меди в микроэмульсии.

2.2.10. Анализ содержания цинка в реэкстракте

Количественное определение цинка в реэкстракте проводили методом комплексометрического титрования [131]. Для этого в мерную колбу на 50 мл вносили 1 мл реэкстракта и доводили водой до метки. Далее отбирали аликвоту объемом 10 мл и переносили в коническую колбу для титрования на 100 мл, добавляли 10 мл аммиачного буферного раствора до значения рН=10 и на кончике шпателя индикатор эриохромовый чёрный Т. После полного растворения индикатора проводили титрование раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) до изменения окраски раствора от

фиолетовой к синей. Титрование повторяли несколько раз до получения не менее трёх сходящихся результатов. Концентрацию цинка в анализируемом растворе находили по уравнению:

$$C_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{p-p}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}}}{V_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{p-p}}}, \quad (2.3)$$

где $C_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{p-p}}$ – концентрация цинка в анализируемом растворе (моль/л), $C_{\text{ЭДТА}}$ – концентрация ЭДТА (моль/л), $V_{\text{ЭДТА}}$ – объём раствора ЭДТА, израсходованного на титрование (мл), $V_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{p-p}}$ – объём аликвоты анализируемого раствора (мл).

Далее, с учетом всех разбавлений, рассчитывали концентрацию цинка в микроэмульсии.

3. Микроэмульсии в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – декан – вода

Микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия, содержащие в своём составе экстрагенты (ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту, трибутилфосфат) ранее показали свою эффективность в процессах микроэмульсионного выщелачивания цветных металлов. Увеличение концентрации экстрагентов в таких микроэмульсиях существенно повышает скорость выщелачивания, но, в то же время, оказывает влияние на стабильность и физико-химические свойства микроэмульсии. Особенно сильно это влияние проявляется в присутствии Д2ЭГФК. В связи с этим требуется проведение систематического исследования влияния Д2ЭГФК на свойства микроэмульсии Д2ЭГФNa. Для проведения такого исследования была выбрана МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода.

3.1. Солюбилизационная ёмкость микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода

Как было показано в литературном обзоре, микроэмульсии на основе Д2ЭГФNa имеют широкую область существования во многих органических растворителях. При этом преимущественно образуются обратные МЭ. В некоторых случаях также возможно образование бинепрерывных и прямых МЭ [65, 80, 81]. Солюбилизационная ёмкость микроэмульсий Д2ЭГФNa изменяется в присутствии Д2ЭГФК [23, 61, 86]. В зависимости от её концентрации отмечалось как увеличение, так и уменьшение солюбилизационной ёмкости МЭ по воде, однако характер этого изменения требует более подробного исследования.

Была определена солюбилизационная ёмкость по воде микроэмульсии Д2ЭГФNa в декане, содержащей в своём составе ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту. Исследование проводили путём титрования водой при 20°C микроэмульсий, содержащих $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,40$ и $1,60$ моль/л Д2ЭГФNa и $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$

от 0,00 до 0,40 моль/л. Выбранные концентрации Д2ЭГФNa в органической фазе МЭ соответствуют наиболее широкой области существования МЭ в системе Д2ЭГФNa – декан – вода [80].

Полученные результаты приведены на рисунке 3.1 в виде зависимости солубилизационной ёмкости МЭ по воде, выраженной уравнением (3.1), от концентрации Д2ЭГФК в смеси Д2ЭГФNa и Д2ЭГФК (в мольн. %), выраженной уравнением (3.2):

$$W_{\text{кр.}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{макс.}} / n_{\text{Д2ЭГФNa}}, \quad (3.1)$$

$$x_{\text{Д2ЭГФК}} = \frac{C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}}{(C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} + C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}})} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

где $n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{макс.}}$ – максимальное количество воды в МЭ (моль), $n_{\text{Д2ЭГФNa}}$ – количество Д2ЭГФNa в МЭ (моль), $C_i^{\text{о.ф.}}$ – молярная концентрация компонента в органической фазе МЭ (моль/л).

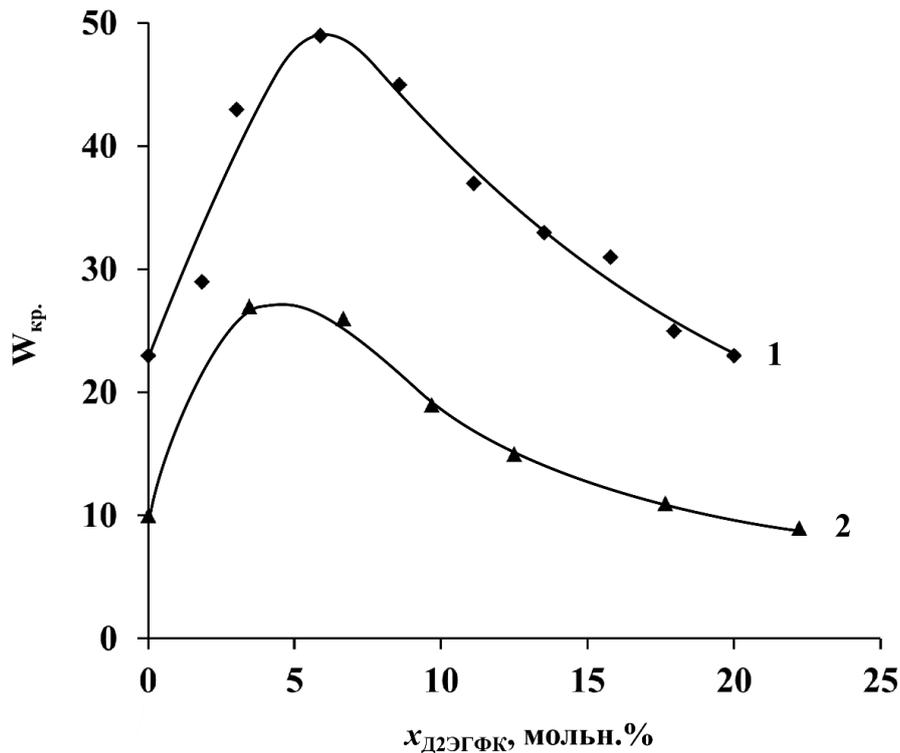


Рисунок 3.1 – Солубилизационная ёмкость микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. $T = 20^\circ\text{C}$. $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}}$: 1 – 1,60 моль/л; 2 – 1,40 моль/л.

Как видно из представленных данных, форма зависимостей солубилизационной ёмкости МЭ по воде от $x_{\text{Д2ЭГФК}}$ имеет одинаковый вид для систем с различной концентрацией Д2ЭГФNa. Ранее было показано, что МЭ в системе Д2ЭГФNa – декан – вода имеет наиболее широкую область существования при $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,60$ моль/л [80]. В системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода солубилизационная ёмкость по МЭ воде больше при $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,60$ моль/л, чем при $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,40$ моль/л. Максимум солубилизационной ёмкости исследуемых МЭ по воде находится при $x_{\text{Д2ЭГФК}} = 3,4 \div 5,9$ мольн.%. При $x_{\text{Д2ЭГФК}} \geq 18,0$ мольн.% значение $W_{\text{кр.}}$ становится равным значению $W_{\text{кр.}}$ для микроэмульсии, не содержащей Д2ЭГФК.

Следует отметить, что повышение солубилизационной ёмкости МЭ по воде наблюдалось в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – органический растворитель – вода с другими органическими растворителями. Максимальное значение $W_{\text{кр.}}$ в МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода, содержащей $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,20 - 2,00$ моль/л, было обнаружено при $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,10$ моль/л (что соответствует $x_{\text{Д2ЭГФК}} = 4,8 \div 7,7$ мольн.%) [23]. В микроэмульсии Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – н-гептан – вода максимум солубилизационной ёмкости наблюдался при $x_{\text{Д2ЭГФК}} = 10$ мольн.% [86]. При увеличении $x_{\text{Д2ЭГФК}}$ солубилизационная ёмкость МЭ по воде в указанных растворителях сужалась.

Таким образом, показано, что Д2ЭГФК оказывает влияние на солубилизационную ёмкость МЭ по воде в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. Максимум солубилизационной ёмкости МЭ по воде наблюдается при $x_{\text{Д2ЭГФК}} = 3,4 \div 5,9$ мольн. %.

3.2. Электропроводность микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода

Как показал анализ литературных источников, в системах Д2ЭГФNa – органический растворитель – вода возможно образование микроэмульсий различных типов. Для таких систем наиболее характерными являются обратные микроэмульсии, в которых капли водной фазы распределены в органическом растворителе. При большом содержании воды могут образовываться бинепрерывные микроэмульсии (водная и органическая фаза формируют непрерывную пространственную структуру с единой межфазной границей), а в некоторых случаях (объёмная доля воды $\Phi > 0,7$) – прямые микроэмульсии, в которых капли органической фазы распределены в водной среде. Изменение структуры микроэмульсий при различном содержании воды можно определить по зависимости удельной электропроводности от количества воды в системе.

Влияние объёмной доли воды на электропроводность микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода

Была исследована удельная электропроводность МЭ (κ) в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода, содержащих различное количество воды – объёмная доля воды варьировалась от $\Phi = 0,10$ до Φ , при которой происходило расслаивание микроэмульсии на две фазы. Измерение электропроводности проводили при 20°C. На рисунке 3.2 представлены зависимости логарифмов удельной электропроводности микроэмульсий от объёмной доли воды в системе (Φ). Сравнивалась удельная электропроводность микроэмульсий, содержащих $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,60$ моль/л и $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$ от 0,00 до 0,30 моль/л (рисунок 3.2 а), а также микроэмульсий, содержащих $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,10$ моль/л Д2ЭГФК и $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,40$ и 1,60 моль/л (рисунок 3.2 б).

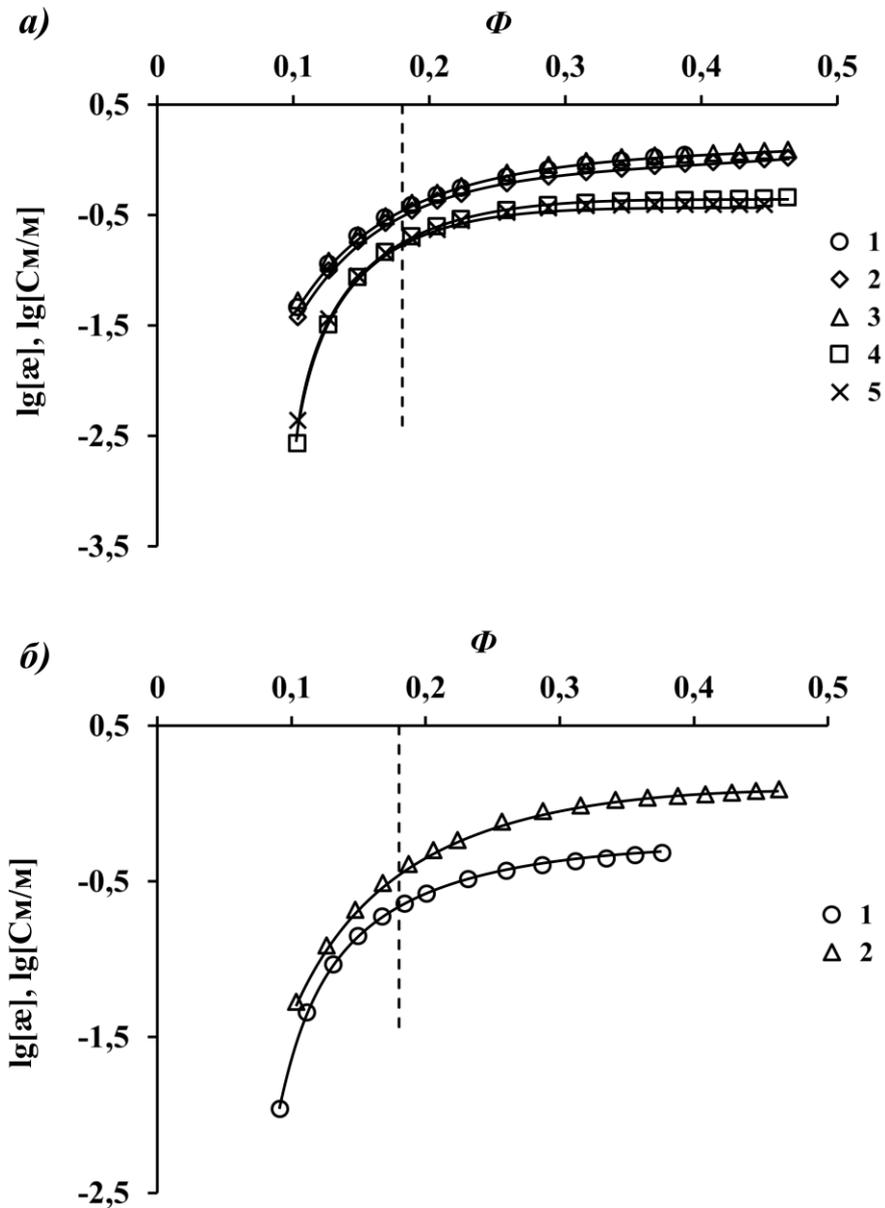


Рисунок 3.2 – Зависимости логарифмов удельной электропроводности микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода от объёмной доли воды: а) $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{o.ф.}} = 1,60$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{o.ф.}}$: 1 – 0,00 моль/л; 2 – 0,05 моль/л; 3 – 0,10 моль/л; 4 – 0,20 моль/л; 5 – 0,30 моль/л; б) $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{o.ф.}} = 0,10$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{o.ф.}}$: 1 – 1,40 моль/л; 2 – 1,60 моль/л. $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Из приведённых на рисунке 3.2 зависимостей следует, что во всех исследуемых МЭ при повышении Φ от 0,10 до 0,15 происходит резкое увеличение электропроводности на 1-2 порядка, а при $\Phi > 0,2$ рост

электропроводности замедляется. Подобная зависимость логарифма электропроводности МЭ от Φ наблюдается при явлении объёмной перколяции, то есть динамического процесса образования по всему объёму обратной МЭ так называемых «бесконечных» кластеров, состоящих из нескольких капель МЭ. Методом пересечения касательных было определено, что порог объёмной перколяции в исследуемых МЭ соответствует значению $\Phi \approx 0,18$ (в пересчёте на мольное соотношение воды и Д2ЭГФNa $W \approx 8$) и не зависит от концентраций Д2ЭГФNa и Д2ЭГФК в органической фазе. Таким образом, при $\Phi < 0,18$ ($W < 8$) водная фаза в микроэмульсии представлена в виде изолированных капель, которые обмениваются содержимым (в данном случае – ионами Na^+) при столкновении друг с другом на короткие промежутки времени. В области $\Phi > 0,18$ ($W > 8$) в системе существует перколированная обратная микроэмульсия, в которой обмен содержимым происходит внутри «бесконечных» динамических кластеров из нескольких капель, которые образуются по всему объёму МЭ. Такой переход способствует облегчению переноса зарядов в обратной МЭ, следовательно, её электропроводность увеличивается.

Порог объёмной перколяции при $\Phi \approx 0,18$ ($W \approx 8$) при температуре 20°C ранее был обнаружен в МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода, при $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,60$ моль/л и $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$ от 0,00 до 0,40 моль/л [23].

Интересно проанализировать влияние концентраций Д2ЭГФК и Д2ЭГФNa на электропроводность МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. Из данных, приведённых на рисунке 3.2 следует, что удельная электропроводность МЭ, содержащей $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,60$ моль/л, снижается при $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} > 0,10$ моль/л.

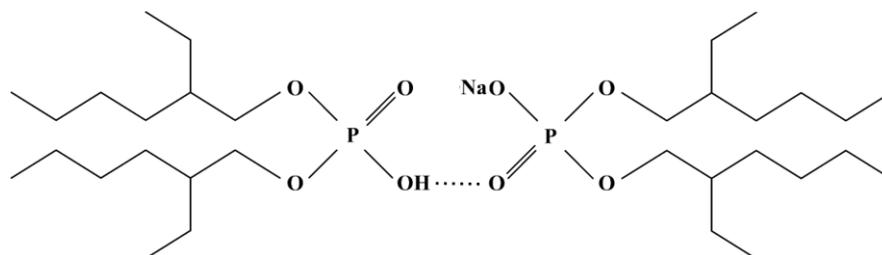
Перенос зарядов в каплях микроэмульсии Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода осуществляется ионами Na^+ . Их присутствие в системе вызвано процессом диссоциации Д2ЭГФNa в водной фазе согласно уравнению:



При добавлении в систему небольшого количества Д2ЭГФК (порядка 0,05 моль/л в органической фазе) молекулы Д2ЭГФК встраиваются на межфазную поверхность, где частично диссоциируют с образованием дополнительных носителей зарядов – ионов H^+ (константа диссоциации Д2ЭГФК в воде при $pH > 4$ составляет 10^{-3} [132]):



Уменьшение электропроводности при $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} \geq 0,10$ моль/л может быть связано с тем, что Д2ЭГФК начинает проявлять свойства, характерные для неё в процессах жидкостной экстракции. В частности, Д2ЭГФК в органических растворителях образует димеры [133]. Константа димеризации Д2ЭГФК в алифатических углеводородных растворителях (н-гексан, н-нептан, н-октан, керосин) составляет 4,50 – 4,53 [133, 134]. В присутствии ионов металлов Д2ЭГФК экстрагирует их с образованием кислых солей [133, 135]:



Возможно, что в рассмотренной системе происходит аналогичный процесс: при $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} \geq 0,10$ моль/л Д2ЭГФК образует димеры с Д2ЭГФNa, которые распределяются в органической фазе микроэмульсии. Этот процесс может характеризовать действие Д2ЭГФК как второго растворителя. Таким образом, молекулы Д2ЭГФNa уходят с межфазной поверхности, что приводит к уменьшению количества заряженных ионов в каплях микроэмульсии. В связи с этим удельная электропроводность микроэмульсии уменьшается.

Необходимо отметить, что удельная электропроводность МЭ также уменьшается при снижении концентрации Д2ЭГФNa при постоянной молярной концентрации Д2ЭГФК в органической фазе (рисунок 3.2 б). Это связано с уменьшением количества свободных ионов Na^+ , участвующих в переносе зарядов.

Влияние температуры на электропроводность микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода

При повышении температуры в некоторых микроэмульсиях наблюдается резкий рост электропроводности на несколько порядков, что соответствует температурной перколяции электропроводности [23, 86, 136]. Было исследовано влияние температуры от 20 до 80°C на удельную электропроводность МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода при $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,60$ моль/л. Сравнивали микроэмульсии, в которых содержится $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,05$ и 0,20 моль/л, а объёмная доля воды составляет $\Phi = 0,13$ и 0,30 (что соответствует $W = 5$ и 15). Полученные результаты приведены на рисунке 3.3 а в виде зависимостей логарифмов удельной электропроводности МЭ (\varkappa) от температуры.

Как видно из представленных данных, удельная электропроводность всех исследованных МЭ повышается с ростом температуры. Резкого роста электропроводности МЭ на несколько порядков в узком диапазоне температур не наблюдается, что говорит об отсутствии явления температурной перколяции в данных МЭ. Исходя из этого, можно предположить, что при нагревании от 20 до 80°C МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода не меняет свою структуру: при $\Phi = 0,13$ ($W = 5$) она остаётся обратной с изолированными каплями, а при $\Phi = 0,30$ ($W = 15$) – перколированной обратной.

Полученные зависимости логарифмов удельной электропроводности от температуры в аррениусовских координатах (рисунок 3.3 б) будут иметь вид прямых. Для них можно определить энергию активации электропроводности МЭ (E_a) по уравнению Аррениуса [137–140]:

$$\ln \varkappa = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (3.3)$$

где \varkappa – удельная электропроводность МЭ (См/м); A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/моль·К; T – температура (К).

Величины энергии активации электропроводности МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода приведены в таблице 3.1.

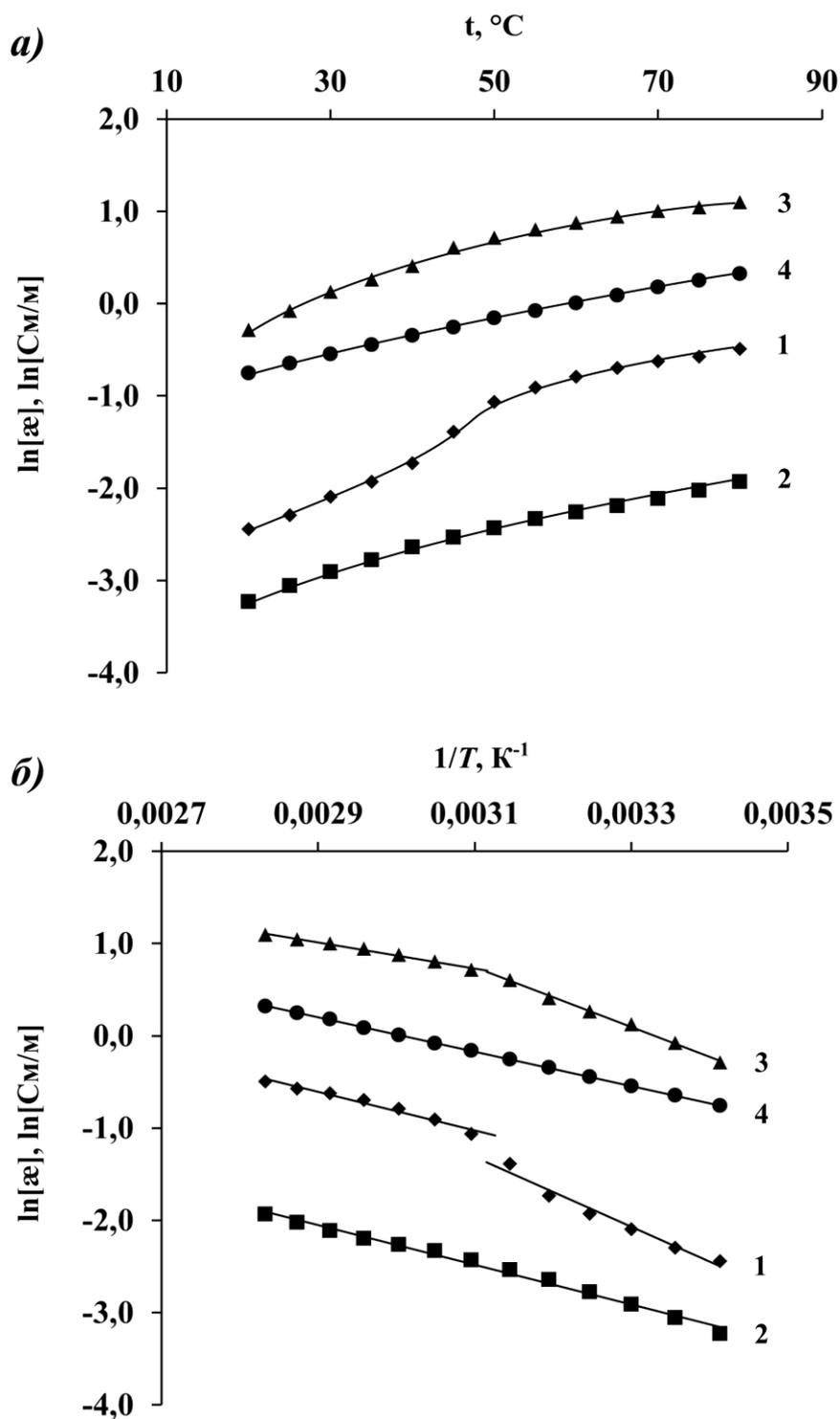


Рисунок 3.3 – Зависимости логарифмов удельной электропроводности микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода от температуры в а) полулогарифмических координатах; б) аррениусовских координатах. $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,60$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$: 1, 3 – 0,05 моль/л; 2, 4 – 0,20 моль/л. 1, 2 – $W = 5$ ($\Phi = 0,13$); 3, 4 – $W = 15$ ($\Phi = 0,30$).

Таблица 3.1. Энергии активации электропроводности МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода

$C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$, моль/л	W	Φ	E_a , кДж/моль	
			от 20 до 45°C	от 50 до 80°C
0,05	5	0,13	31,47	17,40
0,05	15	0,30	26,80	11,87
0,20	5	0,13	17,91	
0,20	15	0,30	15,46	

Из таблицы 3.1 следует, что величины энергии активации электропроводности МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода имеют порядок десятков кДж/моль. Такие значения E_a характерны для обратных МЭ, в которых обмен заряженными частицами между каплями происходит по механизму «слияние капель – массообмен – распад капель», а также систем, в которых водная фаза образует пространственную структуру (перколированные и бинепрерывные МЭ). К таким системам относятся МЭ на основе додецилсульфата натрия, а также неионных ПАВ группы Tergitol [137–139]. Для МЭ на основе АОТ, напротив, характерны высокие значения E_a (более 100 кДж/моль), так как в них образование водных каналов между каплями затруднено, и заряженные частицы передаются между каплями в основном посредством диффузии через слой ПАВ [136, 141, 142].

Величина энергии активации электропроводности МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода уменьшается при повышении объёмной доли воды в МЭ. Ранее отмечалось, что по всему объёму перколированной обратной МЭ происходит динамический процесс образования «бесконечных» кластеров, состоящих из нескольких капель МЭ, что облегчает перенос зарядов между каплями МЭ. Более низкие значения E_a в перколированных обратных МЭ, по сравнению с обратными МЭ с изолированными каплями, подтверждают это предположение. В обратной МЭ с изолированными каплями диффузия

заряженных частиц (ионов Na^+) осуществляется при образовании димеров из двух капель, при этом энергия затрачивается на формирование и распад таких димеров. В перколированной обратной МЭ заряженные частицы свободно диффундируют внутри «бесконечных» кластеров на большие расстояния даже несмотря на то, что такие кластеры находятся в динамическом процессе образования и распада. Соответственно, образование пространственной структуры в перколированной обратной МЭ способствует уменьшению энергетического барьера, препятствующего переносу зарядов в микроэмульсии.

Интересно также отметить, что при $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,05$ моль/л на зависимости логарифма удельной электропроводности МЭ от обратной температуры (рисунок 3.3 б) можно выделить два участка – при низких температурах (от 20 до 45°C) и высоких температурах (от 50 до 80°C), на которых энергии активации электропроводности МЭ отличается почти в два раза. Хотя в этих микроэмульсиях не наблюдается порога температурной перколяции (как в случае с МЭ на основе АОТ [136, 140, 142, 143]), повышение температуры способствует уменьшению энергетического барьера, который препятствует переносу зарядов в микроэмульсии. Вероятно, это связано с тем, что в МЭ, в которой Д2ЭГФК выступает в качестве соПАВ, процессы образования и распада димеров и кластеров из отдельных капель микроэмульсии энергетически более затруднены, по сравнению с МЭ, в которой Д2ЭГФК проявляет действие второго растворителя.

Таким образом, анализ зависимостей удельной электропроводности МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода от объёмной доли воды показал, что при $\Phi \approx 0,18$ ($W \approx 8$) происходит структурный переход от обратной МЭ с изолированными каплями к перколированной обратной МЭ вне зависимости от $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$. При $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} > 0,1$ моль/л наблюдается снижение удельной электропроводности МЭ.

С ростом температуры удельная электропроводность исследуемых МЭ увеличивается. По зависимостям логарифма электропроводности МЭ от обратной температуры определены величины энергии активации электропроводности МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. Полученные значения E_a составляют менее 32 кДж/моль, что характерно для МЭ, в которых обмен заряженными частицами (ионами Na^+) происходит через водные каналы, которые образуются между каплями по механизму «слияние капель – массообмен – распад капель». Величина E_a уменьшается при переходе от обратной МЭ с изолированными каплями к перколированной обратной МЭ, так как при образовании динамических «бесконечных» кластеров из нескольких капель между ними облегчается перенос заряженных частиц. Предположительно, структура МЭ аналогичным образом будет оказывать влияние и на диффузию экстрагируемого вещества (катионов металлов) в процессе микроэмульсионного выщелачивания.

3.3. Распределение воды в каплях микроэмульсии Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода

Вода в каплях микроэмульсии может находиться в трёх состояниях: ионосвязанная (молекулы воды, связанные с ионами ПАВ), связанная с углеводородными радикалами ПАВ (молекулы воды, существующие в виде мономеров и димеров, и находящиеся между углеводородными цепями молекул ПАВ), и объёмная (свободная) вода. Различие между указанными состояниями обусловлено характером взаимодействия молекул воды с их окружением. Для изучения состояния воды в каплях микроэмульсии используют метод ИК-Фурье спектроскопии.

Были получены ИК-спектры микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода, содержащих $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,6$ моль/л и $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$ от 0,0 до 0,4 моль/л при W от 4 до $W_{\text{кр}}$. Измерения проводились при комнатной температуре ($\sim 20^\circ\text{C}$). В качестве примера на рисунке 3.4 изображены ИК-спектры

МЭ, содержащих 0,1 моль/л Д2ЭГФК и различное количество воды. ИК-спектры МЭ с другими концентрациями Д2ЭГФК и воды имеют аналогичную форму.

Изучение распределения воды по типам ассоциатов в микроэмульсии Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода с помощью ИК-Фурье спектроскопии

Частоты, соответствующие максимумам полос поглощения различных групп, входящих в состав веществ, образующих микроэмульсию, приведены в таблице 3.2. Значения этих частот совпадают с полученными ранее для ИК-спектров МЭ в системе Д2ЭГФNa – гептан – вода [84]. Как видно на рисунке 3.4, полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ в МЭ имеет широкую (в интервале частот $3000 - 3700 \text{ см}^{-1}$) асимметричную форму с центром при $3382 \pm 10 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность поглощения этих полос увеличивается с ростом содержания воды в системе. Асимметричность и большая ширина полосы $\nu(\text{OH})$ связана с существованием в каплях микроэмульсии различных ассоциатов воды.

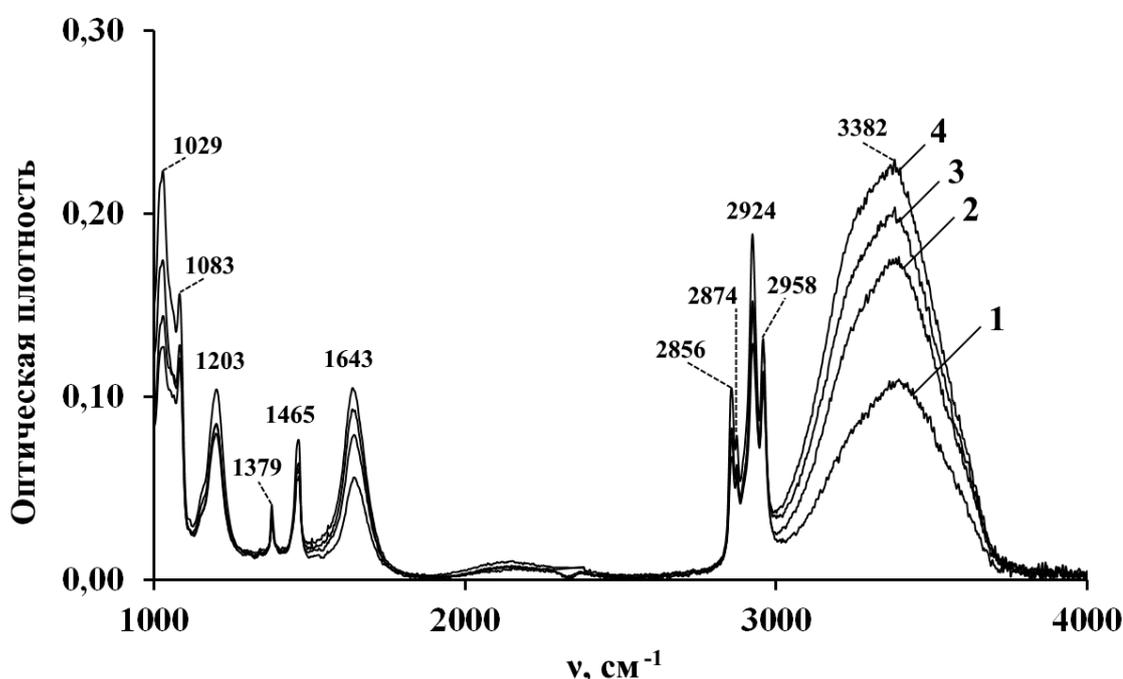


Рисунок 3.4 – ИК-Фурье спектры микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,6 \text{ моль/л}$; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,1 \text{ моль/л}$. 1 – $W = 10$; 2 – $W = 20$; 3 – $W = 30$; 4 – $W = 40$.

