

Некоторые коллоидно-химические аспекты применения поверхностно-активных веществ в гидрометаллургии цветных металлов*

Т. Н. Луговицкая¹, Л. М. Данилин¹, Д. А. Рогожников², С. В. Мамяченков¹

¹ Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

² Научная лаборатория перспективных технологий комплексной переработки
минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, ФГАОУ ВО

«Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

Аннотация. Одной из основных стадий гидрометаллургической переработки руд цветных металлов является выщелачивание, позволяющее избирательно переводить полезные компоненты в жидкую фазу для последующего извлечения. В некоторых случаях для интенсификации процесса выщелачивания используют поверхностно-активные вещества (ПАВ). При этом функциональное действие ПАВ реализуется через ряд сложных коллоидно-химических процессов, а именно: адсорбция, диспергирование, стабилизация, солюбилизация. В настоящей работе обобщены литературные сведения о процессах диспергирования, стабилизации и солюбилизации в системе «водный раствор кислоты — концентрат — ПАВ», что в дальнейшем позволит более эффективно использовать ПАВ при гидрометаллургической переработке сырья цветных металлов.

Ключевые слова: гидрометаллургия, поверхностно-активные вещества, межфазные процессы, диспергирование, стабилизация, солюбилизация.

Начиная с середины прошлого столетия, в гидрометаллургии цветных металлов, в частности в автоклавных процессах, широко используются поверхностно-активные вещества (ПАВ) [1]. Введение ПАВ в пульпу выщелачивания способствует адсорбционному снижению поверхностной энергии (эффект Ребиндера) системы, в результате чего происходит активация поверхности твердых частиц, удаление поверхностных пленок или невозможность их образования (элементарная сера, гидроксиды железа и др.) и, как следствие, увеличение эффективной площади поверхности частиц концентрата. Реализация перечисленных межфазных процессов способствует более эффективному растворению концентратов и переходу в раствор ценных компонентов.

* Исследование выполнено в рамках проекта Российского научного фонда № 22-79-10290.

В настоящей работе обобщены литературные сведения о закономерностях функционального действия ПАВ при выщелачивании концентратов, т. е. в многокомпонентной дисперсной системе «водный раствор кислоты — концентрат — ПАВ». На наш взгляд, наиболее вероятными процессами реализации поверхностного эффекта ПАВ в указанных дисперсных системах являются диспергирование, пленкообразование, стабилизация и в некоторых случаях, солюбилизация. Приоритетность реализации одного из процессов определяют поверхностная активность ПАВ, связанная с его химическим составом и конформационной структурой, а также индивидуальные характеристики растворяющей среды. Кратко проанализируем существо указанных гетерофазных процессов:

Диспергирование — двухстадийный физико-химический процесс, сопровождаемый на первой стадии увеличением общей поверхности частиц за счет дезагрегации и на второй — равномерным распределением и стабилизацией сформированных дисперсий в объеме среды [2]. Первая стадия процесса определяется количеством работы, затраченной на формирование дисперсий требуемой крупности, вторая — снижением запаса свободной энергии. Последнее стимулируется смачиванием поверхности частиц дисперсионной средой и дополнительно усиливается за счет целенаправленной адсорбции ПАВ. Мерой диспергирующего эффекта различных ПАВ является их способность понижать поверхностное натяжение ($\Delta\sigma/C$) или же (для гетерогенных систем) — усиливать смачивание, которое количественно характеризуют краевые углы смачивания ($\Delta\cos\theta/C$).

Термодинамические условия диспергирования за счет тепловых колебаний и внутренних напряжений между отдельными составляющими отражает уравнение:

$$\sigma \leq \sigma_m = \gamma \cdot (RT/S) = \gamma \cdot RT \cdot \sigma^{-2},$$

где σ — поверхностное натяжение смачивающей жидкости; σ_m — предельное значение межфазовой поверхностной энергии твердого тела; γ — коэффициент; R — газовая постоянная; T — температура; S — вновь образующаяся поверхность.

Наряду с массообменными и ориентационными факторами, изначально определяющими количественные характеристики адсорбции ПАВ, а также прочностные, гидрофильно-гидрофобные свойства адсорбционных слоев, существенный вклад в результирующий эффект диспергирования привносят физико-химические свойства дисперсионной среды (ионная сила, вязкость, сольватирующая и гидратирующая способность) и дисперсной фазы.

