

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ МИКРОФЛОТАЦИИ

В. В. Свиридов, А. В. Свиридов
А. Ф. Никифоров



www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ® ЛАНЬ**

В. В. СВИРИДОВ, А. В. СВИРИДОВ,
А. Ф. НИКИФОРОВ

ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ МИКРОФЛОТАЦИИ

Монография

Издание второе, исправленное



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2018

ББК 33.4я73
С 24

Свиридов В. В., Свиридов А. В., Никифоров А. Ф.

С 24 Физико-химические основы процессов микрофлотации: Монография. — 2-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2018. — 416 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-2890-8

Изложены основные физико-химические закономерности флотационного выделения из водных растворов веществ ионно-молекулярной и коллоидной степени дисперсности. Представлены научно обоснованные принципы и подходы к прогнозированию и к количественному описанию и управлению процессами микрофлотации. Дана оценка возможностей использования результатов теоретических и экспериментальных исследований для решения практических задач по извлечению малых количеств ценных и токсичных компонентов из водных растворов.

Книга предназначена для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГС: «Химия», «Химические технологии». Монография будет полезна для специалистов, работающих в области коллоидной и физической химии; инженеров-технологов, решающих технологические задачи в области очистки промышленных сточных вод, в горно-добывающей промышленности и в гидрометаллургии.

ББК 33.4я73

Рецензенты:

В. Ф. МАРКОВ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической и коллоидной химии Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина;

С. С. НАБОЙЧЕНКО — доктор технических наук, зав. кафедрой металлургии тяжелых и цветных металлов Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, член-корреспондент РАН.

Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2018
© Коллектив авторов, 2018
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2018

Окружающий нас мир — многофазная система, в которой особый интерес вызывают границы раздела фаз.

М. Джеймс

Любая жидкая или газообразная смесь веществ разделяется в процессе её движения через слой сорбента или, наоборот, в процессе направленного движения диспергированного сорбента через слой жидкости или газообразной смеси, если существуют различия в сорбционном взаимодействии между отдельными компонентами смеси и сорбентом.

С. Г. Мокрушин

Флотационная техника замечательна, прежде всего, той особенностью её исторического развития, что при своём возникновении она ещё не имела никакого научного фундамента, возникнув как отрасль горнорудного дела.

П. А. Ребиндер

Теория флотации должна обладать в качестве основного признака теснейшей связью со всей современной физикохимией, в особенности же с физикохимией поверхностных явлений и дисперсных систем, как естественной научной основой этой технической области.

П. А. Ребиндер

Нельзя не отметить всё большего применения флотации в ряде новых областей, не относящихся к обогащению минерального сырья. В качестве примера можно привести быстро развивающуюся флотацию ионов и молекул, позволяющую извлекать полезные компоненты из растворов.

В. А. Глембоцкий

ПРЕДИСЛОВИЕ

К числу наиболее перспективных и до сих пор мало изученных физико-химических методов разделения компонентов растворов относятся методы микрофлотации, основанные на естественной или искусственно создаваемой способности веществ ионно-молекулярной и коллоидной степени дисперсности концентрироваться на границе раздела фаз жидкость — газ.

Толчком к зарождению флотационных методов выделения истинно- и коллоидно-растворенных веществ послужили работы физико-химического характера, посвященные изучению поверхностных явлений (адсорбции, поверхностного натяжения и поверхностного давления) на стационарной границе раздела фаз раствор — газ. Результаты этих исследований позволили еще в 30-е гг. XX в. прийти к мысли о возможности использования развитой, подвижной границы раздела раствор — газ для пенного концентрирования положительно адсорбирующихся поверхностно-активных веществ (ПАВ). Возможности расширения границ практического применения метода предсказаны в 1940–1950-х гг., когда были сформулированы принципы, согласно которым наряду с ПАВ из растворов в пену могут быть переведены и другие вещества, связанные с первыми химически или адсорбционно. В соответствии с этими принципами в 1960-х гг. были разработаны методы флотационного разделения коллоидных и микрогетерогенных систем, а также методы извлечения истинно-растворенных компонентов растворов.

В ходе изучения возможностей флотационного разделения компонентов растворов и дисперсных систем появились новые разновидности и варианты процессов: флотация осадков, флотация с носителем (коллектором), флотоэкстракция, беспенное адсорбционно-пузырьковое разделение и др., а также близкие по своей сути к флотации и использующие явление адсорбции на границах раздела фаз жидкость — жидкость и жидкость — твердое тело — эмульсионный и суспензионный методы.

К сожалению, широкое внедрение методов микрофлотации в практику до сих пор затруднено в связи с недостаточной изученностью ее закономерностей, особенностей и механизмов, отсутствием развитой физико-химической теории процесса. Несмотря на большое количество работ по флотационному разделению компонентов растворов, исследования по микрофлотации по-прежнему остаются «искусством», результаты которых определяются приобретенными экспериментальными навыками и интуицией исследователей. Во многом это объясняется сложностью и многообразием явлений, лежащих в основе микрофлотационных процессов и не всегда поддающихся строгому количественному описанию.

О существовании такого рода затруднений можно судить на основании материала, изложенного в небольшом числе монографий по этим вопросам. Так, в

монографии Ф. Себба «Ионная флотация» [5] затрагиваются лишь вопросы, связанные с микрофлотацией ионов, причем их изложение носит качественный, описательный характер. Кроме того, не всегда удачно выбранные исходные посылки при обсуждении закономерностей флотации ионов электролитов искажают действительность и дезориентируют читателя, стремящегося серьезно ознакомиться с теорией и практикой ионной флотации. Книга С. Ф. Кузькина и А. М. Гольмана «Флотация ионов и молекул», 1971 г. [4], представляет собой сжатый обзор литературы по этому вопросу. Сборник обзорных статей [6] дает представление лишь о том, в каком направлении развивались методы флотационного разделения компонентов растворов в различных странах мира в предыдущие годы. Наиболее значительным вкладом в развитие теории процессов микрофлотации явились теоретические исследования, изложенные в книге А. Н. Русанова, С. А. Левичева и В. Т. Жарова «Поверхностное разделение веществ», 1981 г. [7]. Однако теоретическое обоснование методов флотации ограничивается здесь лишь рассмотрением вопросов, касающихся разделения гомогенных систем и равновесного распределения компонентов растворов между поверхностным слоем на границе раздела раствор — газ и объемом раствора.

Процессы флотации компонентов растворов в виде труднорастворимых соединений с ПАВ рассматриваются в монографии А. М. Гольмана «Ионная флотация», 1982 г. [8], применительно к гидрометаллургическим технологиям, где впервые предпринимаются попытки описания элементарного акта флотации мелких частиц, а также оптимизации процессов микрофлотации. Изложенные здесь представления о флотации частиц малых размеров во многом согласуются со взглядами, представленными в книге Б. В. Дерягина, С. С. Духина и Н. Н. Рулева «Микрофлотация», 1986 г. [9], и представляющими собой значительный шаг вперед на пути создания физико-химической теории флотационных процессов. В отличие от обычной флотации, микрофлотация рассматривается авторами как коллоидно-химический процесс, основанный на гетерокоагуляционном взаимодействии частиц и пузырьков воздуха.

С момента опубликования последних монографий прошло значительное время, в течение которого интерес к этим процессам не снижается, а постоянно возрастает. Это обстоятельство объясняется тем, что во всех развитых странах на одно из первых мест выдвигаются проблемы рационального природопользования и охраны окружающей среды.

В этой связи возникает острая необходимость совершенствования существующих и разработки новых эффективных и высокопроизводительных технологических процессов выделения микроколичеств ценных и токсичных компонентов из технологических растворов и промышленных сточных вод.

Исключительно высокий интерес, проявляемый до настоящего времени к методам микрофлотации у нас в стране и за рубежом, не случаен и становится понятным, если учесть их универсальность, высокую эффективность и производительность, исключительную чувствительность и практическую применимость для разделения сложных смесей, очистки веществ от малых количеств примесей, выделения ценных и токсичных компонентов из ультраразбавленных водных растворов. Невзирая на свою молодость, процессы флотации веществ

ионно-молекулярной и коллоидной степени дисперсности уже сейчас находят применение при очистке сточных вод от ПАВ, масел и нефтепродуктов, взвешенных неорганических веществ, при извлечении из отработанных технологических растворов некоторых ионов металлов, в частности, свинца, ртути, молибдена, вольфрама и др.

По нашему убеждению, сферы использования методов микрофлотации этим далеко не исчерпаны. Микрофлотационные процессы могут и должны найти более широкое применение в новых технологиях водоподготовки и очистки промышленных сточных вод, в технологиях гидрометаллургии и вторичной химической переработки «отходов» производств, обогащения полезных ископаемых и др. Очевидно, что для этого требуются знание и понимание основных закономерностей этих процессов, оценка их возможностей на базе достижений современной физико-химической науки.

Новые идеи, изложенные в перечисленных выше обзорах и книгах, создают широкое поле для качественно иного восприятия поверхностных явлений и физико-химических процессов, протекающих на границах раздела фаз. Вместе с тем использование этих идей для реализации конкретных технологических процессов сталкивается с весьма ощутимыми трудностями, а порой и противоречиями. Они связаны с тем, что каждая из этих идей (в конкретной монографии) распространяется, как правило, на отдельные аспекты и варианты микрофлотационных процессов, что может, в свою очередь, привести к не совсем оправданному выбору методик эксперимента и конечному результату исследований.

Учитывая вышеизложенное, перед авторами настоящей работы стояли сложные и объемные задачи, которые в общем виде могут быть сформулированы следующим образом:

- на основе современных представлений физической химии растворов, поверхностных явлений и дисперсных систем проанализировать и обобщить собственные и имеющиеся в литературе результаты экспериментального и теоретического изучения закономерностей флотационного выделения веществ ионно-молекулярной и коллоидной степени дисперсности;

- разработать единые научно обоснованные принципы и подходы к прогнозированию возможностей, количественному описанию и управлению процессами флотации истинно- и коллоидно-растворенных веществ;

- оценить возможности использования результатов теоретических и экспериментальных исследований для решения практических задач по извлечению малых количеств ценных и токсичных компонентов из технологических растворов и промышленных сточных вод.

Монография содержит описание основных физико-химических закономерностей процессов микрофлотации компонентов растворов: адсорбционного концентрирования на подвижной границе раздела фаз раствор — газ; осадительной флотации; флотации растворенных веществ на сорбентах-носителях; флотационного разделения коллоидных и микрогетерогенных систем. Рассмотрены термодинамические модели описания равновесий компонентов растворов во флотационных системах с участием газообразных, жидких и кристаллических фаз. Изложены подходы к описанию кинетических закономерностей раз-

личных видов процессов флотации. Даны термодинамические критерии собирательной способности флотационных реагентов и принципы их направленного подбора для реализации процессов микрофлотации. Приведены примеры использования процессов микрофлотации в целях выделения и концентрирования малых количеств ценных и токсичных компонентов из отработанных технологических растворов и промышленных сточных вод.

Первая глава представляет собой критический анализ имеющихся в литературе подходов к решению задач по концентрированию компонентов растворов с помощью флотации. В ней систематизированы и обобщены основные принципы и способы флотации растворенных веществ ионно-молекулярной и коллоидной степени дисперсности. Представлена разработанная авторами физико-химическая классификация процессов микрофлотации.

Во второй главе описаны разработанные авторами физико-химические критерии собирательной способности ионогенных ПАВ и принципы подбора собирателей для флотационного выделения и концентрирования компонентов растворов.

В третьей главе обобщены различные подходы к описанию процессов адсорбционного концентрирования и разделения растворенных веществ (ПАВ и ионов электролитов) на подвижной границе раздела фаз раствор — газ.

Четвертая глава посвящена описанию физико-химических закономерностей осадительной флотации ионов электролитов в виде малорастворимых соединений с ионогенными ПАВ. Рассматриваются диаграммы состояния ПАВ в водных растворах электролитов, а также термодинамические модели образования флотируемых частиц осадков. Представлены физико-химические закономерности выделения из растворов гидроксокомплексов, оксоанионов и комплексных соединений металлов.

Пятая глава содержит сведения о выделении и концентрировании малых количеств веществ коллоидной степени дисперсности, в том числе частиц гидрозолей, эмульсий и микроорганизмов. Особое внимание при описании этих процессов уделено электроповерхностным явлениям, лежащим в основе гетерокоагуляционного взаимодействия частиц дисперсий с пузырьками воздуха.

В шестой главе приведены разработанные авторами кинетические модели различных процессов микрофлотации. Эти модели создают возможности для расчета соответствующих флотационных аппаратов и технологических систем.

ГЛАВА I. ПРИНЦИПЫ И СПОСОБЫ МИКРОФЛОТАЦИИ

1.1. Основные понятия и определения

Возникновение и развитие флотации связано, главным образом, с обогащением полезных ископаемых. Флотационный метод обогащения полезных ископаемых является выдающимся достижением XX века, обеспечившим колоссальное расширение сырьевой базы промышленности. Большое количество разнообразного минерального сырья, подвергаемого флотации, повышение качества концентратов полезных минералов из руд свидетельствуют об универсальности этого метода и его исключительном промышленном значении. Несмотря на то, что флотационный метод обогащения полезных ископаемых получил признание относительно недавно, в настоящее время около 90% руд цветных металлов обогащаются с его помощью.

Ранее [1–3] термин «флотация» относили ко всем процессам, при которых происходило всплывание на поверхность воды частиц более тяжелых, чем вода. Флотационное разделение твердых тел происходит благодаря различному средству их поверхностей к пузырькам воздуха и воде. Процесс флотации основан на том, что частицы водных дисперсий, имеющие достаточно гидрофобную поверхность, способны прилипать к пузырькам газа и аккумулироваться на поверхности жидкости или в пене. Необходимые для разделения частиц различия в свойствах создаются с помощью специальных реагентов: собирателей (коллекторов), модификаторов и регуляторов, пенообразователей и др.

Крупность минеральных частиц, успешно обогащаемых этим методом, обычно находится в пределах от нескольких микрон до нескольких миллиметров. В то же время принципы флотации могут быть использованы для выделения и разделения частиц коллоидной и ионно-молекулярной степени дисперсности [4–9]. Так, определенные компоненты растворов, называемые поверхностно-активными, способны концентрироваться на поверхности пузырьков газа [10]. Наряду с поверхностно-активными веществами (ПАВ) из раствора могут быть удалены и другие вещества, связанные с первыми химически или адсорбционно [11]. Отделяя тем или иным способом пузырьки воздуха, можно добиться выделения и разделения компонентов растворов на основе различий в их способности концентрироваться на поверхности раздела фаз раствор — газ.

Терминология, используемая для описания закономерностей флотации компонентов растворов, заимствована преимущественно из технологии обогащения руд. Так, ПАВ, создающие способность частиц ионно-молекулярной или коллоидной степени дисперсности концентрироваться на поверхности пузырьков, получили название «собиратели» [4–5]. В результате многочисленных исследований различных авторов установлено, что флотация компонентов растворов становится возможной преимущественно при использовании ионогенных ПАВ, полярные группы которых несут заряд, противоположный по знаку заряду выделяемых из раствора веществ. Вместе с тем не исключается возмож-

ность использования в качестве собирателей и неионогенных ПАВ, например аминов или жирных кислот.

Несмотря на единство используемой терминологии, функции собирателей в процессах флотации растворенных веществ значительно шире и многообразнее, чем их функции в процессах флотационного обогащения руд. Реагенты-собиратели при флотации грубодисперсных частиц играют, в первую очередь, роль гидрофобизаторов поверхности, создающих условия для снижения устойчивости гидратных слоев вблизи поверхности частиц и обеспечивающих слипание частиц с пузырьками воздуха за счет образования трехфазного периметра смачивания [12–13]. При флотации растворенных веществ в зависимости от их природы и дисперсности собиратели могут выступать в роли осадителей отдельных компонентов растворов [5]; коагулянтов, обеспечивающих агрегацию коллоидных частиц в объеме раствора или на поверхности раздела фаз раствор — газ [14]; пенообразователей, создающих условия для адсорбции компонентов растворов на поверхности всплывающих пузырьков воздуха и концентрирования в пене [6], и, в дополнение к сказанному, выполнять функции гидрофобизаторов поверхности флотируемых частиц осадков [9].

Не менее важные и многообразные функции выполняют так называемые регуляторы или модификаторы процесса флотации. К реагентам этого класса относится большое число неорганических и органических соединений, основным назначением которых является регулирование взаимодействия собирателей с флотируемым веществом. В зависимости от влияния этих веществ на флотационный процесс они получили название активаторов и депрессоров [15].

Применительно к флотации растворенных веществ регуляторы могут воздействовать на отдельные составляющие флотационной системы в следующих основных направлениях:

- регулировать величину pH раствора, изменяя тем самым состояние компонентов раствора и собирателя [16–17];

- образовывать с некоторыми компонентами раствора малорастворимые соединения, обладающие или не обладающие естественной флотируемостью [18–19];

- избирательно переводить компоненты раствора в комплексные соединения, создавая тем самым предпосылки для регулирования селективности процесса [20–22];

- выступать в роли сорбентов («носителей») растворенных веществ, переводя таким образом последние в качественно новое состояние — в состав дисперсной фазы коллоидных или микрогетерогенных систем [23–24];

- изменять агрегативную устойчивость коллоидных и микрогетерогенных систем, подвергаемых флотационному разделению [25–26];

- регулировать адсорбцию собирателей на поверхности частиц дисперсной фазы [27–28].

Возможны случаи, когда один и тот же регулятор влияет на процесс флотации одновременно в нескольких направлениях, каждое из которых было охарактеризовано выше. Поэтому, применяя термины «активатор» или «депрессор», правильнее подразумевать активирующее или депрессирующее действие

на определенный флотационный процесс того или иного регулятора в данных конкретных условиях.

Для удобства описания закономерностей процессов флотации растворенных веществ принята дополнительная терминология, не используемая ранее во флотационном обогащении руд. Так, для обозначения компонента раствора (иона молекулы или химического соединения), который необходимо отделить от других компонентов, обычно используют термин «коллигенд» (*англ.* colligend от *лат.* colligere — собирать) [5]. В случае химического взаимодействия коллигенда с собирателем образующееся в результате реакции индивидуальное соединение, в составе которого коллигенд переходит на границу раздела фаз раствор — газ, принято называть сублатом (*англ.* sublate от *лат.* sublatum — поднятый).

Аккумуляция коллигенда или сублата, концентрирующегося на поверхности пузырьков воздуха, в зависимости от условий проведения процесса флотации, может осуществляться в столбе пены (пенная сепарация), в слое твердого продукта (пенки), образующегося на поверхности раствора или в верхней части неустойчивой пены в результате ее разрушения (пеночная флотация), на границе не смешивающейся с водой органической жидкости или в самой жидкости, покрывающей поверхность раствора (флотоэкстракция). Различие между указанными процессами заключается, главным образом, в способе отделения коллигенда или сублата, сконцентрированного на поверхности пузырьков [5–6].