Таблица 3.2. Частоты, соответствующие максимумам полос поглощения групп, входящих в состав веществ, образующих микроэмульсию в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода

Частота, см ⁻¹	Группа, тип колебания	Частота, см ⁻¹	Группа, тип колебания
3382 ± 10	$\nu(\text{OH})$	1465 ± 1	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, CH_2 ножничное
2958 ± 1	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1379 ± 1	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, CH_2 веерное
2924 ± 1	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	1203 ± 5	$\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{O})$
2874 ± 1	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1083 ± 1	CH_2 веерное, CH_2 крутильное
2856 ± 1	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	1029 ± 1	$\delta(\text{P}-\text{O}-\text{C})$, $\nu_{\text{s}}(\text{P}=\text{O})$
1643 ± 5	$\delta(\text{OH})$		

Полосы валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ во всей исследуемой области $S_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$ и W могут быть разложены на три составляющие полосы гауссовой формы, максимумы которых соответствуют частотам $3240 \pm 10 \text{ см}^{-1}$; $3425 \pm 10 \text{ см}^{-1}$; $3570 \pm 8 \text{ см}^{-1}$. Положения максимумов этих полос согласуются с полученными ранее для микроэмульсий АОТ и Д2ЭГФNa [83, 144–146]. На основании изложенного в работах [144–146] предположения о соответствии частот колебаний различным типам ассоциатов воды, высокочастотная компонента $3570 \pm 8 \text{ см}^{-1}$ была отнесена к связанной воде, существующей в виде отдельных мономеров и димеров, находящихся среди углеводородных радикалов молекул ПАВ. Средняя компонента $3425 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ была отнесена к молекулам гидратной воды, ассоциированным с полярными группами ПАВ. Низкочастотная компонента $3240 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ была отнесена к молекулам объёмной воды, находящимся во внутренней полости капель микроэмульсии и не взаимодействующим с полярными группами ПАВ.

Разложение полосы $\nu(\text{OH})$ проводили в программе Origin 8.0 с помощью инструмента PeakAnalyzer. Предварительное сглаживание спектров

осуществляли с помощью алгоритма быстрого преобразования Фурье. Значение максимальной допустимой погрешности метода разложения полосы составляющие полосы гауссовой формы составляло не более 0,05; количество итераций при разложении составляло 200.

Мольную долю каждого типа воды ($x_{\text{H}_2\text{O}}^i$) рассчитывали как отношение площади гауссовой полосы, соответствующей данному типу воды ($A_{\text{H}_2\text{O}}^i$), к сумме площадей всех полос, на которые была разложена полоса $\nu(\text{OH})$:

$$x_{\text{H}_2\text{O}}^i = \frac{A_{\text{H}_2\text{O}}^i}{\sum A_{\text{H}_2\text{O}}^i} \quad (3.4)$$

Были получены зависимости концентрации воды каждого типа (выраженной в мольных процентах от общего количества воды в системе) от W при различных концентрациях Д2ЭГФК (таблицы 3.3 – 3.5, рисунок 3.5).

Таблица 3.3. Значения мольного процента ионосвязанной воды в каплях микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода, в зависимости от W и концентрации Д2ЭГФК

W	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45
$C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$, моль/л	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ионосвяз.}}$, мольн. %									
0,00	50,59	49,98	48,99	47,30	46,37	–	–	–	–	–
0,05	54,75	53,68	53,78	52,50	51,33	48,89	48,28	48,35	47,03	–
0,10	55,50	54,99	54,48	53,80	53,46	52,99	52,44	51,28	49,95	47,59
0,15	53,06	56,16	55,07	53,42	51,24	52,08	49,48	47,66	46,57	–
0,20	54,70	53,82	53,68	51,66	50,64	48,10	47,10	47,54	–	–
0,30	54,75	52,47	51,49	49,08	47,73	46,08	47,31	–	–	–
0,40	54,32	51,14	50,08	48,07	46,49	–	–	–	–	–

Таблица 3.4. Значения мольного процента объёмной воды в каплях микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода, в зависимости от W и концентрации Д2ЭГФК

W	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45
$C_{\text{Д2ЭГФК}}$, моль/л	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{объёмн.}}$, мольн. %									
0,00	40,85	41,32	43,34	45,99	46,53	–	–	–	–	–
0,05	38,83	40,36	42,13	41,19	42,24	45,01	45,54	46,11	47,00	–
0,10	38,49	38,02	38,90	40,10	40,28	41,40	42,17	43,59	44,78	45,86
0,15	40,48	35,47	37,60	41,10	42,73	42,97	44,71	44,90	46,33	–
0,20	38,91	39,14	39,82	41,77	43,35	44,52	47,02	46,98	–	–
0,30	37,55	39,71	40,26	41,98	44,78	46,69	46,28	–	–	–
0,40	36,43	40,73	42,74	44,91	45,88	–	–	–	–	–

Таблица 3.5. Значения мольного процента воды, связанной с углеводородными радикалами ПАВ, в каплях микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода, в зависимости от W и концентрации Д2ЭГФК

W	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45
$C_{\text{Д2ЭГФК}}$, моль/л	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{УВ-связ.}}$, мольн. %									
0,00	8,56	8,70	7,67	6,72	7,11	–	–	–	–	–
0,05	6,42	5,96	4,09	6,31	6,43	6,10	6,18	5,53	5,97	–
0,10	6,01	6,99	6,62	6,10	6,26	5,60	5,39	5,13	5,27	6,35
0,15	6,46	8,37	7,32	5,48	6,03	6,78	5,81	7,44	7,10	–
0,20	6,39	7,04	6,50	6,58	6,00	7,38	5,88	5,47	–	–
0,30	7,70	7,83	8,25	8,94	7,50	7,23	6,41	–	–	–
0,40	9,25	8,12	7,18	7,02	7,63	–	–	–	–	–

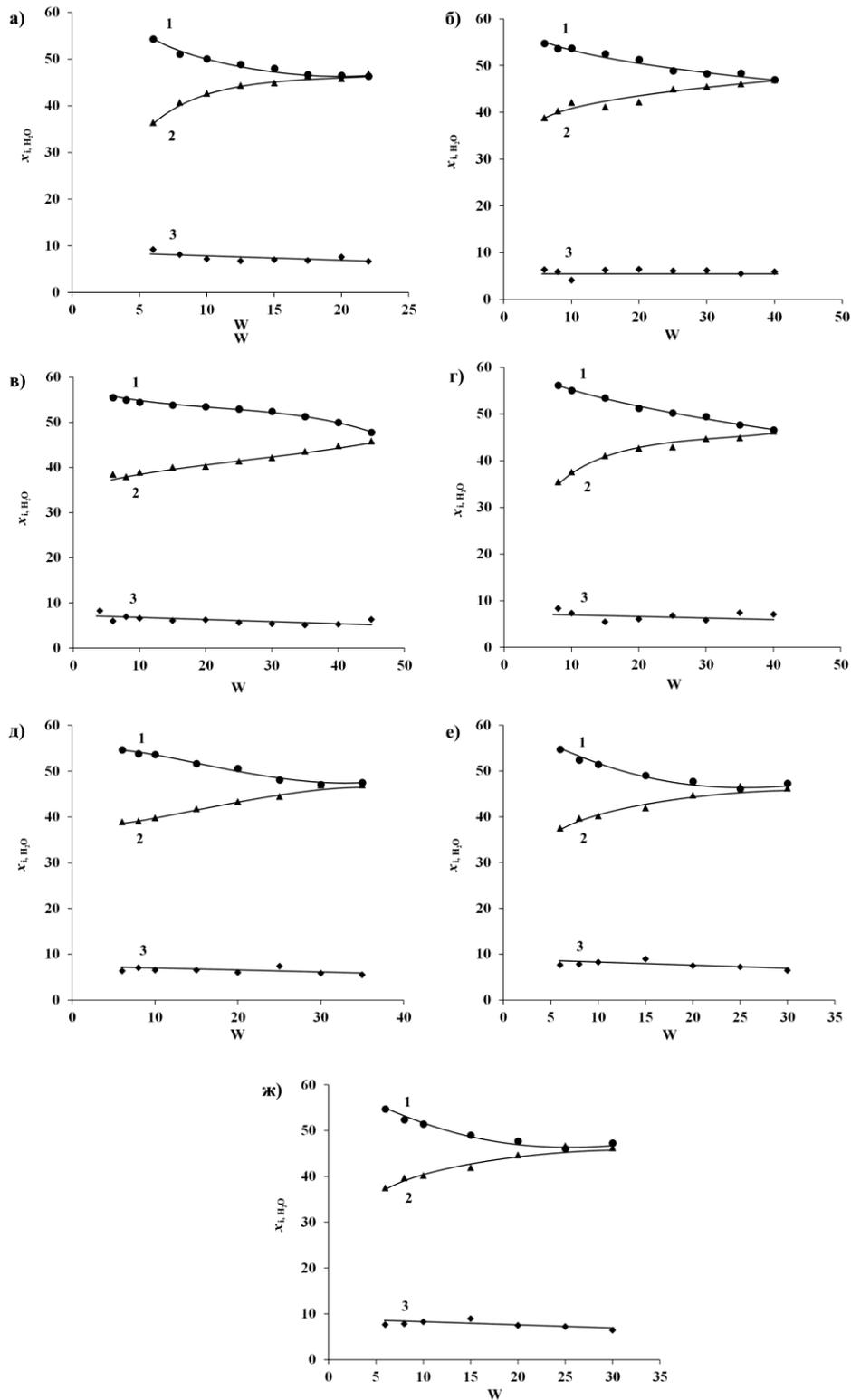


Рисунок 3.5 – Зависимость мольного процента воды различных типов в микроэмульсии Д2ЭГФНа – Д2ЭГФК – декан – вода ($x_{H_2O}^i$) от W . $C_{D2ЭГФК}^{o.ф.}$: а) 0,00 моль/л; б) 0,05 моль/л; в) 0,10 моль/л; г) 0,15 моль/л; д) 0,20 моль/л; е) 0,30 моль/л; ж) 0,40 моль/л. 1 – ионсвязанная вода; 2 – объёмная вода; 3 – вода, расположенная между радикалами ПАВ.

Из представленных данных следует, что мольный процент связанной воды, находящейся между углеводородными радикалами ПАВ ($x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{УВ-связ.}}$), не зависит от $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$ и W и составляет 6-8 мольн. %. Мольный процент воды, связанной с ионами ПАВ ($x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ионосвяз.}}$), уменьшается с ростом W , в то время как мольный процент объёмной воды ($x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{объёмн.}}$) увеличивается при повышении W . Это связано с тем, что при небольших значениях W молекулы воды в первую очередь образуют гидратные оболочки вокруг ионов ПАВ вблизи межфазной границы и противоионов (в данном случае, Na^+) в объёме капли. При увеличении W в системе становится всё больше молекул воды, не участвующих в гидратации ионов. Такие молекулы проявляют свойства, характерные для объёмной воды.

Распределения воды по типам ассоциатов в зависимости от W , аналогичные полученным для МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода, были обнаружены для МЭ в системах с двухцепочечными анионными ПАВ: Д2ЭГФNa – гептан – вода [83], АОТ – декан – вода [144], АОТ – изооктан – вода [147]; а также в МЭ, образованных неионными ПАВ: Triton N-42 – н-декан – вода [148] и алкил-ди-морфолин фосфат – перфтороктил бромид – вода [149]. Необходимо отметить, что во всех случаях доля воды, связанной с ионами ПАВ, уменьшается с ростом W , а доля воды, находящейся между углеводородными радикалами ПАВ, практически не зависит от W .

Влияние концентрации Д2ЭГФК на распределение воды по типам ассоциатов

Изменение мольного процента воды, связанной с ионами, при добавлении Д2ЭГФК может помочь охарактеризовать изменение доли ПАВ, находящегося на межфазной границе, а следовательно, и влияние Д2ЭГФК на свойства микроэмульсии. В связи с этим было проанализировано влияние $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$ на мольный процент воды, связанной с ионами ПАВ ($x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ионосвяз.}}$) при постоянном

значении W . Данные, которые были использованы для анализа, приведены в таблице

3.2. Полученные зависимости $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ионосвяз.}}$ от $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$ показаны на рисунке 3.6.

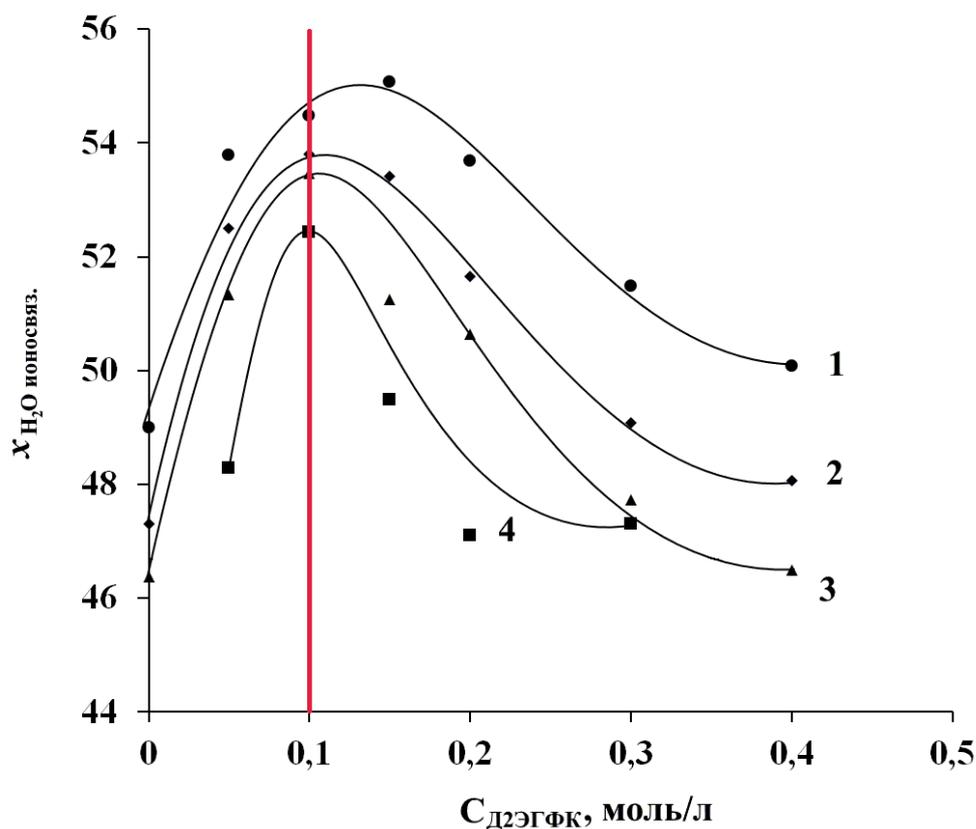


Рисунок 3.6 – Зависимости мольного процента воды, связанной с ионами ПАВ ($x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ионосвяз.}}$) от $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$ в микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. 1 – $W = 10$; 2 – $W = 15$; 3 – $W = 20$; 4 – $W = 30$.

Определено, что зависимость $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ионосвяз.}}$ от концентрации Д2ЭГФК проходит через максимум при $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,1$ моль/л. Можно предположить, что повышение доли воды, связанной с ионами ПАВ, при $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} \leq 0,1$ моль/л вызвано гидратацией молекул Д2ЭГФК на межфазной границе, то есть Д2ЭГФК выступает в данном случае в качестве соПАВ. Это подтверждается тем, что для МЭ при концентрации Д2ЭГФК в смеси Д2ЭГФNa и Д2ЭГФК $x_{\text{Д2ЭГФК}} = 5,9$ мольн. % мольный процент воды, связанной с ионами, увеличивается в среднем на 5-6%. Это позволяет сольбилизовать в каплях большее количество воды

без разрушения структуры микроэмульсии. Уменьшение доли воды, связанной с ионами ПАВ, при $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} > 0,1$ моль/л указывает на то, что в таких системах часть молекул ПАВ не гидратирована, поскольку находится в объёме органической фазы. Снижение доли ПАВ на межфазной границе приводит к уменьшению солюбилизационной ёмкости микроэмульсии. Кроме того, переход части молекул ПАВ в органическую фазу подтверждается снижением удельной электропроводности МЭ. Благодаря этому можно судить о действии Д2ЭГФК как второго растворителя при $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} > 0,1$ моль/л.

Таким образом, исследование микроэмульсии методом ИК-Фурье спектроскопии показало, что вода в каплях микроэмульсии Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода находится как в связанном с ионами ПАВ состоянии, так и в свободном виде. Зависимость $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ионосвяз.}}$ от концентрации Д2ЭГФК проходит через максимум при $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,1$ моль/л. Этот максимум соответствует наиболее широкой области существования микроэмульсии.

На основании полученных данных можно сделать предположение о разнонаправленном влиянии Д2ЭГФК на свойства микроэмульсии в зависимости от её концентрации, что схематически изображено на рисунке 3.7.

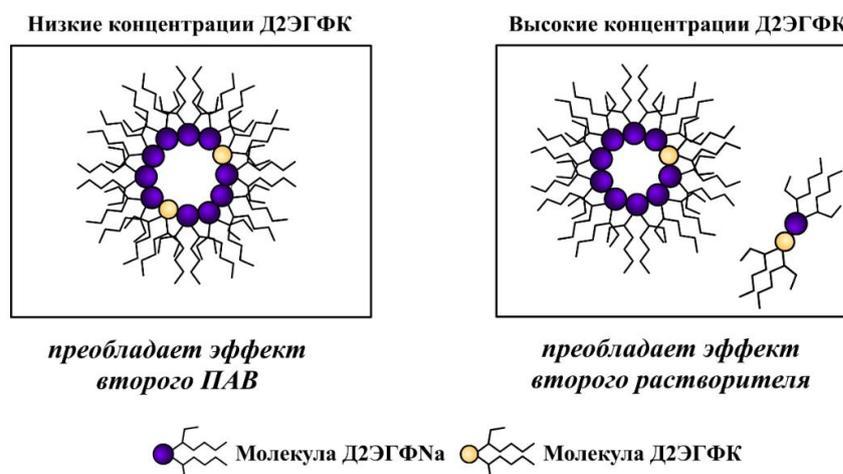


Рисунок 3.7 – Влияние Д2ЭГФК на свойства микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода.

При малых концентрациях ($C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} < 0,1$ моль/л, что соответствует $x_{\text{Д2ЭГФК}} < 5,9$ мольн. %) молекулы Д2ЭГФК локализованы на межфазной границе и проявляют свойства соПАВ, что приводит к увеличению доли ионосвязанной воды в каплях МЭ и, следовательно, солубилизационной ёмкости МЭ по воде. При более высоких концентрациях Д2ЭГФК ($C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} \geq 0,1$ моль/л, $x_{\text{Д2ЭГФК}} \geq 5,9$ мольн. %) преобладающим становится её действие как второго растворителя: часть молекул Д2ЭГФК переходит с межфазной границы вода/масло в объем органической фазы в виде димеров Д2ЭГФК*Д2ЭГФКNa (как отмечалось выше, формирование таких соединений характерно для солей Д2ЭГФК [133, 135]). Это сопровождается уменьшением доли ионосвязанной воды в каплях МЭ, солубилизационной ёмкости МЭ по воде и удельной электропроводности МЭ.

3.4. Размер капель микроэмульсии в системе Д2ЭГФКNa – Д2ЭГФК – декан – вода

Размер капель является одной из основных характеристик микроэмульсии, определяющих её свойства. Гидродинамический диаметр капель чувствителен к изменениям структуры микроэмульсий. По зависимости размера капель от различных параметров МЭ (например, концентраций компонентов, температуры) можно оценить их влияние на структуру и свойства МЭ.

Для исследования размера капель микроэмульсии в системе Д2ЭГФКNa – Д2ЭГФК – декан – вода был использован метод динамического светорассеяния. Были определены гидродинамические диаметры капель МЭ (d), содержащих $C_{\text{Д2ЭГФКNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,6$ моль/л и $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$ от 0,00 до 0,20 моль/л при W от 4 до 25 (область существования обратной микроэмульсии). Измерения проводились при температуре 20°C. Средние значения диаметров капель, полученные в результате измерений, представлены на рисунке 3.8.

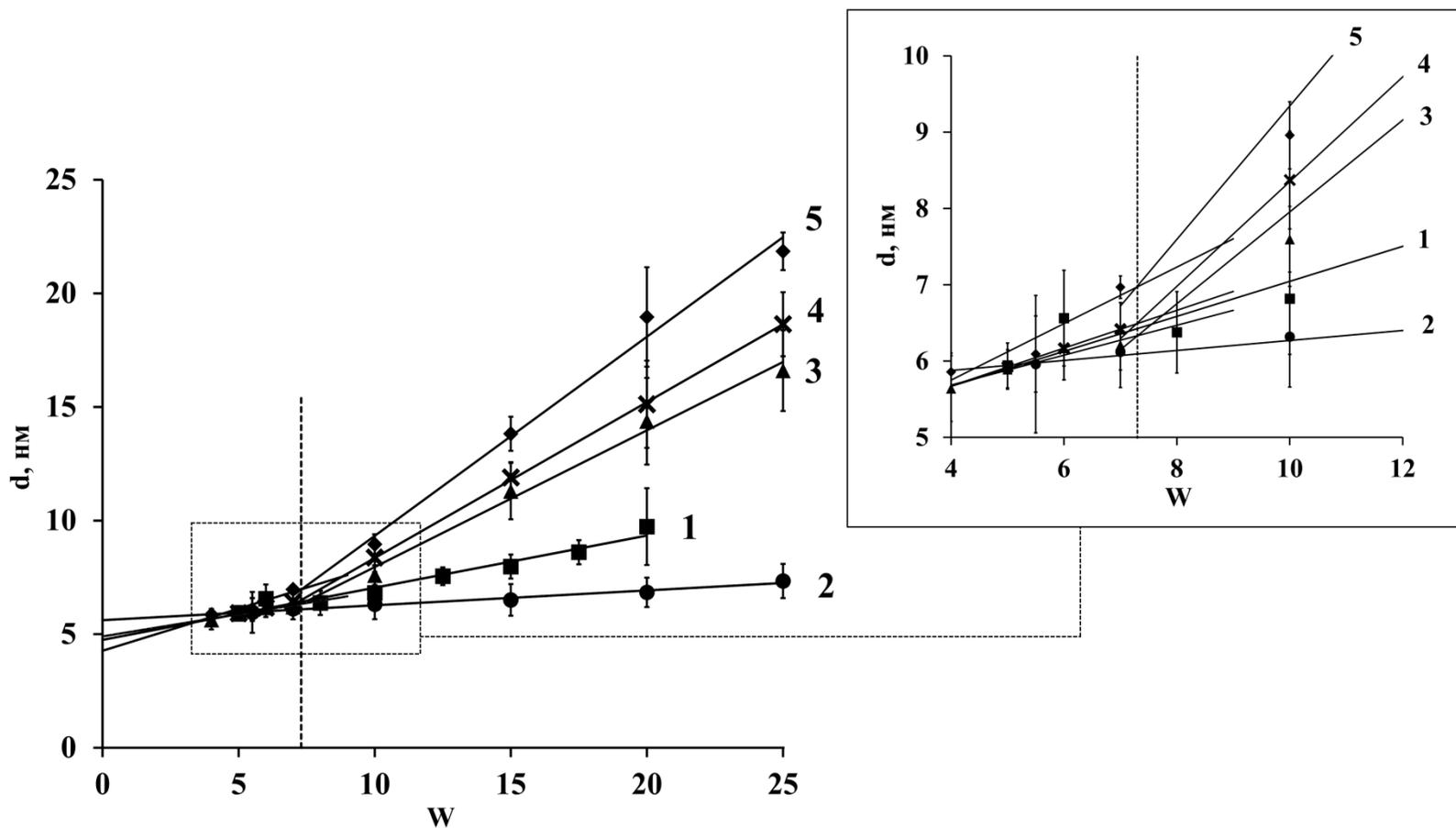


Рисунок 3.8 – Зависимость среднего гидродинамического диаметра каплей от W для микроэмульсий с различным содержанием Д2ЭГФК. $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,6$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$: 1 – 0,00 моль/л; 2 – 0,05 моль/л; 3 – 0,10 моль/л; 4 – 0,15 моль/л; 5 – 0,20 моль/л.

Было получено, что диаметр капель обратной МЭ увеличивается с ростом W . Эти зависимости могут быть описаны линейными уравнениями вида:

$$d = k \cdot W + b, \quad (3.5)$$

где k – угловой коэффициент, который зависит от концентрации Д2ЭГФК и структуры МЭ.

Для МЭ, не содержащей Д2ЭГФК, а также содержащей $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,05$ моль/л, зависимость (3.5) является линейной во всем диапазоне значений W . При $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} \geq 0,1$ моль/л зависимость диаметра капель от W может быть разделена на два линейных участка с разной величиной углового коэффициента k . Точка пересечения этих участков находится при $W \approx 7$, что соответствует порогу объёмной перколяции МЭ ($W \approx 8$ по данным об удельной электропроводности микроэмульсий). Уравнения, описывающие зависимость диаметра капель таких МЭ от W , могут быть представлены для обратной МЭ с изолированными каплями в виде уравнения (3.5), а для перколированной обратной МЭ в виде:

$$d = k' \cdot (W - W_{\text{пер.}}) + b', \quad (3.6)$$

где $W_{\text{пер.}}$ – значение W , соответствующее порогу объёмной перколяции МЭ.

На основе предложенных уравнений (3.5) и (3.6) были составлены эмпирические уравнения зависимости диаметра капель МЭ в системе Д2ЭГФК – декан – вода от W . В таблице 3.6 приведены эти уравнения для областей, соответствующих обратной МЭ с изолированными каплями и перколированной обратной МЭ.

Из данных, приведённых на рисунке 3.8 и в таблице 3.6, следует, что при $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} \geq 0,1$ моль/л угловой коэффициент k' зависимости диаметра капель МЭ от W (3.6) для перколированной обратной МЭ выше, чем угловой коэффициент k зависимости (3.5) для обратной МЭ с изолированными каплями. Это явление можно объяснить динамическими процессами образования агрегатов и цепочек из двух и более капель в перколированной обратной МЭ. В таких системах значения гидродинамического диаметра капель, определяемые методом динамического светорассеяния, соответствуют не индивидуальным каплям, а именно их кластерам. С этим также связано существенное увеличение разброса

получаемых значений диаметра, что показано на рисунке 3.8 как расширение доверительного интервала значений d при $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} \geq 0,1$ моль/л и $W \geq 10$.

Таблица 3.6. Эмпирические уравнения зависимости диаметра капель микроэмульсии Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода от W в областях до и после порога перколяции

$C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$, моль/л	Уравнение	
	$W \leq 7$	$W > 7$
0,00	$d = 0,23 \cdot W + 4,8; R^2 = 0,95$	
0,05	$d = 0,07 \cdot W + 5,7; R^2 = 0,98$	
0,10	$d = 0,20 \cdot W + 4,9;$ $R^2 = 0,93$	$d = 0,60 \cdot (W - 7) + 6,1;$ $R^2 = 0,99$
0,15	$d = 0,25 \cdot W + 4,8;$ $R^2 = 0,99$	$d = 0,69 \cdot (W - 7) + 6,3;$ $R^2 = 0,99$
0,20	$d = 0,37 \cdot W + 4,3;$ $R^2 = 0,90$	$d = 0,88 \cdot (W - 7) + 6,8;$ $R^2 = 0,99$

R^2 – коэффициент корреляции.

На угловой коэффициент зависимости диаметра капель МЭ от W оказывает влияние $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$. При $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,05$ моль/л угловой коэффициент k зависимости (3.4) меньше, чем для МЭ без Д2ЭГФК. При $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} \geq 0,10$ моль/л и $W < 7$ угловой коэффициент k зависимости (3.5) выше, чем для МЭ без Д2ЭГФК и с $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,05$ моль/л. Увеличение углового коэффициента в уравнении (3.4) может быть связано с уменьшением количества молекул ПАВ на межфазной границе «вода/масло» за счет перехода части Д2ЭГФNa в объем органической фазы при образовании агрегатов Д2ЭГФNa*Д2ЭГФК. Это приводит к уменьшению удельной поверхности капель микроэмульсии, следовательно, увеличивается их диаметр. Этот фактор действует при всех значениях W , как до, так и после достижения порога перколяции.

Похожая зависимость углового коэффициента уравнения (3.4) от концентрации Д2ЭГФК ранее была показана для микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода [23]. Из этого следует, что влияние Д2ЭГФК на размер капель микроэмульсии Д2ЭГФNa одинаково в разных органических растворителях.

Линейный рост диаметра капель микроэмульсии при увеличении W характерен не только для микроэмульсий Д2ЭГФNa, но и для микроэмульсий с другими двухцепочечными ПАВ – Д2ЭГФNH₄ в циклогексане [77] и АОТ в различных органических растворителях [150–154]. Угловым коэффициентом k уравнения (3.4) для микроэмульсий на основе таких ПАВ находится в диапазоне $0,2 \div 0,3$, а величина свободного члена b составляет 2 – 3 нм.

Изменение наклона зависимости диаметра капель от W в областях до и после порога перколяции ранее наблюдалось в микроэмульсии АОТ – изооктан – вода, содержащей различные добавки – алифатические спирты, либо полиоксиэтилен-алкиловые эфиры [155]. Размер капель микроэмульсии в системе, не содержащей добавок, медленно увеличивается от 6 до 10 нм при повышении значения W от 0 до 30, и далее резко повышается почти в пять раз до 50 нм в области значений W от 30 до 60. Значение $W \approx 30$ соответствует порогу объёмной перколяции электропроводности микроэмульсии в системе АОТ – изооктан – вода. Изменение наклона зависимости диаметра капель от W объяснялось тем, что в перколированной микроэмульсии образуются кластеры из отдельных капель. При добавлении в систему спиртов (октанол, гексанол, деканол) изменения наклона зависимости диаметра капель от W не происходит [155].

