

УДК 544.77

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ОБРАТНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА НАТРИЯ И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МИКРОЭМУЛЬСИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДИ

© 2024 г. Н. М. Мурашова\*, А. С. Полякова

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,  
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: [namur\\_home@mail.ru](mailto:namur_home@mail.ru)

Поступила в редакцию 09.10.2023 г.

После доработки 07.11.2023 г.

Принята к публикации 08.11.2023 г.

Показана связь между структурой микроэмульсий на основе додецилсульфата натрия (SDS) и ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa) и эффективностью микроэмульсионного выщелачивания меди. Изучены зависимости удельной электропроводности от объемной доли воды для микроэмульсий, содержащих Д2ЭГФNa или смесь SDS и бутанола, декан, воду и ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту как экстрагент для извлечения меди. С возрастанием объемной доли воды в системе происходит постепенный переход от обратных микроэмульсий с преобладанием изолированных капель к микроэмульсиям с преобладанием динамических кластеров капель (перколированных). Порог перколяции электропроводности составляет примерно 0.18 для микроэмульсий на основе Д2ЭГФNa и 0.20 для микроэмульсий на основе SDS. Зависимость логарифма электропроводности от температуры имеет линейный характер в интервале от 20 до 80°C для микроэмульсий с объемной долей воды ниже (0.13 и 0.07 соответственно) и выше (0.30 и 0.23) порога перколяции; в этом интервале температур рассматриваемые микроэмульсии не меняют своей структуры. При проведении микроэмульсионного выщелачивания на модельной системе с CuO при  $T = 80^\circ\text{C}$  показано, что для микроэмульсий с перколированной структурой (с объемной долей воды 0.30 для микроэмульсий Д2ЭГФNa и 0.23 для микроэмульсий SDS) извлечение меди было выше, чем для микроэмульсий с преобладанием изолированных капель (объемная доля воды 0.13 и 0.07 соответственно).

*Ключевые слова:* обратные микроэмульсии, ди-(2-этилгексил)фосфат натрия, додецилсульфат натрия, перколяция электропроводности, структура микроэмульсий, микроэмульсионное выщелачивание, медь.

DOI: 10.31857/S0023291224010108

### ВВЕДЕНИЕ

Микроэмульсии (МЭ) являются перспективными средами для химической технологии. Они образуются самопроизвольно при смешивании необходимых компонентов, что существенно облегчает их промышленное получение. МЭ содержат водную и масляную фазы в сравнимых количествах, они могут одновременно включать полярные и неполярные вещества, выступая как “универсальный растворитель”. Список областей, где уже применяются или могут применяться МЭ, включает повышение нефтеотдачи скважин, очистку поверхностей от загрязнений, разработку косметических композиций, направленный транспорт лекарственных веществ, получение

неорганических наночастиц, процессы полимеризации, жидкостную экстракцию органических и неорганических веществ [1–4]. В качестве примера можно привести недавно опубликованные работы по применению МЭ для жидкостной экстракции ванадия [5], палладия [6] и рения [7]. Твердые частицы, пропитанные МЭ в системе октаноат натрия – бутанол – керосин – вода, были использованы для извлечения ионов меди из водных растворов [8].

Для извлечения металлов был разработан метод микроэмульсионного выщелачивания [9], при котором происходит извлечение ионов цветных металлов из рудного сырья или промышленных отходов при его обработке экстрагент-содержащей

микроэмульсией. После выщелачивания происходит отделение непрореагировавших твердых частиц от МЭ, а целевые компоненты извлекаются из МЭ за счет введения минеральной кислоты. Таким образом, микроэмульсионное выщелачивание позволяет совместить стадии селективного извлечения целевых компонентов и их включения в состав МЭ (экстракции) со стадией обработки твердой фазы (выщелачивания) [9]. Метод был успешно опробован на примере выщелачивания меди, кобальта и никеля и их отделения от железа при обработке кобальто-медного концентрата обратной МЭ ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa), содержащей известный экстрагент ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) [10]. Описано микроэмульсионное выщелачивание ванадия из ванадиевого шлама с помощью микроэмульсии в системе Д2ЭГФК – гептан – водный раствор NaOH; в оптимальных условиях степень извлечения ванадия составляла 79.85% [11]. Для микроэмульсионного выщелачивания перспективно применять МЭ на основе широко известных промышленных поверхностно-активных веществ, таких как додецилсульфат натрия (SDS). На модельной системе с CuO была показана возможность применения обратной МЭ в системе SDS – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода, содержащей экстрагенты: капроновую кислоту и Д2ЭГФК, для выщелачивания цветных металлов из оксидного сырья [12].

Состав МЭ Д2ЭГФNa, в том числе содержание воды и экстрагента, влияют на ее свойства и структуру. Для системы, содержащей Д2ЭГФNa, гептан и воду, показано следующее изменение структуры при увеличении концентрации воды: обратные мицеллы – бинепрерывная МЭ – прямая МЭ [13]. Методом кондуктометрии для системы Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода показан структурный переход от обратной к бинепрерывной и прямой МЭ с ростом концентрации воды при  $T = 80^\circ\text{C}$ ; при температуре  $20^\circ\text{C}$  наблюдалось существование только обратной МЭ [14]. Сначала расширение, затем сужение и в итоге исчезновение области существования МЭ было показано для системы, содержащей Д2ЭГФК, Д2ЭГФNa, толуол и воду, при увеличении содержания Д2ЭГФК в смеси Д2ЭГФNa и Д2ЭГФК [15]. В системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода присутствие Д2ЭГФК в малых количествах (до 6 мольных% в смеси Д2ЭГФNa и Д2ЭГФК) приводит к расширению области существования МЭ по воде и к снижению углового коэффициента линейной зависимости гидродинамического диаметра капль от  $W$  (мольного соотношения воды и ПАВ). При более высоких концентрациях Д2ЭГФК наблюдается сужение области существования МЭ, уменьшение удельной электропроводности, увеличение гидродинамического диаметра капль и рост углового коэффициента зависимости гидродинамического диаметра от

$W$  [16]. Аналогичные результаты по влиянию концентрации экстрагента на удельную электропроводность и размер капль показаны для МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода, при этом увеличение концентрации экстрагента повышает скорость извлечения меди при ее микроэмульсионном выщелачивании [14].

Для МЭ на основе SDS также изучена связь между составом, структурой и физико-химическими свойствами. Для системы SDS – бутанол-1 – гептан – вода при массовом соотношении бутанол: SDS = 2 при  $T = 25^\circ\text{C}$  показана широкая область существования МЭ типа Винзор IV; с ростом содержания воды происходит структурный переход от обратной к бинепрерывной и к прямой МЭ [17]. Наличие структурного перехода в микроэмульсии SDS – бутанол-1 – гептан – вода было затем подтверждено при изучении коэффициентов диффузии методом циклической вольтамперометрии в сочетании с кондуктометрией. Показано, что при содержании воды до 45 мас.% МЭ является обратной, в интервале 45–65 мас.% – бинепрерывной, более 65 мас.% – прямой [18]. Широкая область существования МЭ и изменение структуры от обратной к бинепрерывной и затем к прямой были показаны для системы SDS – бутанол-1 – керосин – вода при массовом соотношении бутанол: SDS, равном 1, 2 и 4 [19]. При введении в систему SDS – бутанол-1 – керосин – вода таких экстрагентов, как Д2ЭГФК, смесь трибутилфосфата с уксусной кислотой, капроновая кислота (0.25 моль/л в органической фазе), наблюдается сужение области существования МЭ по сравнению с системой, не содержащей экстрагент, при этом форма области существования МЭ не меняется, а гидродинамический диаметр капль увеличивается [12].