Флотационное разделение компонентов растворов осуществляется с помощью установок, отличающихся друг от друга по способу насыщения раствора пузырьками воздуха. Исходя из этого признака, можно выделить следующие типы флотационных установок:

- напорные установки, аэрация жидкости в которых обеспечивается выделением растворенного в ней воздуха при снижении избыточного давления до атмосферного;

- механические флотационные установки, в которых аэрация жидкости осуществляется благодаря всасыванию воздуха из атмосферы мешалками (импеллерами) разной конструкции;

- пневматические установки, то есть установки с диспергированием воздуха пористыми перегородками;

- электрофлотационные установки, в которых аэрация жидкости осуществляется с помощью электролиза.

Принципы работы и конструкции флотационных установок различных типов подробно описаны в специальной литературе [29–32].

1.2. Методы флотации растворенных веществ

Первые работы [33–35] по флотационному выделению веществ связаны с попытками ряда исследователей экспериментально проверить применимость термодинамического уравнения Гиббса. Исследователи пытались применить для этого так называемый «метод движущихся пузырьков». Опытная проверка уравнения Гиббса показала, что в большинстве случаев измеренная адсорбция

положительно адсорбирующихся (поверхностно-активных) веществ равна или в несколько раз превышает значение адсорбции, вычисленное по уравнению Гиббса. Для большинства поверхностно-активных веществ (ПАВ) адсорбция на границах раздела фаз жидкость — газ и жидкость — жидкость составляла 10^{-6} – 10^{-7} г/см², а концентрация ПАВ в поверхностном слое разбавленных растворов в десятки тысяч раз превышала их объемную концентрацию.

Способность ПАВ концентрироваться на границах раздела фаз жидкость — газ и жидкость — жидкость привела некоторых исследователей [36–42] к мысли о возможности выделения ПАВ из растворов с помощью пен и эмульсий. Наибольшее распространение в практике нашел пенный метод выделения ПАВ, получивший в дальнейшем название «пенное фракционирование». Согласно В. Оствальду [41–42], суть этого метода состоит в том, что, продувая раствор, содержащий ПАВ, воздухом и непрерывно удаляя образующуюся при этом пену, можно достичь практически полного выделения ПАВ из раствора.

А. В. Думанский [43] предложил удалять с пеной из сахарных соков примеси ПАВ (протеины, смолы и т. д.), мешающие кристаллизации сахара в сахарном производстве. На целесообразность применения пен для очистки сахарных растворов указывали также В. Оствальд и А. Зир [44]. О возможности практического использования пен для концентрирования растворов ПАВ говорят исследования и других авторов.

Было также установлено, что при некоторых условиях с помощью пен можно не только выделять ПАВ, но и разделять их [41, 45]. Разделение основано на том, что при вспенивании раствора, содержащего различные ПАВ, последние переходят в пену в определенной последовательности, соответствующей их поверхностной активности.

В. Оствальд с сотрудниками [41–42] описали разделение стеарата алюминия и олеата натрия, а также красителей и ферментов (malt diastase и liphase). Р. Дюбрисе [46] удалось отделить жирные кислоты от смоляных и произвести разделение смеси жирных кислот, регулируя значения pH раствора. М. Абриба [39–40, 47] провел опыты по вспениванию смеси метиловых фиолетовых красителей (три-, тетра-, пента- и гексаметилпарарозанилинов) и добился их разделения. Кроме того, М. Абриба показал возможность разделения в столбе пены сапонина, желатина и олеата натрия. Широко известны работы М. Лондона [48–49] по пенному разделению протеинов и альбуминов. Пенное фракционирование использовалось различными авторами для разделения смеси протеиновых комплексов из экстрактов яблок, жирных и желчных кислот и других поверхностно-активных компонентов растворов. Интересные и достаточно научно обоснованные для того времени обобщения указанных работ сделаны Л. Шедловским, Д. Бикерманом, Н. Кассиди и Н. Тилем [10, 50–52].

Все эти исследования по пенному фракционированию, выполненные преимущественно в период с 1930-го по 1957-й гг., основывались на поверхностной активности самого выделяемого вещества (коллигенда). Однако уже в 1937 г. Н. Ф. Ермоленко и Г. Н. Пленина [53] на основании собственных экспериментальных данных сформулировали принцип, в соответствии с которым наряду с ПАВ из раствора с пеной могут быть удалены и другие

ряду с ПАВ из раствора с пеной могут быть удалены и другие инповерхностные вещества, связанные с первыми химически или адсорбционно.

Первые опыты по флотационному выделению веществ ионно-молекулярной степени дисперсности были поставлены И. А. Каковским с сотрудниками [54–55]. Изучая реакции органических веществ гетерополярной природы (алкилксантогенатов, алкилдитиофосфатов, моно- и диалкилдитиокарбоматов) с ионами цветных тяжелых металлов, И. А. Каковский установил характер их взаимодействия и обосновал возможность извлечения ионов металлов из разбавленных водных растворов методом флотации в виде малорастворимых соединений, обладающих высокой гидрофобностью. Один из подобных процессов (флотация α -нитрозо- β -нафтолята кобальта) был реализован в промышленном масштабе на одном из цинковых заводов в 1940-х гг.

В 1959 г. опубликовал свою первую работу по флотационному выделению ионов металлов из разбавленных водных растворов Ф. Себба [56]. Он показал, что ионы металлов в растворе могут быть выделены в тех случаях, когда они связываются вводимыми в раствор ПАВ в малорастворимые соединения или адсорбируются на границе раздела фаз раствор — газ, активированной ПАВ. Ф. Себба предположил, что зарождение «ионной флотации» связано с его опытами по флотационному извлечению урана из растворов обогащательных фабрик. При этом он указал, что идея метода возникла у него под влиянием работы И. Лэнгмюра, обнаружившего действие следов металлов на свойства монослоев ПАВ на поверхности воды. Отдавая должное заслугам Ф. Себба в разработке теории и практики «ионной флотации», необходимо отметить, что на самом деле создание метода в том широком аспекте, в котором понимает его Ф. Себба [5], а именно как метода флотационного разделения инповерхностно-активных заряженных частиц ионно-молекулярной и коллоидной степени дисперсности, является результатом деятельности многих исследователей.

В 1960 г. исследования Ф. Себба были продолжены, а круг тем расширен многими авторами. По мере увеличения числа работ, направленных на изучение закономерностей флотационного выделения веществ ионно-молекулярной степени дисперсности, достаточно ясно обозначились два направления исследований. Первое из них было связано с адсорбционным концентрированием ионов коллигенда на подвижной границе раздела фаз раствор — газ. Второе направление сводилось к изучению возможностей флотационного выделения малорастворимых соединений, образующихся в растворе в результате взаимодействия ионов коллигенда с собирателями и регуляторами флотации.

В первом случае извлечение веществ осуществляется из их истинных (гомогенных) растворов. При пропускании через раствор пузырьков воздуха содержащиеся в нем ПАВ-собиратели переходят на границу раздела фаз раствор — газ, адсорбируются на ней, увеличивая устойчивость поверхности и создавая условия для «вторичной» адсорбции заряженных компонентов раствора. Благодаря наличию сил электростатического притяжения между полярными группами собирателя и ионами коллигенда последние располагаются в непосредственной близости от границы раздела фаз. При этом часть из них закрепляется в виде неподвижного слоя, аналогично одной из обкладок плоского кон-

денсатора, а остальные распределены диффузно под действием теплового движения (согласно модели двойного электрического слоя).

Избирательность адсорбции ионно-молекулярных форм коллигенда в двойном электрическом слое на границе раздела фаз раствор — газ в общих чертах обусловлена зарядом, размером, структурой поверхностно-активных ионов собирателя и ионов коллигенда, а также природой взаимодействия: ион коллигенда — собиратель, собиратель — вода, ион коллигенда — вода. Указанные различия используются для разделения ионов в столбе пены, образующейся при генерации пузырьков воздуха. Таким образом, пены могут быть использованы не только для разделения ПАВ, но и для фракционирования инповерхностно-активных компонентов растворов.

С. Г. Мокрушин [57] предлагает рассматривать процесс пенного фракционирования как инверсию хроматографического метода. Основной закон хроматографии обычно формулируется следующим образом: любая жидкая или газообразная смесь веществ разделяется в процессе движения ее через слой сорбента, если существует различие в сорбционном взаимодействии между отдельными компонентами смеси и сорбентом. Из приведенного определения следует, что твердая фаза — сорбент является неподвижной частью хроматографической системы, а жидкая или газовая смесь — подвижной. Мокрушин считает, что хроматографический метод нужно рассматривать в более широком аспекте, а не ограничиваться только движением жидкой или газообразной фазы через слой твердого сорбента. В частности, он предлагает признать относительность движения и считать хроматографическими все методы разделения веществ, основанные на направленном движении достаточно тонко диспергированных твердых (суспензионная хроматография), жидких (эмульсионная хроматография) и газообразных (пенная хроматография) сорбентов через неподвижную жидкую или газообразную смесь. По С. Г. Мокрушину [57], основной закон хроматографии следует формулировать так: «Любая жидкая или газообразная смесь веществ разделяется в процессе движения ее через слой сорбента или, наоборот, в процессе направленного движения диспергированного сорбента через слой жидкости или газообразной смеси, если существует различие в сорбционном взаимодействии между отдельными компонентами смеси и сорбентом».

Говоря о пенном фракционировании как о частном случае хроматографического метода, необходимо отметить существенную особенность пенной хроматографии, выгодно отличающую ее от обычной. Эта особенность заключается в том, что пенная хроматография основана на использовании наиболее дешевого, не требующего регенерации, обладающего практически постоянным составом сорбента — воздуха. Последнее обстоятельство может, по мнению ряда исследователей, привести к тому, что пенная хроматография станет наиболее подходящим средством разделения растворенных веществ.

Вместе с тем при пенном разделении с подвижной фазой — сорбентом, как правило, не удастся достичь полного разделения компонентов растворов из-за большого уноса жидкой фазы и малой степени концентрирования. Полное разделение смесей на индивидуальные компоненты становится возможным в су-

хой пене с регулируемым содержанием жидкой фазы и скоростью ее перемещения. Такой способ по принципу разделения представляет собой полный аналог жидкостной адсорбционной хроматографии, но отличается от последней рядом принципиальных особенностей, связанных с невозможностью существования пенных слоев без ПАВ.

Еще более перспективными процессами выделения растворенных веществ из разбавленных водных растворов являются, по заключению многих авторов, процессы флотации коллигенда в составе малорастворимых соединений коллоидной и суспензионной степени дисперсности. Их преимущества перед процессами адсорбционного концентрирования состоят в меньшем расходе (или вообще в отсутствии) собирателей, в возможности создания условий для более селективного разделения компонентов растворов, в получении более концентрированного по извлекаемому веществу флотопродукта за счет использования доступных неорганических и органических реагентов-регуляторов.

Процессы выделения из объема раствора коллигенда в виде осадков коллоидной и суспензионной степени дисперсности, по Т. Пинфолду [58], включают в себя совокупность операций, связанных с переводом ионов или молекул коллигенда в форму малорастворимых соединений в результате реакций химического осаждения, гидролиза, комплексообразования или адсорбции на твердой фазе (носителе), и последующую флотацию дисперсных частиц. При этом Т. Пинфолд различает три основных вида флотации:

1) флотация осадков, образующихся при взаимодействии неорганических соединений, не обладающих естественной флотируемостью;

2) флотация осадков, образующихся при химическом взаимодействии неорганических и органических соединений, обладающих естественной флотируемостью;

3) флотация осадков, образующихся при физическом и химическом взаимодействии неорганических соединений с собирателями.

Разновидностью первого рода флотации является флотация специально осажденного макрокомпонента (обычно гидроксида металла) с адсорбированным на его развитой поверхности микрокомпонентом — коллигендом (флотация с носителем или кофлотация).

Первые систематические исследования, направленные на выяснение основных физико-химических закономерностей процесса выделения осадков коллоидной степени дисперсности, не обладающих естественной флотируемостью, были выполнены С. Г. Мокрушиным, Р. В. Швейкиной, Л. Д. Скрылевым и В. В. Пушкаревым [59–66]. Основными объектами исследований служили коллоидные растворы и суспензии смешанных ферри- и ферроцианов тяжелых металлов. Эти исследования положили начало использованию флотации в практике очистки сточных вод промышленных предприятий и научно-исследовательских лабораторий от ионов тяжелых металлов и радиоактивных изотопов [67–68].

Позже появились работы по флотационному выделению гидроксидов ниобия, титана, олова, алюминия, магния, меди, железа, хрома, никеля, кобальта и цинка, дисперсной фазы зольей йодистого и бромистого серебра и др. [58]. В ка-

честве осадителей ионов металлов использовались, помимо ферроцианидов калия, сульфид и фторид натрия, α -диметиламинобензильден роданат и др.

Дальнейшее развитие получили также исследования по флотации с носителем. Осуществлено флотационное извлечение ионов стронция, иттрия и ниобия, адсорбированных на гидроокисях железа (III) и алюминия, а также на сульфате бария. Гексацианоферраты и другие коллоидные сорбенты были впоследствии использованы для флотации радиоактивных изотопов многими зарубежными исследователями [69–72]. Возможность использования коллоидных сорбентов для интенсификации процесса флотационного выделения ПАВ из ультраразбавленных водных растворов была показана в работах [73–76]. В качестве носителей, служащих для флотационного выделения компонентов растворов, использовались также природные сорбенты (бентонит, диатомит, оксиды кремния, железа и алюминия) и некоторые органические полимерные соединения (например, ионообменные смолы) [77–78].

Затрагивая вопрос о природе сорбентов, используемых в процессах флотации, нельзя обойти стороной и тот факт, что в качестве таковых часто выступают сами собиратели, образующие в водных растворах при определенных условиях микроэмульсии. При этом переход компонентов растворов в дисперсную фазу микроэмульсий собирателей обычно связан с явлениями солубилизации, экстракции или адсорбции [79].

Механизм флотации осадков, не обладающих естественной флотируемостью, связан с электроповерхностными явлениями на границах раздела фаз раствор — газ и раствор — осадок. В процессе осаждения того или иного компонента раствора частицы осадка приобретают определенный электрический заряд за счет адсорбции на их поверхности присутствующих в растворе ионов.

При добавлении к раствору с осадком собирателя, содержащего поверхностно-активные ионы противоположного знака заряда, последние взаимодействуют с поверхностью частиц, обуславливая их коагуляцию, гидрофобизацию и переход на подвижную границу раздела фаз раствор — газ.

Роль поверхностного заряда при флотации осадков можно проиллюстрировать на примере извлечения осадка гексацианоферрата меди с помощью дисульфогексадекановой кислоты. Опыт показывает, что если при получении осадка гексацианоферрата меди количество введенных в раствор ионов гексацианоферрата больше стехиометрически необходимого для полного осаждения меди, то поверхность частиц заряжена отрицательно и флотация осадка с помощью анионного собирателя невозможна. Если в растворе в избытке находятся ионы меди, то поверхность осадка заряжена положительно и флотация протекает успешно.

Наилучшие показатели при флотационном выделении коллигенда в форме осадка, не обладающего естественной флотируемостью, достигаются при переработке растворов с концентрацией коллигенда (или носителя), равной 0,01–0,5 г/л. При большом содержании коллигенда (или носителя) увеличивается захват частицами осадка маточного раствора, а при меньшем — возрастает время, необходимое для достаточно полного извлечения осадка (вследствие уменьшения вероятности контакта между частицами осадка и пузырьками воздуха). При

малых концентрациях коллигенда для количественного перевода извлекаемого компонента в форму малорастворимого соединения требуется большой избыток осадителя.

Процесс флотационного выделения осадков, не обладающих естественной флотируемостью, может быть применен для разделения металлов. Для этого удобно использовать то обстоятельство, что при постепенном ступенчатом изменении значений pH растворов происходит селективное осаждение отдельных металлов или групп металлов (в порядке, определяемом значениями pH начала образования их гидроксидов). Дополнив процесс осаждения гидроксидов их флотацией, можно добиться разделения гидроксидов металлов. Однако в большинстве случаев эффективность процесса разделения мала из-за адсорбции на осадках гидроксидов значительных количеств неосажденных ионов металлов.

И. А. Каковский [54–55], а позднее Е. Мане, Т. Пинфолд [80–82] и др. показали, что флотацию осадков в ряде случаев можно осуществить и без применения собирателя с помощью органических осадителей. Причиной успешной флотации в этом случае является строение иона-осадителя, имеющего полярную и неполярную части, причем в водных растворах доминирует полярная часть и осадитель в целом является гидрофильным. Взаимодействие иона-осадителя с ионом коллигенда, сопровождающееся нейтрализацией их зарядов, обуславливает гидрофобизацию образующихся частиц твердой фазы за счет неполярных группировок осадителя.

Примеры пар «органический осадитель — коллигенд», дающих осадки, обладающие естественной флотируемостью, приводятся в работах [54–55], [80–82]: оксим бензоина (медь), бензоилацетон (уран), α -фурилдиоксим (никель), 8-гидроксихинолин (медь, цинк), 2-метил-8-оксихинолин (галлий), ниоксим (никель, палладий), α -нитрозо- β -нафтол (серебро, кобальт, палладий, уран), фенил- α -пиридилкетоксим (золото); дитиокарбаматы, дитизон (медь, никель, кобальт, ртуть).

Характерной особенностью флотации осадков, обладающих естественной флотируемостью, является отсутствие адсорбции ионов осадителя на границе раздела фаз раствор — газ (поскольку в свободном состоянии они не обладают поверхностно-активными свойствами) и, как следствие этого, отсутствие конкуренции между частицами осадка и ионами осадителя за место на поверхности пузырьков воздуха. В силу этого эффективность флотации осадков, обладающих естественной флотируемостью, не снижается и при введении некоторого избытка осадителя. Другой отличительной чертой рассматриваемого процесса является то, что степень извлечения коллигенда практически не зависит от величины ионной силы раствора.

Хорошие результаты по разделению компонентов растворов можно получить, применяя селективные осадители, осаждающие из растворов лишь определенные ионы. Избирательность осадительного действия перечисленных выше реагентов основана на образовании ими с ионами металлов внутримолекулярных комплексных соединений. Перспективность использования принципов комплексообразования для разделения элементов различными методами обусловлена значительными успехами в области физикохимии координационных

соединений, благодаря чему в последние годы получен ряд органических поликомплексонов, обладающих высокой селективностью к различным по природе металлам. Использование в качестве осадителей органических поликомплексонов для селективного флотационного извлечения редких и рассеянных элементов было продемонстрировано в работах [83–84].

Рассмотренные методы флотации осадков имеют и существенные недостатки: во-первых, используемые для их получения осадители представляют собой, как правило, лабораторные реактивы и, следовательно, не могут применяться в широких масштабах; во-вторых, отсутствие собирателя и, как следствие, устойчивого слоя пены на поверхности раствора часто приводит к неконтролируемой редисперсии частиц осадка обратно в объем раствора. Иногда для устранения этого явления на поверхность раствора наносят тонкий слой органического растворителя.

В основе интереса, проявляемого к флотации осадков, образующихся при взаимодействии неорганических соединений с собирателями, лежит свойство многих цветных и редких металлов — коллигенов образовывать с ПАВ-собирателями труднорастворимые вещества — сублаты, которые имеют ярко выраженный гидрофобный характер и могут быть сфлотированы после добавления или без добавления пенообразователя.