Исследование микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода методом динамического светорассеяния показало, что зависимости гидродинамического диаметра её капель от мольного соотношения воды и Д2ЭГФNa (параметр W) могут быть описаны линейными уравнениями вида $d = k \cdot W + b$. На угловым коэффициентом k этих уравнений оказывают влияние

концентрация Д2ЭГФК и структура МЭ. При $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} < 0,1$ моль/л (что соответствует $x_{\text{Д2ЭГФК}} = 5,9$ мольн. %), угловой коэффициент данной зависимости меньше, чем для микроэмульсии без Д2ЭГФК. При $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} \geq 0,10$ моль/л угловой коэффициент k данной зависимости выше, чем для МЭ без Д2ЭГФК и с $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,05$ моль/л. Повышение углового коэффициента может быть связано с тем, что диаметр капель МЭ при $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} \geq 0,10$ моль/л растёт в результате увеличения удельной поверхности на границе «масло-вода» при переходе Д2ЭГФК в органическую фазу в виде димеров Д2ЭГФК₂*Д2ЭГФК. Таким образом, можно отметить проявление разнонаправленного влияния Д2ЭГФК на гидродинамический диаметр капель микроэмульсии.

При $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} \geq 0,1$ моль/л и выше обнаружено повышение углового коэффициента k при переходе от обратной МЭ с изолированными каплями к перколированной обратной МЭ. Это явление можно объяснить тем, что в перколированной обратной МЭ происходят динамические процессы образования агрегатов и цепочек из двух и более капель. В таких системах значения гидродинамического диаметра капель, определяемые методом динамического светорассеяния, соответствуют не индивидуальным каплям, а именно их кластерам.

На основании вышесказанного следует, что физико-химические свойства микроэмульсии в системе Д2ЭГФК₂ – Д2ЭГФК – декан – вода определяются концентрациями Д2ЭГФК и воды. Поэтому в данной системе можно выделить четыре области, где по-разному сочетаются концентрация Д2ЭГФК в органической фазе и тип микроэмульсии. Эти области приведены на рисунке 3.9: I – Д2ЭГФК как соПАВ, обратная МЭ с изолированными каплями; II – Д2ЭГФК как соПАВ, перколированная обратная МЭ; III – Д2ЭГФК как второй растворитель, обратная МЭ с изолированными каплями; IV – Д2ЭГФК как второй растворитель, перколированная обратная МЭ.

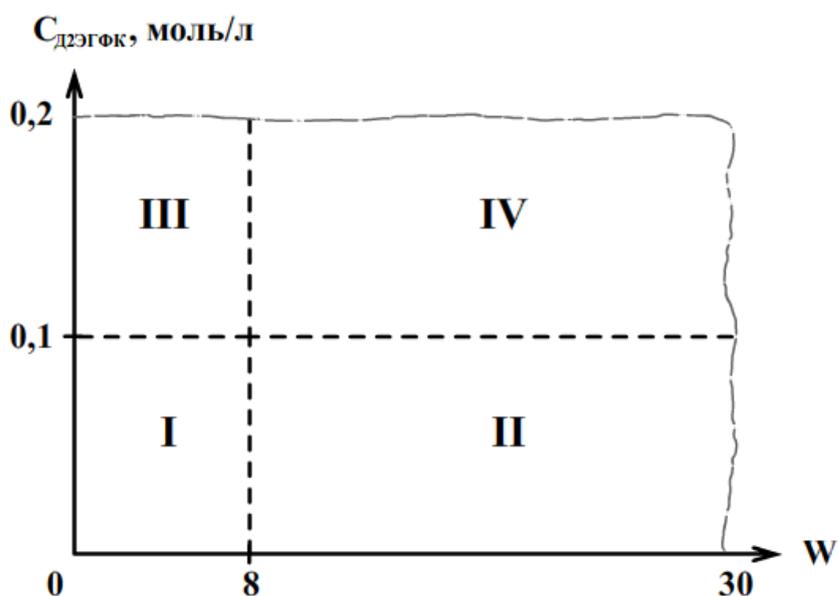


Рисунок 3.9 – Области в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода, в которых по-разному сочетаются концентрация Д2ЭГФК в органической фазе и тип микроэмульсии.

В каждой из этих областей имеют различный вид зависимости диаметра капель МЭ от W , а также зависимости удельной электропроводности МЭ от объёмной доли воды в системе. В связи с этим, интересно установить связь между составом и структурой микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода и её свойством выщелачивать медь из твёрдого сырья на примере модельной системы с оксидом меди (II).

3.5. Влияние структуры микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода на выщелачивание меди из оксида меди (II)

Ранее было показано, что процесс выщелачивания меди с помощью микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa — Д2ЭГФК — декан — вода протекает в смешанном режиме, т.е. общая скорость процесса зависит как от скорости химической реакции, так и от скорости диффузии реагентов и продуктов реакции [23, 62, 63]. Изменение концентрации Д2ЭГФК, вносит вклад в общую скорость процесса за счёт изменения скорости реакции между экстрагентом и CuO . Предполагается, что структура микроэмульсии, в свою очередь, оказывает

влияние на общую скорость выщелачивания за счёт изменения скорости диффузии экстрагируемого вещества и экстрагента.

Для рассмотрения этого предположения были получены кинетические кривые выщелачивания меди микроэмульсиями, состав которых соответствует четырём областям, указанным на рисунке 3.9. Значения W в исследуемых микроэмульсиях составили 5 и 15, что соответствует объёмной доле воды в МЭ $\Phi = 0,13$ и $0,30$. Были выбраны такие концентрации Д2ЭГФК, при которых она проявляет действие в МЭ преимущественно как соПАВ ($C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,05 - 0,06$ моль/л), и как второй растворитель ($C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,20 - 0,24$ моль/л).

Сравнивали МЭ с одинаковыми концентрациями Д2ЭГФК как в органической фазе, так и в микроэмульсии в целом. Составы микроэмульсий, которые использовались для выщелачивания, и их характеристики приведены в таблице 3.7. Полученные кинетические кривые извлечения меди из CuO при $T = 80^\circ\text{C}$ микроэмульсиями выбранного состава, представлены на рисунке 3.10.

По кинетическим кривым были рассчитаны скорости выщелачивания на начальном этапе (средняя скорость за первый час выщелачивания) и средняя скорость за 2-5 час выщелачивания, $dC_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{МЭ}}/d\tau$, ммоль/м³·с. Они приведены в таблице 3.8. По этим данным, а также по рисунку 3.10 можно выделить две группы кинетических кривых: для МЭ с $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,05 - 0,06$ моль/л и МЭ с $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,20 - 0,24$ моль/л. Чем выше концентрация Д2ЭГФК, тем выше скорость выщелачивания и степень извлечения меди. Это согласуется с определённой ранее зависимостью скорости выщелачивания меди из CuO с помощью МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода от $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$ [23, 63]. Таким образом, влияние параметра W на скорость выщелачивания меди следует рассматривать для каждой из этих двух групп по-отдельности.

Таблица 3.7. Составы микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода, использованных для выщелачивания меди из оксида меди (II), и их физико-химические характеристики

Д2ЭГФК как соПАВ	Условное обозначение МЭ	МЭ-1.1	МЭ-1.2	МЭ-1.3
	Содержание воды в микроэмульсии	W = 5 (Φ = 0,13)	W = 15 (Φ = 0,30)	
	Состав органической фазы микроэмульсии	$C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,60$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,05$ моль/л	$C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,60$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,05$ моль/л	$C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,60$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,06$ моль/л
	Общий состав микроэмульсии	$C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{МЭ}} = 1,40$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,04$ моль/л $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{МЭ}} = 7,00$ моль/л	$C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{МЭ}} = 1,12$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,035$ моль/л $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{МЭ}} = 16,76$ моль/л	$C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{МЭ}} = 1,12$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,04$ моль/л $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{МЭ}} = 16,76$ моль/л
	Удельная электропроводность (κ) и тип микроэмульсии при 80°C	6,1 мСм/см; обратная МЭ с изолированными каплями	30,0 мСм/см; перколированная обратная МЭ	
	Размеры капель и их концентрация в микроэмульсии при 60°C	$d = 4,0 \pm 0,4$ нм; $V_{\text{капли}} = 3,5 \cdot 10^{-26}$ м ³ ; $C_{\text{капель}} = 1,8 \cdot 10^{25}$ шт/м ³	$d = 5,8 \pm 0,5$ нм; $V_{\text{капли}} = 10,2 \cdot 10^{-26}$ м ³ ; $C_{\text{капель}} = 0,7 \cdot 10^{25}$ шт/м ³	

(продолжение таблицы 3.7)

	Условное обозначение МЭ	МЭ-1.4	МЭ-1.5	МЭ-1.6
Д2ЭГФК как второй растворитель	Содержание воды в микроэмульсии	W = 5 (Φ = 0,13)	W = 15 (Φ = 0,30)	
	Состав органической фазы микроэмульсии	$C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,60$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,20$ моль/л	$C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,60$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,20$ моль/л	$C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1,60$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,24$ моль/л
	Общий состав микроэмульсии	$C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{МЭ}} = 1,40$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,17$ моль/л $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{МЭ}} = 7,00$ моль/л	$C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{МЭ}} = 1,12$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,14$ моль/л $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{МЭ}} = 16,80$ моль/л	$C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{МЭ}} = 1,12$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,17$ моль/л $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{МЭ}} = 16,80$ моль/л
	Удельная электропроводность (κ) и тип микроэмульсии при 80°C	1,5 мСм/см; обратная МЭ с изолированными каплями	13,8 мСм/см; перколированная обратная МЭ	
	Размеры капель и их концентрация в микроэмульсии при 60°C	$d = 4,1 \pm 0,3$ нм; $V_{\text{капли}} = 3,6 \cdot 10^{-26}$ м ³ ; $C_{\text{капель}} = 1,8 \cdot 10^{25}$ шт/м ³	$d = 6,5 \pm 0,3$ нм; $V_{\text{капли}} = 14,4 \cdot 10^{-26}$ м ³ ; $C_{\text{капель}} = 0,5 \cdot 10^{25}$ шт/м ³	

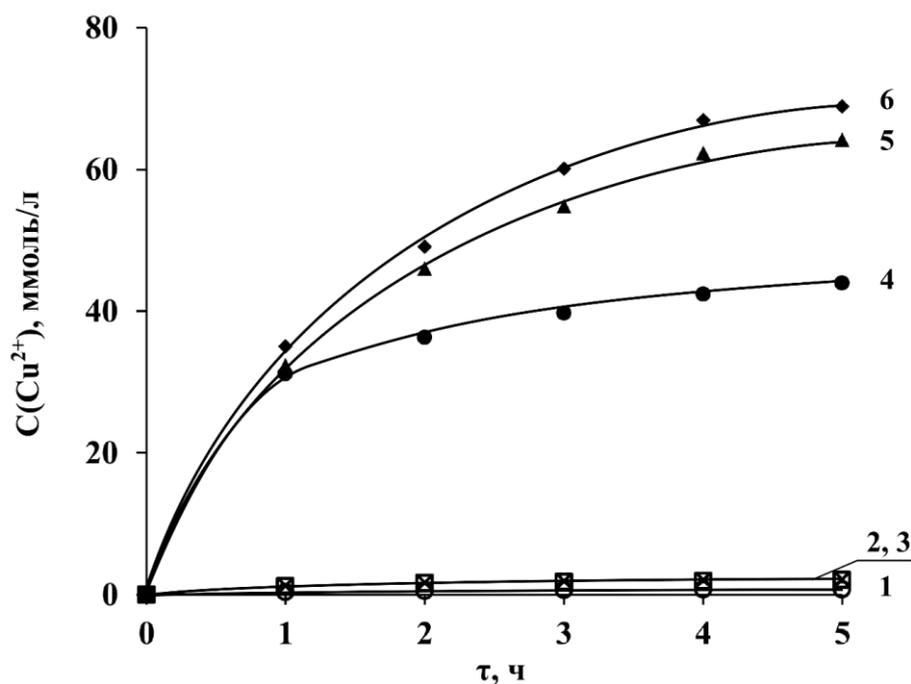


Рисунок 3.10 – Кинетические кривые выщелачивания меди из CuO микроэмульсиями в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. 1 – МЭ-1.1, 2 – МЭ-1.2, 3 – МЭ-1.3, 4 – МЭ-1.4, 5 – МЭ-1.5 (составы МЭ указаны в таблице 3.7).

Таблица 3.8. Параметры выщелачивания меди из оксида меди микроэмульсиями в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода

№	Средняя скорость выщелачивания меди, $dC_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{МЭ}}/d\tau$ ммоль/м ³ ·с	
	за первый час	за 2-5 час
МЭ-1.1	0,07	0,03
МЭ-1.2	0,25	0,07
МЭ-1.3	0,26	0,07
МЭ-1.4	8,67	1,19
МЭ-1.5	8,99	3,12
МЭ-1.6	9,72	3,49

Из рисунка 3.10 следует, что разница в кривых выщелачивания 1-3 (МЭ с $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,05 - 0,06$ моль/л) незначительна, несмотря на отличие структуры

МЭ-1.1 от МЭ-1.2 и МЭ-1.3. Вероятно, это связано с низкой концентрацией экстрагента. Для МЭ, соответствующих кривым 4-6 (МЭ с $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,20 - 0,24$ моль/л), определено, что скорость выщелачивания меди в течение первого часа одинакова, а за оставшееся время скорость выщелачивания меди с помощью перколированных обратных МЭ (МЭ-1.5 и МЭ-1.6) несколько выше, чем с помощью обратной МЭ с изолированными каплями (МЭ-1.4).

Как правило, с увеличением количества воды в МЭ увеличиваются коэффициенты самодиффузии молекул воды и растворённых в воде веществ. Это характерно для МЭ додецилсульфата натрия, в которых кажущийся коэффициент диффузии водорастворимого соединения $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ увеличивается с ростом содержания воды от близкого к 0 до $2 \cdot 10^{-11}$ м²/с в области существования обратной МЭ, а при переходе к бинепрерывной МЭ возрастает до $6 \cdot 10^{-11}$ м²/с [111]. Коэффициент самодиффузии воды в МЭ додецилсульфата натрия также возрастает от $1,9 \cdot 10^{-10}$ м²/с до $5,7 \cdot 10^{-10}$ м²/с при увеличении массового содержания воды от 20 до 55 масс.% [124]. Также было показано, что в МЭ в системе АОТ – изооктан – вода коэффициент самодиффузии воды увеличивается от $8 \cdot 10^{-12}$ м²/с до $1 \cdot 10^{-11}$ м²/с при структурном переходе от обратной МЭ к бинепрерывной [156].

Представленные данные позволяют предположить, что увеличение коэффициентов диффузии экстрагируемого вещества (в данном случае – ионов Cu^{2+}) и экстрагента способствуют повышению общей скорости процесса выщелачивания для перколированной обратной МЭ по сравнению с обратной МЭ с изолированными каплями.

Таким образом, было определено, что структура МЭ в системе Д2ЭГФНа – Д2ЭГФК – декан – вода оказывает влияние на скорость выщелачивания меди из оксида меди (II). Особенно сильно это влияние проявляется в системе, содержащей $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,20 - 0,24$ моль/л. В этом случае скорость выщелачивания меди на начальном этапе примерно одинакова как для обратной

МЭ с изолированными каплями, так и для перколированной обратной МЭ. В дальнейшем скорость выщелачивания меди перколированной обратной МЭ становится выше благодаря тому, что её структура способствует более высокой скорости диффузии экстрагируемого вещества между каплями микроэмульсии. При $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,05 - 0,06$ моль/л наблюдается аналогичное влияние структуры МЭ на процесс выщелачивания меди из CuO, однако ввиду низкой концентрации Д2ЭГФК скорость выщелачивания невелика.

3.6. Заключение по главе 3

На основании проведённого исследования физико-химических свойств обратной МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода сделано предположение о разнонаправленном действии Д2ЭГФК в зависимости от её концентрации. При $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} < 0,1$ моль/л (что соответствует $x_{\text{Д2ЭГФК}} < 5,9$ мольн. %) молекулы Д2ЭГФК локализованы на межфазной границе и проявляют свойства соПАВ, что приводит к увеличению доли ионосвязанной воды в каплях МЭ и солубилизационной ёмкости МЭ по воде, а также уменьшению углового коэффициента зависимости гидродинамического диаметра капель от W . При более высоких концентрациях Д2ЭГФК ($C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} \geq 0,1$ моль/л, $x_{\text{Д2ЭГФК}} \geq 5,9$ мольн. %) преобладающим становится её действие как второго растворителя: часть молекул Д2ЭГФК переходит с межфазной границы вода/масло в объём органической фазы в виде димеров Д2ЭГФК*Д2ЭГФNa (формирование таких соединений характерно для солей Д2ЭГФК в органических растворителях), что сопровождается уменьшением доли ионосвязанной воды в каплях МЭ, солубилизационной ёмкости МЭ по воде и удельной электропроводности МЭ, а также увеличением углового коэффициента зависимости гидродинамического диаметра капель от W .

По зависимости удельной электропроводности МЭ Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода от объёмной доли воды (Φ) определено, что с увеличением объёмной доли воды в системе происходит структурный переход от обратной МЭ с изолированными каплями к перколированной обратной МЭ. При малых

значениях Φ в МЭ существуют отдельные капли, которые обмениваются содержимым (в данном случае – ионами Na^+) при столкновении друг с другом на короткие промежутки времени. Увеличение количества воды приводит к тому, что по всему объёму МЭ происходит динамический процесс образования кластеров из нескольких капель (так называемых «бесконечных кластеров»). Обмен содержимым капель МЭ происходит внутри таких кластеров. Этот переход способствует облегчению переноса зарядов в обратной МЭ, следовательно, её электропроводность увеличивается. Порог объёмной перколяции в рассмотренной системе находится при $\Phi \approx 0,18$ (что соответствует $W \approx 8$) вне зависимости от $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$.

Рассмотрено влияние структуры МЭ в системе Д2ЭГФНа – Д2ЭГФК – декан – вода на извлечение меди из оксида меди (II). Определено, что при $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,20 - 0,24$ моль/л скорость выщелачивания меди за первый час выщелачивания примерно одинакова как для обратной МЭ с изолированными каплями, так и для перколированной обратной МЭ. В дальнейшем скорость выщелачивания меди перколированной обратной МЭ становится выше благодаря тому, что её структура способствует более высокой скорости диффузии экстрагируемого вещества (в данном случае – ионов Cu^{2+}) и экстрагента между каплями микроэмульсии. При $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,05 - 0,06$ моль/л наблюдается аналогичное влияние структуры МЭ на процесс выщелачивания меди из CuO , однако ввиду низкой концентрации Д2ЭГФК как скорость выщелачивания, так и степень извлечения меди крайне низки. Рассмотренные закономерности влияния структуры микроэмульсии на процесс выщелачивания меди могут иметь место и для микроэмульсий на основе других поверхностно-активных веществ.

4. Экстрагент-содержащие микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – органический растворитель – вода

Кроме микроэмульсий на основе Д2ЭГФNa для извлечения металлов можно использовать экстрагент-содержащие микроэмульсии на основе других ПАВ. Микроэмульсии, пригодные для разработки промышленных процессов извлечения металлов, должны отвечать следующим требованиям:

- микроэмульсия содержит дешевые, промышленно производимые поверхностно-активные вещества и экстрагенты;
- микроэмульсия существует в широком диапазоне концентраций компонентов и температур;
- микроэмульсия способна включать достаточно большое количество экстрагента, чтобы обеспечить высокую скорость выщелачивания и высокую степень извлечения металлов;
- микроэмульсия не расслаивается в ходе выщелачивания;
- металлы легко реэкстрагируются из микроэмульсии.

Как показал анализ литературных источников, перечисленным требованиям может соответствовать микроэмульсия додецилсульфата натрия в присутствии соПАВ – алифатических спиртов, например, бутанола-1. Такая микроэмульсия имеет широкую область существования. В зависимости от содержания воды в системе она может существовать в виде прямой, бинепрерывной, а также обратной микроэмульсии.

4.1. Электропроводность микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода

Было рассмотрено влияние экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) на структуру микроэмульсии додецилсульфата натрия в декане. В качестве со-ПАВ для стабилизации капель такой МЭ выступает бутанол-1. Поскольку молекулы Д2ЭГФК имеют дифильное строение, они также могут выступать в качестве со-ПАВ, принимающего участие в стабилизации капель микроэмульсии. Соотношение числа молей бутанола-1, экстрагента и ДСН

в исследуемых МЭ описывается уравнением (4.1), а соотношение числа моль воды и ДСН – уравнением (4.2):

$$S = \frac{n_{\text{бутанол-1}} + n_{\text{Д2ЭГФК}}}{n_{\text{ДСН}}} \quad (4.1)$$

$$W = n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{ДСН}} \quad (4.2)$$

Было проведено сравнение удельной электропроводности МЭ в системах ДСН – бутанол-1 – декан – вода и ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода. Концентрация ДСН в органической фазе исследуемых МЭ составила $C_{\text{ДСН}}^{\text{о.ф.}} = 0,40$ моль/л. Величина параметра S была выбрана равной 10. Выбранные концентрации ДСН и бутанола-1 соответствуют 50 масс. % смеси ПАВ и соПАВ в органической фазе микроэмульсии. При такой концентрации смеси ПАВ и соПАВ микроэмульсия имеет достаточно широкую область существования во многих органических растворителях [91, 105]. В МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода часть бутанола-1 была заменена на соответствующее количество Д2ЭГФК, концентрация которой в органической фазе МЭ $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,25$ моль/л. Соотношение S в этой МЭ также составило 10.

Влияние объёмной доли воды на электропроводность микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода

Была исследована зависимость удельной электропроводности МЭ (κ) в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода, содержащей различное количество воды – объёмная доля воды варьировалась от $\Phi = 0,07$ до $\Phi = 0,27$, при которой происходило расслаивание микроэмульсии на две фазы (обратную МЭ и водную фазу). Измерение электропроводности проводили при 20°C. На рисунке 4.1 представлены зависимости удельной электропроводности исследуемых МЭ от объёмной доли воды в системе.

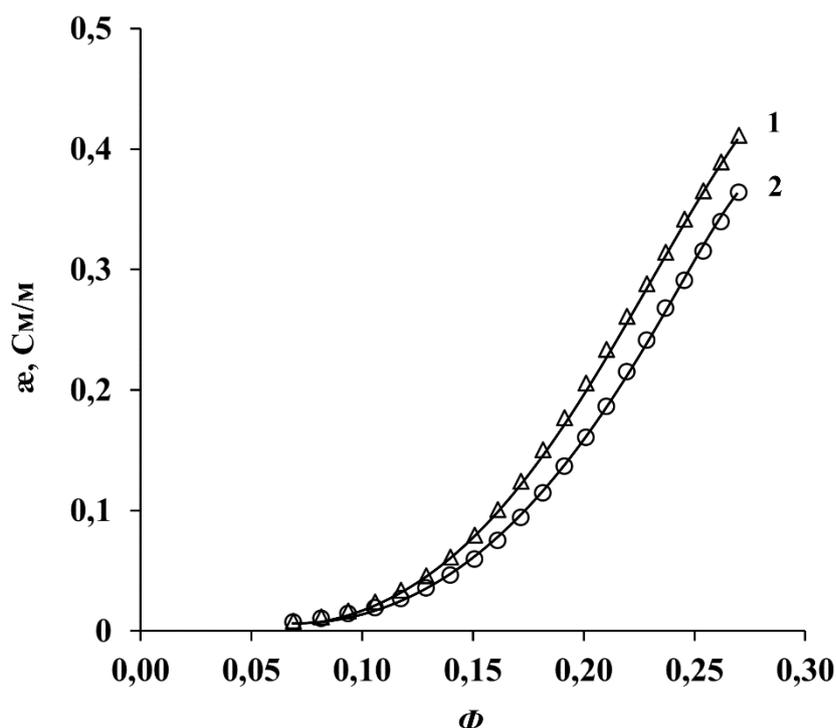


Рисунок 4.1 – Зависимости удельной электропроводности микроэмульсий в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода от объёмной доли воды. $C_{\text{ДСН}}^{\text{о.ф.}} = 0,40$ моль/л; $S = 10$. $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$: 1 – 0,00 моль/л; 2 – 0,25 моль/л. $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Как следует из приведённых зависимостей, удельная электропроводность рассмотренных МЭ увеличивается с ростом Φ . Характер этих зависимостей соответствует описанному в литературе для систем ДСН – бутанол-1 – гептан – вода, содержащих в органической фазе 40 – 60 масс.% смеси ПАВ [107]. Отсутствие перегибов в области высоких значений объёмной доли воды говорит о том, что МЭ являются обратными во всём исследуемом диапазоне Φ . Электропроводность МЭ, содержащей Д2ЭГФК, незначительно уменьшается по сравнению с электропроводностью МЭ без экстрагента. Данная тенденция согласуется с полученной ранее для МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода.

Порог объёмной перколяции МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода был определён по зависимостям логарифма её удельной электропроводности (κ) от Φ , приведённым на рисунке 4.2.

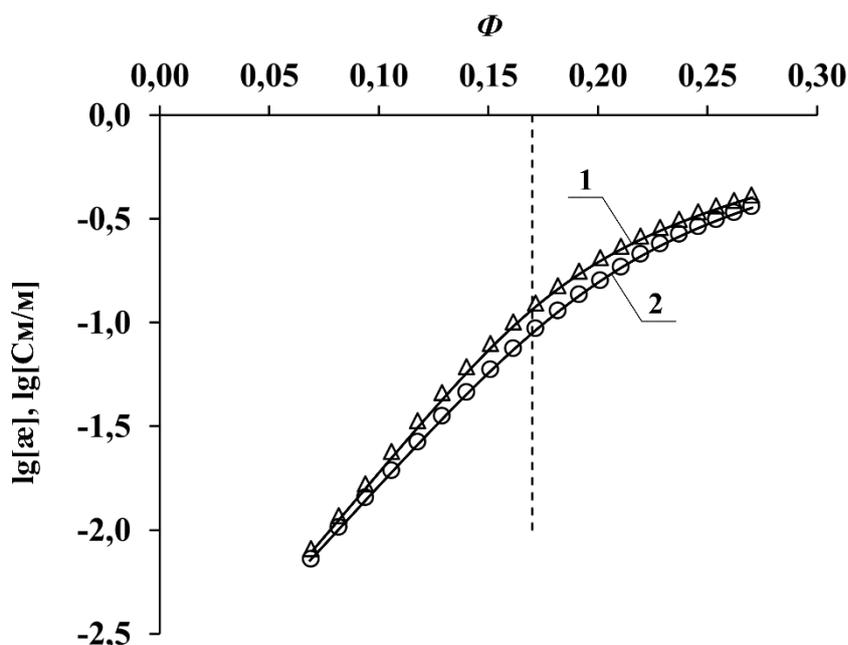


Рисунок 4.2 – Зависимости логарифмов удельной электропроводности микроэмульсий в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода от объёмной доли воды. $C_{\text{ДСН}}^{\text{о.ф.}} = 0,40$ моль/л; $S = 10$. $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$: 1 – 0,00 моль/л; 2 – 0,25 моль/л. $T = 20^\circ\text{C}$.

Методом пересечения касательных было определено, что порог объёмной перколяции в исследуемых МЭ соответствует значению $\Phi \approx 0,17$ (в пересчёте на мольное соотношение воды и ДСН $W \approx 28$) и не зависит от концентрации Д2ЭГФК в органической фазе. Кроме того, оно соответствует значению порога объёмной перколяции МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – гептан – вода, содержащей в органической фазе 79 масс.% смеси ДСН и бутанола-1, обнаруженному при $\Phi = 0,16$ [111]. Также, полученное значение порога объёмной перколяции МЭ на основе ДСН близко к значению порога объёмной перколяции МЭ на основе Д2ЭГФК ($\Phi \approx 0,18$), определённого в данной работе.

Таким образом, при $\Phi < 0,17$ ($W < 28$) водная фаза в микроэмульсии представлена в виде изолированных капель, которые обмениваются содержимым (в данном случае – ионами Na^+) при столкновении друг с другом на короткие промежутки времени. В области $\Phi > 0,17$ ($W > 28$) в системе существует перколированная обратная микроэмульсия, в которой обмен

содержимым происходит внутри «бесконечных» динамических кластеров из нескольких капель, которые образуются по всему объёму МЭ.

Влияние температуры на электропроводность микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода

Было исследовано влияние температуры от 20 до 80°C на удельную электропроводность МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода, содержащих в органической фазе $C_{\text{ДСН}}^{\text{о.ф.}} = 0,40$ моль/л, $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,25$ моль/л, $S = 10$. Сравнивали микроэмульсии, в которых объёмная доля воды составляет $\Phi = 0,07$ и $0,23$ (что соответствует $W = 10$ и 40). Полученные результаты приведены на рисунке 4.3 а в виде зависимостей логарифмов удельной электропроводности МЭ (κ) от температуры.

Как видно из представленных данных, удельная электропроводность исследованных МЭ повышается с ростом температуры. Резкого роста электропроводности МЭ на несколько порядков в узком диапазоне температур не наблюдается, что говорит об отсутствии явления температурной перколяции в данных МЭ. Исходя из этого, можно предположить, что при нагревании от 20 до 80°C МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода не меняет свою структуру: при $\Phi = 0,07$ ($W = 10$) она остаётся обратной МЭ с изолированными каплями, а при $\Phi = 0,23$ ($W = 40$) – перколированной обратной МЭ.

Полученные зависимости логарифмов удельной электропроводности от температуры в аррениусовских координатах (рисунок 4.3 б) будут иметь вид прямых. Для них можно определить энергию активации электропроводности МЭ (E_a) по уравнению Аррениуса (3.3). Рассчитанные значения E_a для МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода приведены в таблице 4.1.

