



УДК 661.424

УДК 553.04

НАНОТЕХНОЛОГІЇ В ГІРНИЦТВІ: ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛІВ З ГІДРОМІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ МЕТОДАМИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЇ ХІМІЇ

В.Г.Суярко¹, В.С.Білецький^{2*}

¹Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна, Харків, Україна

² Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, Україна

e-mail: ukcdb@i.ua, тел. +380 (067) 717-80-68.

NANOTECHNOLOGIES IN MINING: EXTRACTION OF METALS FROM HYDROMINERAL RAW MATERIALS BY SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY

V.G. Suyarko¹, V.S. Biletsky² *

¹V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

²National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine

e-mail: ukcdb@i.ua

ABSTRACT

Actuality of work. Hydromineral raw material, that includes anomalously saturated industrially by valuable chemical elements underground, superficial and industrial (sewer and mine) water is the source of receipt of halogens, alkaline metals, valuable components. A scientific search and approbation of rational methods of their exception are the actual scientifically-applied task.

Aim of the article - on results research of underground and mine waters of South-west Donbas as possible hydromineral raw material to show the necessity of application and approbation of methods of supramolecular chemistry for the exception of metal-containing nanoobjects (ions, molecules and their associates) from liquids.

A research object is hydromineral raw material that contains industrially valuable chemical elements in water solutions.

Methodology of researches is a study of chemical composition of underground and mine waters of Donbas, experimental researches of exception of chemical elements from water solutions by the methods of supramolecular chemistry with application to crown ether.

Results of researches. It is shown that underground and mine water of South-west Donbas it is possible to examine as a new, unconventional type of mineral raw material, in particular, Li, Br, Ge and other Reasonably and it is experimentally confirmed on the example of Au, that the exception of metals from water solutions is possible the methods of supramolecular chemistry by formation of complexes "owner-owner", where as a "owner" a molecule comes forward to crown ether, and by a "guest" is an ion, molecule or molecular aggregate of metal.

Keywords: hydromineral raw material, exceptions of metals, underground and mine water, South-west Donbas, nanotechnologies, supramolecular chemistry.

Вступ. Гідромінеральна сировина, що включає аномально насичені промислово цінними хімічними елементами підземні, поверхневі та промислові (стічні та шахтні) води є джерелом отримання галогенів, лужних металів та ін.. цінних компонентів. Наприклад, світовий видобуток йоду, де станом на початок ХХІ ст.. перед веде Чилі і Японія, з природних вод сягає 80-85% [1]. Природні розсоли та скидні води сьогодні є також джерелом отримання літію, рубідію, цезію, стронцію, бору та ін.. [2, 3]. Міцні позиції в промисловості завоював метод SX/EW — «екстракція розчинником/електроліз», який включає виділення чистого металу (наприклад, міді) з рідини, що містить йони металу, на катодах з використанням процесу електролізу [4, 5].

Сьогодні триває активний науковий пошук та апробація раціональних альтернативних методів

вилучення металів з гідромінеральної сировини.

Мета статті – за результатами дослідження підземних і шахтних вод Південно-Західного Донбасу як можливої гідромінеральної сировини показати необхідність застосування та апробації методів супрамолекулярної хімії для вилучення металовмісних нанооб'єктів (йонів, молекул та їх асоціатів) з рідин.

Дослідження і обговорення. Вивчення хімічного складу підземних і шахтних вод Донбасу показує реальну можливість їх використання як гідромінеральної сировини [2, 3]. Найбільш перспективними в плані практичного використання гідромінеральної сировини є Південно-Донбаський, Покровський та Центральний геолого-економічні райони Донбасу. Тут в підземних і шахтних водах встановлені промислові або близькі до них вмісти ряду цінних компонентів (мікроелементів) (табл.1).