Нижний предел расхода собирателя, при котором имеет место эффективная флотация, в первую очередь определяется концентрацией коллигенда в растворе. Чем меньше указанная величина и чем хуже растворяется сублат, тем меньше расход собирателя. Большой избыток собирателя в растворе нежелателен, поскольку он приводит к его излишнему расходу и сильному увеличению объема пенного слоя. Кроме того, при большом избытке собирателя в растворе резко усиливается конкуренция между осадком сублата и собирателем на границе раздела фаз раствор — газ.

Используя указанный подход, удалось добиться флотационного извлечения из разбавленных водных растворов малорастворимых соединений (сублатов) катионных ПАВ с анионами ферроцианида, кобальтцианида, платинохлорида, фторобериллата, уранилсульфата, бихромата, ванадата, молибдата и др., а также сублатов анионных ПАВ с катионами алюминия, цинка, марганца, кальция, бария, стронция, тория, с аммиакатами меди, никеля, кобальта, с ванадилем и уранилом [5–6].

Закономерности флотационного выделения малорастворимых соединений первичных и вторичных алифатических аминов с оксоанионами молибдена, вольфрама и ванадия подробно изложены в работах [8, 85–89]. Флотация указанных, а также других оксоанионов (рения, хрома) с помощью солей четвертичных аммониевых оснований в виде коллоидных сублатов продемонстрирована в работах [90–92].

Проведены систематические исследования по флотации коллоидных сублатов мыл жирных и смоляных кислот с металлами первого переходного ряда, щелочноземельными металлами и редкоземельными элементами [93–99].

Опубликованы также результаты исследований по флотационному выделению малорастворимых соединений различных по природе анионных и кати-

онных ПАВ с простыми, многоатомными и комплексными ионами ртути, свинца, платины, олова, циркония и гафния, ниобия и тантала, серебра и др. [100–105].

Разделение элементов указанным способом может быть достигнуто за счет подбора селективных собирателей или за счет модификации форм извлекаемых компонентов растворов с помощью регулирования реакции среды или введения комплексообразующих реагентов. Использование этих принципов позволило полностью удалить из урансодержащих растворов примесь цианида кобальта, концентрация которого была в тысячу раз меньше концентрации урана [5]. Показана возможность селективного извлечения оксикислотных комплексов германия [106–107]; фенольных комплексов германия [108]; роданидных комплексов кобальта и никеля [109–110]. Осуществлено разделение металлов третьей группы и металлов первого переходного ряда периодической системы элементов в виде роданидных, оксалатных, фенольных, полифосфатных и других комплексов с помощью катионных собирателей [111–117].

При рассмотрении работ по флотационному разделению коллоидных и микрогетерогенных систем нельзя не упомянуть об исследованиях, касающихся флотации тонкоэмульгированных органических веществ [118–123] и частиц микробиологических суспензий [124–132]. В некоторых случаях указанные объекты обладают естественной флотируемостью вследствие высокой гидрофобности их поверхности, но в подавляющем большинстве случаев для их успешной флотации требуется наличие собирателей.

Из изложенного можно заключить, что флотация растворенных веществ ионно-молекулярной и коллоидной степени дисперсности, как правило, результат нескольких элементарных процессов, протекающих в растворе и на границе раздела фаз раствор — газ. Скорость и полнота протекания этих процессов существенно зависят от условий разделения. На конечный результат флотации растворенных веществ особенно сильное влияние оказывают следующие основные факторы: природа и концентрация собирателей и реагентов-регуляторов, время активации раствора перед его флотационной обработкой, температура, значение pH и ионная сила раствора, скорость продувки раствора воздухом, дисперсность и способ аккумуляции флотируемого вещества.

Влияние перечисленных и других факторов на процессы флотационного выделения и разделения компонентов растворов столь сложно и многообразно, что обусловило наличие в литературе различных точек зрения на их механизм, скорость и последовательность протекания отдельных стадий, а также на то, какая из них является определяющей. Устранение указанных противоречий во взглядах на процессы флотационного концентрирования и разделения компонентов растворов может быть достигнуто лишь при условии четкого разграничения явлений, лежащих в основе процессов флотации, на основе современных представлений физикохимии растворов и дисперсных систем.

1.3. Физико-химическая классификация флотационных процессов

По мере увеличения числа работ по флотационному выделению и разделению растворенных веществ возрастает необходимость разработки рациональной классификации процессов флотации. В работах различных авторов по-разному называются одинаковые методы и, наоборот, один и тот же термин используют для обозначения различных процессов. Так, например, извлечение растворенных поверхностно-активных веществ (ПАВ), основанное на их адсорбции на поверхности пузырьков и отделении образующейся пены, называют пенным фракционированием [58], адсорбционной флотацией [133], ионной флотацией [5], пенной флотацией [134]; извлечение ионов металлов при помощи поверхностно-активных веществ — флотацией [4], пенным фракционированием [7], пенной флотацией [135], ионной флотацией [5], пенной флотацией гидрофобных осадков [136]; извлечение ионов посредством осаждения органическими веществами с последующей флотацией гидрофобных осадков — флотацией гидрофобных осадков [6], флотацией осадков второго рода [80], ионной флотацией [137] и т. д. Существование такой путаницы в терминологии объясняется тем, что для каждого из описанных в параграфе 1.2 способов извлечения растворенных веществ имеется ряд независимых признаков, каждый из которых необходим, а их совокупность достаточна для характеристики того или иного процесса.

Между тем, как справедливо отмечает А. М. Гольман [137], в названии того или иного процесса содержится один (иногда два) такой признак, выбранный случайным образом. Так, например, термин «ионная флотация» подчеркивает природу частицы, которую необходимо извлечь (ион); названия «флотоэкстракция» и «пенное фракционирование» характеризуют фазу (или псевдофазу), аккумулирующую продукт, вынесенный пузырьками воздуха; «флотация осадков» указывает на дисперсность частиц осадка извлекаемого компонента и т. д.

Становится очевидным тот факт, что рациональная номенклатура и классификация должны базироваться на совокупности наиболее существенных признаков процессов. Предлагая ту или иную классификацию, различные авторы зачастую принимают за основу формальные признаки процессов флотации.

Так, в работе [138] для всех флотационных процессов предложено одно общее название — адсорбционно-пузырьковые, включающие в себя пенный и пузырьковый (беспенный), процессы. В свою очередь процессы, предполагающие аккумуляцию извлекаемого вещества в пене, авторы подразделяют на пенное фракционирование и пенную флотацию, включающую в себя много подразделов в соответствии с характером выделяемых веществ (рудная, макро-, микро-, осадочная, ионная, молекулярная, коллоидная флотация и др. (рис. 1.1).

С. Ф. Кузькин и А. М. Гольман [4] считают, что флотационные процессы следует классифицировать в первую очередь по такому признаку, как способ отделения сублата, сконцентрированного на поверхности пузырьков воздуха, различая при этом пенное выделение, пеночную флотацию, флотоэкстракцию и пузырьковое фракционирование (табл. 1.1).

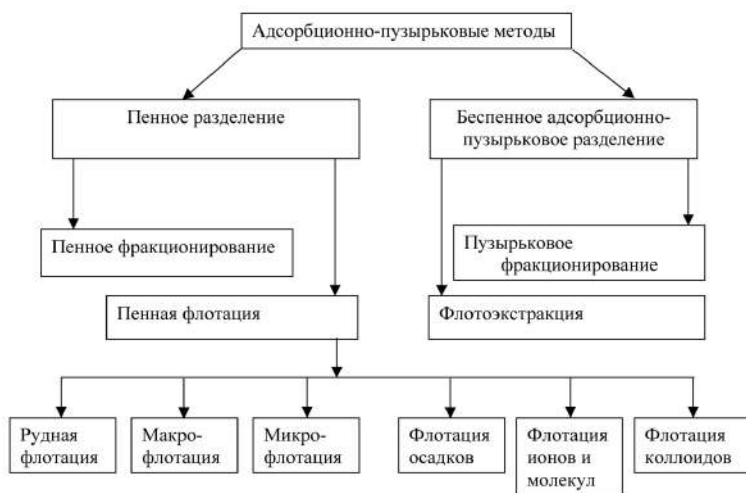


Рис. 1.1

Классификация процессов флотационного выделения и разделения компонентов растворов (по [138])

Таблица 1.1

Классификация процессов флотационного выделения и разделения компонентов растворов

Признак в основе классификации, процесс			Фаза или слой, аккумулирующие флотируемые частицы			
			пенный слой	пенка	органическая жидкость	водная фаза
			пенное выделение	пеночная флотация	флотоэкстракция	пузырьковое фракционирование
Частицы, в составе которых извлекаемый компонент концентрируется на поверхности пузырьков	Ионы и молекулы	Флотация ионов и молекул	+	+	+	+
	Частицы осадка извлекаемого компонента	Флотация осадков	+	+	+	+
	Частицы «носителя»	Флотация с «носителем»	+	+	+	+
Процессы флотации минералов			Колонная флотация	Обычная флотация	—	Беспенная флотация

Примечание. Знаком «+» отмечены процессы, которые реализованы.

К сожалению, описанные классификации, в основу которых положены чисто внешние (технологические или исторически сложившиеся) признаки флотационных процессов, имеют целый ряд серьезных недостатков. На наш взгляд, нельзя согласиться с тем, что такие процессы, как флотация руд, осадков и микрочастиц, объединены под общим названием «адсорбционно-пузырьковые», поскольку общепринятые представления об этих процессах связаны не с адсорбцией, а со смачиваемостью и адгезией. К явным противоречиям приводит также попытка выделить в отдельную группу процессы извлечения инповерхностно-активных неорганических ионов (ионная или «пеночная» флотация) или органических молекул (молекулярная флотация). Нетрудно убедиться, что эти процессы представляют собой не что иное, как флотацию осадков или коллоидов. Не совсем удачной оказывается также попытка противопоставить пенную флотацию пенному фракционированию.

Несовершенство описанных классификаций признается и самими авторами, предложившими их. Так, Р. Лемлих [139] не без основания считает, что процессы пенного фракционирования и ионной флотации имеют значительно больше общих признаков, чем различий. С. Ф. Кузькин и А. М. Гольман [4] совершенно справедливо указывают, на то, что многие реальные процессы по характеру являются промежуточными между пенной сепарацией и пеночной флотацией.

А. М. Гольман впоследствии [8] предложил новую классификацию процессов флотации, конкретизировав основные признаки, необходимые, по его мнению, для однозначной характеристики того или иного процесса (табл. 1.2). Эти признаки он разбил на три основные группы:

I. Фаза, в которой аккумулируются флотируемые частицы: А — жидкая фаза пены; Б — пенка; В — органическая жидкость; Г — водная фаза.

II. Характер флотируемых частиц: 1 — ионы или молекулы, 2 — частицы осадка коллигенда, 3 — частицы сорбента-носителя.

III. Использование собирателя для создания или повышения способности флотируемых частиц концентрироваться на поверхности пузырьков: а) собиратель не используется — процесс основан на поверхностной активности коллигенда (при флотации на ионно-молекулярном уровне), гидрофобности частиц осадка коллигенда или частиц носителя, обусловленной их природой; б) используется (независимо от того, вводится ли он специально или присутствует в исходном растворе).

Следует отметить, что, хотя для однозначного понимания сущности процесса обычно достаточно трех указанных выше признаков, при необходимости предлагаемая номенклатура может быть дополнена и другими признаками, связанными с природой коллигенда (ионная, молекулярная), способом аэрации (пневматический, компрессионный, электрохимический и др.) и т. д. [8].

Основным недостатком этой схемы является трудность отнесения флотационных процессов, протекающих по нескольким механизмам, к какой-либо конкретной группе. Расширение числа основных признаков до четырех или пяти сильно усложняет классификацию флотационных процессов, делает её громоздкой и неудобной в работе. Но, пожалуй, самым главным недостатком как

этой, так и других классификаций является то, что в их рамках трудно определиться с подходами к описанию процессов на основе фундаментальных теоретических (термодинамических и кинетических) положений и представлений в области физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем.

Таблица 1.2

Классификация процессов флотационного выделения и разделения веществ (по А. М. Гольману) [8]

Признак I	Признак II					
	1. Адсорбционная флотация		2. Флотация осадков		3. Флотация с носителем	
	Признак III					
	а) без собирателя	б) с собирателем	а) гидрофобных	б) гидрофобизованных	а) гидрофобным	б) гидрофобизованным
А. Пенная флотация	A1a	A1б	A2a	A2б	A3a	A3б
Б. Пеночная флотация	B1a	B1б	B2a	B2б	B3a	B3б
В. Флото-экстракция	B1a	B1б	B2a	B2б	B3a	B3б
Г. Беспенная флотация	Г1a	Г1б	Г2a	Г2б	Г3a	Г3б

В связи с изложенным флотационные процессы вследствие большого многообразия их вариантов удобно классифицировать прежде всего в соответствии с общностью и различием их физико-химических закономерностей. Последнее оказывается необходимым для рациональной систематизации накопленных сведений по флотационному выделению веществ и для выработки единых теоретических подходов к решению большого числа практических задач.

По нашему мнению, процессы флотации целесообразно в первую очередь разделить на три основные группы по степени дисперсности извлекаемого вещества [140]:

- процессы разделения гомогенных систем;
- процессы разделения коллоидных и микрогетерогенных систем;
- процессы разделения гетерогенных систем, содержащих частицы суспензионной крупности (табл. 1.3).

К предлагаемой нами [140] физико-химической классификации флотационных процессов, представленной в таблице 1.3 и составляющей основу последующих рассуждений, следует внести некоторые пояснения.

Таблица 1.3

Физико-химическая классификация процессов флотации

Система, подвергаемая разделению	Процессы и явления, лежащие в основе	Методы разделения веществ	Принципы концентрирования веществ	Природа и характер выделяемых веществ
Гомогенная	Адсорбционно-пузырьковые процессы (молекулярная и ионообменная адсорбция)	Беспенная, пузырьковая хроматография. Пенная, пленочная хроматография	Синерезис и элюирование пен	Поверхностно-активные вещества (ПАВ). Поверхностно-инактивные молекулы и ионы
Коллоидная и микрогетерогенная ($r_f = 10^{-3} - 10$ мкм)	Коагуляционно-пузырьковые процессы (гетерокоагуляция)	Селективное осаждение растворенных веществ реагентами собирателями и регуляторами Селективная адсорбция на коллоидных «носителях». Селективная гидрофобизация коллоидных частиц	Пленочная (ламинарная) коагуляция: в слое пены; в слое гидрофобной «пенки» на границе раствора с органической жидкостью	Компоненты растворов, входящих в состав малорастворимых соединений с собирателями (сублатов) коллоидной степени дисперсности. Коллоидные частицы гидрозолей, эмульсий, микроорганизмов и т. д.
Гетерогенная, суспензионной степени дисперсности $r_f > 10$ мкм	Адгезионно-пузырьковые процессы (адгезия)	Селективная гидрофобизация частиц	Адагуляция – в слое пены; – на границе раствора с масляной фазой	Частицы суспензий, порошков, минералов, шламов и т. д.

Наиболее изученными к настоящему времени являются процессы разделения гетерогенных систем, связанные с обогащением полезных ископаемых, т. е. с разделением частиц суспензионной крупностью ($r_{\text{ч}} \geq 10\text{--}1\text{ мкм}$). Представления о флотационных свойствах частиц грубой (суспензионной) степени дисперсности связаны с понятиями адгезии и смачиваемости [1–3], характеризующими взаимодействие молекул частиц дисперсной фазы с молекулами растворителя на поверхности их раздела. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные показывают, что при адгезии (прилипании) грубодисперсных частиц к пузырькам воздуха образуется трехфазный периметр смачивания, определяемый краевым углом смачивания θ .

Закрепление частиц на пузырьках воздуха протекает самопроизвольно, если в соответствии с принципом минимума свободной энергии утоньшение пленки жидкости, разделяющей поверхности частицы и пузырька, энергетически выгодно. Сила притяжения при этом оказывается тем больше, чем протяженнее периметр смачивания и больше краевой угол. В соответствии с [1] смачивание характеризуется вполне определенной физико-химической величиной $B = \cos \theta$, называемой мерой смачивания (где θ — краевой угол, считаемый в водную среду). Классифицируя частицы по значениям их избирательного смачивания (B), т. е. по степени их гидрофильности ($+1 > B > 0$) или гидрофобности ($0 > B > -1$), можно предсказать возможность флотационного разделения суспензионных систем.

Установлено [141], что краевой угол формируется и при сохранении между пузырьком и частицей полимолекулярной прослойки воды, находящейся в равновесии с объемом жидкости. Однако чем толще эта остаточная устойчивая прослойка, тем меньше краевой угол и, соответственно, сила прилипания. Уменьшение толщины водной прослойки и, следовательно, увеличение краевого угла смачивания и силы прилипания могут быть достигнуты за счет введения во флотационную систему избирательно (селективно) адсорбирующихся на поверхности частиц ПАВ-собираателей. В результате избирательной адсорбции собираателей на поверхности частиц их поверхность становится гидрофобной, т. е. смачиваемость частиц значительно ухудшается (поверхность становится равновесно не смачиваемой водой или большей частью гистерезисно не смачиваемой). Особенно сильное влияние на гидрофобизацию поверхности оказывает химическое взаимодействие полярных групп собираателей в адсорбционном слое с поверхностью частиц. Образование при этом нерастворимых «поверхностных соединений» приводит к «уплотнению» адсорбционных слоев молекул собираателей, ориентирующихся гидрофобной углеводородной частью в жидкую среду.

В обогащении полезных ископаемых стремятся в первую очередь обеспечить флотацию относительно крупных частиц, так как с уменьшением их размеров возникают дополнительные трудности [1–3, 9]. Поэтому в физикохимии элементарного акта флотации крупных частиц проявляется интерес преимущественно к гидрофобизации одного сорта минералов и гидрофилизации минералов другого сорта с использованием специальных реагентов (собираателей и регуляторов), что и позволяет отделить полезные минералы от «пустой» породы.

По определению П. А. Ребиндера [1], флотацию относительно крупных частиц ($r_{\text{ч}} \geq 10$ мкм), как физико-химический процесс, можно определить следующим образом: флотация как метод селективного извлечения частиц данного минерала (большей плотности, чем водная среда) из водной суспензии (пульпы) состоит в прилипании этих частиц к пузырькам воздуха или каплям (пленкам) масла благодаря их несмачиванию или пониженному смачиванию водной средой — раствором флотореагентов.

Образовавшийся комплекс (пузырек воздуха — частица) передвигается (всплывает) в пульпе по соответствующим гидродинамическим законам, образуя затем на поверхности пульпы минерализованную пену или масляный концентрат. Первый из этих процессов принято характеризовать как пенную флотацию, второй — как масляную флотацию. При этом концентрирование частиц на поверхности разделяемой системы сопровождается развитием процессов адгезионного взаимодействия, которое в целом можно охарактеризовать как гетероадагуляционное взаимодействие частиц с пузырьками воздуха или каплями масла, т. е. как осаждение и прилипание (адгезия) дисперсной фазы на макроповерхностях, составляющих дисперсную систему [142].