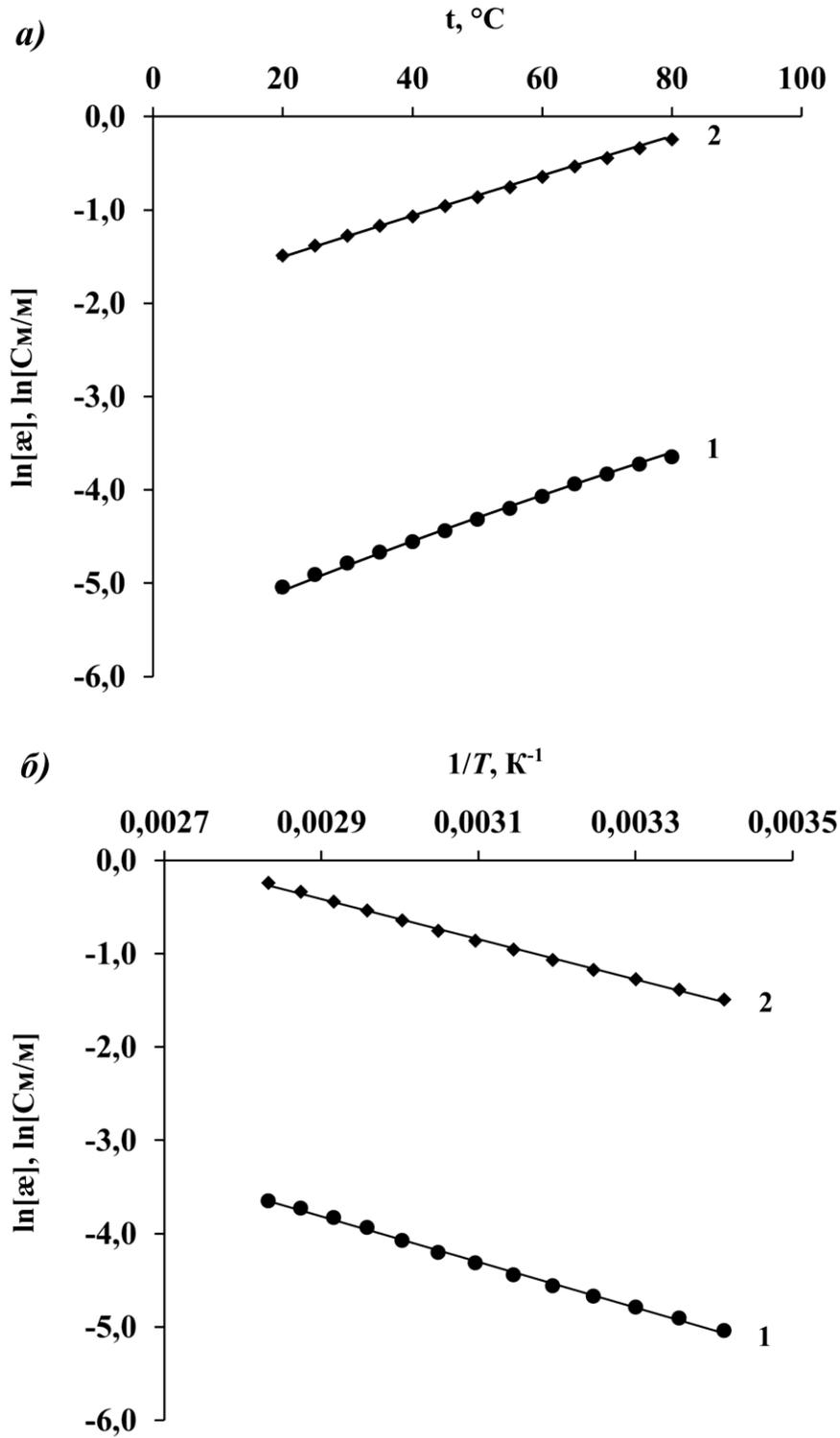


Рисунок 4.3 – Зависимости логарифмов удельной электропроводности микроэмульсий в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода от температуры в а) полулогарифмических координатах; б) аррениусовских координатах. $C_{\text{ДСН}}^{\text{о.ф.}} = 0,40$ моль/л, $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,25$ моль/л, $S = 10$. 1 – $W = 10$ ($\Phi = 0,07$); 2 – $W = 40$ ($\Phi = 0,27$).

Таблица 4.1. Энергии активации электропроводности МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода

$C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$, МОЛЬ/Л	W	Φ	E_a , кДж/МОЛЬ
0,25	10	0,07	20,33
0,25	40	0,23	17,95

Из таблицы 4.1 следует, что величины энергии активации электропроводности МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода имеют порядок десятков кДж/моль. Как было отмечено ранее, такие значения E_a характерны для обратных микроэмульсий на основе додецилсульфата натрия [137, 139].

Величина энергии активации электропроводности МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода уменьшается при повышении объёмной доли воды в МЭ. Как было рассмотрено ранее на примере МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода, это может быть связано с тем, что по всему объёму перколированной обратной МЭ происходит динамический процесс образования «бесконечных» кластеров, состоящих из нескольких капель МЭ, что облегчает перенос зарядов между каплями МЭ. Соответственно, образование пространственной структуры способствует уменьшению энергетического барьера, препятствующего переносу зарядов в микроэмульсии. С этим и могут быть связаны более низкие значения E_a в перколированных обратных МЭ, по сравнению с обратными МЭ с изолированными каплями.

Таким образом, анализ зависимостей удельной электропроводности МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода от объёмной доли воды показал, что при $\Phi \approx 0,17$ ($W \approx 28$) происходит структурный переход от обратной МЭ с изолированными каплями к перколированной обратной МЭ вне зависимости от $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$. Удельная электропроводность МЭ с $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,25$ моль/л незначительно ниже, чем МЭ без Д2ЭГФК.

С ростом температуры удельная электропроводность исследуемых МЭ увеличивается. По зависимостям логарифма электропроводности МЭ от обратной температуры определены величины энергии активации электропроводности МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода. Полученные значения E_a в исследуемой системе составляют не более 20,33 кДж/моль, что характерно для МЭ, в которых обмен заряженными частицами (ионами Na^+) происходит через водные каналы, которые образуются между каплями по механизму «слияние капель – массообмен – распад капель». Величина E_a уменьшается при переходе от обратной МЭ с изолированными каплями к перколированной обратной МЭ, так как при образовании динамических «бесконечных» кластеров из нескольких капель между ними облегчается перенос заряженных частиц.

4.2. Диаметр капель микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода

Были определены гидродинамические диаметры капель обратной МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода. Исследуемые МЭ содержали $C_{\text{ДСН}}^{\text{о.ф.}} = 0,40$ моль/л, $S = 10$. Сравнивали диаметры капель МЭ, содержащей $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,25$ моль/л, и не содержащей Д2ЭГФК. Значения W находились в диапазоне от 7,5 до 30, что соответствует области существования обратной МЭ с изолированными каплями. Измерения проводились при температуре 20°C методом динамического светорассеяния. Средние значения гидродинамических диаметров капель, полученные в результате измерений, представлены на рисунке 4.4.

Было определено, что диаметр капель обратной МЭ увеличивается с ростом W . Эти зависимости могут быть описаны линейными уравнениями вида:

$$d = k \cdot W + b, \quad (4.3)$$

где угловой коэффициент k зависит от концентрации Д2ЭГФК. Полученные уравнения приведены в таблице 4.2.

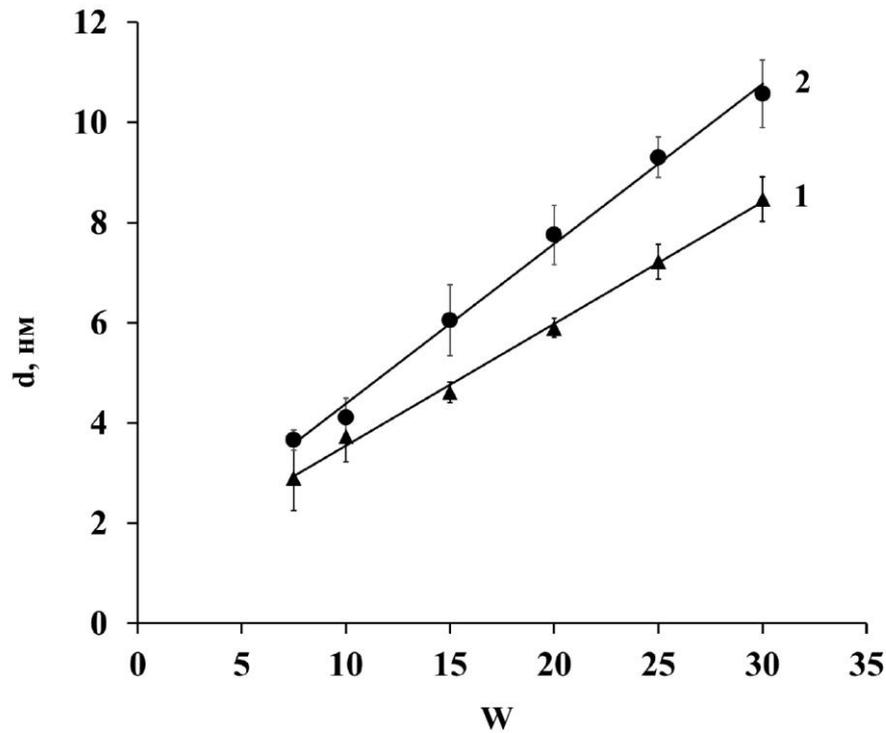


Рисунок 4.4 – Зависимость среднего гидродинамического диаметра капель микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода от W при $T = 20^\circ\text{C}$. $C_{\text{ДСН}}^{\text{о.ф.}} = 0,40$ моль/л; $S = 10$. $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$: 1 – 0,00 моль/л; 2 – 0,25 моль/л.

Таблица 4.2. Эмпирические уравнения зависимости диаметра капель микроэмульсии ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода от W

$C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$, моль/л	Уравнение
0,00	$d = 0,24 \cdot W + 1,1$ [нм]; $R^2 = 0,99$
0,25	$d = 0,32 \cdot W + 1,2$ [нм]; $R^2 = 0,99$

R^2 – коэффициент корреляции.

Из данных, представленных в таблице 4.2 и на рисунке 4.4, следует, что угловой коэффициент k уравнения (4.3) выше для МЭ, содержащей $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,25$ моль/л, чем для МЭ без Д2ЭГФК.

Необходимо отметить, что линейная зависимость диаметра капель МЭ от W ранее была показана для системы со смесью ПАВ ДСН – Brij 35 – пентанол – изопропилмирикат – вода [157]. При мольном соотношении $n_{\text{ДСН}}:n_{\text{Brij 35}} = 1:1$

гидродинамический диаметр капель этой МЭ увеличивался от 14,55 нм при $W = 20$ до 27,63 нм при $W = 40$, а полученная зависимость d капель от W описывалась уравнением $d = 0,67 \cdot W + 1,3$.

Кроме того, было показано, что диаметры водного ядра капель МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – гептан – вода, рассчитанные по данным о составе системы и геометрических характеристиках молекул ПАВ, также увеличивались от 8 до 20 нм с ростом массовой доли воды в микроэмульсии от 0,20 до 0,40. Уравнение этой зависимости не приводилось [108].

Теоретические уравнения для расчёта диаметров капель микроэмульсии

Интересным является рассмотрение физического смысла коэффициентов уравнений зависимости диаметра капель микроэмульсии от W . В работе [158] на примере микроэмульсии в системе АОТ – органический растворитель – вода показано, что зависимость диаметра водного ядра капли от мольного соотношения воды и ПАВ может быть выражена уравнением:

$$d_b = \frac{6V_b^M}{N_A \cdot s_{\text{ПАВ}}} \cdot W, \quad (4.4)$$

где V_b^M – молярный объём воды, $s_{\text{ПАВ}}$ – площадь на межфазной границе «вода – масло», приходящаяся на одну молекулу ПАВ (в работе [158] отмечается, что $s_{\text{ПАВ}}$ в каплях микроэмульсии зависит от W), N_A – число Авогадро.

Уравнение (4.4) применимо для расчета диаметра водного ядра монодисперсных сферических капель обратной микроэмульсии с изолированными каплями. Используя данный подход, можно составить уравнения, описывающие гидродинамический диаметр капель МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода.

Гидродинамический диаметр капли обратной МЭ складывается из диаметра водного ядра (d_b) и удвоенной толщины слоя ПАВ ($l_{\text{ПАВ}}$):

$$d = d_b + 2 \cdot l_{\text{ПАВ}}. \quad (4.5)$$

Толщина слоя ПАВ ($l_{\text{ПАВ}}$) может быть рассчитана на основе геометрического соотношения объёма молекулы ПАВ и произведения площади полярной группы на длину углеводородного радикала [159]:

$$l_{\text{ПАВ}} = \frac{3V_{\text{ПАВ}}^{\text{M}}}{N_{\text{A}} \cdot s_{\text{ПАВ}}} \quad (4.6)$$

Таким образом, с использованием уравнений (4.4-4.6), зависимость диаметра капель от W может быть выражена в следующем виде:

$$d = \frac{6V_{\text{B}}^{\text{M}}}{N_{\text{A}} \cdot s_{\text{ПАВ}}} \cdot W + \frac{6V_{\text{ПАВ}}^{\text{M}}}{N_{\text{A}} \cdot s_{\text{ПАВ}}} \quad (4.7)$$

По уравнению (4.7) были рассчитаны диаметры капель МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода с $C_{\text{ДСН}}^{\text{о.ф.}} = 0,40$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,25$ моль/л; $S = 10$. Для сравнения были рассчитаны диаметры капель аналогичной микроэмульсии ДСН в декане, не содержащей Д2ЭГФК. В расчётах были использованы следующие величины молярных объёмов ПАВ: $V_{\text{ДСН}}^{\text{M}} = 246$ см³/моль [94], $V_{\text{бутанол-1}}^{\text{M}} = 86$ см³/моль [160], $V_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{M}} = 314$ см³/моль [161].

Молярный объём смеси ПАВ был рассчитан по уравнению:

$$V_{\text{ПАВ}}^{\text{M}} = V_{\text{ДСН}}^{\text{M}} \cdot x_{\text{ДСН}} + V_{\text{бутанол-1}}^{\text{M}} \cdot x_{\text{бутанол-1}} + V_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{M}} \cdot x_{\text{Д2ЭГФК}}, \quad (4.8)$$

где $x_{\text{ДСН}}$, $x_{\text{бутанол-1}}$ и $x_{\text{Д2ЭГФК}}$ – мольные доли ДСН, бутанола-1 и Д2ЭГФК в смеси ПАВ и соПАВ, соответственно.

Значение молярного объёма воды в каплях микроэмульсии было принято равным $V_{\text{B}}^{\text{M}} = 15,7$ см³/моль [144]. Величина площади на межфазной границе «вода – масло», приходящейся на одну молекулу ПАВ $s_{\text{ПАВ}}$ (посадочная площадка ПАВ), была определена по уравнению:

$$s_{\text{ПАВ}} = \frac{1}{N_{\text{A}} \cdot \Gamma_{\text{макс.}}} \quad (4.9)$$

где $\Gamma_{\text{макс}}$ – предельная мономолекулярная адсорбция ПАВ, моль/м²; N_{A} – число Авогадро.

Значение предельной мономолекулярной адсорбции ПАВ было рассчитано по уравнению Шишковского, описывающему зависимость межфазного натяжения от концентрации ПАВ:

$$\gamma = \gamma_0 - A_{\infty} RT \cdot \ln(1+kC), \quad (4.10)$$

где γ_0 – межфазное натяжение на границе «вода-декан», не содержащей ПАВ, мН/м; A_∞ – предельная адсорбция ПАВ на межфазной границе, моль/м²; $A_\infty = \Gamma_{\max}$; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/моль*К; T – температура, К; k – константа; C – концентрация ПАВ, моль/м³.

Методом Вильгельми были получены изотермы межфазного натяжения при температуре 20°C на границе «вода-декан» в присутствии ДСН и бутанола-1 ($x_{\text{ДСН}} = 0,091$, $x_{\text{бутанол-1}} = 0,909$, что соответствует соотношению $S = 10$), а также смеси ДСН, бутанола-1 и Д2ЭГФК ($x_{\text{ДСН}} = 0,091$, $x_{\text{Д2ЭГФК}} = 0,055$, $x_{\text{бутанол-1}} = 0,854$, что соответствует $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,25$ моль/л и $S = 10$), они приведены на рисунке 4.5.

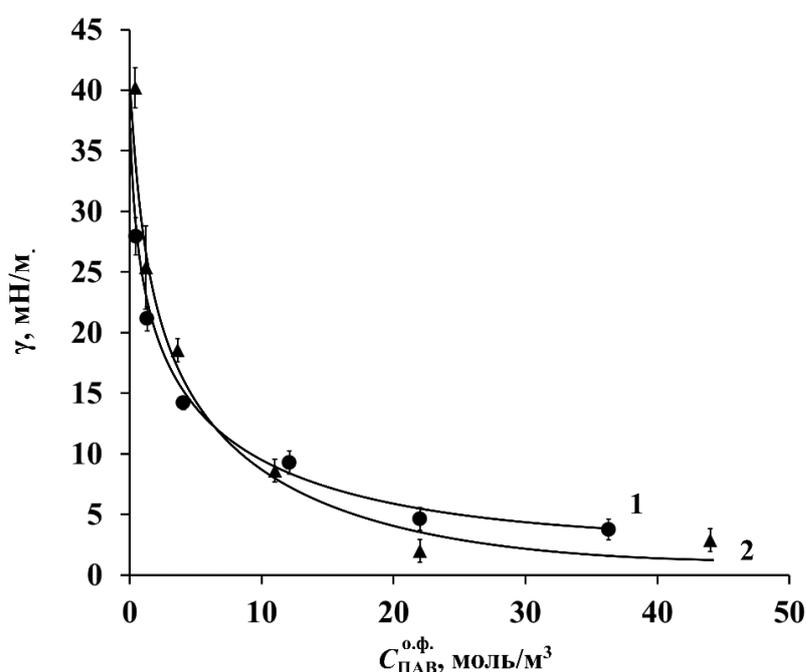


Рисунок 4.5 – Изотермы межфазного натяжения на границе «вода-декан» в присутствии: 1 – смеси ДСН + бутанол-1, $x_{\text{ДСН}} = 0,091$; 2 – смеси ДСН + бутанол-1 + Д2ЭГФК, $x_{\text{ДСН}} = 0,091$, $x_{\text{Д2ЭГФК}} = 0,055$. $T = 20^\circ\text{C}$.

По изотермам межфазного натяжения исследуемых смесей ПАВ определены величины предельной мономолекулярной адсорбции ПАВ, которые использовали для расчёта величины посадочной площадки ПАВ. Полученные данные приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Адсорбционные характеристики смеси ДСН, бутанола-1 и Д2ЭГФК на межфазной границе «вода – декан»

ПАВ	Γ_{\max} , моль/м ²	$s_{\text{ПАВ}}$, нм ²
ДСН + бутанол-1; $x_{\text{ДСН}} = 0,091$	$2,30 \cdot 10^{-6}$	0,72
ДСН + бутанол-1 + Д2ЭГФК; $x_{\text{ДСН}} = 0,091, x_{\text{Д2ЭГФК}} = 0,055$	$3,35 \cdot 10^{-6}$	0,50

Уравнения зависимости диаметра капель обратной МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода от W , полученные при подстановке значений $V_{\text{ПАВ}}^{\text{М}}$ и $s_{\text{ПАВ}}$, указанных выше, в выражение (4.7), приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4. Расчётные уравнения зависимости диаметра капель МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода от W

$C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$, моль/л	Уравнение
0,00	$d = 0,22 \cdot W + 1,4$ [нм]
0,25	$d = 0,31 \cdot W + 2,3$ [нм]

Помимо зависимости гидродинамического диаметра капель от мольного соотношения воды и ПАВ, для описания влияния содержания воды на размер капель микроэмульсии можно использовать геометрический подход на основе определения площади удельной поверхности капель [162]:

$$d = \frac{6\Phi}{S_{\text{уд.}}} + 2l_{\text{ПАВ}}, \quad (4.11)$$

где Φ – объемная доля воды в микроэмульсии; $l_{\text{ПАВ}}$ – толщина слоя ПАВ, рассчитанная по уравнению (4.7), $S_{\text{уд.}}$ – площадь удельной поверхности капель микроэмульсии, которая может быть рассчитана по уравнению:

$$S_{\text{уд.}} = s_{\text{ПАВ}} \cdot C_{\text{ПАВ}}^{\text{МЭ}} \cdot N_{\text{А}} = s_{\text{ПАВ}} \cdot C_{\text{ПАВ}}^{\text{о.ф.}} \cdot (1 - \Phi) \cdot N_{\text{А}}, \quad (4.12)$$

где $s_{\text{ПАВ}}$ – площадь на межфазной границе «вода – масло», приходящаяся на одну молекулу ПАВ; $C_{\text{ПАВ}}^{\text{МЭ}}$ и $C_{\text{ПАВ}}^{\text{о.ф.}}$ – концентрация ПАВ в микроэмульсии и в органической фазе микроэмульсии; N_A – число Авогадро.

Таким образом, уравнение для расчета диаметра капель микроэмульсии в зависимости от объёмной доли воды принимает вид:

$$d = \frac{6\Phi}{s_{\text{ПАВ}} \cdot C_{\text{ПАВ}}^{\text{о.ф.}} \cdot (1-\Phi) \cdot N_A} + \frac{6V_{\text{ПАВ}}^{\text{М}}}{N_A \cdot s_{\text{ПАВ}}}. \quad (4.13)$$

Подставляя рассмотренные выше значения $V_{\text{ПАВ}}^{\text{М}}$ и $s_{\text{ПАВ}}$, а также $C_{\text{ПАВ}}^{\text{о.ф.}}$ в выражение (4.13), можно получить уравнения зависимости диаметра капель обратной МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода от объёмной доли воды. Эти уравнения приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5. Расчётные уравнения зависимости диаметра капель МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода от объёмной доли воды

$C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$, моль/л	Уравнение
0,00	$d = 33,76 \cdot \frac{\Phi}{(1-\Phi)} + 1,4$ [нм]
0,25	$d = 30,20 \cdot \frac{\Phi}{(1-\Phi)} + 2,3$ [нм]

По уравнениям, приведённым в таблицах 4.4 и 4.5, рассчитаны диаметры капель микроэмульсии в системах ДСН – бутанол-1 – декан – вода и ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода. Полученные результаты представлены на рисунке 4.6. Из них следует, что в системе ДСН – бутанол-1 – декан – вода расчётные значения гидродинамического диаметра капель МЭ отличаются от экспериментальных не более, чем на 0,5 нм. Это справедливо для расчёта как по уравнению (4.7), так и по уравнению (4.13).

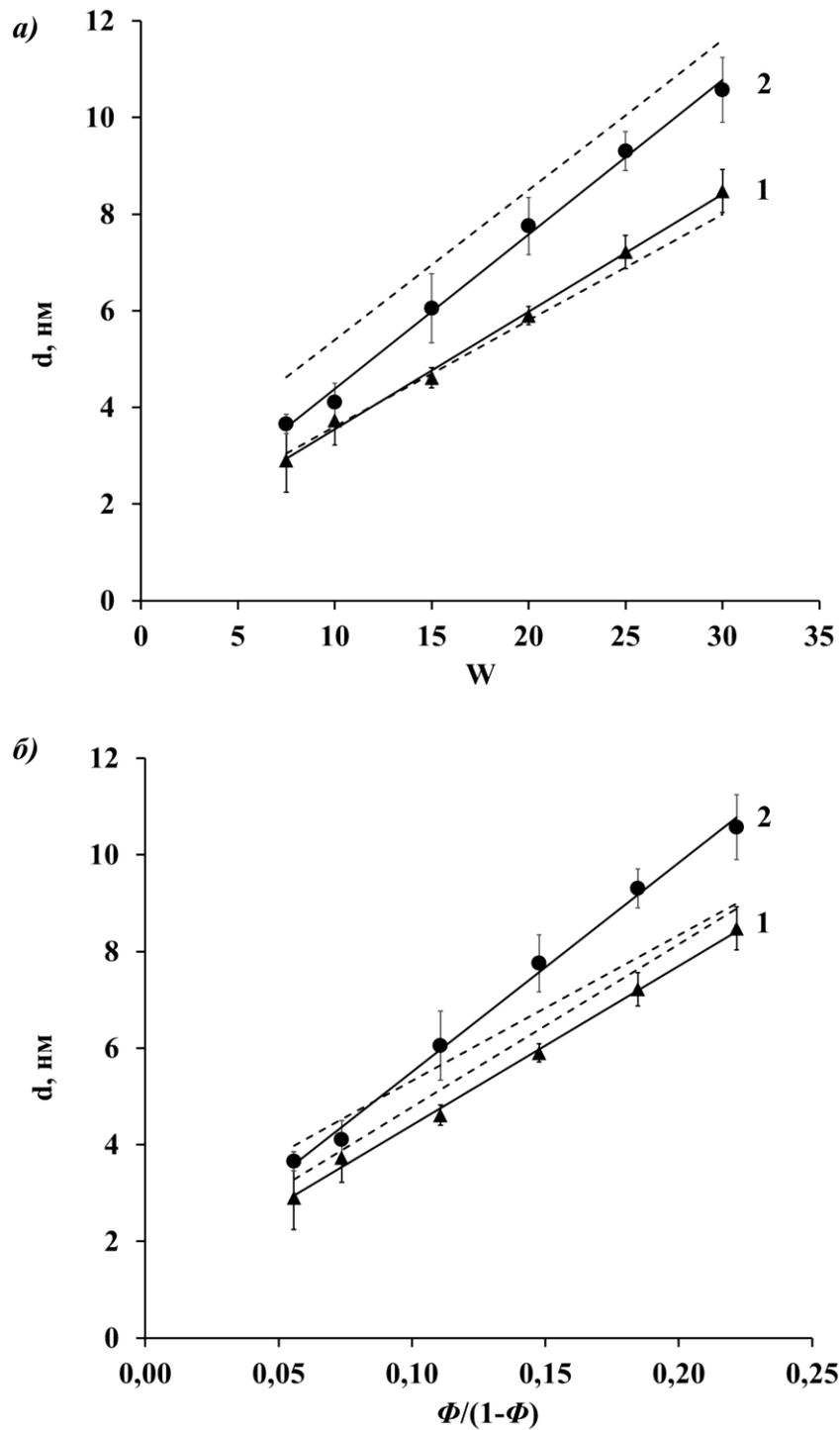


Рисунок 4.6 – Зависимости диаметров капель МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода от: а) мольного соотношения воды и ДСН; б) объёмной доли воды в МЭ. $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$: 1 – 0,00 моль/л; 2 – 0,25 моль/л. Сплошные линии – экспериментальные данные; пунктирные линии – расчёт по уравнениям, приведённым в таблице 4.4 и 4.5.

В системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода значения гидродинамического диаметра капель МЭ, рассчитанные по уравнению (4.7), отличаются от экспериментальных не более, чем на 1,0 нм. Диаметры капель, рассчитанные по уравнению (4.13), для этой МЭ занижены по сравнению с экспериментальными на 1,0 – 1,5 нм в области высоких значений объёмной доли воды. Это говорит об ограниченной применимости уравнения (4.13) для расчёта диаметров капель МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода.

Таким образом, предложенные уравнения зависимости диаметра капель МЭ от W (4.7) и от объёмной доли воды (4.13) могут использоваться для оценки диаметров капель обратной МЭ додецилсульфата натрия на основе литературных данных по молярным объёмам воды и ПАВ и значения $s_{\text{ПАВ}}$, определённого по изотерме межфазного натяжения. Такой подход может быть востребован для оценки диаметров капель микроэмульсии в условиях, когда у специалиста нет доступа к сложному и дорогому оборудованию для измерения гидродинамического диаметра капель МЭ, такому как ZetaSizer Nano (Malvern, Великобритания).

Для того, чтобы проверить, возможно ли применять уравнения (4.7) и (4.13) для расчёта диаметров капель обратных МЭ на основе других ПАВ, был проведён аналогичный расчёт на примере микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. В расчёте были использованы следующие величины молярных объёмов ПАВ: $V_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{М}} = 314 \text{ см}^3/\text{моль}$ [161], $V_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{М}} = 311 \text{ см}^3/\text{моль}$ [163]. Молярный объём смеси ПАВ был рассчитан по уравнению:

$$V_{\text{ПАВ}}^{\text{М}} = V_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{М}} \cdot x_{\text{Д2ЭГФNa}} + V_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{М}} \cdot x_{\text{Д2ЭГФК}}, \quad (4.14)$$

где $x_{\text{Д2ЭГФNa}}$ и $x_{\text{Д2ЭГФК}}$ – мольные доли Д2ЭГФNa и Д2ЭГФК в смеси ПАВ и соПАВ, соответственно.

Значение молярного объёма воды в каплях микроэмульсии было принято равным $V_{\text{в}}^{\text{М}} = 15,7 \text{ см}^3/\text{моль}$ [144]. Величина площади на межфазной границе «вода – масло», приходящейся на одну молекулу ПАВ $s_{\text{ПАВ}}$ (посадочная

площадка ПАВ), была определена с использованием уравнений (4.9) и (4.10) и изотерм межфазного натяжения при температуре 20°C на границе «вода-декан» в присутствии Д2ЭГФNa и её смеси с Д2ЭГФК. Полученные изотермы межфазного натяжения приведены на рисунке 4.7.

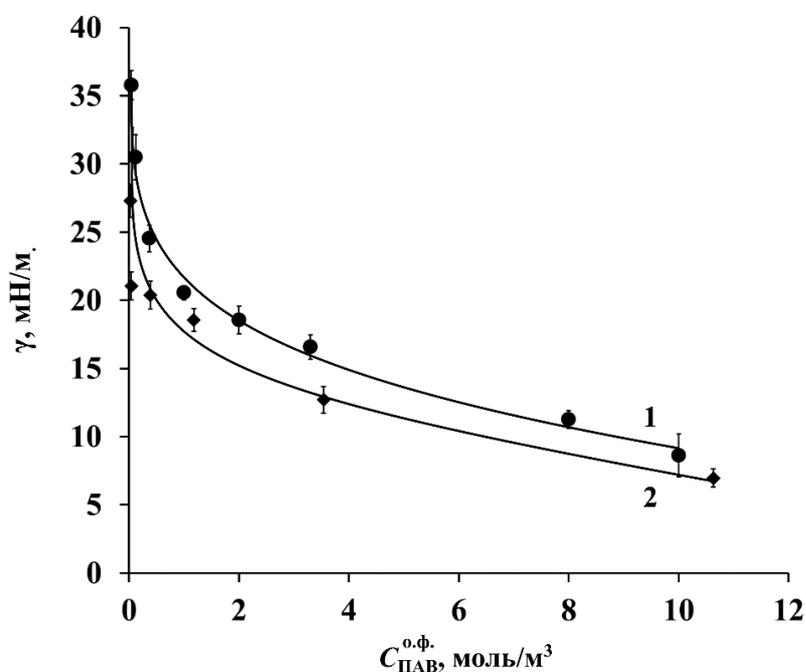


Рисунок 4.7 – Изотермы межфазного натяжения на границе «вода-декан» в присутствии: 1 – Д2ЭГФNa; 2 – смеси Д2ЭГФNa + Д2ЭГФК, $x_{\text{Д2ЭГФК}} = 0,059$. $T = 20^\circ\text{C}$.

По изотермам межфазного натяжения исследуемых смесей ПАВ определены величины предельной мономолекулярной адсорбции ПАВ, которые использовали для расчёта величины посадочной площадки ПАВ. Полученные данные приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6. Адсорбционные характеристики смеси Д2ЭГФNa и Д2ЭГФК на межфазной границе «вода – декан»

ПАВ	Γ_{max} , моль/м ²	$s_{\text{ПАВ}}$, нм ²
Д2ЭГФNa	$2,10 \cdot 10^{-6}$	0,78
Д2ЭГФNa + Д2ЭГФК; $x_{\text{Д2ЭГФК}} = 0,059$	$2,30 \cdot 10^{-6}$	0,72

Уравнения зависимости диаметра капель обратной МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода от W и от Φ , полученные при подстановке значений $V_{\text{ПАВ}}^M$ и $s_{\text{ПАВ}}$, указанных выше, в выражения (4.7) и (4.13), приведены в таблицах 4.7 и 4.8, соответственно.

Таблица 4.7. Расчётные уравнения зависимости диаметра капель микроэмульсии Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода от W

$C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$, моль/л	Уравнение
0,00	$d = 0,20 \cdot W + 4,0$ [нм]
0,10	$d = 0,22 \cdot W + 4,3$ [нм]

Таблица 4.8. Расчётные уравнения зависимости диаметра капель микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода от объёмной доли воды

$C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$, моль/л	Уравнение
0,00	$d = 7,99 \cdot \frac{\Phi}{(1-\Phi)} + 4,0$ [нм]
0,25	$d = 8,14 \cdot \frac{\Phi}{(1-\Phi)} + 4,3$ [нм]

По уравнениям, приведённым в таблицах 4.7 и 4.8, рассчитаны диаметры капель микроэмульсии в системах Д2ЭГФNa – декан – вода и Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. Полученные результаты представлены на рисунке 4.8. Из них следует, что в системе Д2ЭГФNa – декан – вода расчётные значения гидродинамического диаметра капель МЭ отличаются от экспериментальных не более, чем на 1,5 нм. Это справедливо для расчёта как по уравнению (4.7), так и по уравнению (4.13).