Состав и структура МЭ влияют на скорость физико-химических процессов в них. Например, при использовании обратных МЭ в системе АОТ (бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия) – вода – декан в качестве жидкой мембраны была показана связь между концентрацией воды в МЭ, электропроводностью и скоростью переноса ионов пикрата через нее [20]. Показано увеличение скорости растворения  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  в обратной МЭ Тритон X-100 (*p*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фениловый эфир полиэтиленгликоля) – гексанол – циклогексан – вода более чем в 20 раз при возрастании  $W$  от 3.4 до 15 и гидродинамического радиуса капль от 2.9 до 4.9 нм [21]. Продемонстрирована корреляция между электропроводностью обратных МЭ на основе АОТ и Pluronic L62 (триблоксополимер полиэтиленоксид – полипропиленоксид – полиэтиленоксид), содержащих раствор  $\text{KCl} + \text{CuCl}_2$  и скорости травления меди. Показано, что повышение температуры от  $50$  до  $60^\circ\text{C}$  приводит к резкому росту электропроводности МЭ АОТ (температурная перколяция электропроводности) и увеличению

скорости травления в 2.3 раза [22]. Показана корреляция между содержанием водной фазы, электропроводностью, изменениями структуры МЭ в системе SDS – пентанол-1 – додекан – цитратный буферный раствор и активностью пероксидазы хрена, солюбилизированного в этой микроэмульсии. Наиболее высокая скорость ферментативной реакции отмечается для перколированной обратной МЭ [23]. Для микроэмульсии в системе SDS – бутанол-1 – циклогексан – вода продемонстрирована корреляция между объемной долей воды, изменением электропроводности, вязкости, мутности, структурными переходами и константой скорости гидролиза красителя кристаллического фиолетового, солюбилизированного в этой МЭ [24].

Поскольку состав, структура и свойства МЭ взаимосвязаны, было бы интересно проследить связь между концентрацией воды в экстрагент-содержащих МЭ, их электропроводностью, структурой и эффективностью выщелачивания металлов. Целью работы является изучение влияния объемной доли воды на удельную электропроводность и структуру экстрагент-содержащих МЭ в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода и SDS – бутанол – Д2ЭГФК – декан – вода и на эффективность микроэмульсионного выщелачивания меди на примере модельной системы с CuO.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (не менее 95% “Merck”, Германия), додецилсульфат натрия (не менее 95%, “Химмед”, Россия), бутанол-1 (ч., не менее 98%, “Химмед”, Россия), гидроксид натрия (ч., не менее 98%, “Химмед”, Россия) и декан (ч., не менее 98%, “Химмед”, Россия). Д2ЭГФNa образовывался *in situ* из Д2ЭГФК и NaOH в ходе получения МЭ. Бидистиллированную воду получали при помощи бидистиллятора GFL 2104 (GFL, Германия). CuO (ч., не менее 98%, “Химмед”, Россия) использовался в виде порошка с размером частиц 5–75 мкм, средний размер частиц 23 мкм.

Органическую фазу МЭ Д2ЭГФNa получали растворением рассчитанного количества ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в декане. Водную фазу получали растворением навески NaOH в воде. Количество щелочи рассчитывали так, чтобы нейтрализовать часть Д2ЭГФК с образованием Д2ЭГФNa, другая часть Д2ЭГФК оставалась не нейтрализованной. Не нейтрализованная Д2ЭГФК играла роль экстрагента для извлечения меди в ходе выщелачивания. Для получения МЭ перемешивали водную и органическую фазы, что сопровождалось разогревом смеси за счет нейтрализации Д2ЭГФК и NaOH, в итоге наблюдалось образование оптически прозрачной МЭ.

Для получения МЭ SDS смешивали рассчитанные количества додецилсульфата натрия, воды, бутанола-1, Д2ЭГФК и декана. Компоненты перемешивали до полного растворения SDS и образования оптически прозрачной МЭ.

Измерения электропроводности проводили с помощью многодиапазонного кондуктометра HI8733 (Hanna Instruments, Германия) с четырехкольцевым зондом из нержавеющей стали, обеспечивающим четыре диапазона измерений (0.0–199.9 мкСм/см; 0–1999 мкСм/см; 0.00–19.99 мСм/см; 0.0–199.9 мСм/см) с точностью  $\pm 1\%$ . Измерения проводили в диапазоне температуры от 20 до 80°C, температура контролировалась с точностью  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ . Перед каждым измерением МЭ термостатировали в течение 30 мин.

Измерения гидродинамического диаметра капель МЭ проводили методом динамического светорассеяния, использовался анализатор размера Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания), оснащенный He-Ne лазером, работающим при длине волны 532 нм. Чтобы удалить пыль, образец перед измерением центрифугировали 10 мин на центрифуге ОПН-8 (Россия) при 8000 об/мин. Перед измерением МЭ выдерживали при заданной температуре 20 мин; каждое измерение проводили не менее 5 раз.

Выщелачивание меди проводили в закрытом сосуде при 80°C при одновременном ультразвуковом воздействии мощностью 10 Вт (ультразвуковой диспергатор УЗД 1-0,1/22 (Россия)) и перемешивании со скоростью 1000 об./мин (магнитная мешалка с подогревом IKA RCT Basic). Соотношение массы CuO (г) к объему МЭ (мл) было 1:50; объем МЭ составлял 80 мл. Условия механического перемешивания соответствовали режиму, при котором скорость выщелачивания не зависела от скорости перемешивания. В ходе процесса выщелачивания МЭ оставалась стабильной и прозрачной.

Для определения концентрации меди в МЭ в ходе выщелачивания отбирали пробы объемом 2 мл. Чтобы удалить взвешенные частицы CuO, пробы МЭ центрифугировали 15 мин со скоростью 8000 об/мин (центрифуга ОПН-8). Для реэкстракции ионов меди МЭ смешивали с трехкратным объемом водного раствора HNO<sub>3</sub> с концентрацией 10 мас.%. Чтобы полностью завершить реэкстракцию меди и разделение жидких фаз, образцы выдерживали не менее 1 суток при комнатной температуре. Количественный анализ меди в полученном водном растворе проводили спектрофотометрическим методом, по окрашиванию с купризомом при длине волны 590 нм (фотоколориметр КФК-2 (Россия)). Погрешность экспериментов по извлечению меди с помощью экстрагент-содержащих микроэмульсий с последующим фотометрическим определением меди в реэкстракте не превышала 3.5%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

