

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ

© 2024 г. Н. М. Мурашова^{а, *}, М. Ю. Купцова^а, П. О. Токарев^а

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: natur_home@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2024 г.

После доработки 06.03.2024 г.

Принята к публикации 11.03.2024 г.

Впервые показана возможность синтеза наночастиц оксида цинка при переработке гальванических шламов методом микроэмульсионного выщелачивания и последующего осаждения наночастиц в этой микроэмульсии. На модельных системах с ZnO и Zn(OH)_2 изучено выщелачивание цинка в обратные микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия–бутанол–1–керосин–вода, содержащие в качестве экстрагента ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту, капроновую кислоту или смесь трибутилфосфата и уксусной кислоты. Наилучшие результаты выщелачивания получены для микроэмульсии с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой. На модельной системе гидроксид цинка, загрязненный гидроксидом железа(III), показана возможность селективного извлечения цинка в микроэмульсию. Разработан метод синтеза наночастиц, включающий микроэмульсионное выщелачивание цинка, отделение непрореагировавшей твердой фазы, осаждение наночастиц ZnO из микроэмульсии водным раствором NaOH , отделение осадка, его промывание и высушивание. При использовании модельной системы с ZnO этим методом синтезированы сферические наночастицы диаметром 34 ± 9 нм (по данным просвечивающей электронной микроскопии), анализ дифрактограммы показал, что был получен ZnO .

Ключевые слова: микроэмульсия, выщелачивание, синтез наночастиц, переработка гальванических шламов

DOI: 10.31857/S0044457X24070167, **EDN:** XNASUQ

ВВЕДЕНИЕ

Шламы, образующиеся в процессе очистки сточных вод гальванических производств реагентными методами, представляют серьезную опасность для окружающей среды; в зависимости от состава они относятся к 1–4 классу опасности. Гальванические шламы утилизируют следующим образом. Их используют в промышленности строительных материалов для производства кирпича, бетона, асфальтобетона и компонентов строительной керамики; в производстве фриттовых глазурей; перерабатывают методами пиро- и гидрометаллургии. Гидрометаллургическая переработка чаще всего включает растворение шлама или выщелачивание металлов и последующие стадии осаждения, жидкостной экстракции, ионного обмена или электролиза, необходимые для извлечения и очистки ценных компонентов. В результате гидрометаллургической переработки получают концентрированные растворы

солей металлов, сами металлы (при электролизе) или оксиды металлов для производства пигментов [1–5].

В последнее время активно разрабатываются новые процессы переработки техногенных отходов с получением наночастиц (НЧ) металлов или их соединений. Предполагается использовать в дальнейшем синтезированные НЧ в составе функциональных наноматериалов, например катализаторов, сенсоров и антимикробных средств. Такой подход делает процессы переработки техногенных отходов экономически более эффективными, так как НЧ и наноматериалы имеют высокую стоимость [6, 7]. Например, описан сольвотермальный способ получения НЧ оксида цинка размером ~ 5 нм из отработанных бытовых батареек Zn-MnO_2 . Электродный материал смешивали с 5 М HCl и 0.1 М раствором экстрагента Cyapex 923 (фосфиноксид) в гексане, смесь нагревали при 250°C в течение 30 мин, затем органический раствор отделяли

и проводили осаждение НЧ при добавлении этанола [8].

Получаемые из технического сырья НЧ оксида цинка размером в десятки нм, содержащие, возможно, примеси оксидов других металлов, могут быть использованы в качестве добавок в различные конструкционные и функциональные материалы. Предлагается, например, пропитывать древесину защитным составом из отработанного растительного масла и НЧ ZnO размером ~ 20 нм [9]. НЧ ZnO размером от 20 до 100 нм предлагают вводить в качестве замедлителей горения в полимерные материалы, например в поливиниловый спирт, полиметилметакрилат и пластифицированный поливинилхлорид [10]. НЧ ZnO можно добавлять в цемент для улучшения текстуры, повышения механической прочности и других характеристик бетона, для придания ему антимикробных и фотокаталитических свойств [11]. НЧ ZnO–Ag размером 30–60 нм, содержащие 12 ат. %, предложены в качестве эффективного антибактериального агента, который можно использовать для очистки сточных вод [12]. Возможные области применения НЧ ZnO рассмотрены в обзоре [13].

Для синтеза НЧ можно использовать микроэмульсии (МЭ). Это многокомпонентные термодинамически устойчивые системы с размером капель в единицы нанометров, состоящие из двух ограниченно смешивающихся жидкостей, мицеллообразующего поверхностно-активного вещества (ПАВ) и часто второго ПАВ, называемого со-ПАВ. МЭ являются перспективными наноструктурированными средами для процессов химической технологии, например для синтеза НЧ, полимеризации, жидкостной экстракции [14–16]. Микроэмульсионный синтез часто позволяет получать НЧ металлов, оксидов и нерастворимых в воде солей с более узким распределением частиц по размеру, чем осаждение из растворов. Малый размер образующихся частиц и их устойчивость к коагуляции объясняются стабилизирующим действием ПАВ, которое находится в системе в высокой концентрации [17]. Одна из первых работ, посвященных микроэмульсионному синтезу НЧ оксида цинка, появилась еще в 1993 г. [18].

Для извлечения металлов из рудного и техногенного сырья, в том числе из гальванических шламов, был разработан метод микроэмульсионного выщелачивания. Главным достоинством

микроэмульсионного выщелачивания является селективное извлечение целевых компонентов и их включение в капли микроэмульсии (экстракция) уже на стадии обработки твердой фазы (выщелачивания), т.е. совмещение выщелачивания и экстракции в одном процессе [19, 20]. Использование наноструктурированных сред (микроэмульсий) для выщелачивания и жидкостной экстракции можно рассматривать как альтернативу применению ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей [21]. Метод был успешно опробован при извлечении ионов меди из образца гальванического шлама в МЭ, содержащую керосин, воду, ди(2-этилгексил)фосфат натрия в качестве ПАВ и ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) в качестве экстрагента [22]. Для выщелачивания цветных металлов были предложены МЭ, содержащие широко распространенное и недорогое ПАВ додецилсульфат натрия (лаурилсульфат натрия) и второе ПАВ (со-ПАВ) бутанол-1. На примере модельной системы с оксидом меди(II) было изучено извлечение меди с помощью МЭ, содержащих в качестве экстрагентов Д2ЭГФК, капроновую кислоту или смесь трибутилфосфата (ТБФ) и уксусной кислоты [23], в системе додецилсульфат натрия (ДСН)–бутанол-1–керосин–вода.