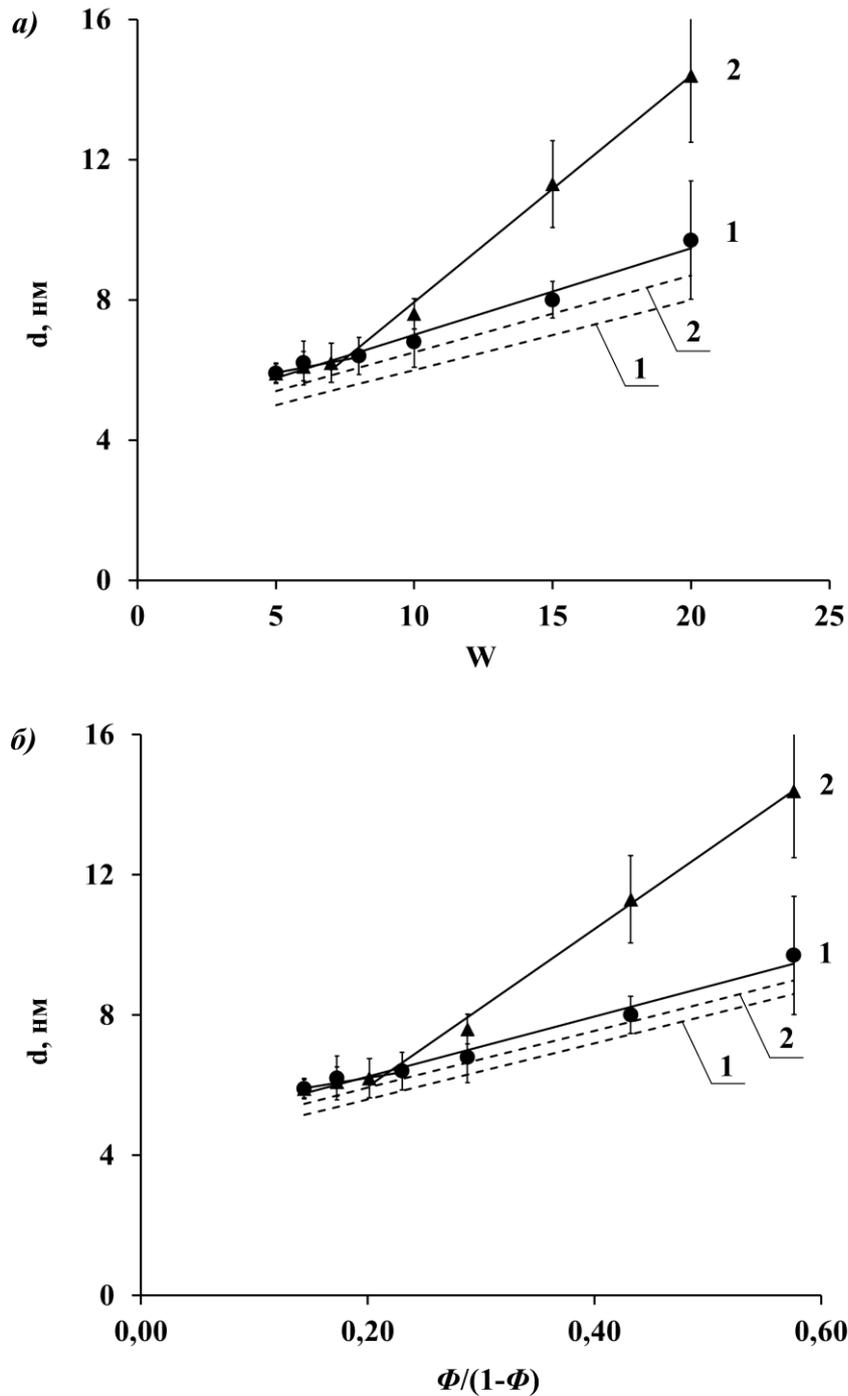


Рисунок 4.8 – Зависимости диаметров капель МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода от: а) мольного соотношения воды и Д2ЭГФNa; б) объёмной доли воды в МЭ. $C_{D2ЭГФК}^{o.ф.}$: 1 – 0,00 моль/л; 2 – 0,10 моль/л. Сплошные линии – экспериментальные данные; пунктирные линии – расчёт по уравнениям, приведённым в таблицах 4.7 и 4.8.

В системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода значения гидродинамического диаметра капель МЭ, рассчитанные по уравнениям (4.7) и (4.13), отличаются от экспериментальных не более, чем на 1,0 нм в области до порога перколяции ($W < 8$, $\Phi < 0,18$). В области, где существует перколированная обратная МЭ ($W > 8$, $\Phi > 0,18$), экспериментальные значения диаметров капель МЭ превышают расчётные на величину до 6 нм. Таким образом, предложенные уравнения зависимости диаметра капель МЭ от W (4.7) и от объёмной доли воды (4.13) могут использоваться для оценки диаметров капель обратной МЭ в системе Д2ЭГФNa – декан – вода. Для микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода эти уравнения применимы только в области существования обратной МЭ с изолированными каплями.

Таким образом, определено, что гидродинамический диаметр капель обратной МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода увеличивается с ростом W . Эта зависимость может быть описана линейным уравнением вида $d = k \cdot W + b$, угловой коэффициент k которого изменяется в зависимости от присутствия Д2ЭГФК в микроэмульсии.

Предложено описание коэффициентов уравнений зависимости диаметра капель МЭ от W и от объёмной доли воды (Φ) на основе физических величин (литературных данных по молярным объёмам воды и ПАВ и значения площади «посадочной площадки» ПАВ на межфазной границе, определённого по изотерме межфазного натяжения):

$$d = \frac{6V_B^M}{N_A \cdot s_{\text{ПАВ}}} \cdot W + \frac{6V_{\text{ПАВ}}^M}{N_A \cdot s_{\text{ПАВ}}};$$

$$d = \frac{6\Phi}{s_{\text{ПАВ}} \cdot C_{\text{ПАВ}}^{\text{о.ф.}} \cdot (1-\Phi) \cdot N_A} + \frac{6V_{\text{ПАВ}}^M}{N_A \cdot s_{\text{ПАВ}}}.$$

Определено, что оба уравнения пригодны для оценки диаметров капель обратной МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода. Показана возможность использования этих уравнений для оценки диаметров капель обратной микроэмульсии на основе Д2ЭГФNa. Оба предложенных уравнения

позволяют рассчитать диаметр капель МЭ в системе Д2ЭГФNa – декан – вода. Для МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода эти уравнения применимы только в области существования обратной МЭ с изолированными каплями ($W < 8$, $\Phi < 0,18$).

4.3. Влияние структуры микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода на выщелачивание меди из оксида меди (II)

Как было показано, МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода имеют различную структуру в зависимости объёмной доли воды в системе. Ранее, на примере МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода было показано, что структура МЭ вносит свой вклад в скорость выщелачивания меди из оксида меди (II) за счёт изменения скорости диффузии экстрагируемого вещества и экстрагента. Было определено, что скорость выщелачивания перколированной обратной МЭ выше, чем для обратной МЭ с изолированными каплями. В связи с этим интересно проанализировать влияние структуры МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода на процесс выщелачивания меди из CuO.

Для исследования были выбраны микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода, составы и характеристики которых приведены в таблице 4.9. Сравнивали МЭ с $W = 10$ ($\Phi = 0,07$; обратная микроэмульсия с изолированными каплями) и 40 ($\Phi = 0,23$; перколированная обратная микроэмульсия), содержащие одинаковое количество Д2ЭГФК. Были получены кинетические кривые извлечения меди из CuO при $T = 80^\circ\text{C}$ микроэмульсиями выбранного состава, они представлены на рисунке 4.9.

Таблица 4.9. Составы микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода, использованных для выщелачивания меди из оксида меди (II), и их физико-химические характеристики

Условное обозначение МЭ	МЭ-2.1	МЭ-2.2
Содержание воды в микроэмульсии	$W = 10 (\Phi = 0,07)$	$W = 40 (\Phi = 0,23)$
Состав органической фазы микроэмульсии	$C_{\text{ДСН}}^{\text{о.ф.}} = 0,40$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,25$ моль/л; $S = 10$	$C_{\text{ДСН}}^{\text{о.ф.}} = 0,40$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,30$ моль/л; $S = 10$
Общий состав микроэмульсии	$C_{\text{ДСН}}^{\text{МЭ}} = 0,37$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,23$ моль/л; $C_{\text{бутанол-1}}^{\text{МЭ}} = 3,47$ моль/л; $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{МЭ}} = 3,70$ моль/л	$C_{\text{ДСН}}^{\text{МЭ}} = 0,32$ моль/л; $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,23$ моль/л; $C_{\text{бутанол-1}}^{\text{МЭ}} = 2,87$ моль/л; $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{МЭ}} = 12,40$ моль/л
Удельная электропроводность (κ) и тип микроэмульсии при 80°C	0,3 мСм/см; обратная МЭ с изолированными каплями	7,9 мСм/см; перколированная обратная МЭ
Размеры капель и их концентрация в микроэмульсии при 60°C	$d = 2,5 \pm 0,4$ нм; $V_{\text{капли}} = 0,82 \cdot 10^{-26}$ м ³ ; $C_{\text{капель}} = 7,1 \cdot 10^{25}$ шт/м ³	$d = 9,3 \pm 0,9$ нм; $V_{\text{капли}} = 42,1 \cdot 10^{-26}$ м ³ ; $C_{\text{капель}} = 0,2 \cdot 10^{25}$ шт/м ³

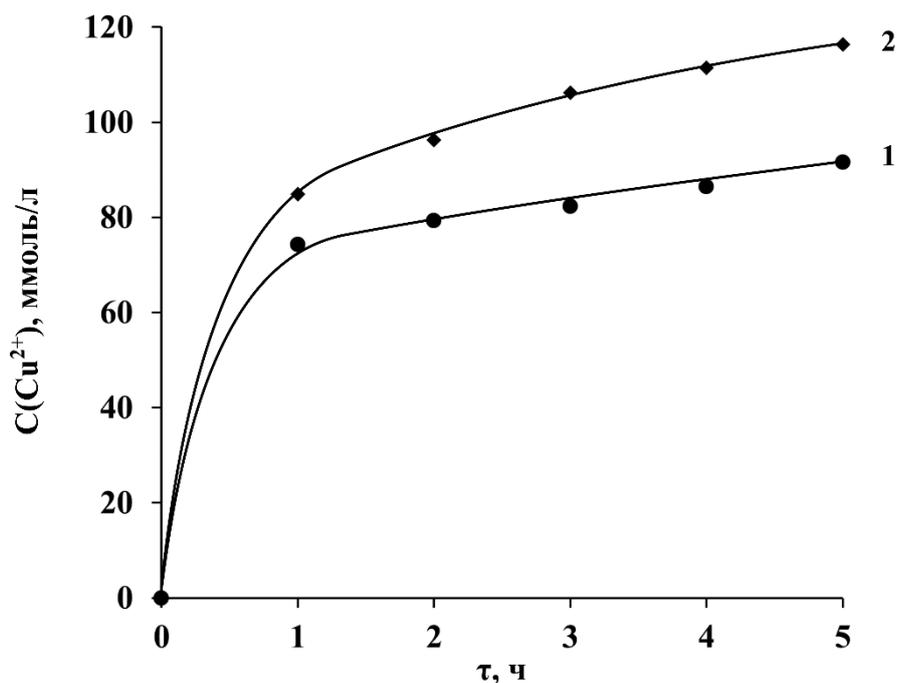


Рисунок 4.9 – Кинетические кривые выщелачивания меди из оксида меди микроэмульсиями в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода. $C_{\text{ДСН}}^{\text{о.ф.}} = 0,40$ моль/л, $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,23$ моль/л, $S = 10$. 1 – $W = 10$ ($\Phi = 0,07$); 2 – $W = 40$ ($\Phi = 0,23$).

По кинетическим кривым были рассчитаны скорости выщелачивания на начальном этапе (средняя скорость за первый час выщелачивания) и средняя скорость за 2-5 час выщелачивания, $dC_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{МЭ}}/d\tau$, ммоль/м³·с. Они приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10. Параметры выщелачивания меди из оксида меди микроэмульсиями в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода

№	Средняя скорость выщелачивания меди, $dC_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{МЭ}}/d\tau$ ммоль/м ³ ·с	
	за первый час	за 2-5 час
МЭ-2.1	20,63	1,11
МЭ-2.2	23,59	2,95

Из полученных данных следует, что скорость выщелачивания меди с помощью МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода с $W = 10$ и 40 в течение первого часа примерно одинакова. За оставшееся время средняя скорость выщелачивания с помощью перколированной обратной МЭ (МЭ-2.2) несколько выше, чем с помощью обратной МЭ с изолированными каплями (МЭ-2.1). Данная тенденция согласуется с полученной ранее для МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода.

Как было рассмотрено в разделе 3.5, различие скоростей выщелачивания может быть вызвано различием структуры микроэмульсии. При $T = 80^\circ\text{C}$ МЭ-2.1 является обратной с изолированными каплями, а МЭ-2.2 – перколированной обратной МЭ. Коэффициенты диффузии воды и растворённых в ней веществ в МЭ додецилсульфата натрия увеличиваются с ростом содержания воды в системе [111, 124]. Это позволяет предположить, что скорость диффузии экстрагируемого вещества (в данном случае – ионов Cu^{2+}) и экстрагента будет выше в перколированной МЭ, чем в обратной МЭ с изолированными каплями, что способствует повышению общей скорости процесса выщелачивания меди из CuO . Таким образом, для выщелачивания металлов рекомендуется использовать перколированные обратные микроэмульсии.

4.4. Экстрагент-содержащие микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – керосин – вода

В процессе выщелачивания предпочтительно использовать микроэмульсии, которые содержат широко распространённые в промышленности экстрагенты и растворители, например, керосин. Поэтому были изучены микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода, где в качестве экстрагентов выступали Д2ЭГФК, капроновая кислота, а также смесь ТБФ и уксусной кислоты (мольное соотношение $n_{\text{ТБФ}}:n_{\text{уксусной к-ты}} = 2,14$ [24]). Выбор этих экстрагентов обусловлен тем, что они широко используются для экстракционного извлечения цветных металлов [135]. Ввиду своей структуры, выбранные экстрагенты могут выступать в качестве соПАВ, и

тем самым оказывать влияние на физико-химические свойства микроэмульсии. В связи с этим, аналогично проведённому исследованию влияния Д2ЭГФК на физико-химические свойства МЭ в системе Д2ЭГФК – декан – вода, было изучено влияние экстрагентов на область существования и гидродинамический диаметр капель МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода.

Влияние экстрагентов на область существования микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – керосин – вода

Была определена область существования МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода, содержащих $C_{ДСН}^{o.ф.}$ от 0,20 до 0,60 моль/л. Соотношение количества бутанола-1, экстрагента и ДСН в рассмотренных микроэмульсиях описывается уравнением (4.5):

$$S = \frac{n_{\text{бутанол-1}} + n_{\text{экстрагент}}}{n_{\text{ДСН}}}, \quad (4.5)$$

где экстрагент, в зависимости от системы – это Д2ЭГФК, капроновая кислота или смесь трибутилфосфата (ТБФ) и уксусной кислоты.

Величина параметра S в рассмотренных системах была выбрана равной 10. Концентрации экстрагентов (Д2ЭГФК, капроновой кислоты, ТБФ) в органической фазе исследуемых МЭ составляли $C_{\text{экстрагента}}^{o.ф.} = 0,25$ моль/л. В МЭ, содержащей ТБФ, также присутствовала уксусная кислота ($C_{\text{уксусной к-ты}}^{o.ф.} = 0,12$ моль/л). Были получены фазовые диаграммы данной системы, они приведены на рисунке 4.10.

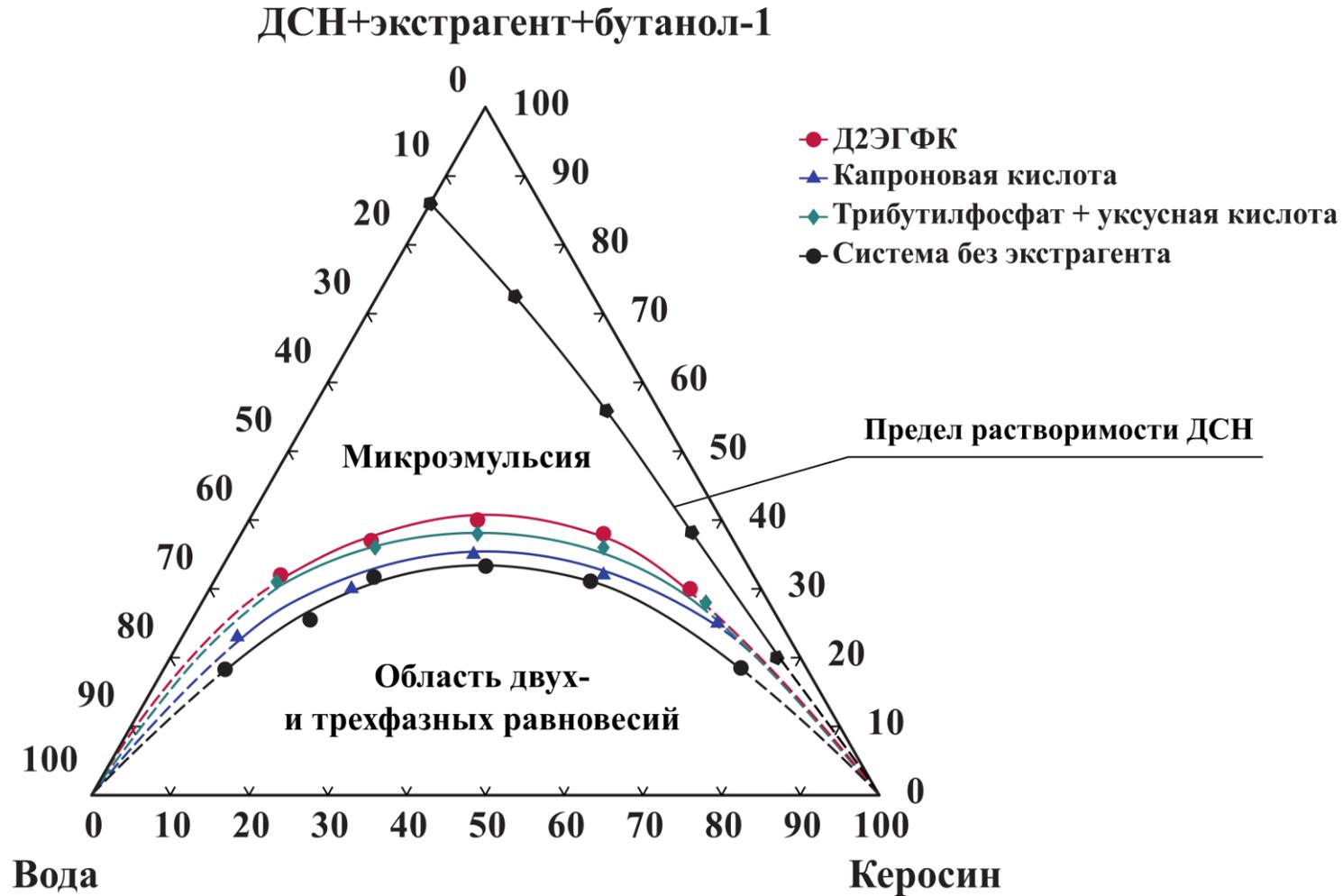


Рисунок 4.10 – Фазовая диаграмма систем додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода.

$C_{\text{экстрагента}}^{\text{о.ф.}} = 0,25$ моль/л. $S = 10$. $T = 20^{\circ}\text{C}$. Предел растворимости ДСН приведён по данным [105].

На фазовой диаграмме показана область существования микроэмульсии IV типа по классификации Винзора (область, обозначенная как «Микроэмульсия»). Область, обозначенная на рисунке 4.10 как «Двухфазная область», в данной работе подробно не рассматривалась. По литературным данным, в ней существуют микроэмульсии, находящиеся в равновесии с избытком водной или органической фазы, а также двухфазные системы «вода – керосин», содержащие растворённые поверхностно-активные вещества [91]. Кроме того, на диаграмме указан предел растворимости додецилсульфата натрия, ниже которого существует обратная микроэмульсия, находящаяся в равновесии с избытком кристаллического ДСН [105].

Было определено, что область существования МЭ IV типа уменьшается при добавлении экстрагентов, однако форма области существования МЭ изменяется не существенно. Аналогичная форма области существования ранее была описана для микроэмульсий ДСН, содержащих в качестве соПАВ бутанол-1 и не содержащих экстрагентов, в гептане [91] и керосине [105]. Наибольшее влияние на область существования МЭ оказывает присутствие Д2ЭГФК.

Чтобы исследовать влияние концентрации экстрагентов на солюбилизационную ёмкость МЭ по воде, выбрали систему, содержащую $C_{\text{ДСН}}^{\text{о.ф.}} = 0,40$ моль/л и $S = 10$, что соответствует 50 масс. % смеси ДСН и бутанола-1 в органической фазе микроэмульсии. Концентрации экстрагентов изменяли в следующих диапазонах: $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$ от 0,00 до 1,50 моль/л; $C_{\text{капроновой к-ты}}^{\text{о.ф.}}$ от 0,00 до 2,00 моль/л; $C_{\text{ТБФ}}^{\text{о.ф.}}$ и $C_{\text{уксусной к-ты}}^{\text{о.ф.}}$ от 0,00 до 1,62 моль/л и от 0,00 до 0,76 моль/л, соответственно. В каждой МЭ часть бутанола-1 была заменена на соответствующее количество экстрагента, так, чтобы соотношение S сохранялась равным 10. Определяли зависимости солюбилизационной ёмкости МЭ по воде, выраженной уравнением (4.6), от $C_{\text{экстрагента}}^{\text{о.ф.}}$ при 20 и 80°С:

$$W_{\text{кр.}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{макс.}} / n_{\text{ДСН}}, \quad (4.6)$$

Полученные зависимости $W_{\text{кр.}}$ от $C_{\text{экстрагента}}^{\text{о.ф.}}$ приведены на рисунке 4.11.

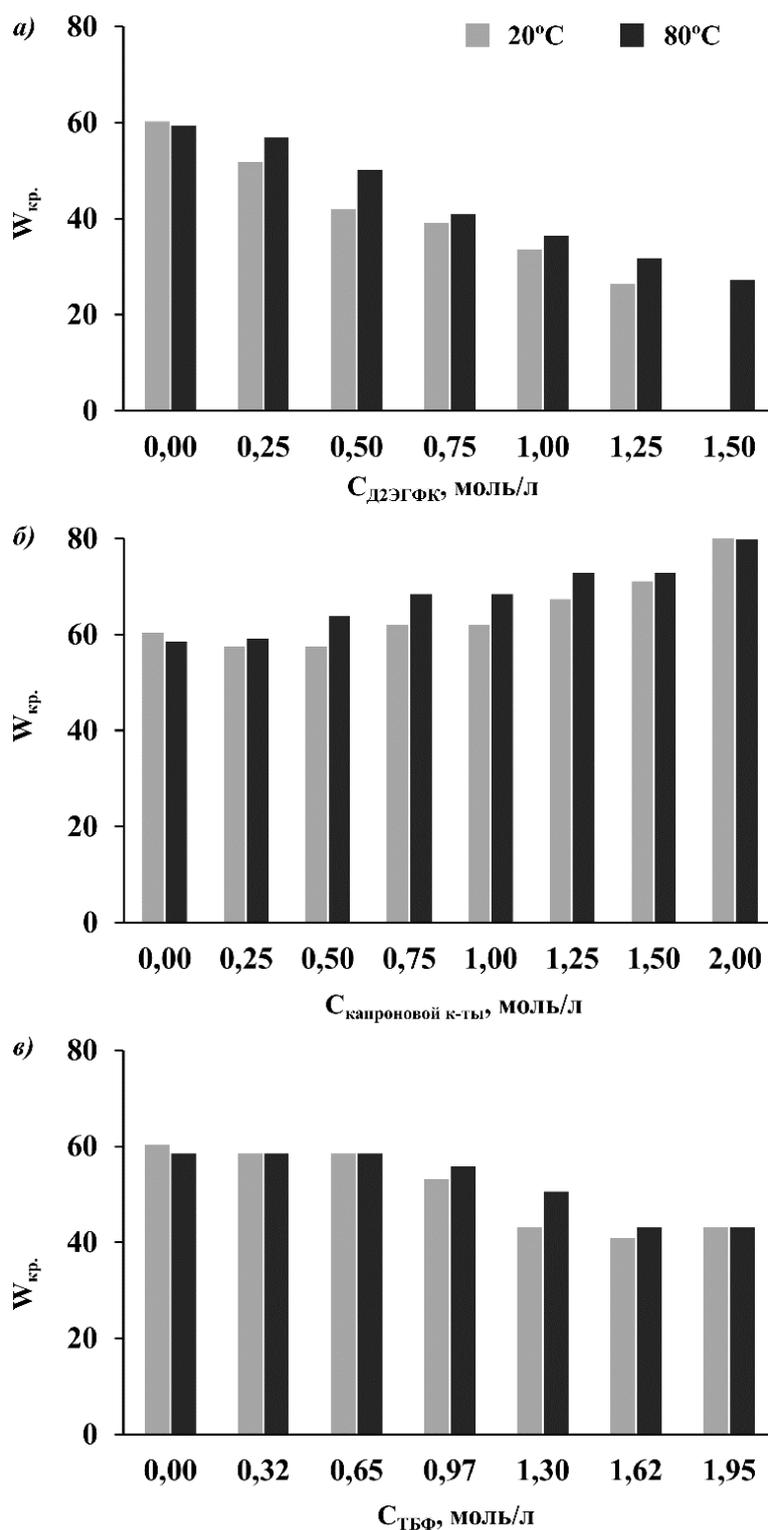


Рисунок 4.11 – Зависимость солюбилизационной ёмкости МЭ по воде в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода от $C_{экстрагента}^{o.ф.}$. Экстрагент: а) – ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота; б) – капроновая кислота, в) – смесь трибутилфосфата и уксусной кислоты.

Как следует из полученных данных, для МЭ, содержащей Д2ЭГФК, соллюбилизационная ёмкость МЭ по воде снижается при повышении $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$ от 0,00 до 1,50 моль/л. (рисунок 4.11 а). При $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 1,50$ моль/л и $T = 20^{\circ}\text{C}$ микроэмульсия в данной системе не образуется. Для МЭ с $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$ от 0,25 до 1,25 моль/л, $W_{\text{кр.}}$ при 80°C на 2 – 8 единиц выше, чем при 20°C . Для МЭ, содержащей $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 1,50$ моль/л, при $T = 80^{\circ}\text{C}$ $W_{\text{кр.}} = 27$.

Для МЭ, содержащих капроновую кислоту (рисунок 4.11 б), соллюбилизационная ёмкость МЭ по воде при 20°C практически не изменяется в диапазоне $C_{\text{капроновой к-ты}}^{\text{о.ф.}}$ от 0,25 до 1,00 моль/л, а при увеличении $C_{\text{капроновой к-ты}}^{\text{о.ф.}}$ до 2,00 моль/л – увеличивается. Это может быть связано с тем, что капроновая кислота, которая проявляет свойства соПАВ, в сочетании с бутанолом-1 оказывает синергетический эффект на стабилизацию капель микроэмульсии. Аналогичная зависимость $W_{\text{кр.}}$ от $C_{\text{капроновой к-ты}}^{\text{о.ф.}}$ наблюдается и при 80°C . Однако, в данном случае увеличение $W_{\text{кр.}}$ происходит уже при $C_{\text{капроновой к-ты}}^{\text{о.ф.}} = 0,50$ моль/л. Соллюбилизационная ёмкость МЭ по воде, содержащей $C_{\text{капроновой к-ты}}^{\text{о.ф.}} = 2,00$ моль/л как при 20°C , так и при 80°C практически одинакова и составляет $W_{\text{кр.}} = 80 – 82$.

Соллюбилизационная ёмкость МЭ по воде с ТБФ и уксусной кислотой (рисунок 4.11, в) уменьшается до $W_{\text{кр.}} = 41$ при повышении $C_{\text{ТБФ}}^{\text{о.ф.}}$ от 0,65 до 1,95 моль/л, а $C_{\text{уксусной к-ты}}^{\text{о.ф.}}$ от 0,30 моль/л до 0,91 моль/л как при 20°C , так и при 80°C .

Полученные данные показывают, что в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода может быть заменено не менее 1/4 части (по молям) бутанола-1 на экстрагент с сохранением либо незначительным уменьшением соллюбилизационной ёмкости МЭ по воде. Поскольку для микроэмульсионного выщелачивания металлов желательно использовать перколированные обратные МЭ, то рекомендуемыми будут микроэмульсии с такими концентрациями

экстрагентов, при которых их солюбилизационная ёмкость будет выше порога объёмной перколяции, $W_{кр} > 28$. Составы таких МЭ приведены в таблице 4.11.

Таблица 4.11. Составы органической фазы МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода, рекомендуемых для применения в процессе микроэмульсионного выщелачивания

Экстрагент	$C_{ДСН}^{o.ф.}$, моль/л	S	$C_{экстрагента}^{o.ф.}$, моль/л
Д2ЭГФК	0,40 моль/л	10	до 1,00 моль/л
Капроновая кислота			до 2,00 моль/л
Смесь ТБФ и уксусной кислоты			до 1,95 моль/л ТБФ и до 0,91 моль/л уксусной кислоты

Влияние экстрагентов на размер капель микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – керосин – вода

Диаметр капель является одной из основных характеристик МЭ, по которой можно оценить влияние концентраций компонентов на её структуру и свойства. Методом динамического светорассеяния были определены гидродинамические диаметры капель обратной микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода, содержащей $C_{ДСН}^{o.ф.} = 0,40$ моль/л, $S = 10$, $W = 40$. Концентрации экстрагентов изменяли в следующих диапазонах: $C_{Д2ЭГФК}^{o.ф.}$ от 0,00 до 0,50 моль/л; $C_{капроновой\ к-ты}^{o.ф.}$ от 0,00 до 2,00 моль/л; $C_{ТБФ}^{o.ф.}$ и $C_{уксусной\ к-ты}^{o.ф.}$ от 0,00 до 1,30 моль/л и от 0,00 до 0,61 моль/л, соответственно. Измерения проводились при температуре 20°C. Средние значения гидродинамических диаметров капель (d), полученные в результате измерений, представлены на рисунке 4.12.

Из полученных данных следует, что диаметр капель МЭ линейно увеличивается с ростом концентрации экстрагентов. Наклон линейных зависимостей диаметра капель МЭ от $C_{экстрагента}^{o.ф.}$ зависит от типа экстрагента и возрастает в ряду капроновая кислота < трибутилфосфат < Д2ЭГФК.