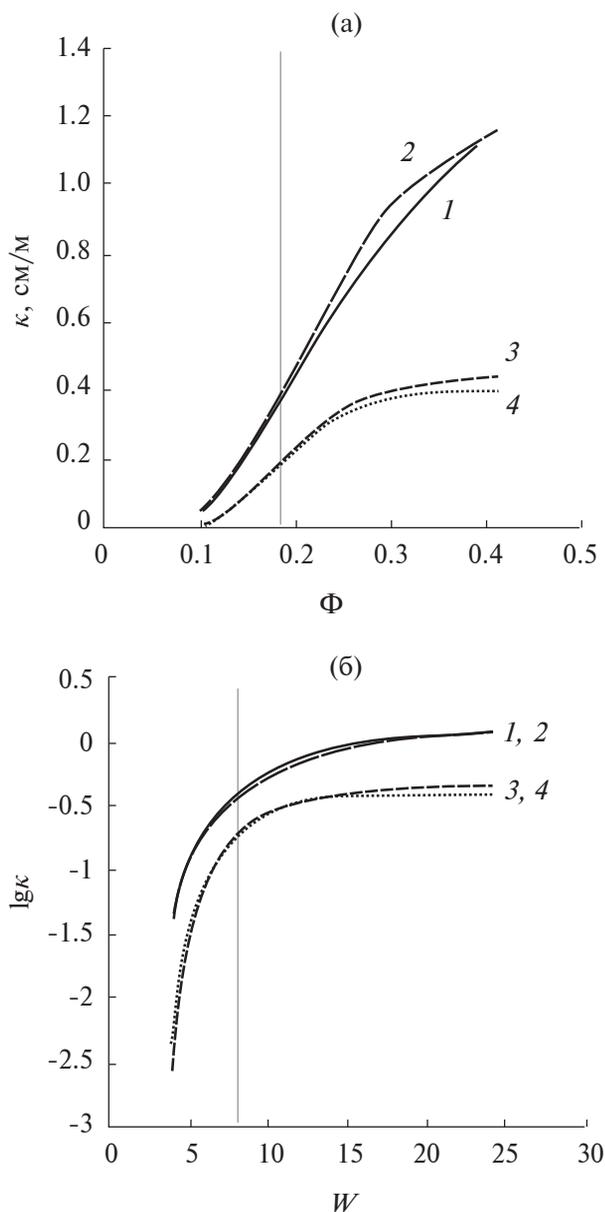
*Микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода*

Для системы, содержащей Д2ЭГФNa, Д2ЭГФК, воду и декан, была определена удельная электропроводность ( $\kappa$ ) для образцов с различной объемной долей воды ( $\Phi$ ) при  $T = 20^\circ\text{C}$ . Значения  $\Phi$  варьировались в диапазоне от 0.10 до значения, при котором происходило помутнение и расслаивание МЭ. На рис. 1а представлены зависимости  $\kappa$  от объемной доли воды для МЭ с одинаковой концентрацией Д2ЭГФNa в органической фазе  $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1.6$  моль/л, концентрация Д2ЭГФК в органической фазе  $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$  была в диапазоне 0.0–0.3 моль/л. Для удобства сравнения с литературными данными [25–27] на рис. 1б представлена зависимость десятичного логарифма  $\kappa$  от мольного соотношения воды и ПАВ ( $W$ ). Электропроводность МЭ уменьшается при введении относительно высоких концентраций Д2ЭГФК (при  $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} 0.2$  и  $0.3$  моль/л), что согласуется с результатами, показанными ранее для системы Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода [14]. Для всех изученных МЭ зависимость  $\kappa$  от  $\Phi$  имеет сходный вид, близкий к сигмоидной кривой; наиболее четко сигмоидная кривая видна для МЭ с высокой концентрацией Д2ЭГФК.

При малых значениях  $\Phi$  наблюдаются величины электропроводности, характерные для обратных МЭ. При повышении  $\Phi$  до 0.15 электропроводность возрастает на 1–2 порядка, а при  $\Phi > 0.2$  рост  $\kappa$  замедляется (рис. 1). Подобная зависимость наблюдается при явлении объемной перколяции электропроводности. Обратные МЭ являются динамическими системами, для них характерно постоянное движение капель и их столкновения. Капли, содержащие ионы ПАВ, могут сближаться на расстояние, достаточное для эффективного переноса заряда между ними. Для МЭ ионных ПАВ предложены два механизма переноса ионов между каплями: перенос путем перескакивания ПАВ из одной капли в другую и по механизму слияния, раскрытия межфазного слоя и переноса ионов. При низких значениях  $\Phi$  в МЭ преобладают изолированные (т.е. одиночные, не объединенные в динамический кластер) капли, перенос заряда между ними затруднен, электропроводность микроэмульсии низкая. При изменении структуры МЭ от обратной с изолированными каплями к перколированной облегчается перенос заряда между каплями по всему объему, что сопровождается резким увеличением электропроводности. В МЭ с перколированной структурой из капель воды формируются “бесконечные” динамические кластеры по всему объему обратной МЭ; при дальнейшем увеличении  $\Phi$  в перколированной МЭ  $\kappa$  изменяется незначительно [28].

Зависимости электропроводности от  $\Phi$  или  $W$  могут различаться для микроэмульсий с различным соотношением водной и масляной фаз, или для разных температур. Например, для МЭ АОТ в изооктане показано большое разнообразие кривых зависимости десятичного логарифма электропроводности от  $W$ : с резким ростом электропроводности на 4 порядка при изменении  $W$  на 15 единиц; с относительно плавным увеличением электропроводности; со снижением и последующим увеличением электропроводности; с увеличением, уменьшением и последующим ростом электропроводности [25]. Для МЭ, в которых величина электропроводности увеличивается не на 5–6 порядков, а на 1–2 порядка, порог перколяции можно определить по точке перегиба на сигмоидной кривой зависимости  $\kappa$  от  $\Phi$ , где наблюдается максимальная скорость роста электропроводности [29]. Для изученных МЭ порог объемной перколяции соответствует значению  $\Phi \approx 0.18$  (рис. 1а), это соответствует  $W \approx 8$  (рис. 1б). Это согласуется с результатами, показанными для МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода: порог перколяции электропроводности был примерно равен 0.18; при этой же величине наблюдался максимум на зависимости вязкости от  $\Phi$  и излом на линейной зависимости гидродинамического диаметра капль от концентрации воды [14]. Для МЭ в трехкомпонентной системе Д2ЭГФNa – гептан – вода порог объемной перколяции электропроводности был показан при  $W = 6$  [26], что близко к установленному нами. Для МЭ, содержащей АОТ + Д2ЭГФК в мольном соотношении 60:40, гептан и водный раствор NaCl с концентрацией  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  М, порог перколяции находился при  $W \approx 10$  [27]. Для микроэмульсии в системе АОТ – декан – вода было получено похожее значение порога перколяции  $\Phi = 0.161 \pm 0.03$  при  $T = 50^\circ\text{C}$  [29].