Таким образом, при переработке гальванических шламов можно сочетать микроэмульсионное выщелачивание металла и синтез НЧ в этой МЭ.

Целью настоящей работы является изучение возможности синтеза НЧ оксида цинка при переработке цинксодержащих гальванических шламов методом микроэмульсионного выщелачивания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения МЭ использовали додецилсульфат натрия (не менее 95%, Химмед, Россия), бутанол-1 (98%, Химмед, Россия), в качестве экстрагентов – капроновую кислоту (99%, Acros organics), ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту (95%, Merck), трибутилфосфат (99%, Acros organics). Использовали также осветительный керосин (смесь углеводородов C_8 – C_{15} , плотность 770 кг/м³ при $t = 20^\circ C$). Бидистиллированную воду получали при помощи бидистиллятора GFL 2104 (Германия).

В работе использовали порошок оксида цинка ZnO квалификации “ч.” (99%, Русхим, Рос-

сия), размер частиц 2–40 мкм, средний размер 5 мкм.

Для получения гидроксида цинка смешивали 0.25 М водные растворы ZnSO_4 и NaOH и получали белый осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Затем осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой до pH промывных вод 7–8 и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы.

Для получения модельного гальванического шлама в виде гидроксида цинка, загрязненного гидроксидом железа(III), был приготовлен электролит цинкования, который содержал на 1 л раствора 120 г $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 25 г H_3BO_3 . Состав электролита был выбран исходя из данных, приведенных в работе [2]. Дополнительно в электролит добавляли хлорид железа в количестве 10 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на 1 л раствора, поскольку соли железа(III) могут накапливаться в отработанном электролите по мере проведения процесса цинкования. Гидроксиды металлов осаждали добавлением NaOH при мольном соотношении $n(\text{Zn}^{2+}) : n(\text{NaOH}) = 1 : 2$ и $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{NaOH}) = 1 : 3$, затем осадок высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Для получения МЭ к навеске додецилсульфата натрия добавляли рассчитанные количества воды, бутанола-1, экстрагента (капроновой кислоты, Д2ЭГФК или смеси ТБФ и уксусной кислоты) и керосина. Компоненты интенсивно перемешивали до полного растворения додецилсульфата натрия и образования оптически прозрачной МЭ.

Измерения гидродинамического диаметра капель МЭ проводили при 25°C методом динамического светорассеяния с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания), оснащенного He–Ne-лазером, работающим при длине волны 532 нм. Для удаления пыли образец перед измерением центрифугировали 30 мин на центрифуге ОПН-8 (Россия) при 8000 об/мин (ускорение 150 g). Перед измерением МЭ выдерживали при 25°C в течение 20 мин, каждое измерение проводили не менее 5 раз.

Выщелачивание осуществляли в закрытом сосуде при температуре 80 или 50°C при одновременном ультразвуковом воздействии мощностью 10 Вт (ультразвуковой диспергатор УЗД 13-0.1/22, Россия) и перемешивании со скоростью 1000 об/мин (магнитная мешалка с подогревом RCT Basic, Германия). Соотношение

массы твердых частиц (г) к объему МЭ (мл) составляло 1 : 50; объем МЭ был равен 80 мл. В ходе процесса выщелачивания МЭ оставалась стабильной и прозрачной. В ходе эксперимента отбирали пробы МЭ, в которых определяли содержание металлов. Взвешенные частицы твердой фазы удаляли из МЭ центрифугированием со скоростью 8000 об/мин в течение 15 мин в центрифуге ОПН-8.

Для определения содержания цинка его реэкстрагировали из МЭ путем смешивания с трехкратным по объему количеством 10 мас. %-ного раствора HNO_3 , условия реэкстракции были выбраны на основе работ [20, 23]. Для завершения процесса реэкстракции и разделения фаз образцы выдерживали не менее 1 сут при комнатной температуре. Количественное определение цинка в реэкстракте выполняли методом комплексометрического титрования раствором ЭДТА в аммонийном буферном растворе с pH 9.0 (pH-метр S20 SevenEasy, Mettler Toledo, Швейцария) в присутствии индикатора эриохрома черного Т, титрование проводили до изменения окраски раствора с фиолетовой на синюю.

Для одновременного определения содержания цинка и железа реэкстракцию металлов из МЭ осуществляли путем смешивания с трехкратным по объему количеством 10 мас. %-ного раствора HCl . Условия реэкстракции были выбраны на основе предварительных экспериментов, показавших, что для полной реэкстракции железа из МЭ нужно использовать раствор соляной, а не азотной кислоты. Концентрацию цинка в реэкстракте определяли методом титрования раствором ЭДТА в аммонийном буферном растворе с pH 9.0 в присутствии эриохрома черного Т. Для устранения влияния ионов железа, мешающих определению, добавляли цитрат натрия, который связывает ионы Fe^{3+} в комплекс. Количественное определение железа в реэкстракте проводили путем титрования пробы раствором ЭДТА в ацетатном буферном растворе с pH 2.3 в присутствии сульфосалициловой кислоты при 60°C.