Исходя из общепринятых представлений о флотации крупных частиц предложено [139] объединить флотационные методы разделения гетерогенных систем (независимо от размеров частиц дисперсной фазы) под названием «адгезионно-пузырьковые». С этим предложением нельзя согласиться, поскольку рассуждения о краевом угле и трехфазном периметре смачивания при флотации не могут проводиться без учета размера частиц [140].

Вся практика рудной флотации и многие специальные исследования свидетельствуют о том, что флотируемость частиц в сильной степени зависит от их размеров. Общепринятым является также мнение, что наиболее трудно флотируются частицы, размеры которых приближаются к коллоидным и составляют $10^{-3} \dots 10^{-1}$ мкм. Объяснение плохой флотируемости тонкодисперсных частиц состоит в том, что при уменьшении размеров частиц и при приближении их к коллоидным возрастает некомпенсированность молекулярных сил на поверхности частиц и поверхность теряет свою резкость и определенность. Частицы становятся вполне смачиваемыми вследствие покрытия их поверхности сольватными оболочками, образующимися в результате сложных коллоидно-химических процессов. Последнее в свою очередь приводит к тому, что в области высокой степени дисперсности теряют свой обычный смысл представления о краевом угле смачивания, на которых основана модель флотации крупных частиц.

Учитывая сказанное, очевидно, что для описания процесса флотации частиц малых размеров требуется иной подход. Если учесть, что и при наличии смачивающей пленки краевой угол может быть отличен от нуля, что она только определяет величину силы прилипания и что для малых частиц, в отличие от крупных, достаточно обеспечить малую силу прилипания, то напрашивается следующий вывод: гидрофобизация может быть необязательной для флотации малых частиц и физикохимия элементарного акта флотации малых частиц может быть совершенно иной, чем для крупных частиц.

Здесь, естественно, напрашивается даже не аналогия, а общность этой проблемы с хорошо известной в коллоидной химии дальней агрегацией частиц — коагуляцией при сохранении между частицами достаточно толстой прослойки дисперсионной среды. Если исключить из рассмотрения крупные частицы и проявить интерес к частицам, которые в современной коллоидной химии принято относить к высокодисперсным системам ($r_{\text{ч}} = 10^{-3} \dots 10$ мкм), то становится целесообразным изучение процесса формирования агрегата «пузырек воздуха — смачивающая пленка — частица» с общих позиций коллоидной химии, т. е. на основе учения о дальнедействующих поверхностных силах [143].

Если ранее в теории ДЛФО (Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека) [143] преимущественно рассматривалась гомокоагуляция — коагуляция частиц идентичной природы, то в дальнейшем Б. В. Дерягиным была разработана теория гетерокоагуляции — коагуляции частиц различной природы [144]. Элементарный акт взаимодействия тонкодисперсных частиц с пузырьками воздуха в процессе их флотационного выделения целесообразно рассматривать как разновидность процесса гетерокоагуляции.

Таким образом, приняв за определяющий параметр размер частиц дисперсной фазы, классификацию процессов флотации можно продолжить, разделив их на «адгезионно-пузырьковые» и «коагуляционно-пузырьковые». Такое разделение процессов позволяет осуществить их количественное описание на основе современных теоретических положений об адгезии (для крупных частиц) и гетерокоагуляции (для малых частиц, см. табл. 1.3).

Говоря о природе веществ, извлекаемых с помощью микрофлотации, следует отметить, что коагуляционно-пузырьковые методы лежат в основе разделения типичных коллоидных систем (гидрозолей, эмульсий, микроорганизмов), а также компонентов растворов в виде их малорастворимых соединений с собирателями и регуляторами (сублатов коллоидной степени дисперсности).

Немаловажное значение для характеристики указанных процессов флотационного разделения гетерогенных систем имеет способ концентрирования выделяемых веществ. По своим принципам явления, лежащие в основе флотационного концентрирования коллоидных и грубодисперсных частиц, очень близки. Они состоят в агрегации частиц на поверхности пузырьков воздуха (по мере увеличения концентрации частиц на поверхности раздела фаз), в понижении гидратированности поверхностных слоев и утончений пленок жидкости, разделяющих пузырьки в пенном слое, в вытекании капиллярной жидкости из верхних слоев пены и коалесценции пузырьков воздуха. Интенсивность протекания таких процессов, способствующих получению концентрированного «флотопродукта», в большой степени зависит от природы и дисперсности выделяемых веществ, природы и концентрации используемых реагентов (собирателей и регуляторов), физико-химических свойств подвергаемой разделению системы, типа флотационного аппарата и др.

Как было отмечено выше, агрегация и концентрирование частиц грубой степени дисперсности обычно рассматриваются с позиций гетероадагуляции. При флотационном концентрировании частиц высокой степени дисперсности основную роль играют процессы их агрегации в пленочных системах, назван-

ные «ламинарной» или «пленочной коагуляцией» [145]. Установлено [146–148], что крупные микрообъекты (частицы пигментов, капли эмульсии, пузырьки воздуха и др.) действуют на мелкие микрообъекты как зародыши коагуляции. Такую пленочную коагуляцию следует рассматривать как стесненную коагуляцию при ограниченном объеме системы [149]. При осуществлении флотации частиц малых размеров такая коагуляция имеет место в пленках пены, в «пенке» гидрофобного сублата, а также на границе раствора с органической жидкостью, в некоторых случаях специально наносимой на поверхность воды.

Отдельную группу составляют все процессы, основанные на адсорбции растворенных веществ ионно-молекулярной степени дисперсности (пенная сепарация, пузырьковое или беспенное фракционирование и др.). Они могут быть охарактеризованы как «адсорбционно-пузырьковые» процессы.

Выделение этих процессов в отдельную группу обусловлено тем, что описание их физико-химических закономерностей может производиться на основе единых теоретических положений о равновесном распределении веществ между объемом раствора и поверхностным слоем на границе раздела фаз раствор — газ в рамках открытых объемно-поверхностных процессов. Последние основываются на непрерывном отделении малых количеств поверхностного слоя от системы «объемная фаза — поверхностный слой».

Открытые объемно-поверхностные процессы по характеру близки к открытым фазовым процессам, изучаемым в термодинамике гетерогенных систем [150], т. е. к равновесным процессам превращения фаз, при которых образующаяся фаза непрерывно удаляется. В связи с этим физико-химическая теория открытых объемно-поверхностных процессов может быть представлена как сочетание термодинамики поверхностных явлений и открытых фазовых процессов [151–152].

В таких процессах поверхностного разделения компонентов растворов эффект достигается за счет непрерывно осуществляемого однократного распределения веществ между объемной фазой и поверхностным слоем. Наряду с этим существуют процессы, в которых производится многократное перераспределение веществ.

Исходя из этого специфичность молекулярной или ионообменной адсорбции компонентов раствора на границе раздела фаз жидкость — газ может быть реализована как в объеме раствора (при движении через него пузырьков воздуха), так и в пене (при вытекании части маточного раствора, заключенного в пенных каналах Плато — Гиббса). Отличительной особенностью второго способа разделения является большее время контакта фаз.

Укрепление (обогащение) адсорбционных слоев на поверхности раздела фаз в пене селективно извлекаемым компонентом предложено (по аналогии с процессом дистилляции) называть дефлегмацией. Однако, исходя из общих закономерностей адсорбции, правильнее рассматривать такой процесс по аналогии с хроматографическим, используя для его характеристики термин «пенная пленочная хроматография».

Механизм пенной хроматографии сводится к многократному повторению актов десорбции компонентов растворов в верхних слоях пены при разрушении

жидких пленок, дренажу обогащенной жидкости в нижние слои пены и к увеличению адсорбции селективно извлекаемых компонентов из обогащенной жидкости на поверхности нижерасположенных пузырьков. Длительное элюирование пены приводит к расслоению адсорбируемых компонентов по высоте пенного аппарата.

Помимо процессов с внутренним элюированием, когда укрепление верхних слоев пены происходит за счет отстаивания пены внутри флотационного аппарата, рассмотрены процессы с внешним элюированием, когда разрушение пены происходит за пределами аппарата, а образовавшаяся жидкость с повышенной концентрацией выделяемого компонента частично или полностью направляется на орошение пены. Процессы с внешним элюированием обычно характеризуют отношением количества элюата, т. е. верхнего продукта, направляемого на орошение, к общему количеству верхнего продукта, выводимого из процесса.

Таким образом, классифицируя «адсорбционно-пузырьковые» процессы, следует различать их по используемому принципу хроматографического разделения компонентов растворов. Вполне очевидно, что, независимо от вида адсорбции (молекулярная или ионообменная), с учетом указанных различий эти процессы могут быть разделены на пенные (с внутренним или внешним элюированием) и беспенные (без элюирования).

Предлагаемая физико-химическая классификация флотационных процессов, на наш взгляд, достаточно универсальна, поскольку она охватывает все возможные виды межмолекулярных взаимодействий разделяемых компонентов систем с динамической поверхностью раздела фаз жидкость — газ. Она, кроме того, позволяет рассматривать процессы флотации под углом зрения наиболее существенных признаков, отражающих суть и механизмы концентрирования веществ различной степени дисперсности на подвижной поверхности раздела фаз, помогает осуществить количественное описание, прогнозирование вариантов и моделирование флотационных процессов на основе фундаментальных теоретических представлений физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем.

Учитывая, что флотация крупных частиц, основанная на адгезионных и гетероадагуляционных взаимодействиях, обстоятельно рассмотрена ранее во многих публикациях и монографиях, в последующих главах рассматриваются собственно процессы микрофлотации, включающие в себя «адсорбционно-пузырьковые» и «коагуляционно-пузырьковые» процессы.

1.4. Принципиальные технологические схемы микрофлотации

В установках поверхностного разделения любой степени сложности (рис. 1.2) всегда можно выделить одну или несколько ячеек, в которых происходит разделение смеси. Основным узлом ячейки является разделительный аппарат 1, в котором создается свежая поверхность сосуществующих фаз. Ею могут быть границы жидкость — жидкость, если речь идет об эмульсионном раз-

делении; жидкость — твердое тело, если имеется в виду суспензионное разделение или некоторые виды хроматографии, жидкость — газ в процессах пузырькового разделения. В разделительном аппарате для микрофлотации 1 встречаются потоки жидкости и пузырьков; здесь же часто находится и пена, образующаяся на поверхности раствора. Узлы 2 и 3 включают резервуары с растворами, при помощи которых регулируются и контролируются потоки: в резервуаре 2 находится исходная смесь, подлежащая разделению, в резервуаре 3 — раствор реактивов, которые могут быть использованы в процессе разделения. Узел 4 — источник газа, например баллон со сжатым воздухом или компрессор. Этот же узел включает устройства для измерения потока газа, его регулирования. В пределах узла 5 происходит обработка пены, в том числе осушка посредством дренажа и разрушение в целях получения концентрата выделяемого вещества. Часто узел 5 составляет единое целое с разделительным аппаратом 1. Основная масса обработанной смеси поступает в резервуар 6, в качестве которого могут выступать устройства следующей ступени очистки, если ячейка входит в состав какой-либо схемы обработки исходной смеси.

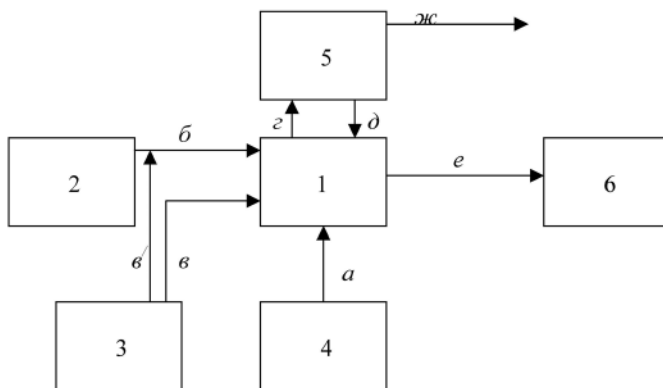


Рис. 1.2

Принципиальная схема установки для микрофлотационного разделения [7].

Узлы ячейки: 1 — разделительный аппарат; 2 — система подачи исходного раствора; 3 — система подачи раствора реагентов; 4 — система подачи газа; 5 — устройство для отстаивания и разрушения пены; 6 — резервуар для обработанного раствора. Потоки: а — газ; б — исходный раствор; в, в' — растворы реагентов в разделительный аппарат и в массу исходного раствора; з — пена; д — возврат; е — обработанный раствор; жс — пенный продукт.

При пузырьковом разделении чаще всего используют азот или воздух без каких-либо добавок. В редких случаях в поток основного газа вводят добавки других газов. Поток исходной смеси б либо непосредственно подается в разделительный аппарат, либо предварительно его смешивают с потоком в какого-нибудь реагента. Такое предварительное смешивание потоков необходимо тогда, когда при разделении используют процессы, протекающие недостаточно быстро, например медленные химические реакции. Потоков в может быть несколько: растворы собирателя, буферный раствор, раствор кислоты или щело-

чи, суспензия адсорбента или раствор осадителя. Поток $г$ и $д$ могут быть обособлены или протекать в пределах разделительного аппарата. Поднимающиеся пузырьки газа создают поток пены $г$. Встречный поток $д$ образуется вследствие естественного дренажа пены или принудительного разрушения пены в узле 5. Как правило, поток $д$ присутствует в большинстве устройств для пузырькового разделения.

Когда степень разделения увеличивают путем возврата в пену части продукта, полученного разрушением пены, тогда используют аппараты с возвратом. Как правило, после разрушения пены поток пенного продукта $жс$ невелик. Основная масса обработанной смеси составляет поток $е$, соединяющий ячейку либо с другой ячейкой, либо со следующей ступенью очистного сооружения.

Выделение ячейки в общей схеме пузырькового разделения необходимо для математического моделирования работы установки. Из таких ячеек могут быть собраны многоступенчатые установки. Одна или несколько ячеек могут быть включены в сложную схему очистных сооружений.

В литературе описаны многочисленные устройства для поверхностного разделения и даны различные их классификации, в основу которых положены различные принципы. Прежде всего, независимо от размеров, все установки поверхностного разделения делятся на действующие периодически и непрерывно.

В установках периодического действия порция исходной смеси обрабатывается, а затем заменяется следующей, в установках же непрерывного действия после достижения стационарного состояния происходит обработка потока исходной смеси. В лабораторных и промышленных условиях применяют оба типа установок.

Периодические установки позволяют с меньшими затратами времени и реактивов определить оптимальные условия поверхностного разделения. Для практического использования несомненно удобнее установки непрерывного действия. Отыскание оптимальных условий разделения в непрерывном режиме, как правило, требует больших затрат времени и связано с конструированием узлов, позволяющих регулировать потоки растворов. Необходимость лабораторных испытаний на непрерывно действующих установках обусловлена тем, что с появлением потоков жидкости в разделительном аппарате существенно изменяется гидродинамика процесса, в частности, при использовании очень мелких пузырьков газа возможен их унос в коммуникации.

Большинство лабораторных исследований выполнено на установках периодического действия. Особую группу периодически действующих установок образуют устройства, в которых создается циркуляция газа. Одна и та же порция газа неоднократно диспергируется в порции раствора. Благодаря этому процесс протекает в условиях равновесия жидкость — пар. Выполнение этого условия особенно важно при экспериментальной проверке адсорбционного уравнения Гиббса и при работе со смесями, содержащими летучие компоненты.

Строго говоря, во всех установках для пузырькового разделения имеется поток $д$ (см. рис. 1.2). Тем не менее в литературе принято различать установки с возвратом и без такового. Обусловлено это не только тем, что применение принудительного разрушения пены и возврата части его продукта в разделитель-

ный аппарат позволяет, как правило, уменьшить объем и повысить концентрацию отбираемого пенного продукта. Принципиальное отличие процессов с возвратом и без него состоит в том, что при протекании первых вещество накапливается в результате многократных процессов адсорбции и десорбции. В этом отношении процессы с возвратом аналогичны ректификации, а процессы без возврата — дистилляции.

Установки, содержащие одну элементарную ячейку, называют одноступенчатыми, несколько ячеек — многоступенчатыми. В зависимости от того, что хотят получить — концентрат ценной примеси или же раствор с уменьшенным содержанием примеси, — в многостадийных установках многократно обрабатывают либо пенный продукт первой ячейки, либо обработанный раствор. Возможно и сочетание обоих процессов в одной установке. В этом случае исходную смесь подают в одну из центральных ячеек.

Строго говоря, в большинстве многостадийных установок в действительности всегда происходит многократный процесс адсорбции — десорбции. Это позволяет путем изменения места ввода исходной смеси в колонну пенного разделения получить либо концентрат примеси, либо раствор большей степени очистки. При многостадийных процессах пенного разделения, проводимого в многокамерных установках, имеется возможность существенным образом изменить условия процесса на каждом этапе. Например, можно изменять pH, вводить комплексообразователи, переходить к другому собирателю, увеличивать поток газа и интенсифицировать процесс по мере обеднения раствора.

По мере перехода от процессов, основанных на адсорбционно-пузырьковых методах разделения молекулярно-растворенных веществ, к процессам, основанным на гетерокоагуляционном взаимодействии частиц малорастворенных соединений с пузырьками воздуха, принципиальная технологическая схема микрофлотации существенно упрощается. Дело в том, что в последнем случае при правильном выборе типа собирателя и его количества, микрофлотация протекает в «беспенном» режиме, в связи с чем отпадает необходимость в регулировании устойчивости и синерезиса пены. Селективность и эффективность микрофлотации при этом достигаются за счет химических и физико-химических процессов компонентов растворов с вводимыми в систему реагентами в объемной жидкой фазе.

Принципиальная технологическая схема для указанных режимов микрофлотации представлена на рисунке 1.3.

При осуществлении процессов осадительной или коллоидной флотации по схеме рисунка 1.3 образующаяся на поверхности раствора в разделительном аппарате «пенка» сублата удаляется по мере ее накопления с помощью специальных механических (чаще всего скребковых) устройств.

Понятно, что реализацию процессов микрофлотации стремятся обеспечить, используя именно эту схему, поскольку она позволяет избежать дополнительных операций, связанных с регулированием устойчивости и синерезиса пены.

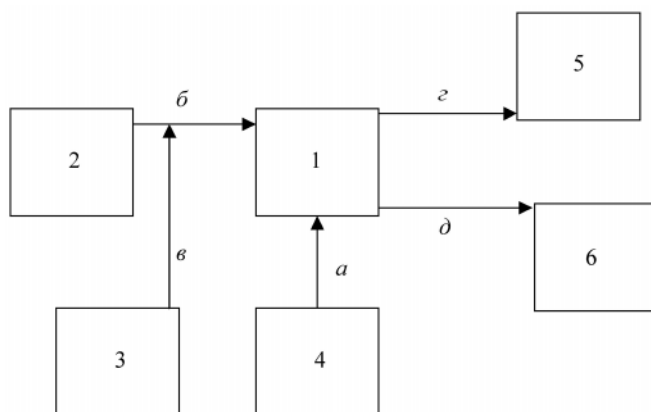


Рис. 1.3

Принципиальная схема беспенной микрофлотации.

Узлы: 1 — разделительный аппарат; 2 — система подачи исходного раствора; 3 — система подачи раствора реагентов; 4 — система подачи газа; 5 — резервуар для концентрата сублата; 6 — резервуар для обработанного раствора. Потoki: а — газ; б — исходный раствор; в — растворы реагентов в разделительный аппарат и в массу исходного раствора; г — концентрат сублата; д — обработанный раствор.