Полученные зависимости электропроводности от  $\Phi$  также можно объяснить переходом к бинепрерывной МЭ, но такой переход представляется маловероятным при величинах  $\Phi$  менее 0.40. Область существования микроэмульсии, показанная на фазовой диаграмме системы Д2ЭГФNa – декан – вода [4], сравнительно узкая; при  $T = 20^\circ\text{C}$  максимальное содержание воды в МЭ  $W_{\text{max}} = 23$  ( $\Phi \approx 0.39$ , соответствует примерно 43 мас.% воды) наблюдалось при  $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1.6$  моль/л. Для аналогичной системы Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода расширение области существования и постепенный переход к бинепрерывной, а затем и к прямой микроэмульсии были показаны только при температуре  $80^\circ\text{C}$ , значение  $W_{\text{max}}$  составило 140 ( $\Phi \approx 0.80$ ); но при  $20^\circ\text{C}$  область существования МЭ оставалась относительно узкой и наблюдалось только существование обратной МЭ [14]. Ранее было показано, что в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода при  $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1.6$  моль/л



**Рис. 1.** Удельная электропроводность ( $\kappa$ ) МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода: а) зависимость  $\kappa$  от объемной доли воды ( $\Phi$ ); б) зависимость  $\lg \kappa$  от мольного соотношения воды и ПАВ ( $W$ ). Концентрации компонентов в органической фазе, моль/л:  $C_{\text{Д2ЭГФNa}} = 1.6$ ;  $C_{\text{Д2ЭГФК}}$ : 1 – 0.0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3.  $T = 20^\circ\text{C}$ . Вертикальная линия обозначает порог перколяции.

и  $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф}} = 0.2$  моль/л существует обратная МЭ с капельной структурой; размер капель находился в диапазоне 6–23 нм, он линейно увеличивался с ростом  $W$  от 7 до 25 [16].

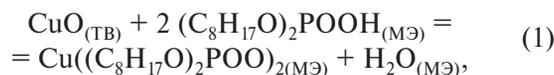
Таким образом, можно полагать, что в исследованных обратных МЭ происходит постепенное изменение структуры при повышении концентрации

воды. В области  $\Phi \ll 0.18$  МЭ имеет структуру в виде изолированных водных капель, которые обмениваются содержимым (в том числе ионами  $\text{Na}^+$ ) в ходе столкновений друг с другом. В области  $\Phi \gg 0.18$  обратная МЭ имеет структуру в виде “бесконечных” динамических кластеров из капель по всему объему МЭ, обмен содержимым капель происходит внутри этих динамических кластеров.

Процесс микроэмульсионного выщелачивания проводится обычно при  $T = 80^\circ\text{C}$  [9, 10]. При повышении температуры возможно изменение структуры МЭ. Например, для МЭ в похожей системе АОТ – Д2ЭГФК – гептан – вода был показан рост электропроводности на несколько порядков в интервале температур 30–40 $^\circ\text{C}$ , что соответствует температурной перколяции электропроводности [27]. Поэтому была изучена электропроводность в интервале температур от 20 до 80 $^\circ\text{C}$  для МЭ с  $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1.6$  моль/л и  $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} = 0.2$  моль/л, содержащих количество воды, которое существенно ниже ( $\Phi = 0.13$ ) и выше ( $\Phi = 0.30$ ) порога объемной перколяции электропроводности.

Зависимость логарифма электропроводности от температуры имеет линейный характер в интервале от 20 до 80 $^\circ\text{C}$  (рис. 2). Роста  $\kappa$  на несколько порядков в узком интервале температуры (температурной перколяции) не происходит, структура МЭ, вероятно, не меняется. Можно полагать, что при  $T = 80^\circ\text{C}$  так же, как и при  $T = 20^\circ\text{C}$ , в МЭ с  $\Phi = 0.13$  ( $W = 5$ ) структура в основном представлена изолированными каплями, а в МЭ с  $\Phi = 0.30$  ( $W = 15$ ) – преимущественно динамическими кластерами из капель. Наличие перколированной структуры может облегчить перенос вещества между каплями, в том числе и перенос экстрагента и экстрагируемых веществ (катионов металлов) при микроэмульсионном выщелачивании.

Ранее при использовании модельной системы (порошка  $\text{CuO}$ ) было показано [10], что процесс извлечения меди в МЭ Д2ЭГФNa, содержащую Д2ЭГФК, протекает с образованием двузамещенного ди-(2-этилгексил)фосфата меди, согласно обобщенному уравнению (1):



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

Было установлено, что процесс микроэмульсионного выщелачивания меди протекает в смешанном режиме, в интервале температур 50–80 $^\circ\text{C}$  величина эффективной энергии активации составляла примерно 38 кДж/моль [30]. Общая скорость микроэмульсионного выщелачивания зависит как от скорости диффузии реагентов и продуктов реакции через неподвижный слой МЭ у границы

твердых частиц, так и от скорости химической реакции. Можно предположить, что повышение концентрации воды и связанное с этим изменение структуры МЭ будут влиять на общую скорость процесса микроэмульсионного выщелачивания за счет увеличения скорости диффузии экстрагента и продукта реакции.

На модельной системе с  $\text{CuO}$  были получены зависимости концентрации меди в МЭ от времени выщелачивания для МЭ с одинаковыми концентрациями Д2ЭГФNa и Д2ЭГФК, но с разной объемной долей водной фазы, которая ниже ( $\Phi = 0.13$ ) и выше ( $\Phi = 0.30$ ) порога перколяции электропроводности. Составы МЭ и их свойства приведены в табл. 1. Были рассмотрены составы с одинаковой концентрацией экстрагента Д2ЭГФК как в органической фазе (составы 1 и 2), так и в пересчете на весь объем МЭ (составы 1 и 3). Зависимости концентрации меди в МЭ от времени выщелачивания для составов 1–3 представлены на рис. 3.

Для составов 2 и 3 (МЭ с высокой электропроводностью и перколированной структурой) концентрации меди в МЭ  $C(\text{Cu}^{2+})^{\text{МЭ}}$  и скорости ее выщелачивания отличаются незначительно (рис. 3, кривые 2 и 3); несколько более высокие концентрации меди при выщелачивании МЭ состава 3 объясняются более высокой концентрацией Д2ЭГФК в органической фазе (0.24 моль/л, а не 0.20). Это соответствует ранее полученным данным о влиянии концентрации экстрагента на скорость извлечения меди [10, 14].

Зависимость концентрации меди в МЭ от времени для состава 1 (МЭ с низкой электропроводностью и с преобладанием изолированных капель) существенно отличается от кривых для составов 2 и 3: после первого часа выщелачивания наблюдается замедление процесса. Различие полученных кривых объясняется влиянием структуры МЭ. Скорость диффузии Д2ЭГФК и ди-(2-этилгексил)фосфата меди в перколированной МЭ, обладающей более высокой электропроводностью, но близким размером капель (табл. 1), должна быть выше, чем в МЭ с преобладанием изолированных капель. Для МЭ с изолированными каплями (рис. 3, кривая 1) после 1 ч выщелачивания наблюдается близкая к линейной зависимость концентрации меди от времени (псевдо-нулевой порядок реакции), что может объясняться переходом к режиму протекания процесса, при котором лимитирующей стадией является диффузия реагентов и продуктов реакции.

Чтобы подтвердить полученные результаты, было проведено аналогичное исследование влияния структуры обратной МЭ на кинетику выщелачивания меди для системы SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода.