Синтез НЧ проводили в конической колбе на 200 мл при 65°C, механическом перемешивании со скоростью 1200 об/мин и добавлении по каплям водного раствора NaOH с концентрацией 0.2 моль/л в течение 15 мин в МЭ после выщелачивания, содержащую 0.1 моль/л цинка. Полученный осадок отделяли от МЭ центрифугированием (центрифуга ОПН-8, 3500 об/мин,

10 мин), последовательно промывали в воде и ацетоне, затем в этаноле при воздействии ультразвука с мощностью 10 Вт и частотой 22 кГц (ультразвуковой диспергатор УЗД 13-0.1/22, Россия) в течение 2 мин. Промытый осадок высушивали в течение 1 ч при 110°C на воздухе.

Наночастицы ZnO, полученные в ходе эксперимента, были исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-1011 (Япония) в МГУ им. М.В. Ломоносова.

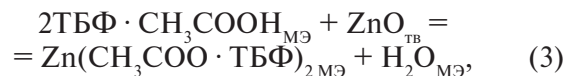
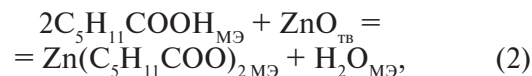
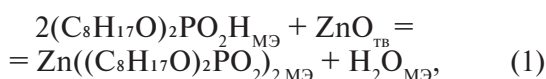
Рентгеноструктурный анализ полученного нанопорошка проводили в ОАО НИИ “Полюс” им. М.Ф. Стельмаха. Фазовый состав и структуру полученных образцов определяли на дифрактометре ДРОН-4 с использованием монохроматизированного CoK_α -излучения с длиной волны 1.79021 Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроэмульсионное выщелачивание цинка

Для очистки сточных вод гальванического производства от тяжелых металлов часто применяют осаждение с помощью NaOH или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [1, 2], что приводит к формированию осадков гидроксидов или оксидов металлов. Поэтому для изучения микроэмульсионного выщелачивания цинка из гальванических шламов в качестве модельных систем были выбраны ZnO и $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Для микроэмульсионного выщелачивания была предложена МЭ типа “вода в масле” (обратная МЭ) на основе ДСН, содержащая экстрагенты Д2ЭГФК, капроновую кислоту или смесь ТБФ и уксусной кислоты, ранее она была опробована для выщелачивания на модельной системе с CuO [23]. Состав МЭ для выщелачивания был выбран на основе данных [23]. Условия выщелачивания (соотношение твердой и жидкой фаз, температура, скорость механического перемешивания и мощность ультразвука) были выбраны на основе более ранних исследований, проведенных на модельной системе с CuO [20, 22, 23].

Извлечение катионов цинка будет проходить, предположительно, по следующим обобщенным уравнениям:



где индексы ТВ и МЭ обозначают твердую фазу и микроэмульсию соответственно.

Похожие уравнения реакции были предложены ранее для описания процесса выщелачивания меди в МЭ на основе ди(2-этилгексил)фосфата натрия, содержащей экстрагенты Д2ЭГФК и смесь ТБФ и уксусной кислоты [20].

Кинетические кривые извлечения цинка в МЭ на основе ДСН, полученные для модельной системы с ZnO, представлены на рис. 1. Все МЭ содержали по 0.25 моль/л экстрагента. Состав использованных МЭ, гидродинамический диаметр капель до и после выщелачивания, а также степень извлечения цинка за 5 ч выщелачивания приведены в табл. 1.

Все использованные МЭ имели близкие величины гидродинамического диаметра капель, до выщелачивания он составлял ~6.5–7.5 нм. После выщелачивания в течение 5 ч диаметр капель увеличился до 8.0–8.5 нм, что объясняется изменением состава МЭ при образовании экстрагируемых соединений (уравнения (1)–(3)). Наиболее высокая степень извлечения цинка достигается для МЭ, содержащей ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту (табл. 1). Процесс

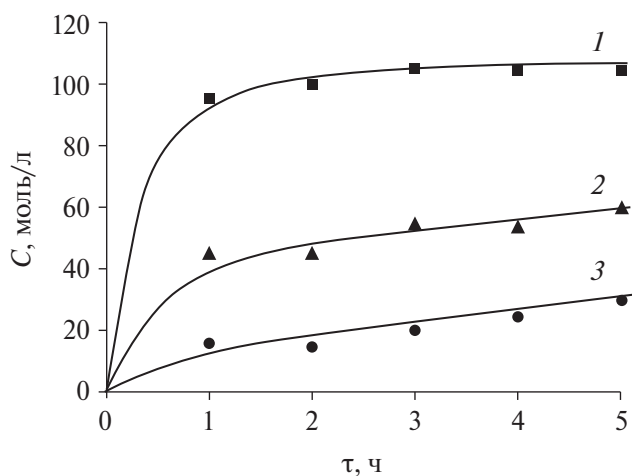


Рис. 1. Зависимости концентрации цинка в МЭ от времени выщелачивания (модельная система с ZnO) для МЭ, содержащих различные экстрагенты: 1 – Д2ЭГФК; 2 – капроновая кислота; 3 – ТБФ + уксусная кислота. Температура выщелачивания 80°C.

Таблица 1. Состав МЭ в системе ДСН–бутанол–1–экстрагент–керосин– вода, гидродинамический диаметр капль и степень извлечения цинка за 5 ч выщелачивания для модельной системы с ZnO

№	Экстрагент	Концентрация компонента, моль/л				Гидродинамический диаметр капль, нм		Степень извлечения Zn, %
		ДСН	бутанол	экстрагент	вода	до выщелачивания	после выщелачивания	
1	Д2ЭГФК	0.32	2.95	0.25	6.4	7.6 ± 0.7	8.5 ± 0.8	42.4
2	$C_5H_{11}COOH$	0.32	2.95	0.25	12.8	6.4 ± 0.6	8.0 ± 0.8	24.2
3	ТБФ	0.32	2.83	0.25	6.4	7.4 ± 0.6	8.0 ± 0.8	12.1
	CH_3COOH			0.12				