По аналогии с классификацией установок для рудной флотации установки для микрофлотационного разделения классифицируют по следующим методам создания газовой дисперсии:

- барботаж газа через пористые пластинки, системы капилляров или через отдельные капилляры;
- образование пузырьков путем механического воздействия на жидкость (сильное перемешивание, создание струй и т. п.);
- пересыщение обрабатываемой жидкости газом под давлением с последующей дегазацией;
- использование химических реакций с выделением газообразных продуктов;
- образование газовой дисперсии в процессе электролиза раствора.

В лабораторных условиях чаще всего используют барботаж газа. В промышленных и полупромышленных установках обычно применяют второй, третий, а в настоящее время часто последний метод. Относительно того, какой метод лучше, единого мнения нет. Механический метод прост технически, но не дает хорошей очистки, так как невелика степень дисперсности газовой эмульсии, а наличие сильных турбулентных потоков затрудняет отстаивание эмульсии.

Создание пересыщения за счет повышенного давления требует особой аппаратуры, но зато этот метод очень эффективен при выделении коллоидных и грубодисперсных примесей. Из пересыщенного раствора пузырьки газа выделяются на центрах зародышеобразования, на поверхности частиц.

Все большая распространенность электролиза обусловлена простотой установок и возможностью получать очень мелкодисперсные эмульсии. Изменяя потенциал на электроде можно регулировать размер пузырьков. Правда, этот метод может приводить к нежелательным электрохимическим реакциям в растворе. При исследовании процессов пузырькового разделения удобнее всего первый метод, позволяющий точно определять число образующихся пузырьков и их размеры. В работах, посвященных проверке адсорбционного уравнения Гиббса, обычно используется один капилляр известного радиуса.

По размерам, величинам обрабатываемых потоков и техническому оформлению установок могут быть разделены на лабораторные, полупромышленные и промышленные. В литературе встречаются также способы классификации установок для поверхностного разделения по методу введения исходной смеси, по объектам выделения, по оформлению разделительного аппарата и др. Для оценки эффективности процессов микрофлотации используют различные характеристики. Наиболее распространенными являются:

— степень выделения вещества из раствора

$$\alpha = \frac{c^0 - c}{c^0} \cdot 100\%, \quad (1.1)$$

где c^0 и c — соответственно (молярные или весовые) концентрации вещества в растворе до и после процесса;

— степень перехода раствора в пену:

$$\beta = \frac{V^0 - V}{V^0} \cdot 100\%, \quad (1.2)$$

где V^0 и V — соответственно объемы раствора в разделительном аппарате до и после окончания процесса;

— коэффициент концентрирования

$$\gamma = \frac{C_n}{C_p}, \quad (1.3)$$

где C_n — концентрация вещества в пене; C_p — концентрация вещества в растворе;

— коэффициент избирательности (селективности)

$$K_n = \frac{C_1^S C_2^W}{C_2^S C_1^W}, \quad (1.4)$$

где C_1^S и C_2^S — молярные концентрации разделяемых веществ в поверхностных слоях пены или «пенки»; C_1^W и C_2^W — молярные концентрации веществ в растворе после окончания процесса.

Наряду с этими характеристиками используется также ряд других кинетических и термодинамических показателей, которые далее будут приводиться при изложении материала.

ГЛАВА II. КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ СОБИРАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПАВ)

2.1. Химическая классификация собирателей

Роль поверхностно-активных веществ (ПАВ) в процессах флотации чрезвычайно велика, а их функции отличаются многообразием. Такие вещества способны самопроизвольно переходить на границу раздела фаз раствор — газ, а также создавать или увеличивать возможность концентрирования на поверхности пузырьков воздуха различных по природе и дисперсности компонентов системы, будучи связанными с ними химически или адсорбционно. В связи с этим для количественного описания закономерностей процессов флотации и сознательного управления ими необходима разработка единых, имеющих определенный физико-химический смысл критериев оценки собирательной способности ПАВ.

По химической природе все ПАВ делятся на четыре группы: анионоактивные — диссоциирующие в водных растворах по кислотному типу с образованием отрицательно заряженных поверхностно-активных ионов (анионов); катионоактивные — диссоциирующие по основному типу с образованием положительно заряженных поверхностно-активных ионов (катионов); амфолитные (или амфотерные) — диссоциирующие в зависимости от реакции среды либо по кислотному, либо по основному типу; неионогенные — не образующие в водных растворах ионов.

В соответствии с десятичной классификацией [153] ПАВ подразделяют по характеру их гидрофобных групп, а также в зависимости от строения, типа замещения и характера связи гидрофильной группы. Основываясь на этой классификации, можно выделить наиболее важные классы ПАВ.

Анионоактивные — соли высших карбоновых кислот (в том числе соли жирных и жирноароматических кислот), соли тиокислот, соли неполных эфиров фосфорной кислоты, соли алкилсерных кислот (алкилсульфаты), соли алкилсульфоновых кислот (алкилсульфонаты), соли жирноароматических сульфокислот (алкиларилсульфонаты) и др.

Катионоактивные — соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов, соли четырехзамещенных аммониевых оснований, в том числе N-замещенных гетероциклических оснований и др.

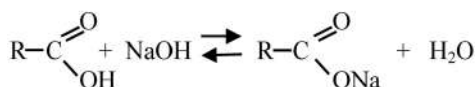
Амфотерные — соединения, содержащие одновременно аминогруппу и карбоксильную группу, сульфэфирную группу, сульфогруппу и др.

Неионогенные вещества обычно классифицируют по типу связи между гидрофобной частью молекулы и полиоксиэтиленовой группировкой (гидрофильной частью): оксиэтилированные жирные кислоты (сложноэфирная связь), оксиэтилированные жирные спирты (простая эфирная связь), оксиэтилированные алкилфенолы, продукты оксиэтилирования других соединений с подвижным атомом водорода — аминов, амидов, меркаптанов и др.

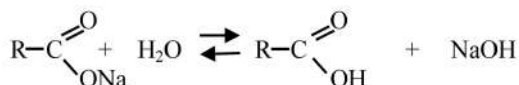
2.1.1. Анионные собиратели

Карбоновые кислоты и их соли

Карбоновые кислоты обладают слабыми кислотными свойствами, константа их диссоциации имеет величину от $1,4 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$. Важнейшая реакция карбоксильной группы — замещение водорода в карбоксильной группе:



при взаимодействии с неорганическими солями и основаниями. Образовавшиеся соли слабых карбоновых кислот и сильных оснований легко гидролизуются:



Одноосновные карбоновые кислоты алифатического ряда часто называют жирными кислотами, потому что впервые их получили гидролизом жиров. Они могут быть насыщенными и ненасыщенными, содержащими двойные связи. Ненасыщенные карбоновые кислоты имеют более низкую температуру плавления по сравнению с насыщенными. Например, стеариновая кислота (октадекановая) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ плавится при $69\text{--}70^\circ\text{C}$, олеиновая (9-октадеценная) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ — при $13\text{--}16^\circ\text{C}$, линолевая кислота (9,12-октадекадиеновая) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ — при -5°C , $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ линоленовая кислота (9,12,15-октадекатриеновая) — при $-11\text{...}-13^\circ\text{C}$.

Олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты представляют собой дорогие и дефицитные реагенты. Поэтому на практике их заменяют более дешевым олеином.

Кислота олеиновая техническая (олеин) наиболее известна среди жирнокислотных собирателей. Ее получают из пищевых жиров путем их гидролиза, а используют непосредственно в виде растворов в керосине или водных растворов натриевых мыл. Часто приходится эмульгировать в воде олеин или его раствор в керосине с помощью стабилизаторов (соды, жидкого стекла, поверхностно-активных веществ) или ультразвука. Иногда растворимость собирателя увеличивают продувкой эмульсии жирной кислоты воздухом или кислородом для образования в ней гидроперекисной группы.

В настоящее время вместо олеиновой кислоты, получаемой из пищевого сырья, широко используют другие карбоксильные собиратели — продукты переработки нефтяных фракций, древесины или отходы при рафинировании жиров.

Мыло сырое сульфатное представляет собой водный раствор смеси приблизительно равных количеств натриевых солей жирных и смоляных кислот. Применяется как анионный собиратель, обладающий пенообразующим действием, при флотации руд черных металлов и горно-химического сырья в виде водных растворов с концентрацией до 20%, часто в присутствии пеногасителей. Мыло сырое сульфатное является отходом сульфатно-целлюлозного производ-

ства, когда растительное сырье хвойных пород обрабатывают при 160–185°C варочным щелоком, содержащим едкий натр и сульфит натрия. После такой обработки сульфатное мыло выделяется отстаиванием; содержащиеся в нем смоляные (канифольные) кислоты представляют собой изомерные ненасыщенные трициклические карбоновые кислоты типа $C_{19}H_{29}COOH$.

Масло талловое сырое получается разложением сульфатного мыла серной кислотой, отделением и промывкой образовавшегося масла. Смоляные (канифольные) кислоты понижают флотационные характеристики таллового масла, они способствуют обильному вспениванию, что приводит к загрязнению флотационных концентратов пустой породой. Для отделения смоляных кислот талловое масло подвергают вакуумной перегонке и получают талловое дистиллированное масло, в котором смоляных кислот остается около 30–40%. При ректификации сырого таллового масла можно получить жирные ректифицированные кислоты (ректифицированное талловое масло), содержащие до 3% смоляных кислот. Получаемая в результате этого жирно-кислотная фракция (смесь олеиновой, линолевой и линоленовой кислот) является универсальным и эффективным заменителем технического олеина.

Кислоты жирные синтетические получают окислением твердого парафина, представляющего собой смесь алифатических предельных углеводородов C_{18} – C_{35} , кислородом воздуха в присутствии катализаторов. Побочными продуктами окисления являются высшие спирты, альдегиды, кетоны, перекиси. Синтетические жирные кислоты выделяются дистилляцией и ректификацией и представляют собой смеси неопределенного химического состава. Для характеристики таких смесей используются специальные общепотребляемые величины (кислотное, эфирное, йодное число и число омыления). Кислотное число (число нейтрализации) — масса KOH (мг), необходимая для нейтрализации 1 г органического вещества, характеризует содержание свободных кислот и определяется титрованием анализируемого раствора спиртовым раствором KOH. Эфирное число — масса KOH (мг), необходимая для омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г органического вещества, характеризует содержание сложных эфирных групп. Число омыления — масса KOH (мг), необходимая для взаимодействия со свободными кислотами и сложными эфирами, содержащимися в 1 г органического вещества, равно сумме кислотного и эфирного чисел. Йодное число представляет собой массу йода (г), присоединяющегося к 100 г органического вещества и характеризует степень ненасыщенности органических соединений.

Кислоты жирные синтетические выпускаются следующими фракциями (в скобках приведены кислотные числа фракций): C_7 – C_9 (370–410); C_{10} – C_{16} (220–265); C_{17} – C_{20} (195–200). Эти кислоты используются при флотации в виде водных растворов натриевых мыл, как правило, совместно с другими анионными собирателями, например омыленным талловым маслом или олеиновой кислотой. Синтетические жирные кислоты — умеренно токсичные вещества, они оказывают раздражающее действие на неповрежденную кожу и слизистые оболочки.

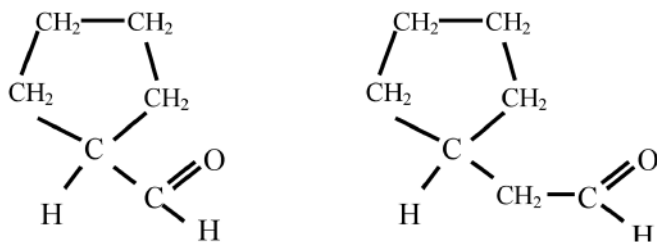
Кубовый остаток СМК (кислоты синтетические C_{20} и выше) — отход дистилляции синтетических жирных кислот, представляющий собой смесь карбоновых кислот C_{20} и выше, оксикислот, эфирокислот и неомыляемых веществ.

Окисленные жидкие нефтяные углеводороды (окисленные уайт-спирит, керосин, рисайкл) получают окислением соответствующих фракций кислородом воздуха в присутствии катализаторов. Уайт-спирит-бензин — фракция бензина перегонки с температурой кипения $165\text{--}200^\circ\text{C}$; керосин — смесь жидких углеводородов $C_9\text{--}C_{16}$, выкипающая при $200\text{--}300^\circ\text{C}$. Окисленные уайт-спирит, керосин, рисайкл представляют собой смеси карбоновых и оксикарбоновых кислот, углеводородов, эфирокислот.

Окисленный петролатум, который получают окислением соответствующей фракции (смеси парафина, церезина и масла — отхода при очистке высококачественных смазочных масел, получаемых из парафиновых нефтей), представляет собой смесь различных продуктов окисления петролатума.

Кубовый остаток от дистилляции высших жирных спиртов (реагент КОС) получается в результате отхода производства высших жирных спиртов методом прямого окисления парафина (содержание жирных кислот не менее 15%).

Кислоты нефтяные — анионный собиратель, состоящий из нафтенowych кислот и их натриевых солей с примесью углеводородов. Нафтеновые кислоты — алициклические монокарбоновые кислоты, содержащие пятичленный углеводородный цикл:



Циклопентилкарбоновая и циклопентилуксусная кислоты — простейшие представители нафтенowych кислот, которые представляют собой вязкие жидкости с неприятным запахом и температурой плавления -80°C , плохо растворимые в воде. Соли щелочных металлов нафтенowych кислот — нафтенаты — хорошо растворяются в воде. Нафтеновые карбоновые кислоты несколько сильнее, чем *n*-парафиновые с тем же числом атомов углерода. Нафтеновые кислоты — отходы нефтеперерабатывающей промышленности — извлекают при щелочной очистке керосиновых, газойлевых, соляровых и других дистиллятов. Марка «Мылонафт» изготавливается путем концентрирования щелочных остатков (например, высаливанием NaCl). Это мазеобразный продукт, содержащий Na -соли нефтяных кислот, применяющийся при флотации в виде водных растворов с концентрацией до 20%. «Асидол» получают обработкой щелочных отходов серной кислотой в количестве, недостаточном для полного раскисления нафтенowych мыл. «Асидол» изготавливают так же, как «Асидол-мылонафт», но серной кислоты берут в таком количестве, которое обеспечивало бы полное

раскисление всех нафтенных кислот. В «Асидоле» содержится до 50% нафтенных кислот и почти столько же углеводов, что объясняется взаимной растворимостью нефтяных кислот и минерального масла. Вакуумной перегонкой «Асидола» получают дистиллированные нефтяные кислоты, очищенные от минеральных масел.

Все марки нафтенных кислот после омыления содой или едким натром могут использоваться в виде водных растворов, или непосредственно, или в виде эмульсий в воде. Расход их при флотации больше, чем олеиновой кислоты, но они значительно дешевле, менее чувствительны к понижению температуры раствора и присутствию солей жесткости.

В качестве флотореагентов применяются и так называемые «соапстоки» и продукты их переработки. Перед гидрогенизацией пищевых растительных масел производится их рафинирование, в целях освобождения от свободных жирных кислот, одорирующих и красящих веществ, соединений фосфора. Растительные масла нейтрализуют растворами соды, при этом образуются мыла («соапстоки»), которые удаляют многократной промывкой горячей водой или слабым раствором NaCl.

Флотореагент *смола госсиполовая* является смесью жирных кислот, растительных масел, продуктов высокотемпературного окисления и превращения госсипола (название по родовому латинскому имени хлопчатника) и соединений, образующихся при гидролизе и конденсации белков и фосфатидов. Смола производится из отходов в виде кубового остатка (гудрона) при перегонке жирных кислот, выделенных из черного хлопкового «соапстока». Применяется при флотации как собиратель в смеси с омыленным сырым талловым маслом.

Алкилсульфаты, алкиларилсульфонаты

Алкилсульфаты — алкиловые эфиры серной кислоты. Их натриевые соли, содержащие от 8 до 18 атомов углерода, применяются в качестве ПАВ. Алкилсульфаты на основе синтетических жирных первичных спиртов представляют собой смесь алкилсульфатов натрия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{Na}$, (где n от 9 до 16). Они получаются при взаимодействии синтетических жирных первичных спиртов фракций C_{12} – C_{16} с олеумом с последующей нейтрализацией.

Моющее средство «Прогресс» получается сульфированием и нейтрализацией смеси олефинов C_6 – C_{16} серной кислотой и представляет собой смесь натриевых солей сернокислых эфиров вторичных спиртов, где углеводородный радикал содержит 4–14 атомов углерода.

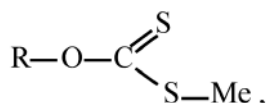
Сульфонолы — технические продукты, содержащие 40–85% по массе анионных ПАВ—алкилбензолсульфонатов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ($n = 10$ – 18) и от 5 до 40% сульфата натрия. Получаются сульфированием смесей алкилбензолов олеумом (раствором SO_3 в безводной H_2SO_4 и нейтрализацией раствором едкого натра).

Особенности собирателей, содержащих сульфогруппы, состоят в том, что они являются более сильными кислотами, чем жирные карбоновые кислоты, обладают поверхностно-активными свойствами не только в щелочной, но и в кислой среде, а кальциевые и магниевые соли этих кислот в отличие от соот-

ветствующих солей жирных кислот растворимы в воде. Применение при флотации сульфатов и сульфокислот определяется длиной углеводородного радикала. При содержании в углеводородной цепи от 8 до 12 атомов углерода они обладают свойствами вспенивателей. Если углеродных атомов более 12, то реагенты приобретают свойства собирателей.

Алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты могут применяться в качестве заменителей жирных карбоновых кислот при флотации в кислой среде, флотации растворимых солей и разделении кальциевых минералов, при флотации в присутствии большого количества солей жесткости (Ca^{2+} и Mg^{2+}). Алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты применяют в виде 1–15%-ных водных растворов. Как правило, их рекомендуют применять совместно с карбоксилсодержащими и углеводородными собирателями.

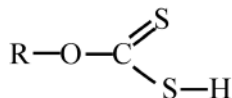
Дитиокарбонаты (ксантогенаты). Ксантогенаты представляют собой калиевые или натриевые соли алкилксантогеновых кислот



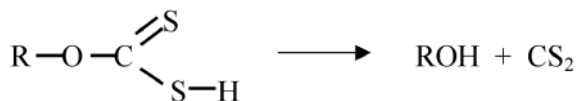
где Me — K^+ или Na^+ .

Ксантогенаты получают путем взаимодействия спирта, щелочи и сероуглерода. Выпускаются этиловый, изопропиловый, бутиловый и высшие ксантогенаты (амиловый, изоамиловый, из фракций спиртов $\text{C}_5\text{--C}_6$, $\text{C}_7\text{--C}_9$ и др.). Они содержат примеси карбонатов, тиокарбонатов, сульфатов, сульфидов.