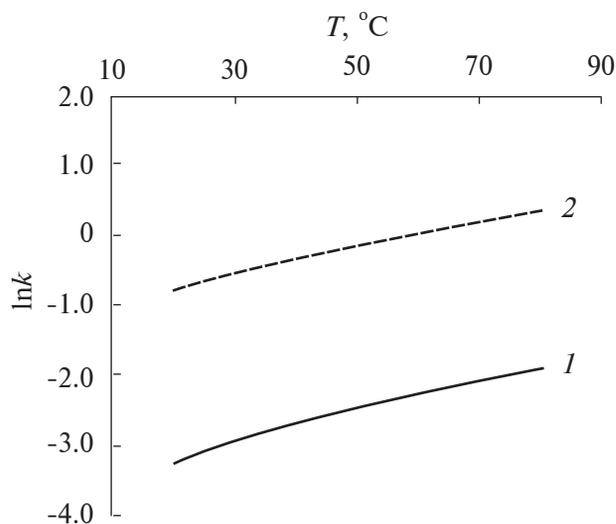


Рис. 2. Зависимость логарифма удельной электропроводности МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода от температуры. Концентрации компонентов в органической фазе, моль/л:  $C_{\text{Д2ЭГФNa}} = 1.6$ ;  $C_{\text{Д2ЭГФК}} = 0.2$ . 1 –  $\Phi = 0.13$ ; 2 –  $\Phi = 0.30$ .

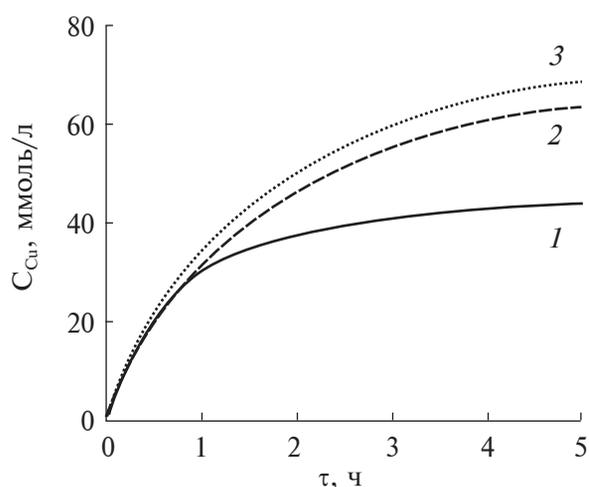


Рис. 3. Выщелачивание меди МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. Номера кривых соответствуют составам микроэмульсий в табл. 1.

#### Микроэмульсии в системе SDS – бутанол – Д2ЭГФК – декан – вода

Была изучена зависимость  $\kappa$  от концентрации воды для МЭ, содержащей SDS, бутанол-1, декан и воду, в присутствии и отсутствии экстрагента Д2ЭГФК. Концентрация SDS в органической фазе МЭ была  $C_{\text{SDS}} = 0.40$  моль/л; мольное соотношение соПАВ: ПАВ равнялось 10. При такой

**Таблица 1.** Составы и свойства микроэмульсий Д2ЭГФNa, использованных для выщелачивания меди.

Микроэмульсия		1	2	3
Содержание воды в МЭ		$\Phi = 0.13$ ( $W=5$ )	$\Phi = 0.30$ ( $W=15$ )	$\Phi = 0.30$ ( $W=15$ )
Концентрации в органической фазе МЭ, моль/л	$C_{\text{Д2ЭГФNa}}$	1.6	1.6	1.6
	$C_{\text{Д2ЭГФК}}$	0.20	0.20	0.24
Общий состав МЭ, моль/л	$C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{МЭ}}$	1.40	1.12	1.12
	$C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}}$	0.17	0.14	0.17
	$C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{МЭ}}$	7.0	16.8	16.8
Удельная электропроводность МЭ при 80°C, См/м		0.15	1.38	1.38
Гидродинамический диаметр капель МЭ при 20°C, нм		$6.1 \pm 0.5$	$13.8 \pm 0.8$	-
Гидродинамический диаметр капель МЭ при 60°C, нм*		$4.1 \pm 0.3$	$6.5 \pm 0.3$	-

\*Максимальная температура измерений для прибора Zetasizer Nano ZS составляет 60°C.

концентрации SDS и бутанола МЭ имеет широкую область существования в алифатических углеводородах [17–19]. Для МЭ с экстрагентом часть бутанола-1 была заменена на Д2ЭГФК, их концентрации в органической фазе МЭ были 3.75 и 0.25 моль/л соответственно. Величина  $\Phi$  варьировалась от 0.07 до значения, при котором происходило помутнение и расслаивание МЭ ( $\Phi \approx 0.27$ ). Зависимости  $\kappa$  от  $\Phi$  и  $\lg \kappa$  от  $W$  для МЭ при  $T = 20^\circ\text{C}$  представлены на рис. 4а и 4б.

Величина удельной электропроводности МЭ SDS возрастает с ростом  $\Phi$  в десятки раз, величины  $\Phi$  и форма кривых зависимости  $\kappa(\Phi)$  соответствуют описанному ранее для системы SDS – бутанол-1 – гептан – вода [17, 18, 31]. Для изученной МЭ перколяционный переход выражен не резко, электропроводность возрастает на 1–2 порядка, а не на 4–5. Похожее возрастание электропроводности с ростом концентрации воды показано для МЭ в системе SDS – пропанол-2 – гептан – вода в присутствии и в отсутствии NaCl [32]. В отличие от МЭ на основе Д2ЭГФNa (рис. 1), для МЭ на основе SDS (рис. 4) не удалось получить полную сигмоидную кривую  $\kappa(\Phi)$ ; микроэмульсия расслаивалась раньше, чем достигался участок с небольшими изменениями электропроводности.

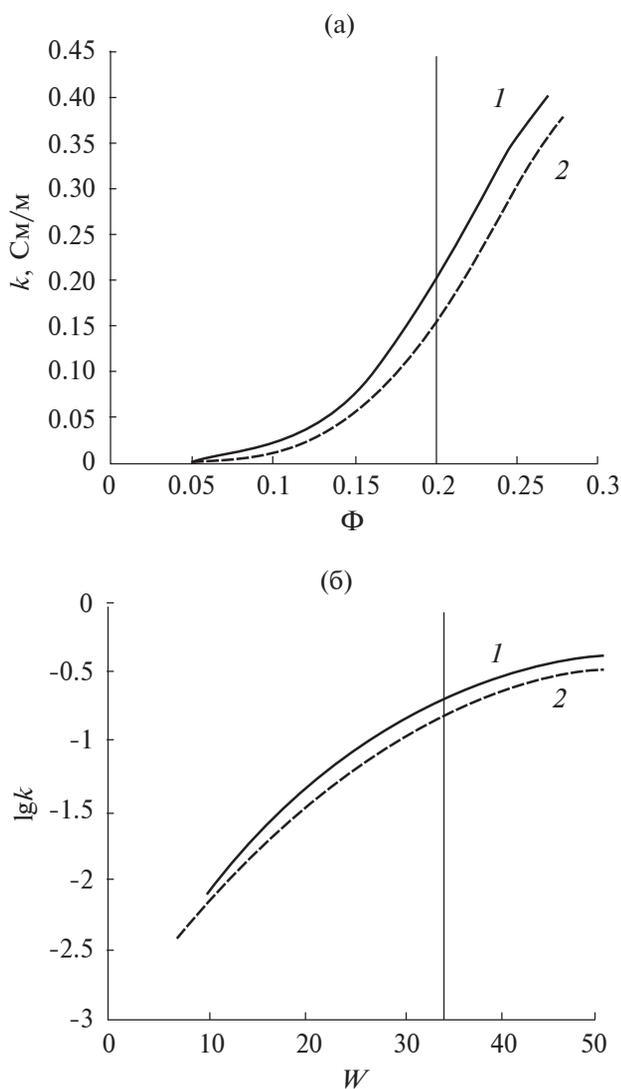
По аналогии с рассмотренной ранее системой Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода, по предполагаемому перегибу на сигмоидных кривых (рис. 4) можно определить значение порога перколяции электропроводности, оно составляет  $\Phi \approx 0.20$  ( $W \approx 34$ ). Полученное значение близко к  $\Phi \approx 0.18$ , найденному для МЭ Д2ЭГФNa (рис. 1). В аналогичной системе SDS – бутанол-1 – гептан – вода, при содержании 26.3 мас.% SDS и 52.6 мас.% бутанола-1 в органической фазе, был обнаружен порог объемной перколяции электропроводности