Таблиця 1. Промислові та близькі до них концентрації деяких мікроелементів у підземних і шахтних водах Південно-Західного Донбасу

Хімічний елемент	Вміст, мг/л	Шахта, № свердловини	Інтервали глибин
Li	21,0	Свердловина 91ю	624-628
	12,5-13,0	Свердловина К617	1255-1283
	6,0-8,0	Свердловина К 614, К 624, К 626	1340-1341; 1214-1316
Ba	220,7	Свердловина 4219	Немає даних
	664,5	Свердловина К 246	1112-1127
	211,2-66,2	Шахта імені Стаханова (водозбірник)	308
	310,2	Шахта Красноармійська-Західна (водозбірник)	319
Br	177,1	Свердловина К698, К531, К686	1116-1424
	181,6	Свердловина К465, К500, К624, К626, К617	1214-1430
Ge	0,327	Свердловина 91ю	628-654
	0,139	Свердловина 97ю	783-823
	0,125	Шахта «Родинська» (водозбірник)	705
	0,437	Шахта «Добропільська» (штрек)	537
	0,152	Шахта «Добропільська» (водозбірник)	564
	0,109	Шахта імені Стаханова (водозбірник)	308
	0,179	Шахта № 42 (водозбірник)	405
	0,177	Шахта «Південнодонбаська» (штрек)	486
	0,355	Шахта № 2 біс (водозбірник)	450
0,182	Шахта Торецька (водозбірник)	610	

Таким чином, підземні і шахтні води Південно-Західного Донбасу можна розглядати як нові, нетрадиційні види мінеральної сировини, зокрема, Li, Ba, Br, Ge тощо.

Паралельно з дослідженнями підземних і шахтних вод Південно-Західного Донбасу як джерела мікроелементів нами проведена апробація методів супрамолекулярної хімії для вилучення металовмісних нанооб'єктів (молекул, їх асоціатів) з рідин. При цьому в якості об'єкта вилучення використано нано-частинки гелю Au, а як їх носії – гідрофобні вугле-масляні агрегати-гранули модифіковані краун-етером.

Краун-етери мають, зокрема, унікальну здатність утримувати солі лужних металів у

розчині в малополярних органічних середовищах, що можливо за рахунок координації (впровадженню) катіону металу всередині "корони" молекули етеру. Практично для кожного катіону існує свій краун-етер, розмір кільця якого пропорційний радіусу цього йону. Надмолекулярні структури (Рис. 1-2) утворюються за рахунок невалентних взаємодій – водневий зв'язок, електростатичні взаємодії, гідрофобні сили [6, 7].

Модифікація поверхні гранул-носіїв краун-етерами уможлиблює концентрацію на ній нано-комплексів золота. Йони металу входять всередину циклу та утворюють таким чином міцні надмолекулярні комплекси.

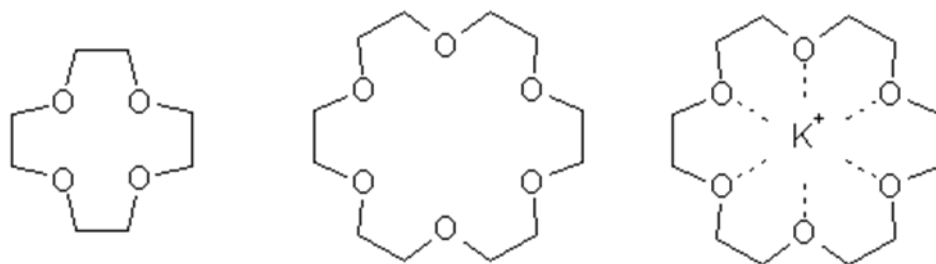


Рис. 1 – Графічні формули краун-етерів.