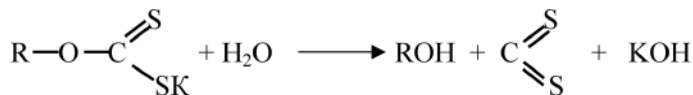
Ксантогеновые кислоты являются кислыми О-эфирами дитиоугольной кислоты



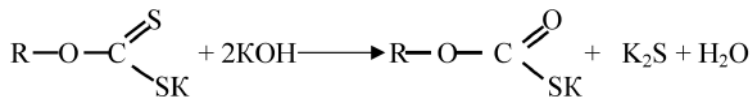
Это нестойкие вязкие жидкости с неприятным запахом. В присутствии влаги они разлагаются на сероуглерод и спирт:



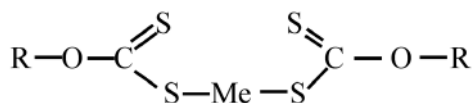
Соли ксантогеновых кислот более устойчивы: ксантогенаты щелочных металлов хорошо растворяются в воде и кристаллизуются из воды. Будучи солями сильных оснований и слабых кислот они гидролизуются особенно активно в кислой среде ($\text{pH} < 4$) при повышении температуры



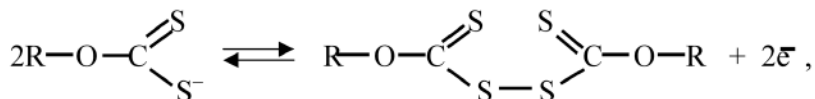
В сильнощелочных средах ксантогенаты также разлагаются.



Соли тяжелых и цветных металлов ксантогеновых кислот плохо растворяются в воде, при этом чем меньше растворимость этих солей, тем более эффективно может протекать процесс флотации ионов тяжелых и цветных металлов по схеме



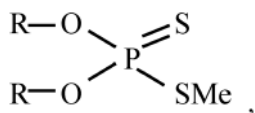
Ксантогенаты неустойчивы к окислению, могут в пульпах взаимодействовать с окислителями и с кислородом воздуха, образуя диксантогенаты —



жидкости, малорастворимые в воде. Образование диксантогенатов в небольших количествах может оказаться полезным, поскольку они способны как неполярные собиратели закрепляться на участках поверхности частиц, уже покрытых ксантогенатом, повышая их гидрофобность.

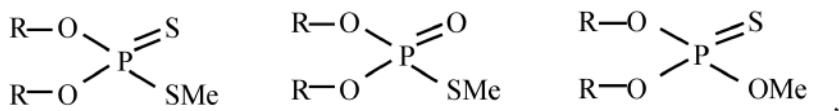
Ксантогенаты щелочных металлов — кристаллические порошки желтовато-белого цвета с характерным неприятным запахом. Хорошая растворимость их в воде допускает точную дозировку и равномерное распределение собирателя в объеме растворов. При наличии в растворах ионов тяжелых металлов возможен повышенный расход собирателя для достижения требуемой концентрации его в растворе, поскольку в этом случае возможно выпадение его в осадок в виде солей тяжелых металлов. Ксантогенаты обычно применяются при флотации в виде 2–10%-ных водных растворов в щелочной среде.

Дитиофосфаты (аэрофлоты). Дитиофосфаты являются калиевыми, натриевыми или аммонийными солями диалкилдитиофосфорных кислот



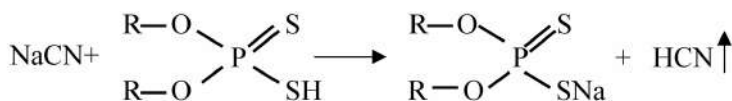
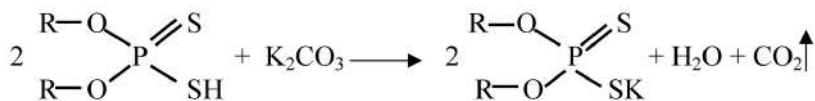
где Me — K^+ , Na^+ , NH_4^+ , R — бутил, изобутил, изопропил, этил. Сухие порошкообразные аэрофлоты называют спиртовыми. Получаются аэрофлоты нагреванием соответствующих спиртов с пентасернистым фосфором и нейтрализацией поташом, содой или углекислым аммонием.

Гидролизированные аэрофлоты (реагенты ТФ) — смеси диалкил- и диарил-монотиофосфатов с диалкил- и диарилдитиофосфатами и их свободными кислотами

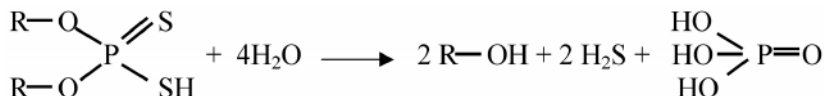


где R — бутил или крезил; Me — H^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Их получают путем нагревания соответствующих аэрофлотов с водой или спиртом до превращения 40–60% дитиофосфорных кислот в монотиофосфорные.

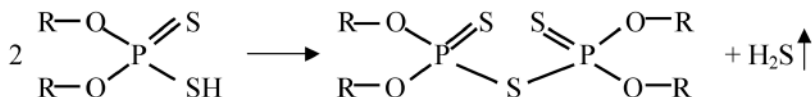
Дитиофосфорные кислоты довольно сильные, они вытесняют слабые кислоты из их солей:



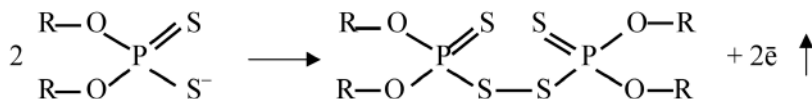
Аэрофлоты подвергаются гидролизу, особенно при нагревании и в кислых средах:



При нагревании выделяется сероводород:

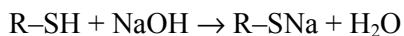


Окисляются несколько труднее, чем ксантогенаты:



Так же, как и ксантогенаты, аэрофлоты образуют при флотации с ионами тяжелых металлов труднорастворимые соли как в растворе, так и на поверхности минералов (медно-свинцово-цинковых сульфидных руд). Аэрофлоты — менее сильные собиратели, чем ксантогенаты, но они действуют более избирательно, поэтому их чаще применяют при селективной флотации. Например, с их помощью получают медные и цинковые концентраты, отделенные от сульфидов железа.

Меркаптаны. Меркаптаны (тиолы, тиоспирты) общей формулы R-SH содержат тиольную или сульфгидрильную группу, которая обладает кислотными свойствами. Являясь слабыми кислотами, сульфгидрильные соединения легко растворяются в щелочах с образованием солей (меркаптидов):



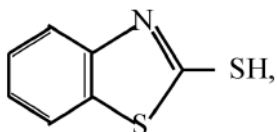
Взаимодействие с ионами тяжелых металлов приводит к образованию труднорастворимых слабодиссоциирующих меркаптидов



Мягкие окислители реагируют с меркаптанами, окисляя их в дисульфиды



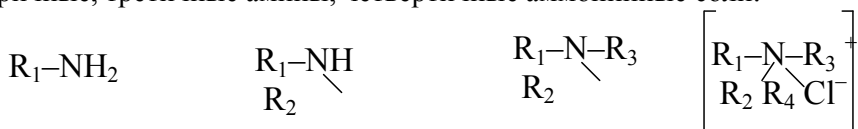
Большинство сульфгидрильных соединений имеет очень сильный и неприятный запах, поэтому практическое их применение затруднено. Во флотации используется *меркаптобензотиазол (каптакс)*



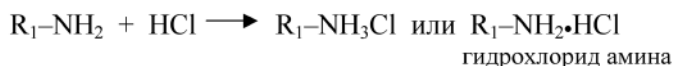
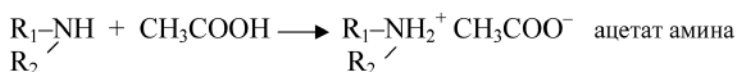
который получается конденсацией анилина, серы и сероуглерода. Используется при флотации тяжелых цветных металлов в виде 2–3%-ных водных растворов натриевой соли, получаемой обработкой меркаптобензотиазола едким натром или содой.

2.1.2. Катионные собиратели

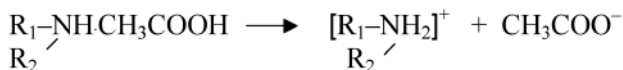
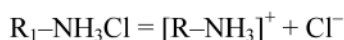
Катионные собиратели начали применяться сравнительно недавно, но их значение для флотационной практики непрерывно возрастает. Амины — продукты замещения атомов водорода аммиака на органические радикалы. По числу замещенных атомов водорода (1, 2, 3) различают соответственно первичные, вторичные, третичные амины, четвертичные аммонийные соли:



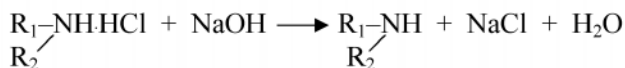
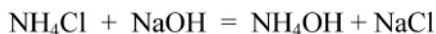
Все органические амины проявляют свойства оснований. Основность аминов объясняется способностью неподеленной электронной пары азота присоединять протон и образовывать соль:



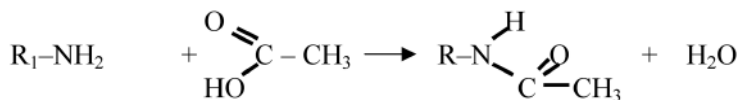
В кислой и нейтральной средах в растворах соли аминов полностью диссоциированы:



В щелочных средах соли аминов не существуют. Амины выделяются в виде оснований в молекулярной нерастворимой в воде форме (реакция нейтрализации):

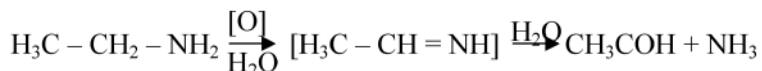


Первичные и вторичные амины с органическими кислотами легко реагируют. Атом водорода амина при этом замещается на кислотный остаток, образуются амиды:



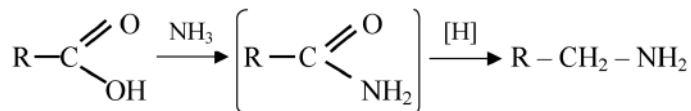
Еще легче амины реагируют с альдегидами. В результате этого взаимодействия, как и в предыдущей реакции, органический амин резко теряет основные свойства и способность ко всем характерным реакциям.

Органические амины весьма чувствительны к окислению. Амины в форме оснований легко окисляются кислородом воздуха (темнеют) при хранении в виде индивидуальных соединений или в водных растворах. Окисление, протекая в несколько стадий, также сильно затрагивает функциональную группу. Как пример, приводится реакция глубокого окисления этиламина:



Соли аминов с неорганическими кислотами более устойчивы к окислению, чем основания.

Как катионные собиратели, из органических аминов практическое значение имеют амины первичные, дистиллированные, состоящие из алифатических аминов R-NH_2 , где R содержит 17–20 атомов углерода. Их синтезируют путем каталитического гидрирующего аминирования синтетических жирных кислот, получающихся окислением парафина:



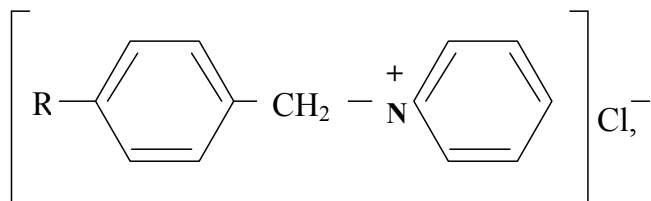
Катионный собиратель АНП-2 (амины из нитропарафинов) представляет собой смесь солянокислых солей первичных алифатических аминов с радикалами изостроения, имеющими 14–15 атомов углерода. Получается путем нитрования парафиновых углеводородов и последующего каталитического гидрирования образовавшихся нитросоединений. Полученные амины переводят в гидрохлориды обработкой соляной кислотой и отделяют от непрореагировавших углеводородов.

Катионные собиратели могут флотировать самые разнообразные соединения коллоидной степени дисперсности с отрицательно заряженной поверхностью, а также образовывать малорастворимые соединения с оксоанионами металлов. В минеральной флотации целесообразно использование этих реагентов

для отделения кварца от фосфоритов, граната, кианита, турмалина, берилла, сподумена, для отделения талька и слюды от полевого шпата, полевого шпата от каолина, силикатных и карбонатных минералов, хромита от оливина.

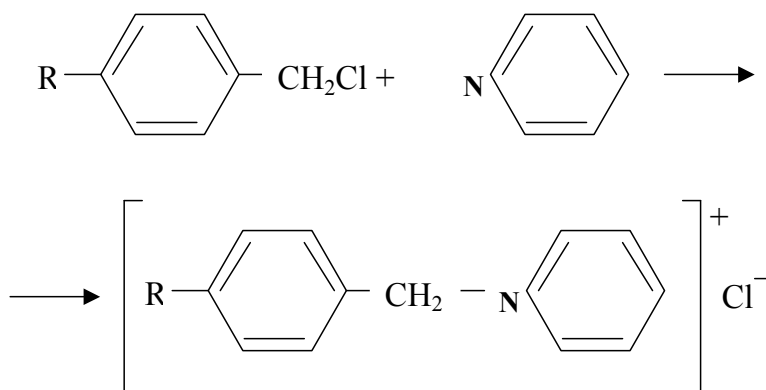
Четвертичные аммониевые соединения представляют собой очень сильные основания, приближающиеся по силе к NaOH и KOH. Соли четвертичных аммониевых оснований растворяются в воде очень хорошо; их растворимость в меньшей степени зависит от pH пульпы, чем растворимость остальных собирателей. Эти реагенты можно использовать в широком интервале значений водородного показателя.

«Катапин А» представляет собой n-алкилбензилпиридиний хлорид



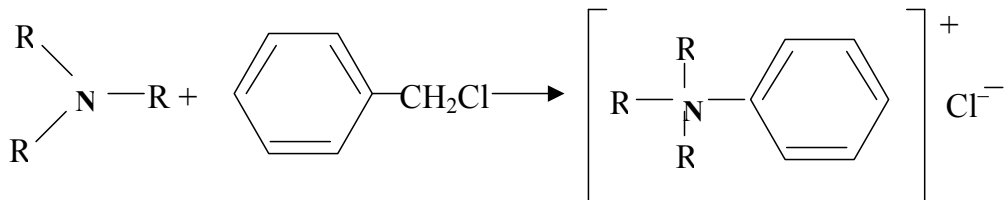
где R содержит C₁₂–C₁₈.

Способ его производства основан на реакции конденсации алкилбензилхлорида с пиридином:



«Табакс» синтезируют взаимодействием третичных аминов с бензилхлоридом, получая триалкилбензиламмоний хлорид, содержащий в радикале 7–9 атомов углерода.

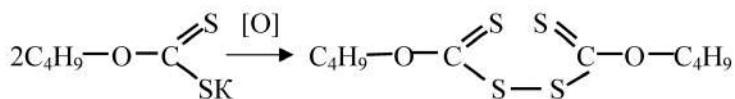
Четвертичные аммониевые соли применяют при флотации руд редких металлов.



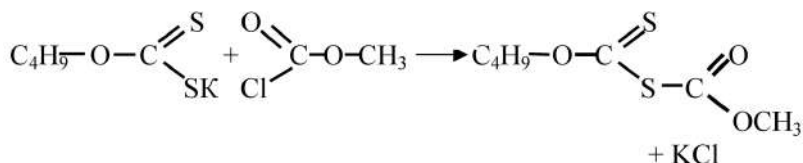
2.1.3. Неионогенные собиратели

К углеводородным маслам (аполярным собирателям) относятся керосин, нефтяные масла, экстракты очистки масляных дистиллятов, по химическому составу представляющие собой смесь нефтяных углеводородов. При флотации могут быть применены любые керосины, практически все индустриальные масла (наибольшее значение имеют масла марки И-30А и И-50А), соляровая фракция, используемая для технических целей. На основе различных экстрактов очистки масляных дистиллятов получают реагент «ИМ-5» различных марок путем добавления жидких нефтяных углеводородов к экстрактам очистки масляных дистиллятов. Эти собиратели являются нерастворимыми в воде жидкостями малой и средней вязкости, их применяют непосредственно или в виде 1–10%-ных эмульсий в воде.

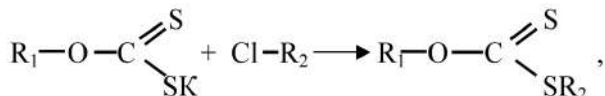
В качестве гетерополярных собирателей применяются органические сульфиды и дисульфиды — маслянистые жидкости, нерастворимые в воде. Например, дибутилдиксантогенид — органический дисульфид, который может быть получен специально окислением бутилксантогената калия:



Тиоангидрид ксантогеновой кислоты «СЦМ-2» представляет собой продукт взаимодействия бутилксантогената калия с метилхлорформиатом



Эфиры ксантогеновых кислот вырабатываются по общей схеме в результате взаимодействия калиевых солей ксантогеновых кислот с галоидными алкилами



например, R_1 — *n*-бутил, R_2 — $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ — аллил — реагент марки «АБ-1».

Органические сульфиды и дисульфиды находят все более широкое применение благодаря тому, что они менее чувствительны к кислотам, ионам тяжелых металлов и окислителям (активный водород у атома серы защищен органическим заместителем, присутствующим в пульпах), т. е. ко всем факторам, которые обычно вызывают повышенный расход собирателей, содержащих незащищенную сульфгидрильную группу. Органические сульфиды и дисульфиды эффективны как собиратели молибденовых и медно-молибденовых руд, самородной меди и благородных металлов, часто применяются в сочетании с углеводородными маслами и другими анионными собирателями.

2.1.4. Синтетические флокулянты

К флокулянтам относятся неорганические и органические высокомолекулярные соединения, способствующие образованию агрегатов за счет объединения нескольких частиц через макромолекулы адсорбированного или химически связанного с частицами полимера. В качестве высокомолекулярных флокулянтов применяют разнообразные химические соединения, которые подразделяют на три основные группы: синтетические органические полимеры, природные высокомолекулярные вещества, неорганические полимеры [154].

Синтетические высокомолекулярные флокулянты (ВМФ) получили гораздо большее практическое применение, чем флокулянты других типов. Это обусловлено несколькими причинами, одна из которых состоит в том, что ВМФ имеют значительно большую молекулярную массу. Другая причина в том, что введением в них различных заместителей и функциональных групп легче варьировать их химический состав, пространственную структуру, а следовательно, и флокулирующую способность по отношению к конкретным дисперсным системам. Существенно также, что их производство, как правило, обходится дешевле, чем выделение и фракционирование флокулянтов из природного сырья.

Дальнейшее рассмотрение свойств ВМФ интересует нас, прежде всего, с точки зрения их применения к процессам микрофлотации. Известно [154], что флокулянты широко используют для выделения из растворов частиц коллоидной степени дисперсности при осуществлении технологий очистки промышленных сточных вод и водоподготовки. В тех случаях, когда в технологию очистки воды составной частью входит процесс микрофлотации, довольно часто используются синтетические флокулянты (ВМФ) в качестве собирателей коллоидных частиц.

Механизм взаимодействия отличен от механизмов, присущих коагулянтам и собирателям, и сводится в основном к «мостиковому» взаимодействию макромолекул ВМФ с коллоидными частицами (подробнее см. в гл. V).

Принято классифицировать ВМФ по типу диссоциации их функциональных групп: катионные, анионные, неионогенные.