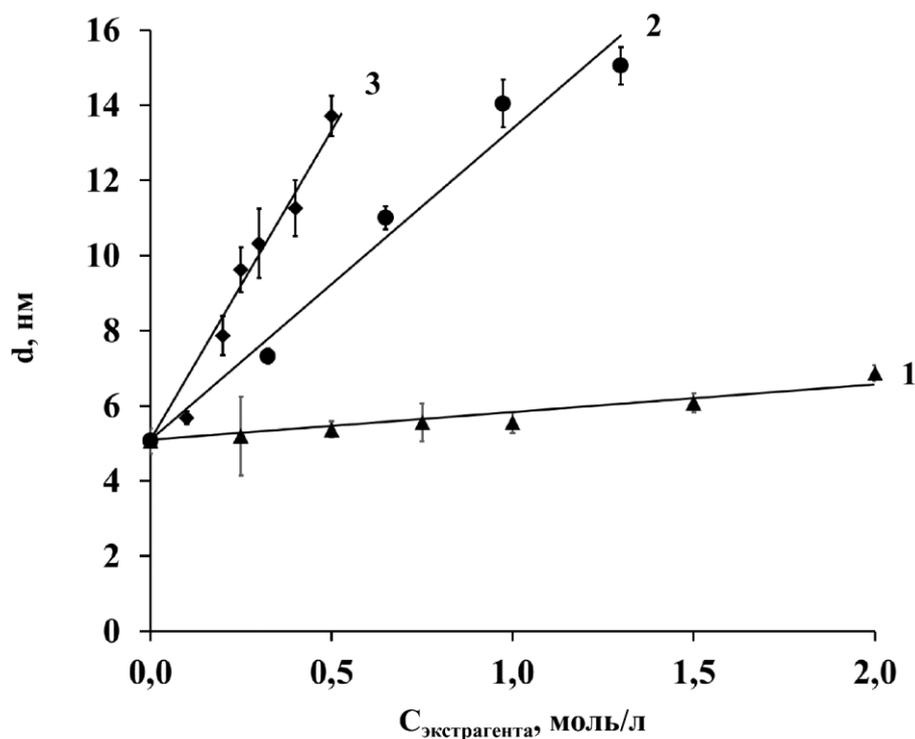


Рисунок 4.12 – Зависимость гидродинамического диаметра капель МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода от $C_{\text{экстрагента}}^{\text{о.ф.}} \cdot C_{\text{ДСН}}^{\text{о.ф.}} = 0,40$ моль/л, $S = 10$, $W = 40$. Экстрагент: 1 – капроновая кислота; 2 – смесь ТБФ и уксусной кислоты, 3 – Д2ЭГФК.

Различие наклона этих зависимостей может объясняться структурой молекул экстрагентов. Капроновая кислота является карбоновой кислотой, она имеет только одну неразветвлённую углеводородную цепочку, содержащую шесть атомов углерода, в то время как Д2ЭГФК и ТБФ имеют более сложную разветвленную структуру.

Были определены гидродинамические диаметры капель МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода в зависимости от W . Исследуемые МЭ содержали $C_{\text{ДСН}}^{\text{о.ф.}} = 0,40$ моль/л, $S = 10$. Сравнивали диаметры капель МЭ, не содержащей экстрагентов, содержащей $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,25$ моль/л, и содержащей $C_{\text{капроновой к-ты}}^{\text{о.ф.}} = 2,00$ моль/л при W от 10 до 40. Измерения проводились при

температуре 20°C. Средние значения гидродинамических диаметров капель, полученные в результате измерений, представлены на рисунке 4.13.

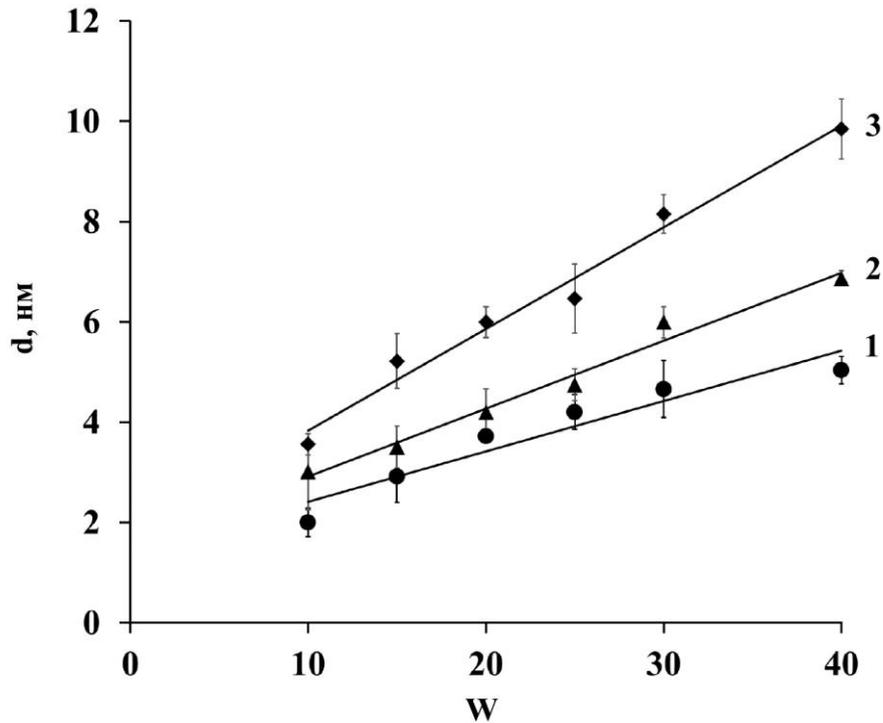


Рисунок 4.13 – Зависимость среднего гидродинамического диаметра капель микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода от W при $T = 20^\circ\text{C}$. $C_{\text{ДСН}}^{\text{о.ф.}} = 0,40$ моль/л; $S = 10$. $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$: 1 – МЭ без экстрагента; 2 – МЭ с $C_{\text{капроновой к-ты}}^{\text{о.ф.}} = 2,00$ моль/л; 3 – МЭ с $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,25$ моль/л.

Было определено, что диаметр капель обратной МЭ увеличивается с ростом W . Эти зависимости могут быть описаны линейными уравнениями (4.3), угловой коэффициент k которых увеличивается в ряду:

$$\text{МЭ без экстрагентов} < \text{МЭ с } C_{\text{капроновой к-ты}}^{\text{о.ф.}} = 2,00 \text{ моль/л} < \text{МЭ с } C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,25 \text{ моль/л.}$$

Уравнения, описывающие зависимость диаметра капель микроэмульсий от W , приведены в таблице 4.12.

Таблица 4.12. Эмпирические уравнения зависимости диаметра капель микроэмульсии ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода от W

$C_{\text{экстрагента}}^{\text{о.ф.}}$, моль/л	Уравнение
Без экстрагента	$d = 0,10 \cdot W + 1,4$ [нм]; $R^2 = 0,92$
2,00 моль/л капроновой кислоты	$d = 0,14 \cdot W + 1,6$ [нм]; $R^2 = 0,98$
0,25 моль/л Д2ЭГФК	$d = 0,21 \cdot W + 1,8$ [нм]; $R^2 = 0,98$

R^2 – коэффициент корреляции.

Представленные зависимости d капель МЭ ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода от W согласуются с полученными ранее для МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода. Однако, значения углового коэффициента k в уравнениях (4.3) в 1,5 – 2,4 раза выше для МЭ ДСН в декане, чем в керосине. Это может быть связано с влиянием растворителей на характеристики межфазного слоя «масло – вода».

В результате проведённого исследования показано, что введение экстрагентов оказывает влияние на солюбилизационную ёмкость МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода. Предложены составы МЭ с такими концентрациями экстрагентов (Д2ЭГФК, капроновой кислоты, смеси ТБФ и уксусной кислоты), при которых $W_{\text{кр.}} > 28$, то есть возможно образование перколированной обратной микроэмульсии. Это особенно важно при подборе составов МЭ для выщелачивания цветных металлов, так как структура МЭ оказывает влияние на скорость выщелачивания.

Изучены диаметры капель МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода при различных $C_{\text{экстрагента}}^{\text{о.ф.}}$ и W . Определено, что гидродинамический диаметр капель МЭ в изученных системах составляет от 2 до 15 нм, он увеличивается с ростом как $C_{\text{экстрагента}}^{\text{о.ф.}}$, так и W . Предложены уравнения, которые описывают зависимости диаметра капель МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода от W .

4.5. Заключение по главе 4

Были рассмотрены физико-химические свойства микроэмульсий ДСН, содержащих некоторые экстрагенты, используемые для извлечения цветных металлов: Д2ЭГФК, капроновую кислоту, смесь ТБФ и уксусную кислоту.

Определена структура МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода. По зависимости удельной электропроводности таких МЭ от объёмной доли воды (Φ) определено, что с увеличением объёмной доли воды в системе происходит структурный переход от обратной МЭ с изолированными каплями к перколированной обратной МЭ. Порог объёмной перколяции в данной системе находится при $\Phi \approx 0,17$ (что соответствует $W \approx 28$) вне зависимости от $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$.

Рассмотрено влияние структуры МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода на выщелачивание меди из CuO. Определено, что скорость выщелачивания меди за первый час выщелачивания примерно одинакова как для обратной МЭ с изолированными каплями, так и для перколированной обратной МЭ. В дальнейшем скорость выщелачивания меди перколированной обратной МЭ становится выше благодаря тому, что её структура способствует более высокой скорости диффузии экстрагируемого вещества (в данном случае – ионов Cu^{2+}) и экстрагента между каплями микроэмульсии. Это подтверждает предположение о влиянии структуры МЭ на процесс выщелачивания, высказанное ранее для МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. Таким образом, для выщелачивания металлов рекомендуется использовать перколированные обратные МЭ.

Определены зависимости гидродинамического диаметра капель обратной МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода от мольного соотношения воды и ДСН. Диаметр капель таких МЭ находится в диапазоне от 3 до 10 нм и увеличивается с ростом W . Эти зависимости описываются линейными уравнениями вида $d = k \cdot W + b$, угловой коэффициент k которого изменяется в зависимости от присутствия Д2ЭГФК в микроэмульсии.

Предложено описание коэффициентов уравнений зависимости диаметра капель МЭ от W и от объёмной доли воды (Φ) на основе физических величин (литературных данных по молярным объёмам воды и ПАВ и значения площади «посадочной площадки» ПАВ на межфазной границе, определённого по изотерме межфазного натяжения):

$$d = \frac{6V_B^M}{N_A \cdot s_{\text{ПАВ}}} \cdot W + \frac{6V_{\text{ПАВ}}^M}{N_A \cdot s_{\text{ПАВ}}};$$

$$d = \frac{6\Phi}{s_{\text{ПАВ}} \cdot C_{\text{ПАВ}}^{\text{о.ф.}} \cdot (1-\Phi) \cdot N_A} + \frac{6V_{\text{ПАВ}}^M}{N_A \cdot s_{\text{ПАВ}}}.$$

Определено, что оба уравнения пригодны для оценки диаметров капель обратной МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода. Показана возможность использования этих уравнений для оценки диаметров капель обратной микроэмульсии на основе Д2ЭГФНа. Оба предложенных уравнения позволяют рассчитать диаметр капель МЭ в системе Д2ЭГФНа – декан – вода. Для МЭ в системе Д2ЭГФНа – Д2ЭГФК – декан – вода эти уравнения применимы только в области существования обратной МЭ с изолированными каплями ($W < 8$, $\Phi < 0,18$).

Определены области существования МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода в присутствии экстрагентов (Д2ЭГФК, капроновой кислоты, смеси ТБФ и уксусной кислоты). Рассмотрено влияние концентрации экстрагентов в органической фазе на солюбилизационную ёмкость исследуемых МЭ по воде ($W_{\text{кр}}$) при 20 и 80°C.

Получены зависимости диаметра капель МЭ от концентрации экстрагентов ($C_{\text{экстрагента}}^{\text{о.ф.}}$) при $W = 40$. Определено, что эти зависимости являются линейными, а их наклон определяется типом экстрагента и возрастает в ряду капроновая кислота < ТБФ < Д2ЭГФК. Определены зависимости гидродинамического диаметра капель обратной МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода от W . Для описания этих зависимостей предложены линейные уравнения, угловой коэффициент k которых

увеличивается в ряду: МЭ без экстрагентов < МЭ с $C_{\text{капроновой к-ты}}^{\text{о.ф.}} = 2,00$ моль/л < МЭ с $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0,25$ моль/л.

На основе проведённого исследования физико-химических свойств МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода, предложены составы МЭ, которые рекомендуется использовать в процессе микроэмульсионного выщелачивания цветных металлов:

Экстрагент	$C_{\text{ДСН}}^{\text{о.ф.}}$, моль/л	S	$C_{\text{экстрагента}}^{\text{о.ф.}}$, моль/л
Д2ЭГФК	0,40 моль/л	10	до 1,00 моль/л
Капроновая кислота			до 2,00 моль/л
Смесь ТБФ и уксусной кислоты			до 1,95 моль/л ТБФ и до 0,91 моль/л уксусной кислоты

Солюбилизационная ёмкость таких МЭ выше порога объёмной перколяции ($W_{\text{кр}} > 28$), что позволяет использовать для выщелачивания металлов перколированные обратные микроэмульсии.

5. Применение микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода для выщелачивания металлов

5.1. Выщелачивание меди микроэмульсиями в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода

В предыдущей главе были определены составы микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода, которые могут использоваться для выщелачивания металлов. Для этих микроэмульсий необходимо изучить кинетику выщелачивания, а также сравнить эффективность выщелачивания металлов разработанной МЭ на основе ДСН, содержащей различные экстрагенты, и ранее изученной МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода. Наиболее удобной для такого исследования является модельная система с оксидом меди (II), которая была ранее использована для изучения процесса выщелачивания с помощью МЭ на основе Д2ЭГФNa [24, 63].

Для исследования кинетики выщелачивания меди были выбраны МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода, содержащие в качестве экстрагентов Д2ЭГФК, капроновую кислоту, а также смесь ТБФ и уксусной кислоты. Все эти экстрагенты широко распространены в промышленности и показывают свою эффективность для экстракционного извлечения цветных металлов [135]. Выбор концентраций экстрагентов был основан на результатах исследования областей существования этих МЭ, описанных в Главе 4. Количество воды в микроэмульсиях было выбрано таким образом, чтобы они являлись перколированными обратными. В качестве твердой фазы для выщелачивания использовался чистый CuO (размер частиц 5 – 75 мкм), взятый в избытке по сравнению с количеством экстрагентов.

Выщелачивание меди из оксида меди (II) микроэмульсиями, содержащими ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту

Было рассмотрено выщелачивание меди из оксида меди (II) МЭ в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода и, для

сравнения, МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода. Микроэмульсия на основе ДСН содержала $C_{\text{ДСН}}^{\text{МЭ}} = 0,32$ моль/л, $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,25$ моль/л, $S = 10$, $W = 40$ (объёмная доля воды в МЭ $\Phi = 0,23$). Микроэмульсия на основе Д2ЭГФК содержала $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{МЭ}} = 1,23$ моль/л, $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,25$ моль/л, $W = 10$ (объёмная доля воды в МЭ $\Phi = 0,22$).

Кинетические кривые извлечения меди из CuO микроэмульсиями выбранного состава получены при $T = 80^\circ\text{C}$, они представлены на рисунке 5.1.

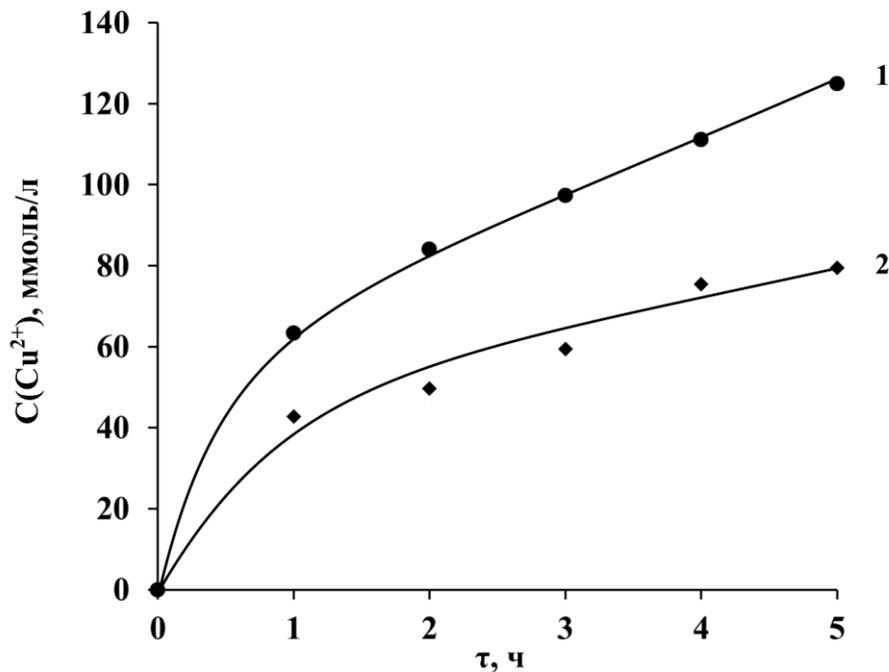


Рисунок 5.1 – Кинетические кривые выщелачивания меди из CuO микроэмульсиями в системах: 1 – додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода, $C_{\text{ДСН}}^{\text{МЭ}} = 0,32$ моль/л, $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,25$ моль/л, $S = 10$, $W = 40$; 2 – Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода, $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{МЭ}} = 1,23$ моль/л, $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,25$ моль/л, $W = 10$.

По кинетическим кривым были рассчитаны скорости выщелачивания на начальном этапе (за первый час выщелачивания), $dC_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{МЭ}}/d\tau$, ммоль/м³·с. Также были рассчитаны степени извлечения меди (R , %) через 5 часов выщелачивания

по уравнению (5.1). Полученные значения скорости выщелачивания и степени извлечения меди приведены в таблице 5.1.

$$R = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{МЭ}}}{n_{\text{Cu}}^{\text{ТВ.Ф.}}} \cdot 100\%, \quad (5.1)$$

где $n_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{МЭ}}$ – количество меди в микроэмульсии через 5 часов выщелачивания, моль; $n_{\text{Cu}}^{\text{ТВ.Ф.}}$ – количество меди в навеске CuO, взятой для выщелачивания, моль.

Таблица 5.1. Параметры выщелачивания меди из оксида меди (II) микроэмульсиями в системах додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода и Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода

№	Состав микроэмульсии	Средняя скорость за первый час выщелачивания, $dC_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{МЭ}}/d\tau$ ммоль/м ³ ·с	Степень извлечения меди, R, %
1	ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода	17,58	49,98
2	Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода	11,89	31,81

Было определено, что скорость выщелачивания меди выше для МЭ додецилсульфата натрия, чем для МЭ Д2ЭГФNa, несмотря на то, что концентрация экстрагента (Д2ЭГФК) и условия выщелачивания в обоих случаях одинаковы.

Исследование диаметра капель МЭ до и после выщелачивания показало, что структура МЭ не изменяется во время проведения процесса. Так, при 20°C гидродинамический диаметр капель МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода составляет $9,6 \pm 0,6$ нм, а в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода – $5,3 \pm 0,9$ нм. В процессе выщелачивания меди диаметр капель изменяется незначительно, и через 5 часов выщелачивания составляет: для МЭ на основе ДСН $9,3 \pm 0,5$ нм, а для МЭ на основе Д2ЭГФNa – $5,4 \pm 0,8$ нм.

Таким образом, МЭ на основе ДСН более предпочтительна для выщелачивания меди, поскольку она позволяет достичь более высокой скорости выщелачивания по сравнению с предложенной ранее микроэмульсией на основе Д2ЭГФNa при одинаковой концентрации экстрагента.

Выщелачивание меди из оксида меди (II) микроэмульсиями додецилсульфата натрия, содержащими капроновую кислоту

Было исследовано выщелачивание меди из оксида меди (II) микроэмульсиями в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – капроновая кислота – керосин – вода. Капроновая кислота относится к классу жирных кислот, которые используются для экстракции цветных металлов [135], поэтому было решено опробовать её в процессе микроэмульсионного выщелачивания меди на модельной системе с оксидом меди (II).

Составы микроэмульсий, рассмотренных в данной серии экспериментов, приведены в таблице 5.2. Сравнивали МЭ, для которых $S = 10$ и 5,6.

Таблица 5.2. Составы микроэмульсий в системе ДСН – бутанол-1 – капроновая кислота – керосин – вода, использованных для выщелачивания меди из оксида меди (II)

№	S	W	Объёмная доля воды в МЭ, Φ	$C_{ДСН}^{МЭ}$, моль/л	$C_{капроновой\ к-ты}^{МЭ}$, моль/л
1	10	40	0,23	0,32	0,24
2					2,00
3	5,6	25	0,18	0,39	1,84
4		33	0,27	0,46	2,10
5		44	0,36	0,46	2,14

Были получены кинетические кривые извлечения меди из CuO при $T = 80^\circ\text{C}$ микроэмульсиями выбранного состава, они представлены на рисунке

5.2. Номера кривых, показанных на данном рисунке, соответствуют номерам составов микроэмульсий, приведённым в таблице 5.2.

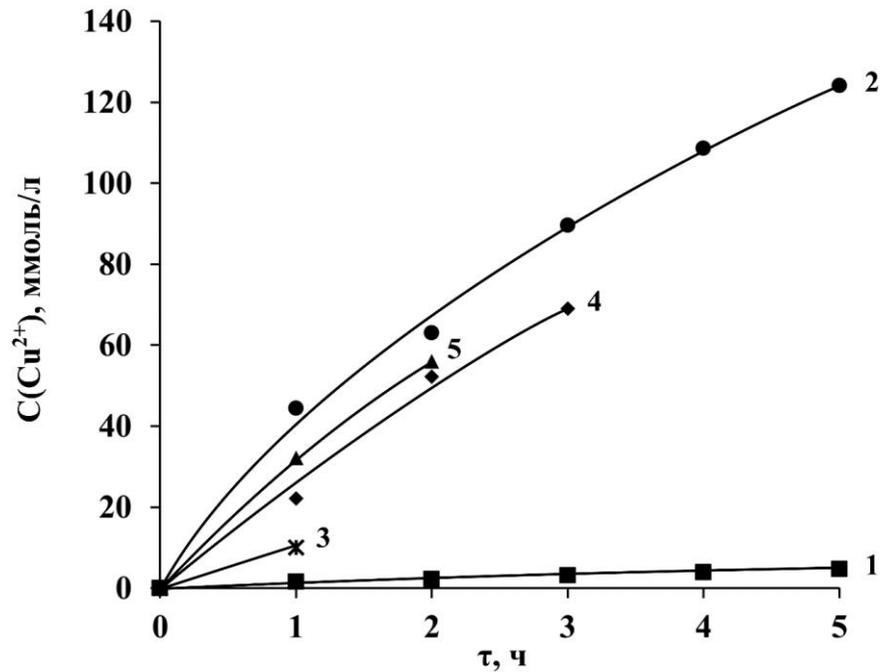


Рисунок 5.2 – Кинетические кривые выщелачивания меди из CuO микроэмульсиями в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – капроновая кислота – керосин – вода. Номера кривых соответствуют микроэмульсиям, состав которых приведён в таблице 5.2.

По кинетическим кривым были рассчитаны скорости выщелачивания на начальном этапе (за первый час выщелачивания), $dC_{Cu^{2+}}^{MЭ} / d\tau$, ммоль/м³·с. Также были рассчитаны степени извлечения меди (R , %) через 5 часов выщелачивания (для микроэмульсий с $S = 10$), либо перед расслоением микроэмульсии (для микроэмульсий с $S = 5,6$) по уравнению (5.1). Полученные значения скорости выщелачивания и степени извлечения меди приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3. Параметры выщелачивания меди из оксида меди (II) микроэмульсиями в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – капроновая кислота – керосин – вода

№	S	W	Средняя скорость за первый час выщелачивания, $dC_{Cu^{2+}}^{MЭ} / d\tau$ ммоль/м ³ ·с	Степень извлечения меди, R, %
1	10	40	0,33	1,90
2			12,33	49,66
3	5,6	25	2,78	4,00
4		33	7,04	27,60
5		44	8,94	22,42

Было определено, что микроэмульсии с $S = 10$ остаются устойчивы в течение всего изученного времени выщелачивания (5 часов). Для сравнения, микроэмульсии с $S = 5,6$ расслаиваются на две фазы уже через 1 – 3 часа после начала выщелачивания, независимо от концентрации воды и ДСН. Расслаивание МЭ оказывает негативное влияние на процесс выщелачивания, поскольку структура микроэмульсии разрушается, что приводит к снижению площади межфазной поверхности на границе «масло – вода» и, следовательно, уменьшению скорости выщелачивания.

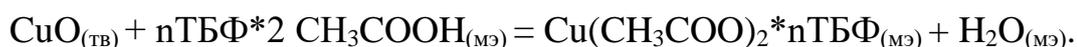
Скорость выщелачивания меди при $S = 10$ увеличивается с ростом концентрации капроновой кислоты. Степень извлечения меди через 5 часов выщелачивания микроэмульсией с $C_{\text{капроновой к-ты}}^{MЭ} = 2,00$ моль/л сопоставима со степенью извлечения меди в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода, содержащей $C_{\text{ДСН}}^{MЭ} = 0,25$ моль/л.

На основании вышесказанного следует, что микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – капроновая кислота – керосин – вода могут использоваться для выщелачивания меди. Рекомендуется использовать МЭ, которая содержит $C_{\text{ДСН}}^{MЭ} = 0,32$ моль/л, $C_{\text{капроновой к-ты}}^{MЭ} = 2,00$ моль/л, $W = 40$, $S = 10$. Эта МЭ среди

рассмотренных позволяет достичь наиболее высокой скорости выщелачивания меди, сопоставимой со скоростью выщелачивания меди МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода, а также сохраняет свою структуру во время проведения процесса.

Выщелачивание меди из оксида меди (II) микроэмульсиями додецилсульфата натрия, содержащими трибутилфосфат и уксусную кислоту

Было исследовано выщелачивание меди из оксида меди (II) микроэмульсиями в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – трибутилфосфат – уксусная кислота – керосин – вода, содержащими $C_{ДСН}^{МЭ} = 0,32$ моль/л. Выбор ТБФ в качестве экстрагента также обусловлен применением данного соединения для экстракции цветных металлов [135]. В связи с тем, что трибутилфосфат является нейтральным экстрагентом, рекомендуется его использовать в смеси с кислотами. Ранее, на примере выщелачивания меди из CuO микроэмульсией на основе Д2ЭГФНа, было определено, что наиболее эффективно медь извлекается смесью ТБФ и уксусной кислоты при соотношении числа моль ТБФ и уксусной кислоты $n_{ТБФ}:n_{уксусной\ к-ты} = 2,14$ [24]. При этом взаимодействие меди с экстрагентом при выщелачивании протекает по схеме:



Концентрации экстрагентов в данной серии экспериментов варьировались в следующем диапазоне: $C_{ТБФ}^{МЭ}$ от 0,25 до 1,00 моль/л и $C_{уксусной\ к-ты}^{МЭ}$ от 0,12 до 0,47 моль/л, а соотношение $n_{ТБФ}:n_{уксусной\ к-ты} = 2,14$.

Были получены кинетические кривые извлечения меди из CuO при $T = 80^\circ C$ микроэмульсиями выбранного состава, они представлены на рисунке 5.3. По ним были рассчитаны скорости выщелачивания на начальном этапе (за первый час выщелачивания), $dC_{Cu^{2+}}^{МЭ} / d\tau$, ммоль/м³·с. Также были рассчитаны степени извлечения меди (R , %) через 5 часов выщелачивания по уравнению (5.1). Полученные данные приведены в таблице 5.4.

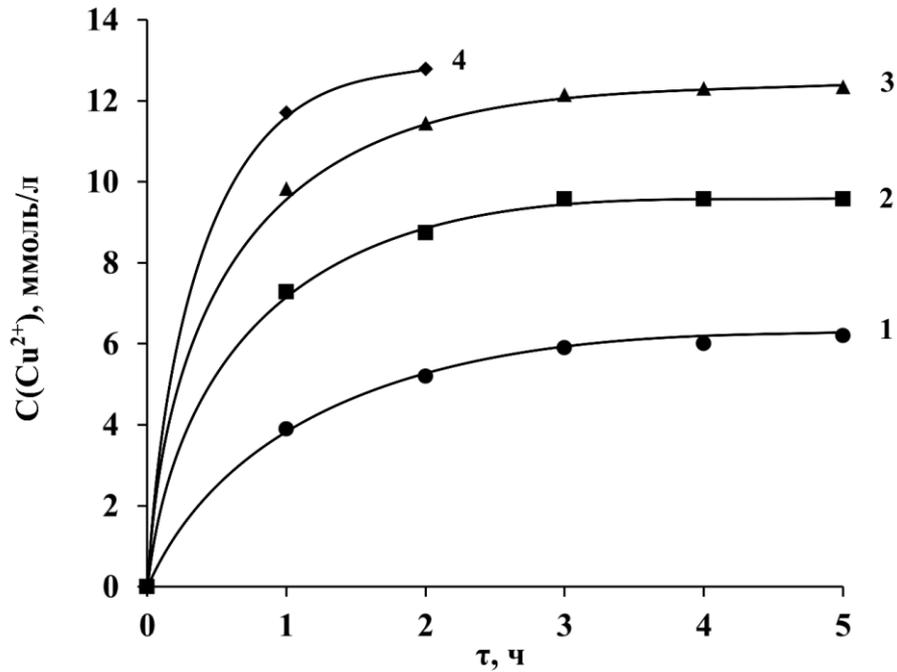


Рисунок 5.3 – Кинетические кривые выщелачивания меди из CuO микроэмульсиями в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – трибутилфосфат – уксусная кислота – керосин – вода, $C_{\text{ДСН}}^{\text{МЭ}} = 0,32$ моль/л, $S = 10$, $W = 40$. $C_{\text{ТБФ}}^{\text{МЭ}}$: 1 – 0,25 моль/л; 2 – 0,50 моль/л; 3 – 0,75 моль/л; 4 – 1,00 моль/л; $C_{\text{уксусной к-ты}}^{\text{МЭ}}$: 1 – 0,12 моль/л; 2 – 0,23 моль/л; 3 – 0,35 моль/л; 4 – 0,47 моль/л.

Таблица 5.4. Параметры выщелачивания меди из оксида меди (II) микроэмульсиями в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – трибутилфосфат – уксусная кислота – керосин – вода

№	$C_{\text{ТБФ}}^{\text{МЭ}}$, моль/л	$C_{\text{уксусной к-ты}}^{\text{МЭ}}$, моль/л	Средняя скорость за первый час выщелачивания, $dC_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{МЭ}}/d\tau$ ммоль/м ³ ·с	Степень извлечения меди, R , %
1	0,25	0,12	1,17	2,48
2	0,50	0,23	3,11	3,83
3	0,75	0,35	4,86	4,94
4	1,00	0,47	4,97	5,12

Было определено, что скорость выщелачивания меди увеличивается с ростом концентрации $C_{\text{ТБФ}}^{\text{МЭ}}$ и $C_{\text{уксусной к-ты}}^{\text{МЭ}}$, однако, даже при $C_{\text{ТБФ}}^{\text{МЭ}} = 0,75$ моль/л она 2,5 раза ниже скорости выщелачивания меди микроэмульсией ДСН с $C_{\text{капроновой к-ты}}^{\text{МЭ}} = 2,00$ моль/л, и в 3,6 раза ниже скорости выщелачивания меди микроэмульсией ДСН с $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,25$ моль/л. Увеличение концентрации ТБФ до 1,00 моль/л приводит к тому, что МЭ разрушается после двух часов выщелачивания. Вследствие этого микроэмульсия в системе ДСН – бутанол-1 – трибутилфосфат – уксусная кислота – керосин – вода наименее пригодна для выщелачивания меди.