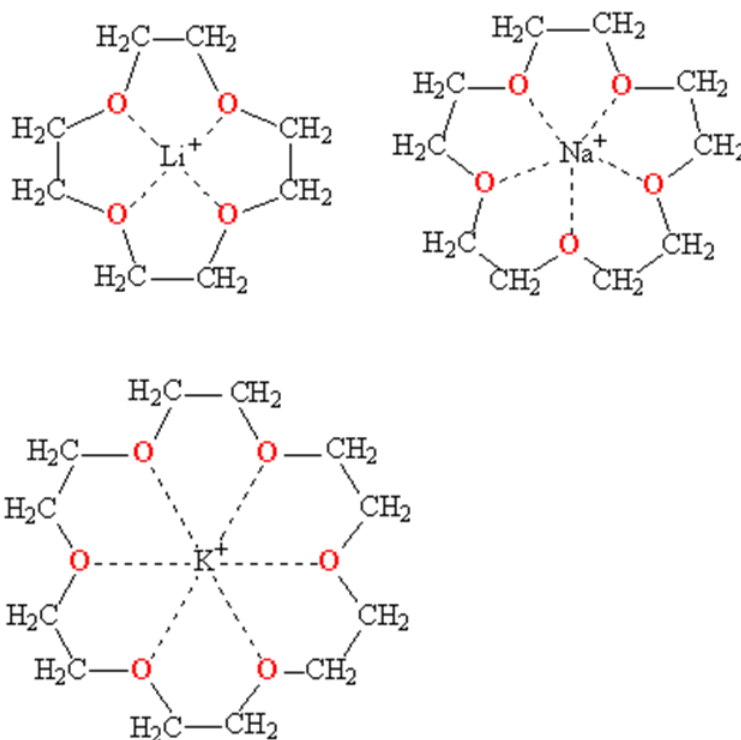


Рис. 2 – Комплекси краун-етерів (речовина-господар) з катіонами лужних металів (частинки-гості). Пунктиром показані координаційні зв'язки.

Змінюючи розміри циклу та, відповідно, розмір внутрішньої порожнини, можна підібрати краун-етер на утримання катіону конкретного розміру, наприклад, 12-краун-4 найбільш міцно утримує катіони літію, 15-краун-5 відповідає за розміром

катіону натрію, а 18-краун-6 "підходить за розміром" катіону калію (рис. 2) [8].

У краун-етерів схильність до "захоплення" катіонів така сильна, що навіть якщо катіон не відповідає точно за розміром внутрішній

порожнині циклу, то можливі варіанти, при яких катіон все ж утримується шляхом «часткового застрявання» в порожнині краун-етеру. Подібні комплекси менш стійкі, ніж ті, розмір катіону яких точно відповідає розміру внутрішньої порожнини [8].

Нами за методикою [9] досліджено вилучення з водного розчину золя Au, часточки якого мали крупність 20-30 нм. При експериментальному дослідженні концентрації нано-золота на модифікованих гранулах-носіях золь у кількості 2-3 мл разом з 2-3 г агрегатів-гранул розміщувався на фіксований час у контактний резервуар, який періодично струшувався. Потім золь відділявся від агломератів на ситі з чарункою 0,2 мм. На спектрофотометрі КФК-3 визначалася оптична густина вихідного золю та золю після контакту з модифікованою краун-етером поверхнею гранул-носіїв. Вимірювання проводилися на характерній для золю довжині хвилі 530 нм. Фіксувалися зміни характеристик золю Au при контактуванні з модифікованою краун-етером поверхнею гранул-носіїв: коефіцієнт пропускання, K_n ; концентрація (вміст) нано-часточок золота у воді C_3 , мкг/мл.

В результаті досліджень встановлено, що характерні параметри золю при 10 хвилинному контакті з модифікованою краун-етером поверхнею гранул-носіїв змінюються таким чином:

K_n вихідного золю Au = 0,352;

K_n золю Au після контакту = 0,036;

C_3 вихідного золю Au = 18,0 мкг/мл.;

C_3 золю Au після контакту = 1,0 мкг/мл.