2.1.4.1. Неионогенные флокулянты

Наиболее распространенным и эффективным неионогенным флокулянтом является полиэтиленоксид (ПЭО). В технической литературе чаще встречается название полиоксиэтилен. Состав его элементарного звена: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$.

В качестве флокулянтов используют высокомолекулярные образцы ПЭО с M от $4 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^7$, чаще всего с $M > 10^6$. Известны также низкомолекулярные аналоги полиэтиленоксида с M до $4 \cdot 10^4$. Полиэтиленоксиды — твердые вещества белого цвета с упорядоченной структурой (степень кристалличности до 95%), с температурой плавления $65-67^\circ\text{C}$ и плотностью $1,16-1,30 \text{ г/см}^3$. С водой ПЭО смешивается в любых отношениях, но из-за своей кристалличности является слабогигроскопическим, растворяется в большинстве органических растворителей — спирте, ацетонитриле, четыреххлористом углеороде.

При нагревании водного раствора ПЭО выше 100°C полимер осаждается из раствора. Высаливание происходит и при добавлении к раствору ПЭО солей

типа КСI. Для водных растворов полиэтиленоксида характерно наличие водородных связей между эфирным кислородом и водородами молекул воды, а также формирование за счет водородных связей надмолекулярных ассоциатов. При длительном хранении растворов ПЭО, облучении ультрафиолетовым светом, нагревании и интенсивном перемешивании или ультразвуковой обработке происходит деструкция макромолекул полимера, что фиксируется как уменьшение удельной вязкости раствора. Аналогичные явления происходят и при действии окислителей — хлора, озона, кислорода, а также в присутствии ионов меди, железа, алюминия. Величина этих эффектов зависит от молекулярной массы образца, pH раствора, способа приготовления раствора ПЭО и других факторов.

Как правило, чем больше молекулярная масса ПЭО, тем выше степень его деструкции при различных воздействиях. Показано, что при растворении высокомолекулярных образцов полиэтиленоксида в воде происходит его деструкция даже без механических и химических воздействий. До недавнего времени этим осложнениям уделялось мало внимания при использовании данного реагента в качестве флокулянта.

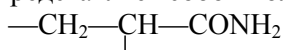
Для стабилизации растворов ПЭО к ним добавляют 0,2–0,5% оксихинолина, этилового, изопропилового или аллилового спирта. Для предотвращения деструкции при растворении рекомендуется сначала осуществить предварительное набухание полимера в небольшом количестве растворителя и готовить растворы ПЭО в безградиентных мешалках. Предложен [154] способ растворения и приготовления разбавленных растворов полиэтиленоксида, позволяющий избежать деструкции полимера при его растворении и использовании в производственных условиях.

Важное преимущество полиэтиленоксида как флокулянта заключается в отсутствии заметной зависимости его флокулирующей способности от pH раствора, а недостаток — малая прочность флокул вследствие слабого закрепления макромолекул на поверхности большинства частиц (из-за отсутствия специфических взаимодействий) и их легкая разрушаемость при продолжительном и интенсивном перемешивании.

В промышленности полиэтиленоксид получают полимеризацией этиленоксида на металлоорганических катализаторах. В США полимер выпускается под названием «Полиокс-коагулянт», в Японии — «Алокс Е-65», полиэтиленгликоли — под названием «Карбовакс» или WSR. В России полиэтиленоксид выпускается в виде белого или желтоватого порошка с содержанием основного вещества 98–99% и с молекулярной массой $(2-3) \cdot 10^6$. Полиэтиленоксид оказался эффективным флокулянтом суспензий глинистых минералов, углей, флотоконцентрата и отходов флотации углеобогащения, карбонатного шлама, золей золота, иодида серебра и других дисперсных систем.

2.1.4.2. Анионные флокулянты

Полиакриламид (ПАА). Это наиболее известный и часто применяемый синтетический флокулянт. Он представляет собой полимер акриламида

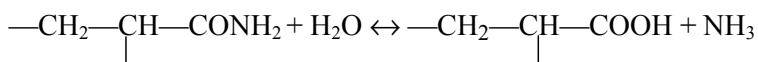


Получают полиакриламид полимеризацией 4–9%-ных водных растворов акриламида в окислительно-восстановительной среде в присутствии инициатора — персульфата калия или аммония, триэтаноламина и гидросульфата натрия. Разработаны также методы эмульсионной и суспензионной полимеризации водно-ацетоновых и водно-спиртовых растворов акриламида. Изменением соотношения воды и органического компонента в смеси можно регулировать молекулярную массу получаемого образца. Известны способы радиационной, фото- и ультразвуковой полимеризации акриламида в твердой и жидкой фазе. Полиакриламидные флокулянты выпускают в большинстве случаев в виде геля с содержанием полимера от 7 до 11%. Например, в России выпускается ПАА с M 4– 10^5 и со степенью гидролиза 5% в виде 8%-ного геля (так называемый ПАА-1). Более удобен для транспортировки и потребления гранулированный полиакриламид с содержанием основного вещества 82–98%. Одним из отечественных флокулянтов такого типа является ПАА-ГС (полиакриламид гранулированный сульфатный) с содержанием основного вещества около 90% и M (0,5–1)· 10^6 .

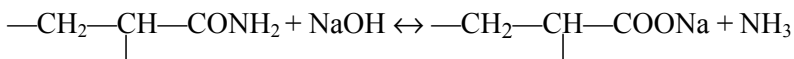
За рубежом (США, Япония, ФРГ, Франция, Италия) выпускается большой ассортимент полиакриламидных флокулянтов в порошкообразном, гранулированном и гелеобразном виде под разнообразными коммерческими названиями: «Сепаран», «Суперфлок» 16, 20 и 84, «Пулифлок», «Магнофлок» 990, 985, 971 и 860, «Могул СО-983», «Кей-Флок», «Полифлок», «Праестол», NP-20 и т. д. Они различаются молекулярной массой, степенью гидролиза (последняя колеблется от 5 до 41%) и содержанием основного вещества в продукте. Иностранные фирмы готовят также меченые по углероду образцы ПАА.

К настоящему времени детально исследованы свойства водных растворов ПАА, приведены инфракрасные, ультрафиолетовые и ЯМР-спектры растворенного полиакриламида. Рассмотрены кинетика гидролиза водных растворов щелочью, кривые потенциометрического титрования ПАА в различных средах и др. В связи с этим вкратце отметим лишь следующее.

Полиакриламид гидролизуется водой, щелочами и кислотами с образованием акриловой кислоты и ее солей. Гидролиз водой происходит следующим образом:



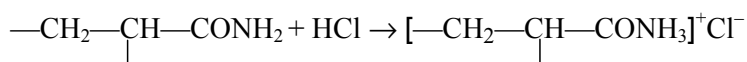
Щелочной гидролиз протекает по схеме



При этом образуются карбоксильные группы, придающие молекулам ПАА отрицательный заряд. Гидролиз происходит не полностью: максимальная степень гидролиза в 2 М растворе NaOH составляет 70%. Полное омыление ПАА достигается лишь нагреванием полимера при 100°C в 10 М растворе щелочи, но при этом одновременно происходит также деструкция макромолекул. В качестве флокулянта чаще всего применяют частично гидролизированный ПАА, причем

наилучшим действием обладает образец со степенью гидролиза примерно 30%. Объясняется это тем, что появляющиеся в результате гидролиза заряды вдоль макроцепи при диссоциации карбоксильных групп способствуют увеличению размеров макромолекулярного клубка. При этом образуется слегка изогнутая цепь, способная закрепляться на нескольких частицах. Полиакриламиды с более высокой степенью гидролиза (т. е. с более высокой плотностью зарядов) приобретают более жесткую линейную конфигурацию. Такие образцы ПАА не могут деформироваться при переходе на поверхность, и их флокулирующая способность много хуже более слабо заряженных образцов.

В присутствии избытка кислоты образуется катионная форма полиакриламида:



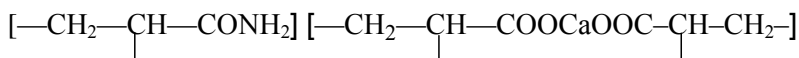
Катионный ПАА как флокулянт применяется сравнительно редко. В нейтральной, слабокислой и слабощелочной средах полиакриламид ведет себя как неионный полимер.

Макромолекулы ПАА даже в относительно разбавленных растворах (0,01%) образуют надмолекулярные соединения — ассоциаты фибриллярного типа (пачки). Изoeлектрическая точка очищенного полиакриламида соответствует $\text{pH} \approx 4,5$.

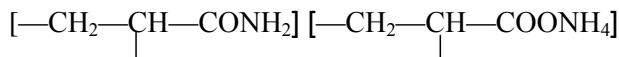
Выпускаемый в России технический полиакриламид представляет собой сополимер акриламида с акрилатом аммония, натрия или кальция с содержанием акрилатов менее 10%.

Вторая группа технических полиакриламидов — это сополимеры акриламида с акрилатами при содержании последних более 20% (так называемый гидролизированный полиакриламид ГПАА). Обычно он готовится на месте его использования в виде 0,5%-ного раствора омылением технического ПАА щелочью. Степень омыления в зависимости от условий составляет 20–40%.

Применяются известковый ПАА — сополимер акриламида и акрилата кальция

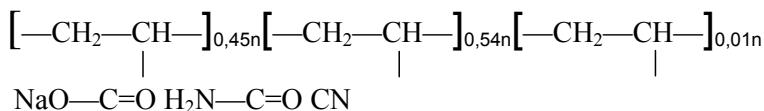


и аммиачный ПАА — сополимер акриламида и акрилата аммония



Свойства технических полиакриламидов описаны в [154]. Полиакриламиды являются малотоксичными соединениями. Они широко применяются в водоподготовке, в очистке промышленных сточных вод, для флокуляции и флокулярной флотации (т. е. флотации с предварительным агрегированием частиц с помощью флокулянтов) большого числа минеральных суспензий — при извлечении минералов из различных руд, в углеобогащении, в пищевой промышленности и т. п.

Гидролизированный полиакрилонитрил (гипан). В промышленности получается щелочным гидролизом полиакрилонитрила. Технический гелеобразный гипан представляет собой вязкую жидкость желтого цвета, сухой остаток не менее 10%, плотность 1,06—1,07 г/дм³. Количество карбоксильных групп 45—49%, молекулярная масса порядка $5 \cdot 10^4$:



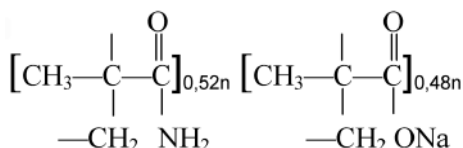
Сополимеры акрилаида, акрилонитрила и акрилатов. Неполным омылением полиакрилонитрила различными реагентами получены эффективные флокулянты серии К (К-4, К-6, К-9 и др.), содержащие нитрильные, амидные и карбоксильные группы в разных соотношениях.

Флокулянт К-4 — продукт реакции щелочи с полиакрилонитрилом в мягких условиях при соотношении реагентов 10:4 и температуре 90—95°C, — выпускают в виде 10%-ной густой пасты.

Флокулянт К-6 получают действием на полиакрилонитрил жидкого стекла при соотношении реагентов 1:5. Приготавливают в виде 16%-ной густой пасты, в которой находятся также растворимые в воде коллоидные силикаты.

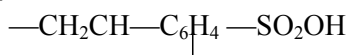
Флокулянты серии К широко применяются в нефте- и газодобывающей промышленности, гидрометаллургии, для интенсификации очистки сахарных растворов в пищевой промышленности, как искусственные структурообразователи почв, для очистки промышленных сточных вод и в других областях.

Метасол представляет собой сополимер метакрилаида с метакрилатом натрия:



Метасол получают радикальной полимеризацией (инициатор персульфат калия) метакрилаида и метакрилата натрия при мольном соотношении 1:1. Выпускается в виде гранул с содержанием основного вещества 50—60% и молекулярной массой $3 \cdot 10^5$ (в одной части воды растворяются 4 части полимера).

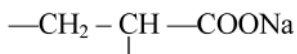
Полистиролсульфокислота — сильнокислотный анионный полиэлектролит. Состав элементарного звена



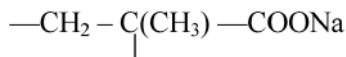
Получают полистиролсульфокислоту действием концентрированного олеума на набухший в диоксане полистирол в виде белого порошка (флокулянт ВК-1). Он хорошо растворяется в воде и других полярных растворителях. В США выпускается под коммерческим названием «Пьюрифлок А-21» и ис-

пользуется для осаждения взвешенных веществ в отстойниках станций очистки бытовых и производственных сточных вод.

Натриевые соли полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот. Элементарные звенья этих полимеров имеют состав:



и



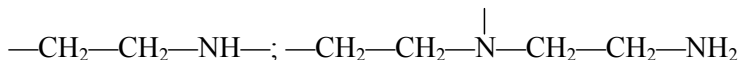
Получают эти вещества полимеризацией соответствующих мономерных кислот с последующей их нейтрализацией или омылением водой полинитрилов. Молекулярная масса солей этих флокулянтов в зависимости от метода получения находится в пределах сотен тысяч и миллионов. Полиакриловая и полиметакриловая кислоты слабо диссоциированы, и макромолекулы этих кислот в растворе имеют форму свернутых клубков. При нейтрализации кислот усиливается ионизация карбоксильных групп, что приводит к разворачиванию макромолекул и увеличению их линейных размеров.

ПАК и ПМАК образуют полимер-полимерные соединения с катионными полиэлектролитами — полиэтиленимином, полиэтиленполиамином, белками и другими веществами. Флокулянты на основе ПАК и ПМАК применяют для очистки оборотной воды углеобогащительных фабрик. Полиметакриловая кислота и ее соли применяются также для стабилизации ряда промышленных дисперсий, в частности цинксульфидных люминофоров, используемых в качестве покрытия в электронно-лучевых приборах.

Комета — нейтрализованная на 50–60% щелочью метакриловая кислота. Выпускается в виде 30–35%-ного геля. В ЧССР выпускается 50%-ный гель полиметакрилата натрия под названием «Акринакс». Используется для очистки сточных вод в угольной промышленности.

2.1.4.3. Катионные флокулянты

Полиэтиленимин — наиболее простой по строению катионный полиэлектролит. Высокомолекулярный полиэтиленимин (ПЭИ) состоит из звеньев двух типов:



Он содержит как первичные, так и вторичные и третичные аминогруппы. Получают ПЭИ полимеризацией этиленимина в присутствии инициаторов — эпихлоргидрина, дихлоргидринглицерина и др. Высокомолекулярные образцы ПЭИ имеют молекулярную массу порядка $(4-11) \cdot 10^4$, структура полимера «гребенчатая», т. е. содержит достаточно большое число боковых ответвлений (они образуются примерно у трети атомов азота главной цепи и содержат три-четыре элементарных звена).

Полиэтиленимин хорошо растворяется в воде, спирте, ацетоне, хлороформе. ПЭИ — слабое основание, его водные растворы имеют щелочную реакцию,

в разбавленных водных растворах постепенно разлагается с выделением аммиака и с деструкцией макромолекул.

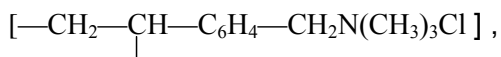
С солями меди, цинка, кобальта, никеля, свинца и некоторых других металлов ПЭИ образует интенсивно окрашенные прочные комплексные соединения. Он взаимодействует с белками, поливинил-сульфокислотой, полиметакрилатом натрия, карбоксиметилцеллюлозой и другими водорастворимыми соединениями, содержащими кислотные группы, с образованием нерастворимых в воде полимер-полимерных комплексов.

Технический полиэтиленмин — это водный раствор, содержащий 20–50% полимера, густая вязкая жидкость, вызывает коррозию стали, разрушает резину и эпоксидные смолы.

Полиэтиленмин — умеренно токсичное вещество. Однако из-за того, что мономер — этиленмин — является канцерогенным соединением и возможно наличие его следов в продукте, производство данного полиэлектролита в промышленных масштабах ограничено.

За рубежом на основе этиленмина производят флокулянты «Седипур КА» (ФРГ) — 30%-ный водный раствор «ПЭИ» и «Пьюрифлок-31» (США) — 20%-ный раствор ПЭИ с молекулярной массой порядка 10^3 . Эти реагенты применяются для обезвоживания осадков станций городских сточных вод, а также для очистки воды в питьевом водоснабжении.

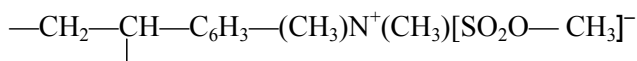
Четвертичные аммониевые соли на основе полистирола — катионные флокулянты, практически полностью диссоциирующие в водном растворе. Формула элементарного звена



молекулярная масса колеблется в пределах $5 \cdot 10^4 \dots 5 \cdot 10^5$. Получают эти флокулянты обработкой полистирола или поливинилтолуола монохлорметилловым эфиром с последующим аминированием продуктов и третичными аминами. Наиболее эффективным из этой группы флокулянтов являются поли-2-винил-N-бензилтриметил аммоний, который часто обозначают как ВПК-101 (водорастворимый полимер катионный). Флокулянт ВПК-101 представляет собой вязкую жидкость желтого цвета, содержит до 20% полимера и не более 5% хлорида натрия. В зависимости от условий технологического процесса этот флокулянт именуют иногда ВА-2.

Флокулянты серий ВА и ВПК реагируют с гумусовыми веществами с образованием нерастворимых в воде комплексов, адсорбируются на отрицательно заряженных частицах коллоидных загрязнений воды, связывая крупные хлопья. Эти реагенты хорошо поглощаются также дисперсными частицами углей, оксидов, бактериальных культур и других, вызывая агрегацию. Часто при этом с помощью ВПК удается сфлуктулировать мелкие частицы, которые не агрегируют в присутствии высокомолекулярных неионных или анионных полимеров. Флокулянты ВПК с успехом могут быть использованы для очистки оборотных вод углеобогащения, концентрирования клеточных суспензий, для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих фабрик и т. д.

Флокулянт ППС — полимер пиридиновой соли. Получают его полимеризацией 2-метил-5-винилпиридина и диметилсульфата, взятых в стехиометрическом соотношении, в присутствии веществ, предотвращающих образование сшитых нерастворимых в воде продуктов. Состав элементарного звена ППС:



ППС представляет собой белый порошок, хорошо растворимый в метиловом спирте, слабо растворимый в этиловом спирте. Молекулярная масса получаемых образцов колеблется в пределах 10^4 – $3 \cdot 10^6$. Таким образом, молекулярная масса ППС существенно превышает таковую, характерную для других катионных полимерных флокулянтов. С этим связана высокая флокулирующая активность данного реагента.

Флокулянт ППС производят в виде геля с содержанием основного вещества 40–60% и в виде твердого вещества с содержанием полимера 90–95%. ППС — умеренно токсичное вещество, его применение допущено для использования в питьевом водоснабжении.

Полидиметиламиноэтилметакрилаты (поли-ДМАЭМА) представляют собой соль (чаще всего сульфат или ацетат) третичного амина. Состав элементарного звена



Реагенты получают полимеризацией мономера в уксуснокислой среде в присутствии персульфата аммония. Молекулярная масса синтезированных образцов достигает $(1,2\text{--}1,5) \cdot 10^6$. Он растворяется в воде, ацетоне, метиловом и бутиловом спиртах, нерастворим в бензоле и четыреххлористом углероде. В разбавленных растворах на свету, в присутствии ионов железа, карбонатов и силикатов и при нагревании выше 25°C происходит деструкция полимера.