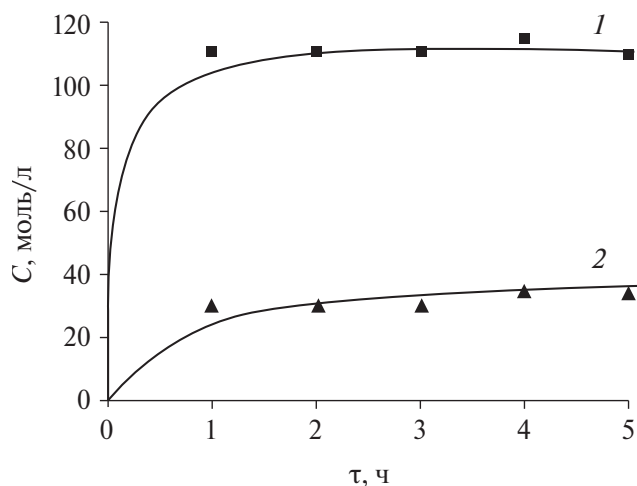
выщелачивания при использовании этой МЭ выходит на равновесие через 3 ч (рис. 1), при этом соотношение числа молей ионов Zn^{2+} и ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в микроэмульсии достигает примерно 1 : 2. Это позволяет предположить, что в результате выщелачивания образуются соединения $Zn((C_8H_{17}O)_2PO_2)_2$ по уравнению (1). Аналогичное соотношение концентрации металла и Д2ЭГФК в МЭ при выходе на равновесие было показано ранее для процесса выщелачивания меди в МЭ в системе Д2ЭГФК–Д2ЭГФК–керосин–вода [20]. По степени извлечения цинка за 5 ч выщелачивания рассмотренные экстрагентсодержащие МЭ можно расположить в ряд: Д2ЭГФК > капроновая кислота > ТБФ + CH_3COOH . Похожие результаты были получены ранее для выщелачивания меди в МЭ на основе ДСН; при одинаковой концентрации экстрагента в МЭ наиболее высокие концентрации меди были достигнуты для Д2ЭГФК, наименьшие – для ТБФ с уксусной кислотой, капроновая кислота показала промежуточный результат [23].

Аналогичный эксперимент был проведен для модельной системы с гидроксидом цинка. Выбраны МЭ, содержащие Д2ЭГФК как самый эффективный экстрагент и капроновую кислоту, которая менее эффективно извлекает цинк в МЭ, но является более дешевой. Составы МЭ указаны в табл. 1 (№ 1 и 2), результаты выщелачивания приведены на рис. 2. Гидродинамический диаметр МЭ после 5 ч выщелачивания немного увеличился: от 7.2 ± 0.6 до 8.6 ± 0.8 нм для МЭ с Д2ЭГФК и от 6.2 ± 0.6 до 7.7 ± 0.8 нм для МЭ с капроновой кислотой. Степень извлечения цинка за 5 ч выщелачивания составила 54.3 и 17.3% для МЭ с Д2ЭГФК и капроновой кислотой соответственно.

В случае модельной системы с $Zn(OH)_2$ выход на равновесие для МЭ, содержащей Д2ЭГФК, наблюдается уже после первого часа выщелачивания.

В целом, полученные для системы с $Zn(OH)_2$ результаты (рис. 2) похожи на представленные ранее для системы с ZnO (рис. 1): выщелачивание проходит наиболее эффективно для МЭ, содержащей Д2ЭГФК. Поэтому для дальнейших экспериментов была выбрана МЭ, содержащая экстрагент Д2ЭГФК. Отметим, что Д2ЭГФК часто используется для жидкостной экстракции цинка и других тяжелых цветных металлов, в том числе при переработке промышленных отходов и очистке сточных вод [24–27]. Например, экстракционная система на основе полипропиленгликоля с добавлением Д2ЭГФК была недавно предложена для переработки никель-металлогидридных аккумуляторов [28].

Применение МЭ, содержащей Д2ЭГФК, для селективного выщелачивания цинка из гальванических шламов изучено на модельной системе в виде гидроксида цинка, загрязненного гидроксидом железа(III). Гидроксид железа(III) может появляться в составе отработанных электроли-


Рис. 2. Зависимости концентрации цинка в МЭ от времени выщелачивания (модельная система с $Zn(OH)_2$) для МЭ, содержащих различные экстрагенты: 1 – Д2ЭГФК; 2 – капроновая кислота. Температура выщелачивания 80°C.

тов цинкования и, соответственно, гальванических шламов в результате частичной коррозии оборудования. Полученный модельный шлам содержал 29.0 мас. % цинка, 2.1 мас. % железа и 7.9 мас. % воды. Поскольку модельный шлам содержал воду, количество воды в МЭ было уменьшено в 2 раза. Компоненты МЭ имели концентрацию, моль/л: ДСН — 0.32; бутанол — 2.95; Д2ЭГФК — 0.25; вода — 3.2; растворитель — керосин.

Результаты выщелачивания цинка и железа представлены на рис. 3, показаны концентрации металлов в МЭ и степени их извлечения. Выщелачивание цинка идет быстро, наблюдается выход на равновесие в течение 5 мин, степень извлечения составляет ~88% (рис. 3, кривые 1 и 2). Извлечение железа(III) протекает заметно медленнее, за 60 мин достигается степень извлечения ~47%, концентрация железа в МЭ не превышает 3.2 ммоль/л (рис. 3, кривые 3 и 4). При проведении процесса в течение 5 мин коэффициент разделения железа и цинка (соотношение концентраций цинка и железа в МЭ) составляет 45.0, при времени выщелачивания 60 мин — 22.5.