Динаміка зміни концентрації нано-часточок золота у воді C_3 за одну годину контакту з модифікованою краун-етером поверхнею гранул-носіїв показана на рис. 3.

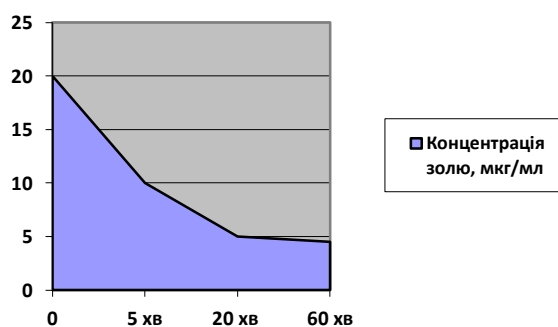


Рис. 3. Динаміка зміни концентрації нано-часточок золота у воді C_3 за одну годину контакту з модифікованою краун-етером поверхнею гранул-носіїв

Після 22 годин контакту золю Au з модифікованою краун-етером поверхнею гранул-носіїв $K_n=0$, $C_3=0$. Тобто, нано-часточки золота із золю повністю «вбираються» краун-етером, утворюючи супрамолекулярні ансамблі.

Таким чином, концентрація ультратонкого

золота на поверхнях-носіях можлива за рахунок модифікації їх краун-етерами, які утворюють комплекси «господар-гість» із зарядженими частинками золь золота. Працездатність такої технології вилучення металів з водних розчинів підтверджують також дослідження [10].

Висновки

1. Підземні і шахтні води Південно-Західного Донбасу можна розглядати як нові, нетрадиційні види мінеральної сировини, зокрема, Li, Br, Ge.

2. Вилучення металів з водних розчинів можливе методами супрамолекулярної хімії шляхом утворення комплексів «хазяїн-господар», де «господарем» виступає молекула краун-етеру, а «гостем» – йон, молекула або молекулярний агрегат металу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. N. N. Greenwood, A. Earnshaw. Chemistry of the Elements. 2012. 1600 p.
2. Суярко В. Г. Экология подземной гидросферы Донбасса. — К.: Знание, 1997. — 69 с.
3. Суярко В. Г. Геохимия подземных вод восточной части Днепровско-Донецкого авлакогена. — Харьков, 2006. — 225 с.
4. Bartos, P.J. (2002). "SX-EW copper and the technology cycle". Resources Policy. 28 (3–4): 85. doi:10.1016/S0301-4207(03)00025-4.
5. Prasad, M. S.; Kenyen, V. P.; Assar, D. N. (1992). "Development of SX-EW Process for Copper Recovery—An Overview". Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 8: 95. doi:10.1080/08827509208952680
6. Прикладна супрамолекулярна хімія / В.І.Рибаченко, Богуміл Бжезінські, Л.І.Опейда, Богуслава Ленска, Н.І.Борисенко, Рафаїл Франьські, Петро Пшибільські, Іоанна Вирнал, Н.В.Ляпченко. За ред. Г.Шредера, В.Рибаченка та Й.Опейди. — Донецьк: ТОВ Юго-Восток Лтд., 2005. — 268 с.
7. Gdaniec M., Ibragimov B.T., Talipov S.A. Supramolecular Chemistry, vol. 6, Pergamon, Oxford, 1996.
8. Steed, J.V., & Atwood, J.L. (2007). Supramolecular Chemistry. New York: John Wiley & Sons, Ltd.
9. Biletskyi, V. (2016). Research into adhesive ore-dressing technologies of fine- and nano gold. Mining of Mineral Deposits, 10(4), 19-28. <https://doi.org/10.15407/mining10.04.019>
10. Волчкова Е.В., Буслаева Т.М., Мишихина Е.А., Громов С.П. Экстракция благородных металлов макроциклическими соединениями. Монография. — Моск. гос. унив-т тонких хим. технологий им. М.В. Ломоносова. — М.: Издательство МИТХТ, 2013. — 114 с. — ISBN 978-5-904742-18-8

ABSTRACT (IN UKRAINIAN)

Актуальність роботи. Гідромінеральна сировина, що включає аномально насичені промислово цінними хімічними елементами підземні, поверхневі та промислові (стічні та шахтні) води є джерелом отримання галогенів, лужних металів та ін. цінних компонентів. Науковий пошук та апробація раціональних методів їх вилучення є актуальною науково-прикладною задачею.