при  $\Phi = 0.16$  [20]. Для системы SDS + Мурj45 (моностеарат полиоксиэтилена) (1: 1 по массе) – бутанол-1 – циклогексан – вода величина порога перколяции была 0.208 при  $T = 30^\circ\text{C}$  [33].

Таким образом, можно полагать, что при  $\Phi \ll 0.20$  водная фаза в МЭ на основе SDS представляет из себя изолированные капли, они обмениваются содержимым при столкновениях друг с другом. При  $\Phi \gg 0.20$  МЭ обладает перколяционной структурой, обмен содержимым капель происходит постоянно внутри динамических кластеров.

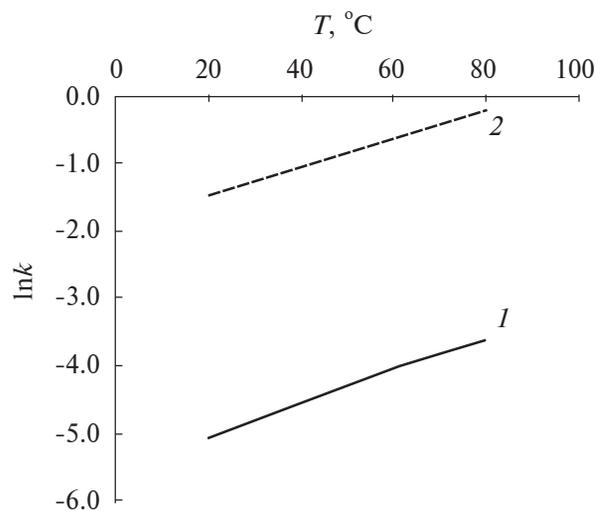
Была изучена зависимость  $\kappa$  от температуры на МЭ в системе SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода с объемной долей воды  $\Phi = 0.07$  и 0.23 ( $W = 10$  и 40), результаты показаны на рис. 5. Логарифм  $\kappa$  для МЭ линейно возрастает с повышением  $T$ . Резкого роста  $\kappa$  на несколько порядков в небольшом диапазоне температуры не происходит, температурная перколяция электропроводности отсутствует. Можно полагать, что в диапазоне температур от 20 до 80°C изученные МЭ не меняют свою структуру; при  $\Phi = 0.07$  ( $W = 10$ ) существует обратная МЭ с низкой электропроводностью, с преобладанием изолированных капель, а при  $\Phi = 0.23$  ( $W = 40$ ) – МЭ с высокой электропроводностью, с преобладанием динамических кластеров из капель.

Можно предположить, что выщелачивание меди в МЭ в системе SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода будет происходить согласно уравнению (1), аналогично выщелачиванию в МЭ на основе Д2ЭГФNa. На модельной системе с CuO при  $T = 80^\circ\text{C}$  были получены зависимости концентрации меди в МЭ от времени выщелачивания для МЭ с одинаковой концентрацией экстрагента

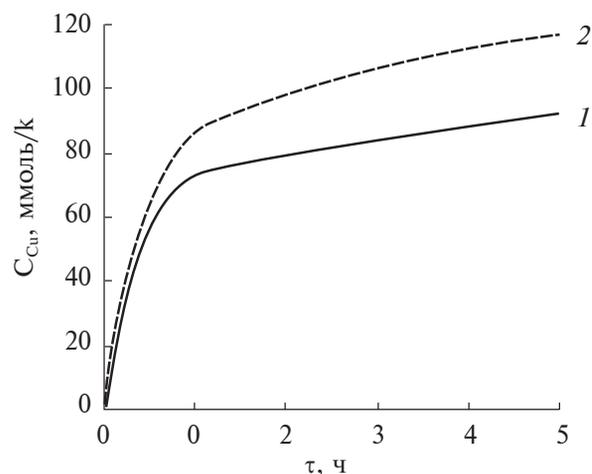


**Рис. 4.** Удельная электропроводность ( $k$ ) МЭ в системе SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода: а) зависимость  $k$  от объемной доли воды ( $\Phi$ ); б) зависимость  $\lg k$  от мольного соотношения воды и ПАВ ( $W$ ). Концентрации компонентов в органической фазе, моль/л:  $C_{\text{SDS}} = 0.4$ ; 1 –  $C_{\text{бут}} = 4.0$ ,  $C_{\text{Д2ЭГФК}} = 0.0$ ; 2 –  $C_{\text{бут}} = 3.75$ ,  $C_{\text{Д2ЭГФК}} = 0.25$ .  $T = 20^\circ\text{C}$ . Вертикальная линия обозначает порог перколяции.

Д2ЭГФК, но с разной объемной долей водной фазы. Первая соответствует обратной МЭ с преобладанием изолированных капель (неперколированной) при  $\Phi = 0.07$ , вторая – обратной МЭ с преобладанием динамических кластеров из капель (перколированной) при  $\Phi = 0.23$ . МЭ с большим содержанием воды не исследовали, чтобы не брать составы, близкие к границе существования (при  $\Phi \approx 0.27$ ), при которых возможно разрушение МЭ в ходе выщелачивания. Составы



**Рис. 5.** Зависимость логарифма удельной электропроводности МЭ в системе SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода от температуры. Концентрации компонентов в органической фазе, моль/л:  $C_{\text{SDS}} = 0.4$ ;  $C_{\text{бут}} = 3.75$ ;  $C_{\text{Д2ЭГФК}} = 0.25$ . 1 –  $\Phi = 0.07$ ; 2 –  $\Phi = 0.23$



**Рис. 6.** Выщелачивание меди МЭ в системе SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода. Номера кривых соответствуют составам микроэмульсий в табл. 2.

МЭ и их свойства приведены в табл. 2, концентрации меди в МЭ в зависимости от времени выщелачивания показаны на рис. 6.