Таким образом, показана возможность селективного (по отношению к Fe(III)) извлечения цинка из гальванических цинксодержащих шламов, загрязненных железом(III). Ранее селективность извлечения меди по сравнению с железом была показана при микроэмульсионном выщелачивании металлов из окисленного кобальт-медного концентрата: в МЭ в системе ди(2-этилгексил)фосфат натрия–Д2ЭГФК–керосин–вода медь извлекалась относительно

быстро, а железо — медленно; после 5 ч выщелачивания степень извлечения меди составляла ~72%, а железа — 0.5% [20]. Известно, что при жидкостной экстракции с применением Д2ЭГФК Fe(III) экстрагируется лучше, чем двухвалентные металлы, в том числе Zn [24]. В нашем эксперименте Fe(III) извлекалось хуже, чем цинк, извлечение железа шло с низкой скоростью. Этот эффект можно объяснить влиянием стерического фактора. В состав МЭ при выщелачивании переходят средние соли Д2ЭГФК и соответствующих металлов (уравнение (1)), они являются поверхностно-активными веществами и будут локализованы в монослое ПАВ на межфазной границе вода–масло. Ди(2-этилгексил)фосфаты двухвалентных металлов содержат по четыре углеводородных “хвоста”, им легче располагаться в монослое ПАВ так, чтобы полярная “голова” была обращена в сторону воды, а неполярные “хвосты” — в сторону масляной фазы. Для ди(2-этилгексил)фосфата железа $\text{Fe}((\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PO}_2)_3$, имеющего шесть неполярных “хвостов”, направленных в разные стороны, так располагаться в составе монослоя ПАВ в МЭ будет затруднительно. Например, введение соли трехвалентного металла $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ приводило к разрушению МЭ в системе ди(2-этилгексил)фосфат натрия–октанол–1–толуол–вода [29].

Поскольку выщелачивание цинка при 80°C идет с высокой скоростью и степень извлечения достигает 88% уже через 5 мин (рис. 3), можно уменьшить температуру проведения процесса, чтобы снизить затраты энергии. На рис. 4 показаны результаты эксперимента по выщелачива-

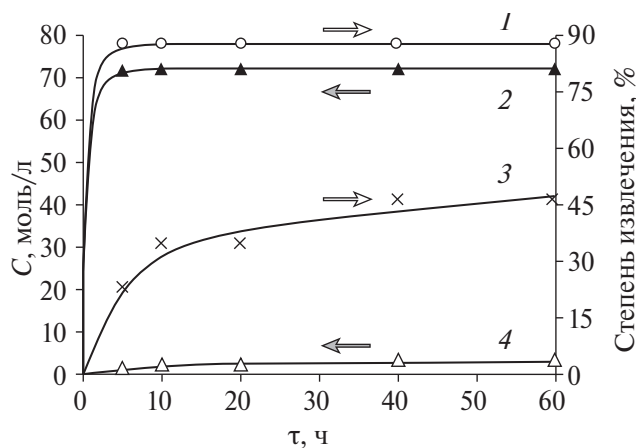


Рис. 3. Зависимости степени извлечения металлов (кривые 1 и 3) и их концентрации в МЭ (кривые 2 и 4) от времени выщелачивания. Металлы: 1 и 2 — цинк, 3 и 4 — железо. Температура выщелачивания 80°C.

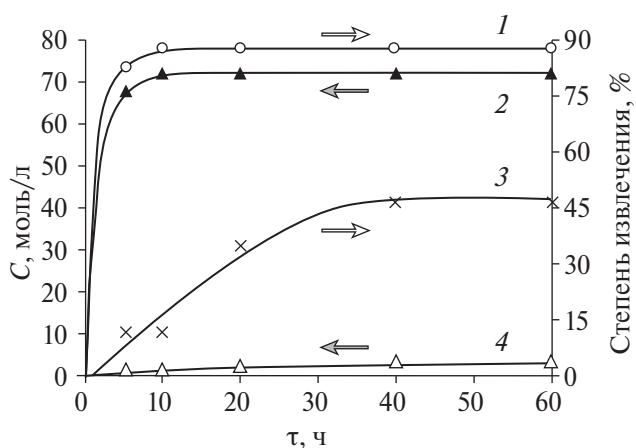


Рис. 4. Зависимости степени извлечения металлов (кривые 1 и 3) и их концентрации в МЭ (кривые 2 и 4) от времени выщелачивания. Металлы: 1 и 2 — цинк, 3 и 4 — железо. Температура выщелачивания 50°C.

нию цинка и железа при 50°C. Состав модельного шлама, состав МЭ и все остальные условия выщелачивания, кроме температуры, были как в предыдущем эксперименте. Гидродинамический диаметр капель МЭ до выщелачивания составлял 4.5 ± 0.3 нм, после выщелачивания — 6.9 ± 3.3 нм. Наблюдалось возрастание диаметра капель после выщелачивания, как и в описанных выше экспериментах для модельной системы с ZnO и $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Меньший диаметр капель МЭ до выщелачивания (4.5 ± 0.3 нм) по сравнению с МЭ, использованной в эксперименте с ZnO (7.6 ± 0.7 нм), объясняется более низкой начальной концентрацией воды в ней (3.2 вместо 6.4 моль/л).

Аналогично предыдущему эксперименту при выщелачивании при 50°C извлечение цинка идет быстро, а железа — медленно. Для цинка выход на равновесие наблюдается в течение 10 мин и степень извлечения составляет ~88% (рис. 4, кривые 1 и 2). Для железа степень извлечения составляет 47% при времени выщелачивания 60 мин; при проведении процесса в течение 10 мин коэффициент разделения железа и цинка достигает 90. Таким образом, при переработке цинксоодержащего гальванического шлама, загрязненного железом(III), для увеличения коэффициента разделения цинка и железа следует проводить выщелачивание при 50°C в течение 10 мин. Дальнейшее снижение температуры выщелачивания представляется нецелесообразным, так как скорость микроэмульсионного выщелачивания существенно снижется при понижении температуры. На модельной системе с CuO и МЭ в системе ди(2-этилгексил)фосфат натрия—Д2ЭГФК—керосин—вода было показано, что эффективная энергия активации выщелачивания составляет 35.4 кДж/моль [30].

Таким образом, на трех модельных системах показана возможность применения МЭ на основе ДСН, содержащей экстрагент Д2ЭГФК, для выщелачивания цинка из цинксоодержащих гальванических шламов. После выщелачивания концентрация цинка в МЭ составляет от 0.07 до 0.11 моль/л, что достаточно для проведения в этой МЭ синтеза наночастиц ZnO.