Мета статті – за результатами дослідження підземних і шахтних вод Південно-Західного Донбасу як можливої гідромінеральної сировини показати необхідність застосування та апробації методів супрамолекулярної хімії для вилучення металовмісних наноб'єктів (йонів, молекул та їх асоціатів) з рідин.

Об'єктом дослідження є гідромінеральна сировина, що містить промислово цінні хімічні елементи у водних розчинах.

Методологія досліджень – вивчення хімічного складу підземних і шахтних вод Донбасу, експериментальні дослідження вилучення хімічних елементів з водних розчинів методами супрамолекулярної хімії із застосуванням краун-етеру.

Результати досліджень. Показано, що підземні і шахтні води Південно-Західного Донбасу можна розглядати як новий, нетрадиційний вид мінеральної сировини, зокрема, Li, Br, Ge та ін. Обґрунтовано і експериментально підтверджено на прикладі Au, що вилучення металів з водних розчинів можливе методами супрамолекулярної хімії шляхом утворення комплексів «гість-господар», де «господарем» виступає молекула краун-етеру, а «гостем» – йон, молекула або молекулярний агрегат металу.

Ключові слова: гідромінеральна сировина, вилучення металів, підземні і шахтні води, Південно-Західний Донбас, нанотехнології, супрамолекулярна хімія.

ABSTRACT (IN RUSSIAN)

Актуальность работы. Гидроминеральное сырье, которое включает аномально насыщенные промышленно ценными химическими элементами подземные, поверхностные и промышленные (сточные и шахтные) воды является источником получения галогенов, щелочных металлов и др. ценных компонентов. Научный поиск и апробация рациональных методов их извлечения является актуальной научно-прикладной задачей.

Цель статьи – по результатам исследования подземных и шахтных вод Южно-Западного Донбасса как возможного гидроминерального сырья показать необходимость применения и апробации методов супрамолекулярной химии для извлечения металлосодержащих нанобъектов (ионов, молекул и их ассоциатов) из жидкостей.

Объектом исследования есть гидроминеральное сырье, которое содержит промышленно ценные химические элементы в водных растворах.

Методология исследований – изучение химического состава подземных и шахтных вод Донбасса, экспериментальные исследования извлечения химических элементов из водных растворов методами супрамолекулярной химии с применением краун-эфира.

Результаты исследований. Показано, что подземные и шахтные воды Южно-Западного Донбасса можно рассматривать как новый, нетрадиционный вид минерального сырья, в частности, Li, Br, Ge и др. Обоснованно и экспериментально подтверждено на примере Au, что извлечение металлов из водных растворов возможно методами супрамолекулярной химии путем образования комплексов "гость-хозяин", где в качестве "хозяина" выступает молекула краун-эфира, а "гостем" – ион, молекула или молекулярный агрегат металла.

Ключевые слова: гидроминеральное сырье, извлечение металлов, подземные и шахтные воды, Южно-Западный Донбасс, нанотехнологии, супрамолекулярная химия.

ABOUT AUTHORS

Суярко В.Г., д.г.-м.н., професор, Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна, академік Академії наук Вищої школи України та Української нафтогазової академії, Харків, Україна

e-mail: Vasul Suyarko vg.suyarko@gmail.com

Білецький В.С., д.т.н., професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», дійсний член Гірничої академії України та Академії економічних наук України, Харків, Україна

e-mail: Володимир Білецький ukcdb@i.ua