Для оценки роли дисперсионной среды как движущей силы диспергирования следует выделить такие ее макрохарактеристики, как лиофильность,

упругая энергия дислокационной структуры. Для дисперсной фазы важная роль отводится дефектам кристаллической структуры — нелокализованным (энергетически) анионоактивным и катионоактивным участкам. В соответствии с электронной теорией химической адсорбции на каждом из таких активных центров концентрируются (адсорбируются), по ионному или молекулярному механизмам, определенные функциональные группы органических соединений.

Ряд обобщающих положений по адсорбции органических ПАВ с различными функциональными группами и длиной углеводородной цепи заключается в следующем:

— длина углеводородного радикала не оказывает существенного влияния на равновесные характеристики адсорбции, но вызывает значительные изменения в кинетике процессов;

— соединения с гидроксогруппами адсорбируются преимущественно физически, в то время как аминокпроизводные способны к хемосорбционному закреплению. Отличительными особенностями хемосорбции ПАВ (в сравнении с физической адсорбцией) являются их избирательная (на активных центрах) локализация на межфазной поверхности, повышенные значения энергии активации для ее реализации и трансформация электронной структуры субстратов.

Результатом адсорбционных процессов является образование адсорбционного слоя (пленки) молекулами ПАВ [3]. **Пленкообразование** оценивают по прочности закрепления (по работе адсорбции) монослоя на поверхности раздела фаз, а также по изменению ее гидрофильно-гидрофобных характеристик. Как правило, пленкообразующий эффект в жидкостях проявляют длинноцепочечные ПАВ (высшие спирты, кислоты, амины, эфиры) с числом атомов углерода в цепи не менее 12, а на твердофазных объектах — преимущественно короткоцепочечные ПАВ, с полярной группой, способные к физическому или химическому закреплению.

Стабилизирующее действие ПАВ фиксируют по количеству стабилизированных частиц и условиям стабилизации, которые выражают количественно через концентрационные пределы ПАВ, обеспечивающие этот эффект (С) и коэффициент агрегативной устойчивости гетерогенной системы (продолжительность ее неизменного существования) [4]. Традиционно стабилизаторами дисперсий в водных средах являются длинноцепочечные коллоидные ПАВ, максимум стабилизирующих свойств которых проявляется при наличии в радикале 14–16 углеродных звеньев (максимум Донана).

Различают следующие факторы стабилизации дисперсных систем:

— электрокинетический, который связан с уменьшением поверхностного натяжения вследствие возникновения двойного электрического слоя на поверхности дисперсий;

— адсорбционно-сольватный, заключающийся в уменьшении поверхностного натяжения в результате взаимодействия частиц с дисперсионной средой или адсорбции стабилизаторов;

— энтропийный, который вызывается самопроизвольной (под действием теплового движения) диффузией дисперсионной фазы в объеме системы;

— структурно-механический и реологический факторы, определяемые свойствами адсорбционных пленок (упругость, адгезионная и когезионная прочность) и среды (вязкость, плотность).

Для водных дисперсий наиболее представительной является электрокинетическая теория Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека (ДЛФО), учитывающая электростатические эффекты взаимодействия между частицами и наличие на их поверхности двойного электрического слоя.

Теория стабилизации дисперсий адсорбционными слоями за счет создания структурно-механического барьера разработана П. А. Ребиндером. Роль структурно-механического фактора в стабилизации дисперсий возрастает по мере увеличения структурной вязкости, упругости и адгезии адсорбционных слоев. Стабилизирующее действие возрастает по мере увеличения толщины адсорбционного слоя и степени насыщения им поверхности дисперсий. Адсорбционные слои на поверхности частиц оказывают не только стерическое препятствие для сближения частиц, но одновременно снижают запас свободной энергии.

В последнее время для обоснования стабильности дисперсий получила развитие теория энтропийного отталкивания, которое вызывается углеводородными частями молекул полимеров и олигомеров, адсорбированных на твердых частицах. При сближении двух частиц с такими адсорбционными оболочками ограничивается конформационная подвижность больших молекул, составляющих наружный слой оболочки. Это ограничение подвижности высокомолекулярных сегментов обуславливает снижение энтропии и соответствует энергетическому барьеру, препятствующему сближению частиц. Последующее развитие теория энтропийного отталкивания получила в рамках положений статистической термодинамики, что позволило учесть и вклад характеристик адсорбционного слоя, его строения, толщины, ориентации и подвижности макромолекул. Количественное обоснование получили эффекты снижения агрегативной устойчивости и одновременно усиления диспергирующего эффекта в системах с низкомолекулярными ПАВ, а также в отдельных случаях и с высокомолекулярными (при ориентации молекул в плоскости адсорбционного слоя). Частным случаем процессов коагуляции твердофазных дисперсий является флокуляция. Формируемые (обратимо!) рыхлые образования размером 6–12 мкм представляют множество связанных между собой дисперсий. Флокуляционные

связи образуют прослойки дисперсионной среды, а также специально введенные поверхностно-активные вещества олигомерного или полимерного состава. При критической толщине адсорбционного слоя формируются необратимые сплошные или мостичные связи.