Синтез наночастиц оксида цинка в МЭ после выщелачивания

Согласно данным [31–36], можно выделить три подхода к получению НЧ оксида цинка в МЭ.

1. Синтез наночастиц ZnO в МЭ в гидротермальных условиях. Метод основан на смешивании двух обратных МЭ, одна из которых содержит в каплях раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, а вторая — раствор NaOH или NH_4OH , при этом молярное соотношение $\text{OH}^- : \text{Zn}^{2+}$ превышает 2 : 1 (избыток щелочи). В каплях МЭ образуются ионы $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, которые при дальнейшем выдерживании в гидротермальных условиях дегидратируются с образованием НЧ оксида цинка. Этим методом были получены игольчатые наночастицы ZnO в МЭ на основе ДСН [31], НЧ ZnO различной формы в МЭ на основе Тритон X-100 (*p*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фениловый эфир полиэтиленгликоля) [32, 33], а также цилиндрические наночастицы ZnO в МЭ на основе ЦТАБ (бромид цетилтриметиламмония) [34].

2. Синтез $\text{Zn}(\text{OH})_2$ при смешивании двух МЭ и его термическое разложение до ZnO. Смешивают две МЭ, одна из которых содержит в каплях раствор ZnSO_4 , а вторая — раствор NH_4OH , молярное соотношение $\text{OH}^- : \text{Zn}^{2+}$ составляет 2 : 1. При этом образуется осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который отделяют центрифугированием, промывают, высушивают, а затем прокалывают при температуре до 400°C с получением НЧ ZnO. С помощью этого метода были синтезированы НЧ оксида цинка в МЭ в системе ДСН—бутанол—октан—вода [35]. Аналогичный подход, основанный на смешивании двух обратных МЭ, содержащих $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, и последующем отделении осадка $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2$, его высушивании и прокаливании, был описан в работе [18].

3. Синтез НЧ ZnO при смешивании МЭ с водным раствором осадителя. В обратную МЭ, содержащую раствор $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, по каплям добавляют водный раствор NaOH. Затем смесь выдерживают при 60°C и перемешивании со скоростью 1200 об/мин в течение 5 мин. Полученный осадок отделяют центрифугированием, промывают, высушивают в течение 1 ч при 100°C, а затем прокалывают при 800°C в течение 2 ч. Данный метод позволяет получить наночастицы ZnO размером от 30 до 85 нм в МЭ в системе Твин 80 (полиоксиэтилен-20-сорбитанмолеат)—Спан 80 (моноолеат сорбитана)—масло эму—вода [36]. Этот подход как наиболее простой был взят за основу в нашей работе.

На модельной системе с ZnO была разработана и опробована методика синтеза НЧ при переработке гальванических шламов (рис. 5), которая включала следующие основные стадии:



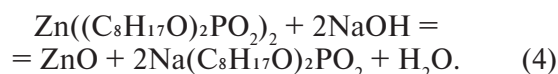
Рис. 5. Схема синтеза НЧ ZnO при переработке гальванических шламов.

микроэмульсионное выщелачивание цинка, отделение от МЭ непрореагировавшей твердой фазы, осаждение НЧ ZnO из МЭ водным рас-

твором NaOH, отделение осадка, его промывание и высушивание.

Микроэмульсионное выщелачивание проводили в течение 2 ч при 80°C. МЭ содержала 0.25 моль/л Д2ЭГФК, ее состав приведен в табл. 1. Непрореагировавшую твердую фазу отделяли от МЭ центрифугированием (центрифуга ОПН-8, 8000 об/мин, 10 мин). Концентрация цинка в МЭ после выщелачивания составляла 0.1 моль/л.

Синтез НЧ в МЭ проводили при 65°C, механическом перемешивании со скоростью 1200 об/мин и добавлении по каплям водного раствора NaOH с концентрацией 0.2 моль/л в течение 15 мин. При этом протекало образование оксида цинка и наблюдалось выпадение белого осадка согласно уравнению:



Полученный в результате синтеза осадок ZnO отделяли от МЭ центрифугированием. Чтобы избавиться от остатков керосина, бутанола и ДСН, а также водорастворимых солей, входящих в состав МЭ, осадок последовательно промывали водой, ацетоном, а затем этанолом при воздействии ультразвука мощностью 10 Вт и частотой 22 кГц в течение 2 мин. На заключительной стадии осадок высушивали в течение 1 ч при 110°C на воздухе.

Высушенный осадок исследован с помощью просвечивающей электронной микроскопии, на рис. 6а показана микрофотография частиц, а на рис. 6б — гистограмма распределения по

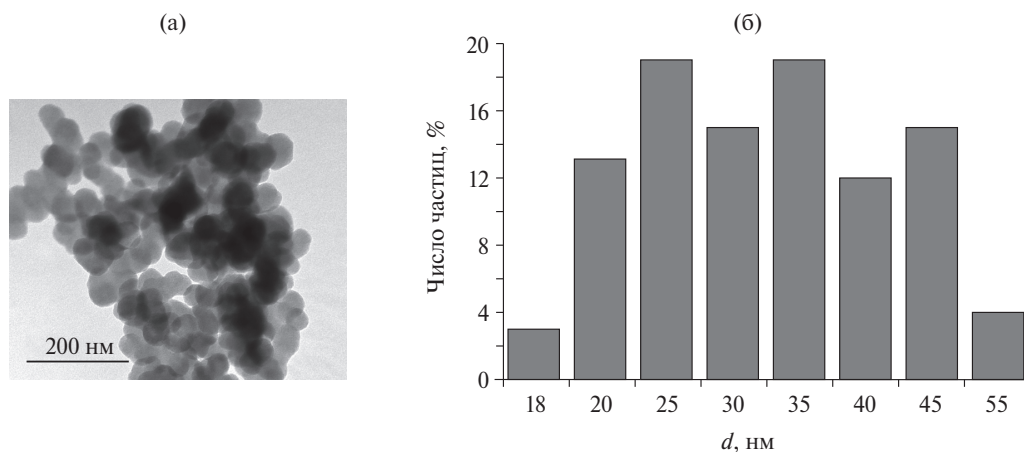


Рис. 6. Результаты просвечивающей электронной микроскопии НЧ, полученных в МЭ после выщелачивания (модельная система с ZnO): микрофотография (а) и гистограмма распределения по размерам (б).