Результаты выщелачивания для МЭ SDS с разной структурой существенно отличаются:  $C(\text{Cu}^{2+})^{\text{МЭ}}$  при выщелачивании с помощью перколированной обратной МЭ с  $\Phi = 0.23$  выше, чем с помощью неперколированной обратной МЭ с  $\Phi = 0.07$  (рис. 6). Это согласуется с полученными

**Таблица 2.** Составы и свойства микроэмульсий SDS, использованных для выщелачивания меди.

Микроэмульсия		1	2
Содержание воды в МЭ		$\Phi = 0.07$ ( $W = 10$ )	$\Phi = 0.23$ ( $W = 40$ )
Концентрация SDS в органической фазе МЭ, моль/л		0.4	0.4
Общий состав МЭ, моль/л	$C_{\text{SDS}}^{\text{МЭ}}$	0.37	0.32
	$C_{\text{бут}}^{\text{МЭ}}$	3.47	2.87
	$C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}}$	0.23	0.23
	$C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{МЭ}}$	3.70	12.40
Удельная электропроводность МЭ при 80°C, См/м		0.03	0.79
Гидродинамический диаметр капель МЭ при 20°C, нм		$4.0 \pm 0.3$	$9.8 \pm 0.6$
Гидродинамический диаметр капель МЭ при 60°C, нм*		$2.5 \pm 0.4$	$9.3 \pm 0.9$

\*Максимальная температура измерений для прибора Zetasizer Nano ZS составляет 60°C.

**Таблица 3.** Связь структуры и свойств микроэмульсий Д2ЭГФNa и SDS с эффективностью выщелачивания меди.

Микроэмульсионная система	Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода		SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода	
	Преобладание динамических кластеров из капель	Преобладание изолированных капель	Преобладание динамических кластеров из капель	Преобладание изолированных капель
$C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}}$ , моль/л	0.17	0.17	0.23	0.23
$\Phi$	0.30	0.13	0.23	0.07
$W$	15	5	40	10
$\kappa$ при 80°C, См/м	1.38	0.15	0.79	0.03
$C(\text{Cu}^{2+})^{\text{МЭ}}$ после 5 ч выщелачивания, ммоль/л	69	44	116	92
Степень извлечения меди после 5 ч выщелачивания, %	27.6	17.6	46.5	36.7

ранее данными для МЭ на основе Д2ЭГФNa. Известно, что коэффициенты диффузии воды и растворенных в ней веществ для МЭ на основе SDS увеличиваются с ростом содержания воды [18]. Можно полагать, что скорость диффузии реагента и продукта реакции будет выше в МЭ с большим содержанием воды и более высокой электропроводностью, в которой преобладают динамические кластеры из капель.

Полученные данные о связи структуры и свойств МЭ с эффективностью выщелачивания меди обобщены в табл. 3. Для обеих рассмотренных МЭ наблюдается один и тот же результат – степень извлечения меди выше для МЭ с преобладанием динамических кластеров капель (концентрация воды

выше порога перколяции). Для МЭ Д2ЭГФNa наблюдаются более низкие степени извлечения, чем для МЭ SDS. Это согласуется с полученными ранее результатами [12], что при одинаковой концентрации экстрагента извлечение меди из CuO для МЭ на основе SDS выше, чем для МЭ на основе Д2ЭГФNa. Отметим, что электропроводность рассматриваемых МЭ на основе Д2ЭГФNa выше, чем на основе SDS (табл. 3), что объясняется более высокой концентрацией анионного поверхностно-активного вещества (в 3.5–4 раза). Поэтому нельзя предлагать состав МЭ для выщелачивания только на основании высокого значения удельной электропроводности, необходимо учитывать их структуру, желателен использовать перколированные МЭ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для двух видов экстрагент-содержащих обратных МЭ, полученных на основе Д2ЭГФNa и SDS, была показана связь между концентрацией воды, удельной электропроводностью, структурой и эффективностью микроэмульсионного выщелачивания меди.

На основе анализа зависимостей удельной электропроводности от объемной доли воды показано, что в микроэмульсиях в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода и SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода при повышении концентрации воды происходит постепенное изменение структуры от обратной МЭ с преобладанием изолированных капель к МЭ с преобладанием динамических кластеров из капель (перколированной). Величина порога объемной перколяции электропроводности составляет  $\Phi \approx 0.18$  для МЭ на основе Д2ЭГФNa и  $\Phi \approx 0.20$  для МЭ на основе SDS.

Логарифм удельной электропроводности линейно повышается с ростом температуры как для МЭ Д2ЭГФNa с содержанием воды  $\Phi = 0.13$  и  $\Phi = 0.30$ , так и для МЭ SDS с  $\Phi = 0.07$  и  $\Phi = 0.23$ . Можно полагать, что в диапазоне температур от 20 до 80°C изученные МЭ не меняют свою структуру.

На модельной системе с порошком CuO было показано, что в обеих рассмотренных системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода и SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода при  $T = 80^\circ\text{C}$  при использовании обратных перколированных МЭ (с  $\Phi 0.30$  и  $0.23$  соответственно) степень извлечения меди в МЭ выше, чем в случае обратных МЭ с изолированными каплями (с  $\Phi 0.13$  и  $0.07$ ). Поэтому для разработки процессов выщелачивания металлов рекомендуется использовать перколированные обратные МЭ с высоким содержанием воды и с высокой электропроводностью.

Полученные данные по связи структуры МЭ и эффективности микроэмульсионного выщелачивания могут быть полезны для разработки и усовершенствования других процессов с участием обратных МЭ. Можно предположить, что для тех процессов химической технологии с участием МЭ, которые контролируются диффузией или протекают в смешанном режиме, предпочтительно использовать обратные МЭ с перколированной структурой или бинепрерывные МЭ, у которых будут более высокие коэффициенты диффузии реагентов и продуктов реакции. В качестве примеров процессов, где предпочтительно использовать МЭ с перколированной структурой, можно рассматривать процессы травления металлов с помощью обратных МЭ [22], процессы растворения неорганических веществ в обратных МЭ [21] и процессы переноса веществ через жидкую мембрану, представляющую собой обратную МЭ [20]. С другой стороны, обратные МЭ с изолированными каплями будут полезны в тех процессах, где нужно

замедлить скорость переноса веществ, например, чтобы контролировать рост наночастиц.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rakshir A.K., Naskar B., Moulik S.P.* Commemorating 75 years of microemulsion // *Current Science*. 2019. V. 116. № 6. P. 898–912. <https://doi.org/10.18520/cs/v116/i6/898-912>
2. *Jalali-Jivan M., Garavand F., Jafari S.M.* Microemulsions as nano-reactors for the solubilization, separation, purification and encapsulation of bioactive compounds // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020. V. 283. P. 102227. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102227>
3. *Zhu T., Kang W., Yang H., Li Z. et al.* Advances of microemulsion and its applications for improved oil recovery // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2022. V. 299. P. 102527. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102527>
4. *Мурашова Н.М., Юртов Е.В.* Современное состояние и перспективы исследований структурообразования в экстракционных системах с соединениями металлов // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. Т. 56. № 1. С. 56–71. <https://doi.org/10.1134/S0040579521060075>
5. *Guo Y., Li H.-Y., Shen S. et al.* Recovery of vanadium from vanadium slag with high phosphorus content via recyclable microemulsion extraction // *Hydrometallurgy*. 2020. V. 198. P. 105509. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105509>
6. *Shao M., Chen M., Fan M. et al.* Microemulsion system constructed with a new cyano-functionalized ionic liquid for the extraction of Pd(II) and preparation of palladium nanoparticles // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 275. P. 119198. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119198>
7. *Qi W., He J., Li M. et al.* Efficient extraction of rhodium through demulsification of imidazolium ionic liquid-based microemulsions from aqueous solution // *Separation and Purification Technology*. 2022. V. 297. P. 121574. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121574>
8. *Pinheiro Nascimento P.F., Barros Neto E.L., Fernandes Bezerra D.V., Ferreira da Silva A.J.* Anionic surfactant