Исследование выщелачивания меди на модельной системе с оксидом меди (II) показало, что наиболее высокие скорости выщелачивания на начальном этапе и более высокие степени извлечения через 5 часов выщелачивания достигаются при использовании микроэмульсий следующих составов:

- 1) ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода, $C_{\text{ДСН}}^{\text{МЭ}} = 0,32$ моль/л, $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,25$ моль/л, $S = 10$, $W = 40$;
- 2) ДСН – бутанол-1 – капроновая кислота – керосин – вода, $C_{\text{ДСН}}^{\text{МЭ}} = 0,32$ моль/л, $C_{\text{капроновой к-ты}}^{\text{МЭ}} = 2,00$ моль/л, $S = 10$, $W = 40$.

Эти микроэмульсии более эффективны для извлечения меди, чем МЭ Д2ЭГФКNa, сохраняют свою стабильность в ходе выщелачивания и, тем самым, могут быть рекомендованы для разработки технологических процессов выщелачивания меди из природного и техногенного сырья.

5.2. Выщелачивание цинка микроэмульсиями в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода

Цинк, наряду с медью, является распространённым компонентом твёрдого вторичного сырья, содержащего цветные металлы, в частности, гальванических шламов. В связи с этим остаётся актуальным вопрос разработки методов

переработки цинк-содержащего сырья. Возможность применения микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода для извлечения цинка была рассмотрена на модельной системе с оксидом цинка.

Для исследования были выбраны МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода, содержащие $C_{ДСН}^{МЭ} = 0,32$ моль/л, $S = 10$, $W = 20$ (объёмная доля воды в МЭ $\Phi = 0,12$). В качестве экстрагентов использовали Д2ЭГФК ($C_{Д2ЭГФК}^{МЭ} = 0,25$ моль/л), капроновую кислоту ($C_{капроновой\ к-ты}^{МЭ} = 0,25$ и $2,00$ моль/л), а также смесь ТБФ и уксусной кислоты ($C_{ТБФ}^{МЭ} = 0,25$ моль/л, $C_{уксусной\ к-ты}^{МЭ} = 0,12$ моль/л). Уменьшение количества воды было вызвано тем, что при более высоких W уже на первом часу выщелачивания происходило разрушение структуры МЭ. Полученный результат сравнивали с выщелачиванием цинка из ZnO микроэмульсией в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода, содержащей $C_{Д2ЭГФNa}^{МЭ} = 1,23$ моль/л, $C_{Д2ЭГФК}^{МЭ} = 0,25$ моль/л, $W = 10$ (объёмная доля воды в МЭ $\Phi = 0,22$). В качестве твердой фазы для выщелачивания использовался чистый ZnO (размер частиц 2 – 40 мкм), взятый в избытке по сравнению с количеством экстрагентов.

Были получены кинетические кривые извлечения цинка из ZnO при $T = 80^\circ\text{C}$ микроэмульсиями выбранного состава, они представлены на рисунке 5.4. По кинетическим кривым были рассчитаны скорости выщелачивания на начальном этапе (для МЭ ДСН с Д2ЭГФК – за первые 10 минут выщелачивания, для остальных МЭ – за первый час выщелачивания), $dC_{Zn^{2+}}^{МЭ} / d\tau$, ммоль/м³·с. Также были рассчитаны степени извлечения цинка (R , %) через 5 часов выщелачивания по уравнению:

$$R = \frac{n_{Zn^{2+}}^{МЭ}}{n_{Zn}^{тв.ф.}} \cdot 100\% , \quad (5.2)$$

где $n_{Zn^{2+}}^{МЭ}$ – количество цинка в микроэмульсии через 5 часов выщелачивания, моль; $n_{Zn}^{тв.ф.}$ – количество цинка в навеске ZnO, взятой для выщелачивания, моль.

Полученные значения скорости выщелачивания и степени извлечения цинка приведены в таблице 5.5.

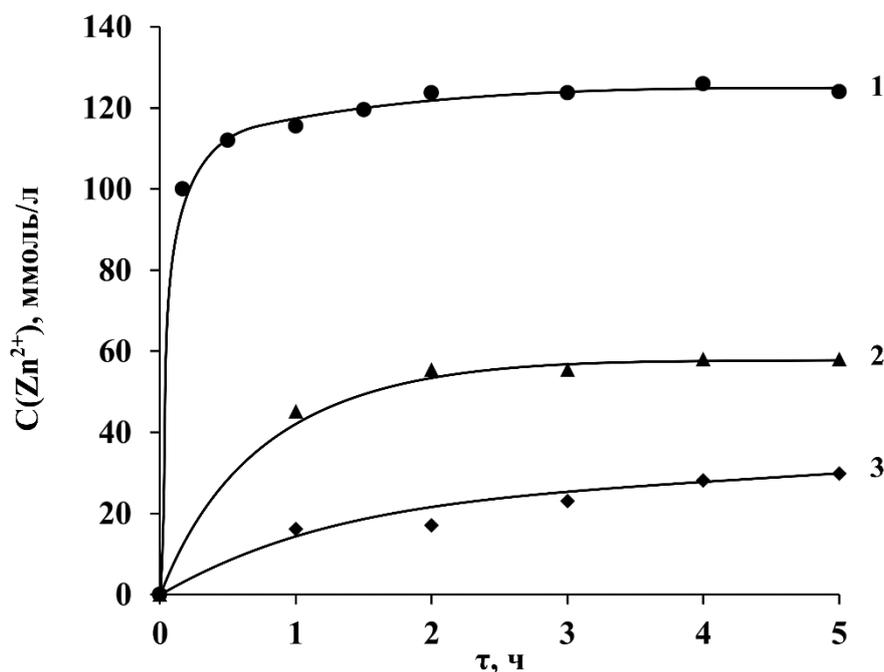
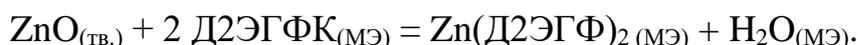


Рисунок 5.4 – Кинетические кривые выщелачивания цинка из ZnO микроэмульсиями в системах: 1 – ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода; 2 – Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода; 3 – ДСН – бутанол-1 – ТБФ – уксусная кислота – керосин – вода.

По кинетическим кривым определено, что наиболее высокая скорость извлечения цинка достигается при использовании МЭ додецилсульфата натрия, содержащей Д2ЭГФК. Процесс выщелачивания выходит на равновесие через 2 часа, при этом соотношение числа моль ионов Zn^{2+} и числа моль Д2ЭГФК в МЭ достигает $n_{Zn^{2+}} : n_{Д2ЭГФК} = 1:2$. Это позволяет предположить, что в результате выщелачивания образуются соединения $Zn(Д2ЭГФ)_2$, согласно уравнению:



Аналогичное соотношение количества металла и Д2ЭГФК в микроэмульсии при выходе на равновесие ранее было показано для процесса выщелачивания меди МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода [23, 24]. Для сравнения, в процессе жидкостной экстракции Д2ЭГФК образует с

двухзарядными катионами металлов соединения типа $Me(D2ЭГФ)_2 \cdot 2D2ЭГФК$ [133]. Таким образом, использование микроэмульсий, содержащих Д2ЭГФК, позволяет в два раза уменьшить количество молекул Д2ЭГФК, необходимых для взаимодействия с одним катионом металла, и тем самым повысить ёмкость экстрагента при выщелачивании не только меди, но и цинка.

Таблица 5.5. Параметры выщелачивания цинка из оксида цинка микроэмульсиями в системах додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода и Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода

№	Состав микроэмульсии	Средняя скорость за первый час выщелачивания, $dC_{Zn^{2+}}^{MЭ} / d\tau$ ммоль/м ³ ·с	Степень извлечения меди, R, %
1	ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода	166,33*	50,22
2	Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода	12,57	23,51
3	ДСН – бутанол-1 – ТБФ – уксусная кислота – керосин – вода	4,51	12,01

*Указана скорость в первые 10 минут выщелачивания

Выщелачивание цинка МЭ в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода и ДСН – бутанол-1 – ТБФ – уксусная кислота – керосин – вода характеризуется значительно меньшей скоростью, по сравнению с ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода. Тем не менее, все рассмотренные МЭ сохраняют свою структуру в процессе выщелачивания, а диаметр их капель практически не изменяется. Гидродинамический диаметр капель МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода до выщелачивания составляет 6,0

$\pm 0,3$ нм, а после выщелачивания – $6,3 \pm 0,2$ нм. Для МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода диаметр каплей до выщелачивания составляет $5,3 \pm 0,9$ нм, а после выщелачивания – $7,0 \pm 0,4$ нм.

Также определено, что МЭ ДСН, содержащие капроновую кислоту, не пригодны для извлечения цинка. В таких микроэмульсиях уже на первом часу выщелачивания при охлаждении до комнатной температуры происходит постепенное образование гелеобразной структуры. Микрофотография такой структуры, полученная с помощью оптического микроскопа при скрещенных поляроидах, приведена на рисунке 5.5.

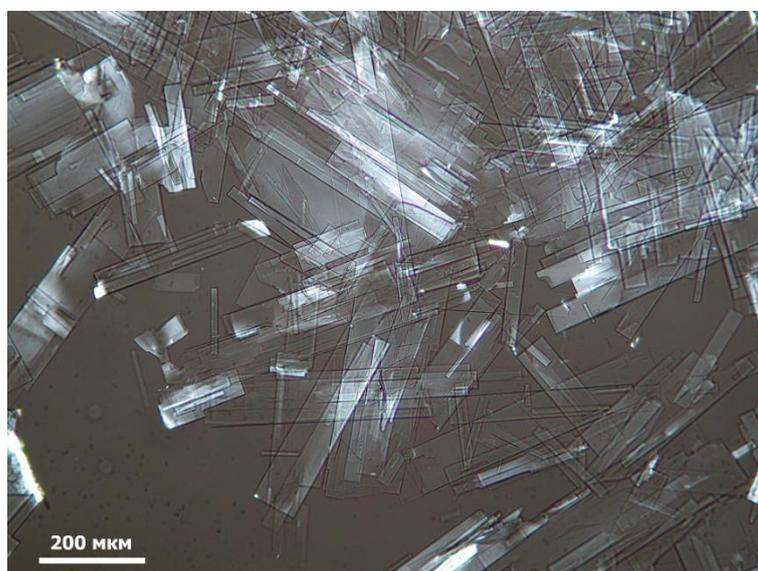


Рисунок 5.5 – Микрофотография в поляризованном свете кристаллов гексаноата цинка, образующегося при выщелачивании цинка из ZnO микроэмульсией в системе ДСН – бутанол-1 – капроновая кислота – керосин – вода; $C_{\text{капроновой к-ты}}^{\text{МЭ}} := 2,00$ моль/л.

Наиболее вероятно, что образующиеся структуры являются кристаллами гексаноата цинка – цинковой соли капроновой кислоты. Согласно литературным данным, такие кристаллы относятся к моноклинной сингонии, и имеют пластинчатую форму [164]. Образование кристаллов приводит к тому, что становится затруднительным отделение МЭ от частиц ZnO, вследствие которого

точное определение концентрации цинка в микроэмульсии невозможно. Поэтому МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – капроновая кислота – керосин не пригодны для выщелачивания цинка из оксидного сырья.

Микроэмульсия в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода, содержащая $C_{\text{ДСН}}^{\text{МЭ}} = 0,32$ моль/л, $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,25$ моль/л, $S = 10$, $W = 10$ (объёмная доля воды в МЭ $\Phi = 0,06$), была испытана для выщелачивания цинка из образца цинкового гальванического шлама, полученного из электролита цинкования, предоставленного НИИ «Полнос» им. М.Ф. Стельмаха. Цинк в шламе находился в виде $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Массовая доля цинка в шламе составляла 31%, влажность шлама – 19,2%. Примесей других металлов в шламе не было обнаружено. Выщелачивание проводилось при воздействии ультразвука без дополнительного внешнего нагрева ($T = 50^\circ\text{C}$).

Была получена кинетическая кривая извлечения цинка из данного шлама, она представлена на рисунке 5.6.

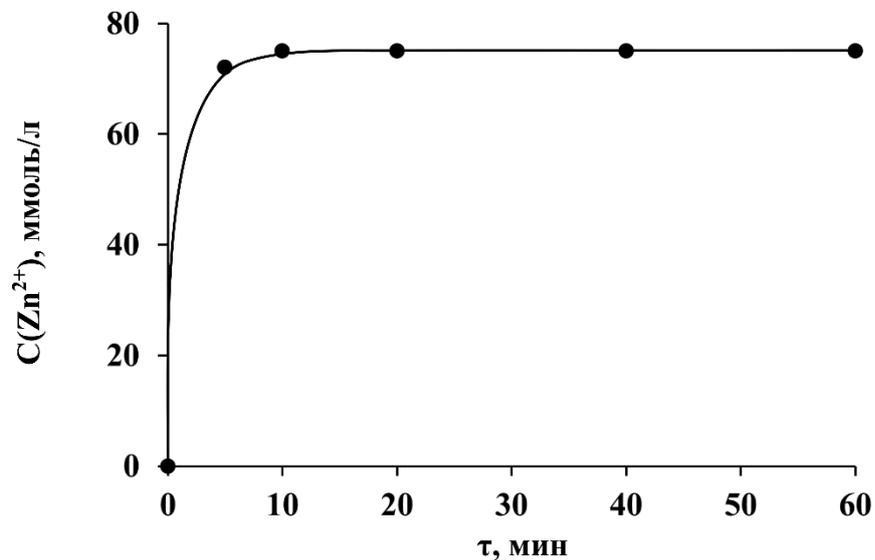


Рисунок 5.6 – Кинетическая кривая выщелачивания цинка из образца промышленного гальванического шлама, содержащего $\text{Zn}(\text{OH})_2$, микроэмульсией в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода.

По кинетической кривой рассчитана скорость за первые 5 минут выщелачивания, $dC_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{МЭ}}/d\tau$, ммоль/м³·с, а также степень извлечения цинка (R , %) по уравнению (5.2). Определено, что скорость извлечения цинка за первые 5 минут выщелачивания составляет 240 моль/м³·с. Процесс выщелачивания выходит на равновесие уже через 10 минут, при этом степень извлечения цинка составляет 97,60%. МЭ сохраняют свою структуру в процессе выщелачивания, а диаметр её каплей практически не изменяется.

Гидродинамический диаметр каплей рассмотренной МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода до выщелачивания составляет $4,5 \pm 0,3$ нм, а после выщелачивания цинка – $3,8 \pm 1,3$ нм. Исходя из этого, можно судить о пригодности микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода для выщелачивания цинка не только из оксидного сырья, но также и промышленных гальванических шламов.

Исследование выщелачивания цинка на модельной системе с оксидом цинка показало, что наиболее высокая скорость выщелачивания на начальном этапе и более высокая степень извлечения цинка достигаются при использовании микроэмульсии следующего состава:

ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода, $C_{\text{ДСН}}^{\text{МЭ}} = 0,32$ моль/л, $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,25$ моль/л, $S = 10$, $W = 20$.

Эта микроэмульсия наиболее эффективна для извлечения цинка среди рассмотренных. Она сохраняет свою стабильность в ходе выщелачивания и позволяет наиболее полно извлечь цинк из ZnO уже через 2 часа выщелачивания.

При выщелачивании цинка из образца промышленного гальванического шлама микроэмульсия в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода показывает высокую степень извлечения цинка (97,60%) уже через 10 минут процесса. Благодаря этому, данная МЭ может быть рекомендована для разработки технологических процессов выщелачивания цинка как из природного, так и техногенного сырья.

5.3. Заключение по главе 5

Микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода могут использоваться для выщелачивания цветных металлов из твёрдого сырья. На модельной системе с оксидом меди (II) показано, что наиболее высоких скоростей выщелачивания и степеней извлечения меди можно достигнуть при использовании микроэмульсий следующего состава:

ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода, $C_{\text{ДСН}}^{\text{МЭ}} = 0,32$ моль/л, $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,25$ моль/л, $S = 10$, $W = 40$;

ДСН – бутанол-1 – капроновая кислота – керосин – вода, $C_{\text{ДСН}}^{\text{МЭ}} = 0,32$ моль/л, $C_{\text{капроновой к-ты}}^{\text{МЭ}} = 2,00$ моль/л, $S = 10$, $W = 40$.

В процессе выщелачивания эти микроэмульсии сохраняют свою структуру, а гидродинамический диаметр их капель практически не изменяется.

На модельной системе с оксидом цинка определено, что наиболее высокой скорости выщелачивания и степени извлечения цинка можно достигнуть при использовании микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода, $C_{\text{ДСН}}^{\text{МЭ}} = 0,32$ моль/л, $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,25$ моль/л, $S = 10$, $W = 20$.

Процесс выщелачивания цинка такой МЭ выходит на равновесие через 2 часа. соотношение числа моль ионов Zn^{2+} и Д2ЭГФК в МЭ при этом достигает $n_{\text{Zn}^{2+}} : n_{\text{Д2ЭГФК}} = 1:2$, что говорит об образовании соединений $\text{Zn}(\text{Д2ЭГФ})_2$ в результате выщелачивания. Структура микроэмульсии сохраняется в процессе выщелачивания, что подтверждается незначительным изменением гидродинамического диаметра её капель.

Показана возможность извлечения ионов цинка из промышленного гальванического шлама микроэмульсией в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода, $C_{\text{ДСН}}^{\text{МЭ}} = 0,32$ моль/л, $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}} = 0,25$ моль/л, $S = 10$, $W = 10$. При времени выщелачивания 15 минут степень извлечения цинка составила 97,6 %.

Полученные результаты являются основой для разработки процессов выщелачивания цветных металлов (меди, цинка) из различных видов техногенного сырья, включая гальванические шламы.

Заключение

По итогам проведённого исследования были сделаны следующие выводы:

1. Показано разнонаправленное влияние ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в зависимости от её концентрации на физико-химические свойства микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода: на солубилизационную ёмкость по воде, удельную электропроводность, распределение воды в каплях микроэмульсии по типам ассоциатов, гидродинамический диаметр капель.

2. На модельной системе с оксидом меди (II) определено, что скорость выщелачивания меди перколированными обратными микроэмульсиями в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода и додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода выше, чем обратными микроэмульсиями с изолированными каплями.

3. На фазовых диаграммах систем ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода, содержащих экстрагенты Д2ЭГФК, капроновую кислоту, а также смесь трибутилфосфата и уксусной кислоты определены области существования микроэмульсий.

4. Показано, что при повышении концентрации экстрагентов в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода солубилизационная ёмкость МЭ по воде увеличивается для капроновой кислоты и снижается для Д2ЭГФК и смеси трибутилфосфата и уксусной кислоты, а гидродинамический диаметр капель микроэмульсии линейно возрастает, наклон линий увеличивается в ряду капроновая кислота < трибутилфосфат < Д2ЭГФК.

5. На модельных системах с оксидом меди (II) и оксидом цинка показана возможность выщелачивания цветных металлов из оксидного сырья микроэмульсиями в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода, определены составы микроэмульсий для выщелачивания меди и цинка из оксидного сырья; показана возможность выщелачивания цинка из гальванического шлама разработанной микроэмульсией.

Полученные результаты можно использовать в дальнейшем для разработки новых технологий для гидрометаллургической переработки рудного и вторичного техногенного сырья, в том числе отходов гальванического производства.

Список сокращений и обозначений

Д2ЭГФК	Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота
Д2ЭГФNa	Ди-(2-этилгексил)фосфат натрия
АОТ	Бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия
ДСН	Додецилсульфат натрия
ПАВ	Поверхностно-активное вещество
ККМ	Критическая концентрация мицеллообразования
МЭ	Микроэмульсия
W	Соотношение числа моль воды и ПАВ в микроэмульсии
S	Соотношение числа моль соПАВ (спирт, экстрагент) и ПАВ в микроэмульсии
$C_i^{o.ф.}$	Концентрация компонентов в органической фазе микроэмульсии
$C_i^{MЭ}$	Концентрация компонентов в микроэмульсии
Φ	Объемная доля воды в микроэмульсии
d	Гидродинамический диаметр капель микроэмульсии
\varkappa	Удельная электропроводность микроэмульсии
ρ	Плотность
n_D	Показатель преломления
η	Динамическая вязкость

Список литературы

1. Handbook of Microemulsion Science and Technology / ed. by P. Kumar, K.L. Mittal. – New York: Marcel Dekker, Inc., 1999.– 841p.
2. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнсон, Б. Кронберг, Б. Линдман – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.– 528с.
3. Dantas Neto A.A. Microemulsions as potential interfacial chemical systems applied in the petroleum industry / ed. by M. Faun. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009. – P. 411–449.
4. Tomšić M. Simple alcohols and their role in the structure and interactions of microemulsion systems / ed. by M. Faun. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009. – P. 143–183.
5. Biasutti M.A. Kinetics of reactions catalyzed by enzymes in solutions of surfactants / Biasutti M.A., Abuin E.B., Silber J.J., Correa N.M., Lissi E.A. // Advances in Colloid and Interface Science – 2008. – V. 136 – N 1–2 – P.1–24.
6. Holmberg K. Organic reactions in microemulsions / Holmberg K. // European Journal of Organic Chemistry – 2007. – V. 8 – N 5 – P.731–742.
7. Microemulsions. Properties and applications / ed. by M. Faun. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009.– 534p.
8. Мурашова Н.М. Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы лецитина как системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ / Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю., Мезина Е.Д., Юртов Е.В. // Российские нанотехнологии – 2019. – Т. 14 – № 1–2 – С.69–75.
9. Товстун С.А. Получение наночастиц в обратных микроэмульсиях / Товстун С.А., Разумов В.Ф. // Успехи химии – 2011. – Т. 80 – № 10 – С.996–1012.
10. Eastoe J. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles / Eastoe J., Hollamby M.J., Hudson L. // Advances in Colloid and Interface Science – 2006. – V. 128–130 – N 2006 – P.5–15.
11. Eriksson S. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis / Eriksson S., Nylén U., Rojas S., Boutonnet

M. // *Applied Catalysis A: General* – 2004. – V. 265 – N 2 – P.207–219.

12. Boutonnet M. Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis / Boutonnet M., Lögdberg S., Elm Svensson E. // *Current Opinion in Colloid and Interface Science* – 2008. – V. 13 – N 4 – P.270–286.

13. Boutonnet M. Microemulsion droplets to catalytically active nanoparticles. How the application of colloidal tools in catalysis aims to well designed and efficient catalysts / Boutonnet M., Sanchez-Dominguez M. // *Catalysis Today* – 2017. – V. 285 – P.89–103.

14. Lim S.K. Preparation of ZnO nanorods by microemulsion synthesis and their application as a CO gas sensor / Lim S.K., Hwang S.H., Kim S., Park H. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2011. – V. 160 – N 1 – P.94–98.

15. Bai S. Reverse microemulsion in situ crystallizing growth of ZnO nanorods and application for NO₂ sensor / Bai S., Chen L., Chen S., Luo R., Li D., Chen A., Liu C.C. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2014. – V. 190 – P.760–767.

16. Du Y. Preparation of NiO nanoparticles in microemulsion and its gas sensing performance / Du Y., Wang W., Li X., Zhao J., Ma J., Liu Y., Lu G. // *Materials Letters* – 2012. – V. 68 – P.168–170.

17. Liang S. Highly sensitive acetone gas sensor based on ultrafine α -Fe₂O₃ nanoparticles / Liang S., Li J., Wang F., Qin J., Lai X., Jiang X. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2017. – V. 238 – № 3 – P.923–927.

18. Puig J.E. Semicontinuous microemulsion polymerization / Puig J.E., Rabelero M. // *Current Opinion in Colloid and Interface Science* – 2016. – V. 25 – P.83–88.

19. Huang Y.J. Copper etching by water-in-oil microemulsions / Huang Y.J., Yates M.Z. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* – 2006. – V. 281 – N 1–3 – P.215–220.

20. Мурашова Н.М. Химическое полирование алюминия с помощью обратных микроэмульсий, содержащих кислоту / Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Субчева Е.Н., Краснова О.Г., Юртов Е.В. // *Физикохимия поверхности и*

защита материалов – 2020. – Т. 56 – № 3 – С.309–316.

21. Watarai H. Microemulsions in separation sciences / Watarai H. // *Journal of Chromatography A* – 1997. – V. 780 – N 1–2 – P.93–102.

22. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Способ извлечения металлов из твердофазного сырья / Патент RU 2349652 (Россия) от 17.04.2007. Опубликовано 20.03.2009, Бюл. № 8.

23. Murashova N.M. Effect of bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate microemulsion for selective extraction of non-ferrous metals / Murashova N.M., Levchishin S.Y., Yurtov E.V. // *Journal of Surfactants and Detergents* – 2014. – V. 17 – N 6 – P.1249–1258.

24. Murashova N.M. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate / Murashova N.M., Levchishin S.Y., Yurtov E. V. // *Hydrometallurgy* – 2018. – V. 175 – P.278–284.

25. Perez de Ortiz S. Recent Advances in Solvent Extraction Processes / ed. by. J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin. – New York: Marcel Dekker, Inc., 2004. – P. 645–670.

26. Tondre C. Micellar and microemulsion systems to perform heterogeneous reactions, biphasic extraction and solute transport / Tondre C., Hebrant M. // *Journal of Molecular Liquids* – 1997. – V. 72 – N 1–3 – P.279–294.

27. Tao Z. Extraction of cobalt by CTMAB / Tao Z., Yan-Zhao Y., Zhan-Yu L., Chuan-Bo X., Xue-Mei X. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* – 2006. – V. 267 – N 2 – P.401–406.

28. Yang Y.Z. Study on the extraction of cobalt and nickel from NH_4SCN solution by Winsor II microemulsion system / Yang Y.Z., Zhu T., Xia C.B., Xin X.M., Liu L., Liu Z.Y. // *Separation and Purification Technology* – 2008. – V. 60 – N 2 – P.174–179.

29. Wang W.Y. Selective recovery of cobalt from the cathode materials of NMC type Li-ion battery by ultrasound-assisted acid leaching and microemulsion extraction / Wang W.Y., Yen C.H., Hsu J.K. // *Separation Science and Technology* – 2020. – V. 55 – N 16 – P.3028–3035.

30. Lu W. Extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions by CTAB/n-heptane/iso-amyl alcohol/Na₂SO₃ microemulsion / Lu W., Lu Y., Liu F., Shang K., Wang W., Yang Y. // *Journal of Hazardous Materials* – 2011. – V. 186 – N 2–3 – P.2166–2170.

31. He D. Studies of the chemical properties of tri-n-octylamine-secondary octanol-kerosene-HCl-H₂O microemulsions and its extraction characteristics for cadmium(II) / He D., Yang C., Ma M., Zhuang L., Chen X., Chen S. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* – 2004. – V. 232 – N 1 – P.39–47.

32. Guo Y. Microemulsion extraction: An efficient way for simultaneous detoxification and resource recovery of hazardous wastewater containing V(V) and Cr(VI) / Guo Y., Li H.Y., Yuan Y.H., Huang J., Diao J., Xie B. // *Journal of Hazardous Materials* – 2020. – V. 386 – P.121948.

33. Guo Y. Recovery of vanadium from vanadium slag with high phosphorus content via recyclable microemulsion extraction / Guo Y., Li H.Y., Shen S., Wang C. jie, Diao J., Xie B. // *Hydrometallurgy* – 2020. – V. 198 – P.105509.

34. Guo Y. Efficient separation of V(V) and Cr(VI) in aqua by microemulsion extraction / Guo Y., Li H.Y., Huang J., Shen S., Wang C.J., Wu Z.Y., Xie B. // *Separation and Purification Technology* – 2020. – V. 238 – P.116409.

35. Guo Y. Highly efficient separation and recovery of Si, V, and Cr from V-Cr-bearing reducing slag / Guo Y., Li H.Y., Cheng J., Shen S., Diao J., Xie B. // *Separation and Purification Technology* – 2021. – V. 263 – P.118396.

36. Guo Y. A novel process for comprehensive resource utilization of hazardous chromium sludge: Progressive recovery of Si, V, Fe and Cr / Guo Y., Li H.Y., Shen S., Cheng J., Diao J., Xie B. // *Journal of Hazardous Materials* – 2021. – V. 405 – P.124669.

37. Liu F. Extraction of germanium by the AOT microemulsion with N235 system / Liu F., Yang Y., Lu Y., Shang K., Lu W., Zhao X. // *Industrial and Engineering Chemistry Research* – 2010. – V. 49 – N 20 – P.10005–10008.

38. Lou Z. Selective extraction and separation of Re(VII) from Mo(VI) by TritonX-100/N235/iso-amyl alcohol/n-heptane/NaCl microemulsion system / Lou Z.,

Guo C., Feng X., Zhang S., Xing Z., Shan W., Xiong Y. // *Hydrometallurgy* – 2015. – V. 157 – P.199–206.

39. Lou Z. Extraction of Re(VII) from hydrochloric acid medium by N263/TBP/n-heptane/NaCl microemulsion / Lou Z., Cui X., Zhang S., Feng X., Shan W., Xiong Y. // *Hydrometallurgy* – 2016. – V. 165 – P.329–335.

40. Jiang J. Extraction of gold from alkaline cyanide solution by the tetradecyldimethylbenzylammonium chloride/tri-n-butyl phosphate/n-heptane system based on a microemulsion mechanism / Jiang J., Wang X., Zhou W., Gao H., Wu J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – V. 4 – N 18 – P.4489–4494.

41. Castro Dantas T.N. New surfactant for gallium and aluminum extraction by microemulsion / Castro Dantas T.N., Lucena Neto M.H. De, Dantas Neto A.A., Alencar Moura M.C.P., Barros Neto E.L. // *Industrial and Engineering Chemistry Research* – 2005. – V. 44 – N 17 – P.6784–6788.

42. Yang X. High-efficient synergistic extraction of Co(II) and Mn(II) from wastewater via novel microemulsion and annular centrifugal extractor / Yang X., Jie F., Wang B., Bai Z. // *Separation and Purification Technology* – 2019. – V. 209 – P.997–1006.

43. Jie F. Study on extraction of cobalt(II) by sodium laurate/pentan-1-ol/heptane/NaCl microemulsion system / Jie F., Bai Z., Yang X. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* – 2018. – V. 315 – N 3 – P.581–593.

44. Jie F. Extraction of Mn(II) from NaCl solution by NaCl/sodium oleate/n-pentanol/n-heptane microemulsion system / Jie F., Bai Z., Yang X. // *Separation Science and Technology* – 2018. – V. 53 – N 9 – P.1351–1360.

45. Wang W. Extraction of europium by sodium oleate/pentanol/heptane/NaCl microemulsion system / Wang W., Lu W.J., Yang Y.Z., Lu Y.M., Zhao H., Guo Q.W. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* – 2012. – V. 292 – N 3 – P.1093–1098.

46. Xia C.B. Extraction of rare earth metal samarium by microemulsion / Xia C.B., Yang Y.Z., Xin X.M., Wang S.X. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* – 2008. – V. 275 – N 3 – P.535–540.

47. Shang K. Extraction of cobalt by the AOT microemulsion system / Shang K., Yang Y.Z., Guo J.X., Lu W.J., Liu F., Wang W. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* – 2012. – V. 291 – N 3 – P.629–633.