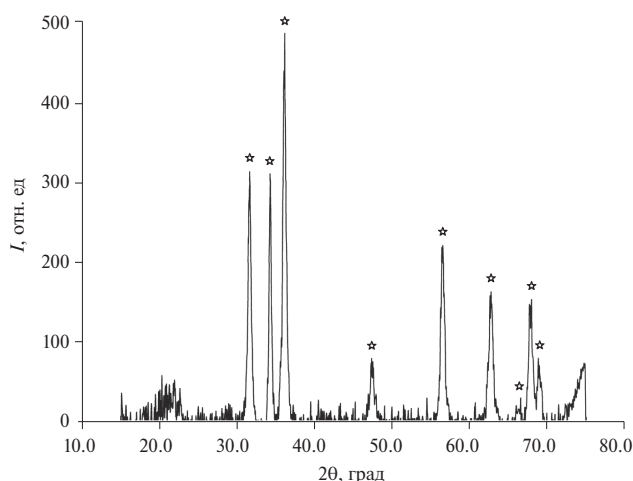


Рис. 7. Дифрактограмма образца НЧ, полученных в МЭ после выщелачивания (модельная система с ZnO). Пики, характерные для ZnO, отмечены звездочками.

размерам. Получены наночастицы сферической формы со средним диаметром 34 ± 9 нм.

Для определения кристаллической структуры и состава наночастиц была получена дифрактограмма образца (рис. 7). Сравнение с дифрактограммой ZnO свидетельствует о том, что действительно синтезированы наночастицы оксида цинка; характерные для ZnO пики на дифрактограмме отмечены звездочками.

Таким образом, на модельной системе с ZnO показана возможность проведения микроэмульсионного выщелачивания и последующего синтеза НЧ ZnO в этой микроэмульсии. Для синтеза предложена методика осаждения ZnO из МЭ раствором NaOH, получены сферические НЧ размером 34 ± 9 нм.

На основе предложенного подхода успешно проведен синтез НЧ из шлама, полученного из отработанного электролита цинкования. Получены НЧ сферической формы со средним диаметром 6.2 ± 1.6 нм [37]. Аналогичным способом (сочетанием микроэмульсионного выщелачивания и осаждения в МЭ) в дальнейшем могут быть получены наночастицы оксидов (и, возможно, сульфидов, карбонатов, других нерастворимых в воде солей) не только цинка, но и других металлов, входящих в состав гальванических шламов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На модельной системе с ZnO изучено выщелачивание цинка с помощью обратных МЭ, содержащих экстрагенты Д2ЭГФК, капроно-

вую кислоту и смесь ТБФ и уксусной кислоты; концентрация экстрагентов 0.25 моль/л. После выщелачивания в течение 5 ч при 80°C гидродинамический диаметр каплей МЭ возрос от 6.5–7.5 до 8.0–8.5 нм. Наилучшие результаты выщелачивания показала МЭ, содержащая Д2ЭГФК. Аналогичный результат был получен на модельной системе с гидроксидом цинка. Для системы с ZnO и МЭ, содержавшей Д2ЭГФК, выход на равновесие достигался через 3 ч, при этом концентрация цинка в МЭ составляла 0.105 моль/л. Это примерно соответствовало мольному соотношению цинк : Д2ЭГФК = 1 : 2. В случае модельной системы с $\text{Zn}(\text{OH})_2$ выход на равновесие для МЭ, содержавшей Д2ЭГФК, наблюдался уже после первого часа выщелачивания, концентрация цинка в МЭ достигала 0.110 моль/л; мольное соотношение цинк : Д2ЭГФК также составляло примерно 1 : 2.

На модельной системе гидроксид цинка, загрязненный гидроксидом железа(III), показана возможность селективного извлечения цинка по сравнению с железом: цинк в МЭ извлекается быстро, а железо — медленно как при 80°C , так и при 50°C . При проведении процесса при 50°C для цинка наблюдается выход на равновесие в течение 10 мин, при этом коэффициент разделения железа и цинка достигает 90, а степень извлечения цинка составляет 88%.

На модельной системе с ZnO разработана методика синтеза НЧ при переработке гальванических шламов, которая включает следующие стадии: микроэмульсионное выщелачивание цинка, отделение от МЭ непрореагировавшей твердой фазы, осаждение НЧ ZnO из МЭ водным раствором NaOH, отделение осадка, его промывание и высушивание. Синтезированы сферические НЧ диаметром 34 ± 9 нм. Анализ дифрактограммы образца наночастиц показал, что получен ZnO.