- impregnation in solid waste for Cu<sup>2+</sup> adsorption: Study of kinetics, equilibrium isotherms, and thermodynamic parameters // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2020. V. 23. № 4. P. 781–795. <https://doi.org/10.1002/jsde.12388>
9. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Выщелачивание металлов экстрагент-содержащими микроэмульсиями // *Химическая технология*. 2010. Т. 11. № 8. С. 479–483.
  10. Murashova N.M., Levchishin S.Y., Yurtov E.V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate // *Hydrometallurgy*. 2018. V. 175. P. 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.12.012>
  11. Guo Y., Li H., Yuan Y. et al. Microemulsion leaching of vanadium from sodium-roasted vanadium slag by of leaching and extraction processes // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2021. V. 28. № 6. P. 974–980. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2105-1>
  12. Полякова А.С., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода для извлечения цветных металлов из оксидного сырья // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93. № 2. С. 249–256. <https://doi.org/10.1134/S1070427220020135>
  13. Yu Z.-J., Neuman R.D. Reversed micellar solution-to-bicontinuous microemulsion transition in sodium bis(2-ethylhexyl)phosphate/n-heptane/water system // *Langmuir*. 1995. V. 11. № 4. P. 1981–1986. <https://doi.org/10.1021/la00004a010>
  14. Murashova N.M., Levchishin S.Y., Yurtov E.V. Effect of bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate microemulsion for selective extraction of non-ferrous metals // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2014. V. 17. № 6. P. 1249–1258. <https://doi.org/10.1007/s11743-014-1598-x>
  15. Lopian T., Dourdain S., Kunz W., Zemb T. A formulator's cut of the phase prism for optimizing selective metal extraction // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018. V. 557. № 1. P. 2–8. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.08.022>
  16. Мурашова Н.М., Полякова А.С., Юртов Е.В. Влияние ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты на свойства микроэмульсии в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – декан – вода // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. № 5. С. 541–550. <https://doi.org/10.1134/S1061933X18050101>
  17. Van Nieuwkoop J., Snoei G. Conductivity measurements in single-phase microemulsions of the system sodium dodecyl sulfate/1-butanol/water/heptane // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1985. V. 103. № 2. P. 417–435. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(85\)90119-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90119-5)
  18. Mo C., Zhong M., Zhong Q. 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 // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2000. V. 493. № 1–2. P. 100–107. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00350-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00350-8)
  19. Silva V.L., Ribeiro L.S., Oliveira Freitas J.C. et al. Application of SDS surfactant microemulsion for removal of filter cake of oil-based drilling fluid: Influence of cosurfactant // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 2020. V. 10. № 7. P. 2845–2856. <https://doi.org/10.1007/s13202-020-00952-y>
  20. Derouiche A., Tondre C. Metal ion transport through microemulsions liquid membranes // *Colloids and Surfaces*. 1990. V. 48. P. 243–258. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(90\)80232-S](https://doi.org/10.1016/0166-6622(90)80232-S)
  21. Baxamusa S., Ehrmann P., Ong J. Acoustic activation of water-in-oil microemulsions for controlled salt dissolution // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. V. 529. P. 366–374. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.06.032>
  22. Huang Y.-J., Yates M.Z. Copper etching by water-in-oil microemulsions // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2006. V. 281. P. 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.02.041>
  23. Bauduin P., Touraud D., Kunz W. et al. The influence of structure and composition of a reverse SDS microemulsion on enzymatic activities and electrical conductivities // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. V. 292. P. 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.043>
  24. Begum F., Mollah M.Y.A., Rahman M.M., Susan M.A.B.H. Microstructural impact of sodium dodecyl sulfate/1-butanol/cyclohexane/ water microemulsions on hydrolysis of crystal violet // *Materials Today: Proceedings*. 2020. V. 29. P. 1077–1084. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.021>
  25. Alexandridis P., Holzwarth J.F., Hatton T.A. Thermodynamics of droplet clustering in percolating AOT water-in-oil microemulsions // *Journal of Physical Chemistry*. 1995. V. 99. № 20. P. 8222–8232. <https://doi.org/10.1021/j100020a054>
  26. Li Q., Li T., Wu J. Comparative study on the structure of reverse micelles. 2. FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, and electrical conductance of H<sub>2</sub>O/AOT/NaDEHP/n-heptane systems // *Journal of Physical Chemistry B*. 2000. V. 104. № 38. P. 9011–9016. <https://doi.org/10.1021/jp000336v>
  27. Li Q., Li T., Wu J. Water solubilization capacity and conductance behaviors of AOT and NaDEHP systems in the presence of additives // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002. V. 197. № 1–3. P. 101–109. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00861-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00861-5)
  28. Paul B.K., Mitra R.K., Moulik S.P. Microemulsions: Percolation of conductance and thermodynamics of

- droplet clustering // Somasundaran P., Deo N., Farinato R. et al., editors. Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Third Edition. Boca Raton: CRC Press, 2015. P. 3927–3956.  
<https://doi.org/10.1081/E-ESCS-120029893>.
29. *Chakraborty I., Moulik S.P.* Physicochemical studies on microemulsions: 9. Conductance percolation of AOT-derived W/O microemulsion with aliphatic and aromatic hydrocarbon oils // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. V. 289. P. 530–541.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.080>
30. *Yurtov E.V., Murashova N.M.* Microemulsion leaching of metals, in *Solvent Extraction: Fundamentals to Industrial Applications*. Proceedings of ISEC 2008 International Solvent Extraction Conference, September 15–19, 2008, Moyer, B.A., Ed., Tucson, Arizona, USA: The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2008, pp. 1597–1602.
31. *Miyata I., Miyamoto H., Yonese M.* 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 // *Chemical Pharmaceutical Bulletin*. 1996. V. 44. № 5. P. 1049–1055.  
<https://doi.org/10.1248/cpb.44.1049>
32. *Bera A., Mandal A., Ojha K., Kumar T.* Water solubilization capacity and conductance behaviors of anionic and cationic microemulsion systems // *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2011. V. 56. № 12. P. 4422–4429.  
<https://doi.org/10.1021/jc200291v>
33. *Dogra A., Rakshit A.K.* Phase behavior and percolation studies on microemulsion system water/SDS + Myrj45/cyclohexane in the presence of various alcohols as cosurfactants // *Journal of Physical Chemistry B*. 2004. V. 108. № 28. P. 10053–1006.  
<https://doi.org/10.1021/jp049928u>