48. Vijayalakshmi C.S. Extraction of Trivalent Metals and Separation of Binary Mixtures of Metals Using Winsor II Microemulsion Systems / Vijayalakshmi C.S., Gulari E. // *Separation Science and Technology* – 1992. – V. 27 – N 2 – P.173–198.

49. Naganawa H. Cooperative effect of carbamoylmethylene phosphine oxide on the extraction of lanthanides(III) to water-in-oil microemulsion from concentrated nitric acid medium / Naganawa H., Suzuki H., Tachimori S. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2000. – V. 2 – N 14 – P.3247–3253.

50. Yu L. Preparation of mesoporous ZrO_2 with the middle phase formed in a trioctyl (or alkyl) phosphinic oxide-kerosene/ $HCl-ZrOCl_2$ extraction system / Yu L., Gu G., Yang J., Zhu H., Chen L., Feng L., Fu X. // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2003. – V. 265 – N 1 – P.101–105.

51. Gao S. Solvent extraction of thorium(IV) using W/O microemulsion / Gao S., Shen X., Chen Q., Gao H. // *Science China Chemistry* – 2012. – V. 55 – N 9 – P.1712–1718.

52. Bauer D.L.R., Komornicki J.L., Tellier J.B. Liquid-liquid extraction with the aid of microemulsions of substances dissolved in water / Patent US 4587106. Published 06.05.1986.

53. Brejza E. V. Phenomena affecting the equilibrium of Al(III) and Zn(II) extraction with Winsor II microemulsions / Brejza E. V., Perez De Ortiz E.S. // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2000. – V. 227 – N 1 – P.244–246.

54. Sun M. Insights into the saponification process of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid extractant: Thermodynamics and structural aspects / Sun M., Liu S., Zhang Y., Liu M., Yi X., Hu J. // *Journal of Molecular Liquids* – 2019. – V. 280 – P.252–258.

55. Lupi C. Effectiveness of saponified D2EHPA in Zn(II) selective extraction from concentrated sulphuric solutions / Lupi C., Piloni D. // *Minerals Engineering* – 2020. – V. 150 – P.106278.

56. Jiaqing C., Yang L., Jianhong W., Xiaoxuan Z. Method for extracting and separating copper and cobalt in waste lithium ion battery leach solution with microemulsion / Patent CN 103173616. Published 26.06.2013.

57. Bauer D.L.R., Komornicki J.L., Tellier J. Process of liquid-liquid extraction of metals, with the aid of a microemulsion, from an aqueous solution / Patent US 4555343. Published 26.11.1985.

58. Tong Y. Microemulsion extraction of gold(III) from hydrochloric acid medium using ionic liquid as surfactant and extractant / Tong Y., Han L., Yang Y. // Industrial and Engineering Chemistry Research – 2012. – V. 51 – N 50 – P.16438–16443.

59. Xiang Z. Equilibrium, thermodynamics and kinetics study on Au(III) extraction by gemini surfactant with different spacer length / Xiang Z., Wang S., Yang Y., Xin X. // Separation Science and Technology (Philadelphia) – 2019. – V. 54 – N 6 – P.985–995.

60. Zheng Y. Extraction of palladium (II) by a silicone ionic liquid-based microemulsion system from chloride medium / Zheng Y., Fang L., Yan Y., Lin S., Liu Z., Yang Y. // Separation and Purification Technology – 2016. – V. 169 – N 1 – P.289–295.

61. Lopian T. A formulator's cut of the phase prism for optimizing selective metal extraction / Lopian T., Dourdain S., Kunz W., Zemb T. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects – 2018. – V. 557 – P.2–8.

62. Юртов Е.В. Выщелачивание металлов экстрагент-содержащими микроэмульсиями / Юртов Е.В., Мурашова Н.М. // Химическая технология – 2010. – Т. 11 – № 8 – С.479–483.

63. Мурашова Н.М. Извлечение ионов меди(II) наноструктурированным реагентом - микроэмульсией ди-(2-этилгексил)фосфата натрия / Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. // Химическая технология – 2012. – Т. 13 – № 1 – С.19–25.

64. Yu Z.J. Giant Rodlike Reversed Micelles Formed by Sodium Bis(2-ethylhexyl) Phosphate in n-Heptane / Yu Z.J., Neuman R.D. // Langmuir – 1994. – V.

10 – N 8 – P.2553–2558.

65. Yu Z.J. Reversed Micellar Solution-to-Bicontinuous Microemulsion Transition in Sodium Bis(2-ethylhexyl) Phosphate/n-Heptane/Water System / Yu Z.J., Neuman R.D. // *Langmuir* – 1995. – V. 11 – N 4 – P.1081–1086.

66. Yu Z.J. Light-Scattering Measurements of Surfactant Solutions / Yu Z.J., Neuman R.D. // *Langmuir* – 1992. – V. 8 – N 8 – P.2074–2076.

67. Yu Z.J. The Role of Water in the Formation of Reversed Micelles: An Antimicellization Agent / Yu Z.J., Zhou N.F., Neuman R.D. // *Langmuir* – 1992. – V. 8 – N 8 – P.1885–1888.

68. Ibrahim T.H. Role of water molecules in sodium bis(2-ethylhexyl) phosphate reversed micelles in n-heptane / Ibrahim T.H. // *Journal of the Franklin Institute* – 2010. – V. 347 – N 5 – P.875–881.

69. Feng K.I. Equilibrium properties of crystallites and reverse micelles of sodium bis(2-ethylhexyl) phosphate in benzene / Feng K.I., Schelly Z.A. // *Journal of Physical Chemistry* – 1995. – V. 99 – N 47 – P.17207–17211.

70. Feng K.I. Electric birefringence dynamics of crystallites and reverse micelles of sodium bis(2-ethylhexyl)phosphate in benzene / Feng K.I., Schelly Z.A. // *Journal of Physical Chemistry* – 1995. – V. 99 – N 47 – P.17212–17218.

71. Faure A. Aggregation and dynamical behavior in sodium diethylhexyl phosphate/water/benzene inverted micelles / Faure A., Tistchenko A.M., Zemb T., Chachaty C. // *Journal of Physical Chemistry* – 1985. – V. 89 – N 15 – P.3373–3378.

72. Steytler D.C. Structure of reversed micelles formed by metal salts of bis(ethylhexyl) phosphoric acid / Steytler D.C., Jenta T.R., Robinson B.H., Eastoe J., Heenan R.K. // *Langmuir* – 1996. – V. 12 – N 6 – P.1483–1489.

73. Neuman R.D. Characterization of association microstructures in hydrometallurgical nickel extraction by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid / Neuman R.D., Sang J.P. // *Journal of Colloid And Interface Science* – 1992. – V. 152 – N 1 – P.41–53.

74. Yu Z.J. Aggregation behavior of cobalt(II), nickel(II), and copper(II) bis(2-ethylhexyl) phosphate complexes in n-heptane / Yu Z.J., Ibrahim T.H., Neuman R.D.

// Solvent Extraction and Ion Exchange – 1998. – V. 16 – N 6 – P.1437–1463.

75. Gaonkar A.G. Interfacial Activity, Extractant Selectivity, and Reversed Micellization in Hydrometallurgical Liquid / Liquid Extraction Systems / Gaonkar A.G., Neuman R.D. // Journal of Colloid and Interface Science – 1987. – V. 119 – N 1 – P.251–261.

76. Gao S. Characterization of reversed micelles formed in solvent extraction of thorium(IV) by bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid. Transforming from rodlike to wormlike morphology / Gao S., Sun T., Chen Q., Shen X. // Radiochimica Acta – 2016. – V. 104 – N 7 – P.457–469.

77. Steytler D.C. Ammonium bis(ethylhexyl) phosphate: A new surfactant for microemulsions / Steytler D.C., Sargeant D.L., Welsh G.E., Robinson B.H., Heenan R.K. // Langmuir – 1996. – V. 12 – N 22 – P.5312–5318.

78. Shioi A. Phase equilibrium of sodium bis(2-ethylhexyl) phosphate/water/n-heptane/sodium chloride microemulsion / Shioi A., Harada M., Matsumoto K. // Journal of Physical Chemistry – 1991. – V. 95 – N 19 – P.7495–7502.

79. Shioi A. X-ray and light scattering from oil-rich microemulsions containing sodium bis(2-ethylhexyl) phosphate / Shioi A., Harada M., Tanabe M. // Langmuir – 1996. – V. 12 – N 13 – P.3201–3205.

80. Юртов Е.В. Фазовые равновесия и неравновесные структуры в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия-декан-вода / Юртов Е.В., Мурашова Н.М. // Коллоидный журнал – 2004. – Т. 66 – № 5 – С.1–6.

81. Мурашова Н.М. Микроэмульсии с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой для выщелачивания цветных металлов из шламов / Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. // Химическая технология – 2011. – Т. 12 – № 7 – С.405–410.

82. Li Q. Comparative study on the structure of reverse micelles. 2. FT-IR, ¹H NMR, and electrical conductance of H₂O/AOT/NaDEHP/n-heptane systems / Li Q., Li T., Wu J. // Journal of Physical Chemistry B – 2000. – V. 104 – N 38 – P.9011–9016.

83. Zhou N. Spectroscopic characterization of solubilized water in reversed micelles and microemulsions: Sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate and sodium

bis(2-ethylhexyl) phosphate in n-heptane / Zhou N., Li Q., Wu J., Chen J., Weng S., Xu G. // *Langmuir* – 2001. – V. 17 – N 15 – P.4505–4509.

84. Li Q. Comparative study on structure of solubilized water in reversed micelles. 1. FT-IR spectroscopic evidence of water/AOT/n-heptane and water/NaDEHP/n-heptane systems / Li Q., Weng S., Wu J., Zhou N. // *Journal of Physical Chemistry B* – 1998. – V. 102 – N 17 – P.3168–3174.

85. Garcia-Rio L. Solvolysis of Benzoyl Halides in Water/NH₄DEHP/Isooctane Microemulsions / Garcia-Rio L., Hervella P., Rodriguez-Dafonte P. // *Langmuir* – 2006. – V. 22 – P.7499–7506.

86. Li Q. Water solubilization capacity and conductance behaviors of AOT and NaDEHP systems in the presence of additives / Li Q., Li T., Wu J. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* – 2002. – V. 197 – N 1–3 – P.101–109.

87. Li Q. Electrical conductivity of water/sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate/n-heptane and water/sodium bis(2-ethylhexyl) phosphate/n-heptane systems: The influences of water content, bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid, and temperature / Li Q., Li T., Wu J. // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2001. – V. 239 – N 2 – P.522–527.

88. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Справочник / А. А. Абрамзон, В. В. Бочаров, Г. М. Гаевой, А. Д. Майофис, Р. М. Маташкина, Л. Я. Сквирский, Б. Е. Чистяков, Л. А. Шиц / под ред. А.А. Абрамзон, Г.М. Гаевой. – Ленинград: Химия, 1979. – 376с.

89. Rehfeld S.J. Adsorption of sodium dodecyl sulfate at various hydrocarbon-water interfaces / Rehfeld S.J. // *Journal of Physical Chemistry* – 1967. – V. 71 – N 3 – P.738–745.

90. Shirahama K. The CMC-decreasing effects of some added alcohols on the aqueous sodium dodecyl sulfate solutions / Shirahama K., Kashiwabara T. // *Journal of Colloid And Interface Science* – 1971. – V. 36 – N 1 – P.65–70.

91. Nieuwkoop J. Van Conductivity measurements in single-phase microemulsions of the system sodium dodecyl sulfate/1-butanol/water/heptane /

Nieuwkoop J. Van, Snoei G. // Journal of Colloid And Interface Science – 1985. – V. 103 – N 2 – P.417–435.

92. Bales B.L. Precision relative aggregation number determinations of SDS micelles using a spin probe. A model of micelle surface hydration / Bales B.L., Messina L., Vidal A., Peric M., Nascimento O.R. // Journal of Physical Chemistry B – 1998. – V. 102 – N 50 – P.10347–10358.

93. Bales B.L. Fluorescence quenching of pyrene by copper(II) in sodium dodecyl sulfate micelles. Effect of micelle size as controlled by surfactant concentration / Bales B.L., Almgren M. // Journal of Physical Chemistry – 1995. – V. 99 – N 41 – P.15153–15162.

94. Llanos P. Fluorescence probe study of oil-in-water microemulsions. 1. Effect of pentanol and dodecane or toluene on some properties of sodium dodecyl sulfate micelles / Llanos P., Lang J., Strazielle C., Zana R. // The Journal of Physical Chemistry – 1982. – V. 86 – N 6 – P.1019–1025.

95. Kodama M. The second CMC of the aqueous solution of sodium dodecyl sulfate. III. Light-scattering / Kodama M., Kubota Y., Miura M. // Bulletin of the Chemical Society of Japan – 1972. – V. 45 – P.2953–2955.

96. Ma C. Determination of the first and second CMCs of surfactants by adsorptive voltammetry / Ma C., Li G., Xu Y., Wang H., Ye X. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects – 1998. – V. 143 – N 1 – P.89–94.

97. Tianqing L. Determination of the diffusion coefficient for SDS micelle with different shape and the effects of ethanol by cyclic voltammetry without probes / Tianqing L., Rong G., Genping S. // Journal of Dispersion Science and Technology – 1996. – V. 17 – N 5 – P.509–526.

98. Hayase K. Effect of alcohols on the critical micelle concentration decrease in the aqueous sodium dodecyl sulfate solution / Hayase K., Hayano S. // Journal of Colloid And Interface Science – 1978. – V. 63 – N 3 – P.446–451.

99. Шилова С.В. Изучение влияния бутанола-1 на мицеллообразование додецилсульфата натрия в водных растворах методом флуоресцентной спектроскопии / Шилова С.В., Фалалева Т.С., Зинурова О.А., Третьякова А.Я.,

Барабанов В.П. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология – 2014. – Т. 57 – № 7 – С.70–73.

100. Шилова С.В. Влияние пропанола-1 на мицеллообразование алкилсульфатов натрия в водных растворах / Шилова С.В., Фалалеева Т.С., Третьякова А.Я., Барабанов В.П. // Вестник Казанского технологического университета – 2014. – Т. 11 – С.57–60.

101. Zhou J.S. Alcohol effect on interfacial tension in oil-water-sodium dodecyl sulphate systems / Zhou J.S., Dupeyrat M. // Journal of Colloid And Interface Science – 1990. – V. 134 – N 2 – P.320–335.

102. Verhoeckx G.. On understanding microemulsions. I. Interfacial tensions and adsorptions of SDS and pentanol at the cyclohexane/water interface / Verhoeckx G., Bruyn P. de, Overbeek J.T.. // Journal of Colloid and Interface Science – 1987. – V. 119 – N 2 – P.409–421.

103. Cieśla J. Use of a Dynamic Light Scattering Technique for SDS/Water/Pentanol Studies / Cieśla J., Bieganski A., Narkiewicz-Michalek J., Szymula M. // Journal of Dispersion Science and Technology – 2013. – V. 34 – N 4 – P.566–574.

104. Bauduin P. The influence of structure and composition of a reverse SDS microemulsion on enzymatic activities and electrical conductivities / Bauduin P., Touraud D., Kunz W., Savelli M.P., Pulvin S., Ninham B.W. // Journal of Colloid and Interface Science – 2005. – V. 292 – N 1 – P.244–254.

105. da Silva V.L. Application of SDS surfactant microemulsion for removal of filter cake of oil-based drilling fluid: influence of cosurfactant / da Silva V.L., Ribeiro L.S., de Oliveira Freitas J.C., da Silva D.N.N., de Carvalho L.S., Rodrigues M.A.F., de Wanderley Neto A. O. // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology – 2020. – V. 10 – N 7 – P.2845–2856.

106. Карцев В.Н. Объемные и транспортные свойства микроэмульсий вода/н-октан/додецилсульфат натрия/н-пентанол / Карцев В.Н., Штыков С.Н., Синева А.В., Цепулин В.В., Штыкова Л.С. // Коллоидный Журнал – 2003. – Т. 65 – № 3 – С.429–432.

107. Miyata I. Effect of Chain Lengths of n-Alcohol on the Formation of the Single-Phase Microemulsions in n-Heptane/n-Alcohol/Sodium Dodecyl Sulfate/Water Systems / Miyata I., Miyamoto H., Yonese M. // Chemical Pharmaceutical Bulletin – 1996. – V. 44 – N 5 – P.1049–1055.

108. Bisal S. Conductivity Study of Microemulsions . Dependence of Structural Behavior of Water/Oil Systems on Surfactant, Cosurfactant, Oil and Temperature / Bisal S., Bhattacharya P.K., Moulik S.P. // The Journal of Physical Chemistry – 1990. – V. 94 – N 1 – P.350–355.

109. Clause M. Bicontinuous structure zones in microemulsions / Clause M., Peyrelasse J., Heil J., Boned C., Lagourette B. // Nature – 1981. – V. 293 – N 5834 – P.636–638.

110. Lagües M. Percolation transition in water in oil microemulsions. Electrical conductivity measurements / Lagües M., Sauterey C. // The Journal of Physical Chemistry – 1980. – V. 84 – N 26 – P.3503–3516.

111. Mo C. Investigation of structure and structural transition in microemulsion systems of sodium dodecyl sulfonate + n-heptane + n-butanol + water by cyclic voltammetric and electrical conductivity measurements / Mo C., Zhong M., Zhong Q. // Journal of Electroanalytical Chemistry – 2000. – V. 493 – N 1–2 – P.100–107.

112. Синева А.В. Структурные превращения в микроэмульсии вода/н-октан + хлороформ/додецилсульфат натрия/н-пентанол / Синева А.В., Ермолатьев Д.С., Перцов А.В. // Коллоидный журнал – 2007. – Т. 69 – № 1 – С.96–101.

113. Chhatre A.S. The phase behavior of microemulsion systems containing kerosene / Chhatre A.S., Kulkarni B.D. // Journal of Colloid And Interface Science – 1992. – V. 150 – N 2 – P.528–534.

114. Liu H. Phase behavior of sodium dodecyl sulfate-n-butanol-kerosene-water microemulsion system / Liu H., Zhang X., Ding C., Chen S., Qi X. // Chinese Journal of Chemical Engineering – 2014. – V. 22 – N 6 – P.699–705.

115. Najjar R. Phase diagrams of microemulsions containing reducing agents and metal salts as bases for the synthesis of metallic nanoparticles / Najjar R., Stubenrauch C. // Journal of Colloid and Interface Science – 2009. – V. 331 – N 1 –

P.214–220.

116. Chai J.L. Studies on the phase behavior of the microemulsions formed by sodium dodecyl sulfonate, sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl benzene sulfonate with a novel fishlike phase diagram / Chai J.L., Zhao J.R., Gao Y.H., Yang X.D., Wu C.J. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* – 2007. – V. 302 – N 1–3 – P.31–35.

117. Nieuwkoop J. Van Phase diagrams and composition analyses in the system sodium dodecyl sulfate/butanol/water/sodium chloride/heptane / Nieuwkoop J. Van, Snoei G. // *Journal of Colloid And Interface Science* – 1985. – V. 103 – N 2 – P.400–416.

118. Venable R.L. Microemulsions with high water solubilizing capacity at high hydrocarbon levels and very low surfactant concentrations / Venable R.L., Elders K.L., Fang J. // *Journal of Colloid And Interface Science* – 1986. – V. 109 – N 2 – P.330–335.

119. Fang J. Conductivity study of the microemulsion system sodium dodecyl sulfate-hexylamine-heptane-water / Fang J., Venable R.L. // *Journal of Colloid And Interface Science* – 1987. – V. 116 – N 1 – P.269–277.

120. Durmaz H. Influence of hexylamine and alcohols as cosurfactants on microemulsion phase behavior and solubilization / Durmaz H., İşcan M. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* – 2019. – V. 10 – N 2 – P.176–183.

121. Meziani A. Can aldehydes participate in the nanostructuring of liquids containing charged micelles? / Meziani A., Zradba A., Touraud D., Clause M., Kunz W. // *Journal of Molecular Liquids* – 1997. – V. 73–74 – P.107–118.

122. Meziani A. Co-surfactant properties of ketones / Meziani A., Touraud D., Zradba A., Clause M., Kunz W. // *Journal of Molecular Liquids* – 2000. – V. 84 – P.301–311.

123. Ismail A.Z.B. Solubility of betulinic acid in microemulsion system: (Part 2) / Ismail A.Z.B., Nadiyah Abdul Rashid N.U.R., Ahmad F.B.H. // *Oriental Journal of Chemistry* – 2011. – V. 27 – N 3 – P.959–965.

124. Ceglie A. Effect of oil on the microscopic structure in four-component

cosurfactant microemulsions / Ceglie A., Das K.P., Lindman B. // *Journal of Colloid And Interface Science* – 1987. – V. 115 – N 1 – P.115–120.

125. Pons R. Formation and properties of miniemulsions formed by microemulsions dilution / Pons R., Carrera I., Caelles J., Rouch J., Panizza P. // *Advances in Colloid and Interface Science* – 2003. – V. 106 – N 1–3 – P.129–146.

126. Dvolaitzky M. A structural description of liquid particle dispersions: Ultracentrifugation and small angle neutron scattering studies of microemulsions / Dvolaitzky M., Guyot M., Lagües M., Pesant J.P. Le, Ober R., Sauterey C., Taupin C. // *The Journal of Chemical Physics* – 1978. – V. 69 – N 7 – P.3279–3288.

127. Hait S.K. Interfacial Composition and Thermodynamics of Formation of Water/Isopropyl Myristate Water-in-Oil Microemulsions Stabilized by Butan-1-ol and Surfactants Like Cetyl Pyridinium Chloride, Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide, and Sodium Dodecyl Sulfate / Hait S.K., Moulik S.P. // *Langmuir* – 2002. – V. 18 – P.6736–6744.

128. Mohareb M.M. Interfacial and thermodynamic properties of formation of water-in-oil microemulsions with surfactants (SDS and CTAB) and cosurfactants (n-alkanols C5-C9) / Mohareb M.M., Palepu R.M., Moulik S.P. // *Journal of Dispersion Science and Technology* – 2006. – V. 27 – N 8 – P.1209–1216.

129. Батов Д.В. Концентрационная зависимость размера микроагрегатов в микроэмульсиях вода - додецилсульфат натрия - 1-пентанол - триэтанолламин - 2-иодгептафторпропан и вода - додецилсульфат натрия - 1-пентанол - триэтанолламин - 1,2-дибромтетрафторэтан / Батов Д.В., Мочалова Т.А. // *Пожаровзрвобезопасность* – 2016. – V. 25 – N 7 – P.71–76.

130. Дубкова Е.Б. Лабораторный практикум по курсу “Промышленная экология”: Учеб. пособие / Е. Б. Дубкова, В. А. Зайцев – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. – 168с.

131. Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1992. – 400с.

132. Lee P.C. Dissolution of D2EHPA in liquid-liquid extraction process: Implication on metal removal and organic content of the treated water / Lee P.C., Li

C.W., Chen J.Y., Li Y.S., Chen S.S. // *Water Research* – 2011. – V. 45 – N 18 – P.5953–5958.

133. Ягодин Г.А. Основы жидкостной экстракции / Г. А. Ягодин, С. З. Каган, В. В. Тарасов / под ред. Г.А. Ягодина. – М.: Химия, 1981. – 400с.

134. Biswas R.K. Some physico-chemical properties of D2EHPA Part 1. Distribution, dimerization and acid dissociation constants in n-hexane/1 M (Na⁺,H⁺)SO₄²⁻ system, interfacial adsorption and excess properties / Biswas R.K., Banu R.A., Islam M.N. // *Hydrometallurgy* – 2003. – V. 69 – N 1–3 – P.157–168.

135. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение / Л. М. Гиндин – М.: Наука, 1984. – 144с.

136. Bommel A. Van Dynamics of percolation and energetics of clustering of water/AOT/isooctane microemulsions in the presence of propylene glycol and its oligomers / Bommel A. Van, MacIsaac G., Livingstone N., Palepu R. // *Fluid Phase Equilibria* – 2005. – V. 237 – N 1–2 – P.59–67.

137. Bera A. Water solubilization capacity and conductance behaviors of anionic and cationic microemulsion systems / Bera A., Mandal A., Ojha K., Kumar T. // *Journal of Chemical and Engineering Data* – 2011. – V. 56 – N 12 – P.4422–4429.

138. Bera A. Temperature-dependent phase behavior, particle size, and conductivity of middle-phase microemulsions stabilized by ethoxylated nonionic surfactants / Bera A., Kumar S., Mandal A. // *Journal of Chemical and Engineering Data* – 2012. – V. 57 – N 12 – P.3617–3623.

139. Dogra A. Phase behavior and percolation studies on microemulsion system water/SDS + Myrj45/cyclohexane in the presence of various alcohols as cosurfactants / Dogra A., Rakshit A.K. // *Journal of Physical Chemistry B* – 2004. – V. 108 – N 28 – P.10053–10061.

140. Mehta S.K. On the temperature percolation in a w/o microemulsion in the presence of organic derivatives of chalcogens / Mehta S.K., Sharma S., Bhasin K.K. // *Journal of Physical Chemistry B* – 2005. – V. 109 – N 19 – P.9751–9759.

141. Mathew C. On the Concept of Percolative Conduction in Water-in-Oil Microemulsions / Mathew C., Patanjali P.K., Nabi A., Maitra A. // *Colloids and*

Surfaces – 1988. – V. 30 – P.253–263.

142. Moulik S.P. Physicochemical Studies on Microemulsions. 6. Phase Behavior, Dynamics of Percolation, and Energetics of Droplet Clustering in Water/AOT/n-Heptane System Influenced by Additives (Sodium Cholate and Sodium Salicylate) / Moulik S.P., Bhowmik B.B., Panda A.K. // Journal of Physical Chemistry B – 1999. – V. 103 – P.7122–7129.

143. Bordi F. Water droplet charging process in water-in-oil microemulsions: An electrical conductivity study / Bordi F., Cametti C. // Colloid and Polymer Science – 1998. – V. 276 – N 11 – P.1044–1049.

144. Valero M. Study of water solubilized in AOT/n-decane/water microemulsions / Valero M., Sanchez F., Gomez-Herrera C., Lopez-Cornejo P. // Chemical Physics – 2008. – V. 345 – N 1 – P.65–72.

145. Jain T.K. Structural studies of aerosol OT reverse micellar aggregates by FT-IR spectroscopy / Jain T.K., Varshney M., Maitra A. // Journal of Physical Chemistry – 1989. – V. 93 – N 21 – P.7409–7416.

146. Nickolov Z.S. FTIR-ATR studies of water structure in reverse micelles during the synthesis of oxalate precursor nanoparticles / Nickolov Z.S., Paruchuri V., Shah D.O., Miller J.D. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects – 2004. – V. 232 – N 1 – P.93–99.

147. Zhou G.W. Fourier transform infrared investigation on water states and the conformations of aerosol-OT in reverse microemulsions / Zhou G.W., Li G.Z., Chen W.J. // Langmuir – 2002. – V. 18 – N 12 – P.4566–4571.

148. Подлипская Т.Ю. Свойства воды в обратных мицеллах Triton N-42 при солюбилизации растворов HCl по данным ИК-Фурье и фотон-корреляционной спектроскопии / Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И., Шелудякова Л.А. // Журнал Структурной Химии – 2011. – Т. 52 – № 5 – С.997–1005.

149. Brubach J.B. Dependence of water dynamics upon confinement size / Brubach J.B., Mermet A., Filabozzi A., Gerschel A., Lairez D., Krafft M.P., Roy P. // Journal of Physical Chemistry B – 2001. – V. 105 – N 2 – P.430–435.

150. Pileni M.P. Nanosized particles made in colloidal assemblies / Pileni M.P.

// *Langmuir* – 1997. – V. 13 – N 13 – P.3266–3276.

151. Nave S. What Is So Special about Aerosol-OT? 2. Microemulsion Systems / Nave S., Eastoe J., Heenan R.K., Grillo I. // *Langmuir* – 2000. – V. 16 – N 23 – P.8741–8748.

152. Casado J. Microemulsions as a new working medium in physical chemistry - An integrated practical approach / Casado J., Izquierdo C., Fuentes S., Moyá M.L. // *Journal of Chemical Education* – 1994. – V. 71 – N 5 – P.446–450.

153. Appel M. Water-AOT-alkylbenzene microemulsions: Influence of alkyl chain length on structure and percolation behavior / Appel M., Spehr T.L., Wipf R., Stühn B. // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2012. – V. 376 – N 1 – P.140–145.

154. Hirai M. Characteristics of AOT Microemulsion Structure Depending on Apolar Solvents / Hirai M., Kawai-Hirai R., Sanada M., Iwase H., Mitsuya S. // *Journal of Physical Chemistry B* – 1999. – V. 103 – N 44 – P.9658–9662.

155. Nazário L.M.M. Nonionic cosurfactants in AOT reversed micelles: Effect on percolation, size, and solubilization site / Nazário L.M.M., Hatton T.A., Crespo J.P.S.G. // *Langmuir* – 1996. – V. 12 – N 26 – P.6326–6335.

156. Maitra A. Closed and open structure aggregates in microemulsions and mechanism of percolative conduction / Maitra A., Mathew C., Varshney M. // *Journal of Physical Chemistry* – 1990. – V. 94 – N 13 – P.5290–5292.

157. Bardhan S. Physicochemical studies of mixed surfactant microemulsions with isopropyl myristate as oil / Bardhan S., Kundu K., Saha S.K., Paul B.K. // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2013. – V. 402 – P.180–189.

158. Hilfiker R. On Negative Birefringence in Water-in-Oil Microemulsions / Hilfiker R., Eicke H. -F, Hammerich H. // *Helvetica Chimica Acta* – 1987. – V. 70 – N 6 – P.1531–1536.

159. Невидимов А.В. Моделирование обратных мицелл методом молекулярной динамики / Невидимов А.В., Разумов В.Ф., Бричкин С.Б. // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии* – 2011. – V. 9 – N 2 – P.275–282.

160. Lang J. Quaternary water in oil microemulsions. 1. Effect of alcohol chain length and concentration on droplet size and exchange of material between droplets /

Lang J., Lalem N., Zana R. // *Journal of Physical Chemistry* – 1991. – V. 95 – N 23 – P.9533–9541.

161. Swain N. Viscosities, Densities and Excess Properties of Binary Mixtures of Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) with Benzene, Toluene and Ortho-xylene / Swain N., Singh S.K., Panda D., Chakavortty V. // *Journal of Molecular Liquids* – 2001. – V. 94 – P.233–248.

162. Binks B.P. Characteristic sizes, film rigidity and interfacial tensions in microemulsion systems / Binks B.P., Meunier J., Langevin D. // *Progress in Colloid & Polymer Science* – 1989. – V. 79 – P.208–213.

163. Akbay C. Characterization and application of sodium di(2-ethylhexyl) sulfosuccinate and sodium di(2-ethylhexyl) phosphate surfactants as pseudostationary phases in micellar electrokinetic chromatography / Akbay C., Wilmot N., Agbaria R.A., Warner I.M. // *Journal of Chromatography A* – 2004. – V. 1061 – N 1 – P.105–111.

164. Taylor R.A. The room temperature structures of anhydrous zinc(II) hexanoate and pentadecanoate / Taylor R.A., Ellis H.A., Maragh P.T., White N.A.S. // *Journal of Molecular Structure* – 2006. – V. 787 – N 1–3 – P.113–120.