Полученные результаты по микроэмульсионному выщелачиванию цинка и последующему синтезу НЧ ZnO в этой МЭ могут стать основой для разработки аналогичных методов синтеза наночастиц оксидов тяжелых цветных металлов (CuO, NiO, CdO и др.) при переработке гальванических шламов. Такой подход позволит повысить экономическую эффективность переработки гальванических шламов, полученные НЧ можно будет вводить в различные конструкционные и функциональные материалы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят к.х.н. А.С. Полякову (НИИ Системной биологии и медицины Роспотребнадзора) за участие в обсуждении результатов и старшего преподавателя А.И. Шарапаева (РХТУ им. Д.И. Менделеева) за помощь в проведении просвечивающей электронной микроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Систер В.Г., Клушин В.Н., Родионов А.И. Переработка и обезвреживание осадков и шламов. М.: Дрофа, 2008. 248 с.
2. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 36-2017 "Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических и химических процессов". М.: Бюро НДТ, 2017. 228 с.
3. Jha M.K., Kumar V., Singh R.J. // Resour. Conserv. Recycl. 2001. V. 33. № 1. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00095-1](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00095-1)
4. Krishnan S., Zulkapli N.S., Kamyab H. et al. // Environ. Technol. Innovation. 2021. V. 22. P. 101525. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101525>
5. Lobato N.C.C., Villegas E.A., Mansur M.B. // Resour. Conserv. Recycl. 2015. V. 102. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.05.025>
6. Brar K.K., Magdoulis S., Othmani A. et al. // Environ. Res. 2022. V. 207. P. 112202. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112202>
7. Hernández-Saravia L.P., Carmona E.R., Villacorta A. et al. // Green Chem. Lett. Rev. 2023. V. 16. № 1. P. 2260401. <https://doi.org/10.1080/17518253.2023.2260401>
8. Deep A., Sharma A.L., Mohanta G.C. et al. // Waste Manage. 2016. V. 51. P. 190. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.033>
9. Томина Е.В., Дмитренко А.И., Жужукин К.В. // Изв. вузов. Лесной журн. 2022. № 4. С. 173. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2022-4-173-184>
10. Серцова А.А., Маракулин С.И., Юртов Е.В. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2015. Т. 59. № 3. С. 78.
11. Kumar M., Bansal M., Garg R. // Mater. Today: Proc. 2021. V. 43. № 2. P. 892. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.215>
12. Бакина О.В., Чжоу В.Р., Иванова Л.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 401. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601249>
13. Jiang Z., Liu B., Yu L. et al. // J. Alloys Compd. 2023. V. 956. P. 170316. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170316>
14. Rakshir A.K., Naskar B., Moulik S.P. // Current Science. 2019. V. 116. № 6. P. 898. <https://doi.org/10.18520/cs/v116/i6/898-912>
15. Jalali-Jivan M., Garavand F., Jafari S.M. // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 283. P. 102227. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102227>
16. Мурашова Н.М., Купцова М.Ю. // Хим. пром. сегодня. 2019. № 6. С. 64.
17. Товстун С.А., Разумов В.Ф. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 966. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004154>
18. Hingorani S., Pillai V., Kumar P. et al. // Mater. Res. Bull. 1993. V. 28. № 12. P. 1303. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(93\)90178-G](https://doi.org/10.1016/0025-5408(93)90178-G)
19. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 8. С. 479.
20. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. // Hydrometallurgy. 2018. V. 175. P. 278. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.12.012>
21. Плетнев И.В., Смирнова С.В., Шаров А.В. и др. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 9. С. 1109. <https://doi.org/10.1070/RCR5007?locatt=label:RUSSIAN>
22. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. // Хим. технология. 2011. Т. 12. № 7. С. 405.
23. Полякова А.С., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 2. С. 249. <https://doi.org/10.31857/S0044461820020139>
24. Solvent Extraction Principles and Practice / Eds. Rydberg J., Cox M., Musikas C., Choppin G.R. N.Y., Basel. 2004. 723 p.
25. Silva J.E., Paiva A.P., Soares D. et al. // J. Hazard. Mater. 2005. V. 120. № 1–3. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.008>
26. Pereira D.D., Rocha S.D.F., Mansur M.B. // Sep. Purif. Technol. 2007. V. 53. № 1. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.06.013>
27. Vahidi E., Rashchi F., Moradkhani D. // Miner. Eng. 2009. V. 22. № 2. P. 204. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.05.002>

28. Федорова М.И., Левина А.В., Заходяева Ю.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 1000.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22070091>
29. Чекмарев А.М., Синегрибова О.А., Кушнерев А.В. и др. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 3. С. 399.
30. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. // Хим. технология. 2012. V. 13. № 1. С. 19.
31. Bai S., Chen L., Chen S. et al. // Sens. Actuators B. 2014. V. 190. P. 760.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.032>
32. Li X., He G., Xiao G. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2009. V. 333. № 2. P. 465.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.02.029>
33. Sarkar D., Tikku S., Thapar V. et al. // Colloids Surf. A. 2011. V. 381. № 1–3. P. 123.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.041>
34. Liu Y., Lv H., Li S. et al. // Mater. Charact. 2011. V. 62. № 5. P. 509.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.03.010>
35. Yu X., Xu S., Han Y. et al. // Cryst. Res. Technol. 2012. V. 47. № 7. P. 754.
<https://doi.org/10.1002/crat.201100635>
36. Pineda-Reyes A.M., Olvera M. de la L. // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 203. P. 141.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.054>
37. Мурашова Н.М., Полякова А.С., Купцова М.Ю., Токарев П.О. Пат. России № 2799182 // Бюл. изобр. 2023. № 19. С. 361.

SYNTHESIS OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES IN THE PROCESSING OF GALVANIC SLUDGE

N. M. Murashova^{a,*}, M. Yu. Kuptsova^a, P. O. Tokarev^a

^aMendeleyev University of Chemical Technology of Russia,
Moscow, Russia, 125047

*e-mail: namur_home@mail.ru

For the first time, the possibility of synthesizing zinc oxide nanoparticles during the processing of galvanic sludge using microemulsion leaching and subsequent precipitation of nanoparticles in this microemulsion has been demonstrated. Using model systems with ZnO and Zn(OH)₂, the leaching of zinc into reverse microemulsions is studied in the system sodium dodecyl sulfate – butanol-1 – kerosene – water, containing extractants di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, caproic acid or a mixture of tributyl phosphate and acetic acid. The best leaching results are observed for microemulsion with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid. Using the model system “zinc hydroxide contaminated with iron (III) hydroxide,” the possibility of selective extraction of zinc into a microemulsion is shown. A method for the synthesis of nanoparticles has been developed, which includes microemulsion leaching of zinc, separation of unreacted solid phase, precipitation of ZnO nanoparticles from the microemulsion with an aqueous NaOH solution, separation of the precipitate, washing and drying. Using a model system with ZnO, spherical nanoparticles with a diameter of 34 ± 9 nm (according to transmission electron microscopy) were synthesized by this method; X-ray diffraction analysis showed that ZnO was obtained.

Keywords: microemulsion, leaching, synthesis of nanoparticles, ZnO, processing of galvanic sludge