Еще одним важным свойством ПАВ является их способность к мицеллообразованию [5]. Мицеллы и агрегаты ПАВ склонны к сольюбилизации различных соединений — коллоидному растворению дисперсной фазы. Способность к сольюбилизации, вызываемой гидрофобными взаимодействиями и определяемой работой выхода сольюбилизируемых молекул из воды в ядро мицеллы, количественно отражает величина относительной сольюбилизации S и представляет собой соотношение количеств сольюбилизированного вещества (N_c) к количеству ПАВ, находящегося в мицеллярном состоянии (N_m):

$$S = N_c / N_m.$$

Увеличение S сопровождается резким снижением вязкости, что связано со структурными превращениями мицелл. Обычно при увеличении S и одновременно, при соответствии реологических характеристик системы закономерностям истечения ньютоновских жидкостей, структура мицелл от анизометричной формы трансформируется в сферическую. Эффект мицеллообразования ПАВ зависит от природы и количественного содержания сопутствующих компонентов. При повышенных концентрациях полярных органических веществ растворимость ПАВ возрастает, но мицеллообразование затруднено, и, наоборот, при незначительных концентрациях этих же веществ ККМ снижается. Внедрение третьего компонента в состав мицеллы сопровождается изменениями как ее структуры, так и структуры макрофазы в целом, что в свою очередь отражается на кинетических закономерностях процессов с участием сольюбилизированного вещества.

Таким образом, на основе описанных коллоидно-химических аспектов применения ПАВ в гидрометаллургических процессах можно заключить, что механизм функционального действия ПАВ при выщелачивании сырья цветных металлов будет реализовываться через ряд стадий: адсорбция → диспергирование → стабилизация → сольюбилизация. Однако использование ПАВ в реальных процессах требует экспериментального установления закономерностей развития вышеуказанных процессов. Последнее представляет большой теоретический интерес и является основой для оптимизации режимов выщелачивания концентратов цветных металлов и последующих операций — рафинирования, электролиза, утилизации кеков и т. д.

Библиографический список

1. ПАВ в автоклавной гидрометаллургии цветных металлов / М. Н. Нафталь, С. С. Набойченко, Т. Н. Луговицкая и др. ; под ред. С. С. Набойченко. — Екатеринбург : Изд-во УИПЦ, 2014. — 596 с.
2. *Somasundaran P., Runkana V., Kapur P. C.* Flocculation and dispersion of colloidal suspensions by polymers and surfactants: experimental and modeling studies // *Coagulation and flocculation*. — 2005. — Vol. 126. — P. 767–803.
3. *Duro R.* Interfacial adsorption of polymers and surfactants: implications for the properties of disperse systems of pharmaceutical interest // *Drug development and industrial pharmacy*. — 1999. — Vol. 25, № 7. — P. 817–829.
4. *Ребиндер П. А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. — М. : Наука, 1978. — 368 с.
5. *Миттел К. Л., Мукарджи П., Принс Л. М.* Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / под ред. В. Н. Измайловой. — М. : Мир, 1980. — 597 с.

УДК 669.334.8

Оценка способов извлечения меди из аммиачных растворов

**Е. Д. Маклашова, С. Э. Польшгалов, В. Г. Лобанов, Р. Э. Хабибулина,
О. Б. Колмачихина, Л. В. Соколов**

*Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия*

Аннотация. Проведена оценка способов извлечения меди из аммиачных растворов. На основании тестовых опытов наиболее подходящим способом является кислотное осаждение меди. Данный подход отличается очевидной простотой процесса и приемлемым извлечением меди порядка 98 %.

Ключевые слова: медь, аммиак, серная кислота, электрохимическое осаждение, гидрометаллургия.

Аммиачно-карбонатный способ выщелачивания меди получил достаточно широкое применение для переработки окисленных медных руд. Используя аммиачное выщелачивание, можно селективно растворить оксидную или элементную медь даже при повышенном содержании основных породобразующих минералов в руде [1].