Методом радикальной сополимеризации синтезированы сополимеры ДМАЭМА с акриламидом, акриловой и метакриловой кислотами, винилпирролидоном, прошедшие лабораторные испытания как флокулянты. Указанные реагенты оказались эффективными флокулянтами латекса натурального каучука, глинистых и клеточных суспензий.

Амифлок — сополимер метакриламида и диэтиламиноэтилметакрилата в отношении 65:35. Применяется как флокулянт в бумажной промышленности [117].

Полиаминоалкиловые эфиры метакриловой кислоты (ПААЭМАК) представляют собой соли третичных аминов (или соответствующие четвертичные аммониевые соли) с составом звена $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}-\text{N}-\text{CR}_2\text{HAn}$, где R — алкильные группы ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$), An — анион (Cl^- , CH_3COO^- , $\text{SO}_3-\text{O}-\text{CH}_3^-$).

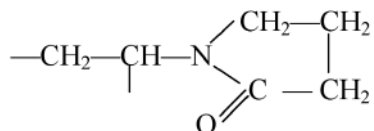
Получают их полимеризацией мономеров в органических растворителях с последующим подкислением или алкилированием. Регулируя процессы полимеризации и алкилирования, получают полимеры с различной молекулярной

массой и степенью алкилирования. Они растворяются в воде, метиловом и этиловом спиртах.

ПААЭМАК — сильноосновные катионные флокулянты, обладающие высокой флокулирующей активностью по отношению к отрицательно заряженным дисперсным частицам. Используются при флотации минеральных руд.

В промышленных масштабах полимер ПААЭМАК и его сополимеры с акриламидом и метакриламидом выпускают фирмы в США («Херкофлоки» 821, 859), Японии («Санфлоки» 029Р и др.), ФРГ («Праестолы» 423К, 411 К), Великобритании («Зетаги» 63, 76, 92), Франции («Диапрозим ХК») в виде порошков и водных растворов.

Поливинилпирролидоны (ПВП). Состав элементарного звена поливинилпирролидона

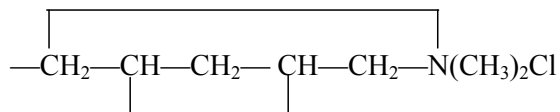


Поливинилпирролидоны растворяются в воде, спиртах, этиленгликоле, глицерине, аминах, хлороформе и других растворителях.

На основе поливинилпирролидона и его производных в США выпускают промышленные флокулянты серий К (К-15, К-30, К-60 и К-90). Цифра, следующая за буквой К, характеризует средневязкостную молекулярную массу; для приведенных образцов она составляет соответственно 10^4 , $4 \cdot 10^4$, 10^5 и $3 \cdot 10^5$. Флокулянты К-15 и К-30 выпускаются в виде белого сыпучего порошка с содержанием активного вещества 95% или в виде водного раствора (К-60 и К-90) с содержанием основного вещества 45 и 20%.

Поливинилпирролидоны применяются как для флокуляции, так и для стабилизации различных дисперсных систем, в том числе лекарственных и биологических суспензий. Описано использование ПВП как солюбилизующих, стабилизирующих и пролонгирующих добавок в суспензии и эмульсии лекарственных веществ, связующих для пилюль и таблеток.

Полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДАА или ВПК-402) — гетероциклический сильноосновный катионный полимер (четвертичная аммонийная соль) с формулой элементарного звена



Получают флокулянт путем радикальной полимеризации мономера, который в свою очередь изготавливают из аллилхлорида и диметиламина нагреванием в щелочной среде. Молекулярная масса полимера составляет примерно $3 \cdot 10^5$.

В США флокулянты на основе ПДМДАА выпускают под названием «Катфлок». В дозах 5–10 мг/дм³ они разрешены для использования в питьевом водо-

снабжении. Под этим названием производятся также сополимеры ДМДАА с акриламидом с молекулярной массой порядка нескольких миллионов.

2.2. Гидрофильно-олеофильные характеристики ПАВ

Все практически важные свойства ПАВ обусловлены дифильным строением их молекул, состоящих из двух резко отличающихся по природе частей — полярной (гидрофильной) группы и неполярного (гидрофобного) радикала. Разработка количественной теории гидрофильно-лиофильного баланса (ГЛБ) соединений с дифильной структурой является, по определению П. А. Ребиндера [155], одной из важнейших задач физической химии ПАВ. Решение этой задачи должно привести к научно обоснованной оценке эффективности разнообразного практического применения ПАВ, а также к их рациональной классификации.

При прогнозировании возможностей использования ПАВ в качестве собирателей в процессах флотации знание их гидрофильно-олеофильных свойств приобретает особенно важное значение. Последнее обусловлено тем, что указанные свойства ПАВ сообщаются поверхностям раздела фаз, взаимодействующим в процессе флотации и определяют конечный результат процесса.

Существует несколько способов оценки ГЛБ дифильных молекул [156–157]. Наибольшее распространение получила эмпирическая шкала чисел ГЛБ В. Гриффина [156]. В основу определения чисел ГЛБ В. Гриффин положил сравнение эмульгирующей способности, а также некоторых других свойств ПАВ. Согласно этой классификации каждое ПАВ характеризуется определенным значением ГЛБ, величина которого лежит в пределах от 1 до 40. Наименьшее значение числа ГЛБ приписывается олеиновой кислоте (число ГЛБ = 1), наибольшее — додецилсульфату натрия (число ГЛБ = 40).

В дальнейшем для расчета чисел ГЛБ неионогенных ПАВ были предложены специальные эмпирические формулы, основанные на правилах аддитивности [159–160]. Так, для оксигетилированных продуктов

$$\text{ГЛБ} = (E + P)/S, \quad (2.1)$$

где E — содержание окиси этилена, вес %; P — содержание многоатомного спирта (сорбита, глицерина и т. д.), вес %.

Для эфиров многоосновных жирных кислот

$$\text{ГЛБ} = 20(1 - b/A_K), \quad (2.2)$$

где b — число омыления эфира; A_K — кислотное число жирной кислоты.

Д. Девис [160], предпринявший попытку дать физико-химическое обоснование числам ГЛБ Гриффина на основе изучения кинетических закономерностей коалесценции эмульсий, предложил оценивать величину ГЛБ ПАВ по разнице между количеством гидрофильных и гидрофобных групп в молекуле.

По Дэвису,

$$N_{\text{ГЛБ}} = \sum N_{\text{гид}} - nN_{\text{СН}_2} + 7, \quad (2.3)$$

где $\sum N_{\text{гид}}$ — гидрофильное групповое число; $N_{\text{СН}_2}$ — групповое число гидрофобной группы; 7 — число, характеризующее наименьшее количество метиле-

новых групп в углеводородном радикале молекулы, при котором проявляются ее дифильные и поверхностные свойства.

Из формул (2.1)–(2.3) следует, что числа ГЛБ отражают «баланс» весовых или количественных долей гидрофильных и гидрофобных частей ПАВ и что гидрофильность полярных групп молекул ПАВ одинакова независимо от их числа, а гидрофобность не зависит от типа и строения гидрофобных цепей.

Если представить этот баланс в виде гидрофильно-липофильного соотношения (ГЛС) весовых долей,

$$\text{ГЛС} = \text{НР}/\text{ОР}, \quad (2.4)$$

где НР — весовой процент гидрофильных групп; ОР — весовой процент липофильной цепи, то оказывается, что числа ГЛБ представляют собой следующую функцию от этого «баланса» (ГЛС):

$$\text{ГЛБ} = 20\text{ГЛС}/(1 + \text{ГЛС}). \quad (2.5)$$

Первоначально система ГЛБ была применена для отличия эмульгаторов первого и второго рода (т. е. эмульгаторов прямых и обратных эмульсий), а затем получила распространение и в других областях использования ПАВ. Была установлена связь чисел ГЛБ с разнообразными физико-химическими свойствами ПАВ и их растворов, такими как растворимость в воде и неводных растворителях, распределение ПАВ между растворителями, поверхностное и межфазное натяжение, диэлектрическая проницаемость, температура помутнения, показатель полярности в хроматографии, а также относительная скорость перемещения и время удерживания, критическая концентрация мицеллообразования и др.

На наш взгляд, нет необходимости подробно останавливаться на рассмотрении этих работ, а также различных деталях системы чисел ГЛБ, поскольку они обсуждены в ряде монографий и обзоров. Более важно отметить то обстоятельство, что связь чисел ГЛБ с различными свойствами ПАВ отражает некоторую фундаментальную особенность ПАВ, определяемую их гетерополярным строением.

Вместе с тем физический смысл чисел ГЛБ при применении к различным классам ПАВ остается не вполне ясным. Кроме того, целесообразность выражать ГЛБ через устойчивость эмульсий вообще весьма сомнительна, поскольку стабилизирующая способность ПАВ является сложной характеристикой, а устойчивость любой дисперсной системы определяется большим числом разнообразных физико-химических свойств ПАВ, дисперсной и дисперсионной сред и не может быть простой функцией ГЛБ. Поэтому желательно, чтобы ГЛБ выражалось через такое свойство ПАВ, которое является одним из основных у всех видов ПАВ и имеет строгий физический (термодинамический) смысл.

Таким требованиям, по мнению П. М. Круглякова и А. Ф. Корецкого [161–162], полностью отвечает отношение работ адсорбции ПАВ из органической (W_o^r) и водной (W_w^r) фаз на их границе раздела, названное гидрофильно-олеофильным соотношением (ГОС):

$$\text{ГОС} = (W_o^r)/(W_w^r). \quad (2.6)$$

Величина ГОС достаточно строго термодинамически обоснована, так как выражается через одно из основных свойств ПАВ — поверхностную активность (адсорбируемость), а характеристика степени гидрофобности или гидрофильности производится с помощью единообразной единицы измерений — энергии (работы) адсорбции.

Используя соотношение (2.6), П. М. Кругляков с соавторами определил величины ГОС наиболее распространенных ПАВ и установил их взаимосвязь с эмпирическими числами ГЛБ шкалы В. Гриффина. К сожалению, использование отношения работ адсорбции для характеристики ГОС ионогенных ПАВ наталкивается на ряд ограничений, обусловленных сложностью измерений и расчетов физико-химических параметров адсорбции поверхностно-активных электролитов.

Другим важнейшим и единым свойством классических коллоидных ПАВ является их способность к мицеллообразованию. В настоящее время считается доказанным, что в растворах ПАВ существуют термодинамически стабильные обратимые коллоидные образования — мицеллы, имеющие место выше так называемой критической концентрации мицеллообразования (ККМ) C_K [163].

Для расчета термодинамических функций мицеллообразования пользуются двумя основными методами, рассматривающими этот процесс с позиции химического [164–166] или фазового [167–170] равновесия.

В литературе имеется довольно много попыток установления взаимосвязи чисел ГЛБ с величинами ККМ (C_K) в водных растворах ПАВ. Так, например, в работах [171–172] предложен эмпирически установленный вид зависимости ГЛБ от ККМ:

$$\ln C_K = a + b(\text{ГЛБ}), \quad (2.7)$$

где a и b — константы.

Показана возможность использования для вычисления ОГБ (олеофильно-гидрофильного баланса) (г/л) величин ККМ и значений эффективного углеводородного радикала:

$$\text{ОГБ} = K_1/C_K = 7/C_K, \quad (2.8)$$

$$\text{ОГБ} = (M - M_{\text{кр}})^3/K_2, \quad (2.9)$$

где $M_{\text{кр}}$ — критическое значение молекулярного веса для гомологов, не образующих мицеллярных растворов (для алкилсульфатов $M_{\text{кр}} = 218$, алкилбензолсульфонатов — 231, алкилкарбоксилатов — 152); K_2 — константа, равная для алкилсульфонатов $7 \cdot 10^4$, алкилбензолсульфонатов $11 \cdot 10^4$, алкилкарбоксилатов — $25 \cdot 10^4$. Разница между молекулярным весом гомолога, образующего коллоидный раствор, и $M_{\text{кр}}$ названа эффективным углеводородным радикалом $(M - M_{\text{кр}})$.

Рассматривая процесс мицеллообразования с позиций химического равновесия и используя принцип линейности свободных энергий [171–172], можно получить уравнение, описывающее зависимость C_K от химического строения ПАВ:

$$\lg \frac{C_{n+a}}{C_n} = \sigma_\mu \rho_\mu n, \quad (2.10)$$

в котором C_{n+a} и C_n — критические концентрации мицеллообразования любых двух членов данного гомологического ряда ПАВ; $\rho_\mu = 0,260$ — вклад в свободную энергию мицеллообразования одной метиленовой группы, входящей в состав углеводородного радикала; n и $n + a$ — количество метиленовых групп; ρ_μ — коэффициент пропорциональности для данного гомологического ряда, отражающий характер химического строения ПАВ.

В соответствии с уравнением (2.10) величина ρ_μ не зависит от количества углеродных атомов в радикале, характеризует гомологический ряд ПАВ в целом и является мерой (константой) гидрофобности или гидрофильности гомологического ряда в заданных условиях по сравнению со стандартным гомологическим рядом (в качестве стандарта принят гомологический ряд мыл жирных кислот). Таким образом, произведение $\rho_\mu n$ есть не что иное, как оценка соотношения между гетерополярными частями молекул ПАВ, т. е.

$$\text{ГЛБ}_3 = \rho_\mu n, \quad (2.11)$$

где ГЛБ_3 — относительная величина, условно принятая за единицу для стандартного вещества — уксуснокислого натрия.

Уравнения (2.7) и (2.11) дают общее представление о связи ГЛБ с химическим строением ПАВ, однако величины ГЛБ в соответствии с ними остаются по-прежнему искусственными и лишенными физического смысла, поскольку константы (a), (b) и (ρ_μ) носят эмпирический характер, являясь своеобразным аналогом групповых чисел Д. Дэвиса [160].

Большинство авторов [173–177], пытавшихся выявить зависимость свойств ПАВ от их химического строения, использовали для этих целей метод разделения суммарных термодинамических параметров на инкременты групп атомов в молекулах ПАВ. Такой подход был, в частности, использован [173–174] при изучении процессов испарения, растворения и распределения ПАВ между жидкими фазами, при анализе термодинамических функций распределения между жидкими и газообразными фазами [175], при изучении закономерностей мицеллообразования в водных растворах [176–177].

2.3. Гидрофильно-олеофильное соотношение как мера сольвофильности и сольвофобности молекул ПАВ-собираателей

Попытки определения гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) молекул ПАВ сводятся, по существу, к оценке сольвофильно-сольвофобных взаимодействий гетерополярных частей дифильных молекул с различными по природе растворителями. Описанные подходы к определению ГЛБ, основанные на изучении поверхностных явлений (эмульгирующей или адсорбционной способности ПАВ), не позволяют в настоящее время достаточно строго решить поставленную задачу ввиду многих неопределенностей, вносимых при расчете и экспериментальных измерениях параметров адсорбции ПАВ. Особенно большие трудности в этом

плане возникают при установлении взаимосвязи между характеристиками ГЛБ и химическим строением дифильных молекул ионогенных ПАВ.

По нашему мнению, наиболее точные ответы на поставленные вопросы могут быть даны при изучении объемных свойств ПАВ (определении сольватационных взаимодействий) на основе современных представлений, сложившихся в области физической химии растворов. Используемое в современной литературе понятие сольватации является чрезвычайно широким, поскольку разные исследователи вкладывают в него различный смысл. Точное определение сольватации должно отражать, во-первых, суть процесса и прежде всего начальные и конечные состояния системы; во-вторых, тип сольватации, связанный с природой сольватирующихся частиц и растворителя; в-третьих, учитывать взаимодействие всех частиц раствора: растворенное вещество — растворитель, растворитель — растворитель, растворенное вещество — растворенное вещество [178].

Первая из этих особенностей включает изменения состояния сольватирующейся частицы, свойств молекул растворителей и их структуры, вторая — ограничения по отношению к сопутствующим сольватации процессам. Отражение этих ограничений в определении сольватации особенно затруднительно, поскольку это сложный процесс, охватывающий все известные типы химического взаимодействия между частицами растворенного вещества и растворителя. Поэтому крайние случаи этих взаимодействий, сопровождающиеся разрывом химических связей (сольволиз, комплексообразование, ассоциация и диссоциация, протонирование и др.), из понятия сольватации исключаются [179].

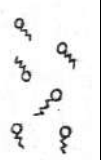
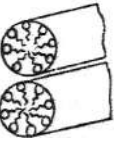
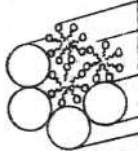
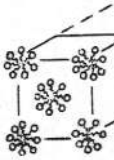
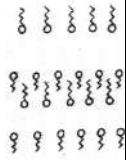
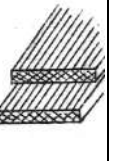
Таким образом, под сольватацией следует понимать всю сумму энергетических и структурных изменений, происходящих в системе в процессе перехода молекул, ионов, радикалов или атомов из газовой фазы в жидкий растворитель или из одного растворителя в другой, отличающийся по полярности и сольватирующей способности, с образованием раствора определенного состава, кроме тех изменений, которые сопровождаются разрывом химических связей в молекулах растворителя и растворенного вещества [180–181]. Данное определение предполагает, что в процессе сольватации могут разрываться только те связи, которые участвовали в создании надмолекулярных структур раствора². Водные растворы коллоидных флотореагентов имеют некоторые характерные особенности, которые следует учитывать при их использовании во флотационном процессе. Если в водных растворах коллоидных ПАВ постепенно увеличивается концентрация растворенного вещества, то происходит следующий ряд превращений (табл. 2.1): молекулярный раствор ↔ мицеллярный раствор ↔ мыльный гель ↔ жидкокристаллические состояния (ассоциаты воды в ПАВ, молекулярные растворы воды в ПАВ) ↔ твердый кристалл.

Рассматривая вопрос о сольватации молекул ПАВ, следует помнить, что взаимодействие ПАВ с различными растворителями характеризуется асимметрией структуры их молекул, содержащих как полярные, так и неполярные группы.

¹ Под надмолекулярной структурой раствора понимается устойчивая упорядоченность взаимодействующих молекул растворителя.

Таблица 2.1

Фаза коллоидных ПАВ (от молекулярного раствора до кристалла)

Схематическое изображение агрегатов коллоидных ПАВ						
Содержание воды, %	99,9	30–99,9	34–80	23–40	5–22	0
Состояние	Раствор с концентрацией ниже ККМ	Коллоидный (мицеллярный) раствор	Жидкокристаллическое, гексагональное	Жидкокристаллическое, кубическое	Жидкокристаллическое, ламellarное	Кристаллическое
Внешний вид	Прозрачный раствор	Прозрачный раствор	Прозрачный вязкий раствор	Прозрачный очень вязкий, хрупкий	Прозрачный жидкий, умеренно вязкий	Непрозрачный твердый

Если полярные группы склонны к сильной специфической сольватации в полярных растворителях, то неполярные группы сольватированы преимущественно в неполярных растворителях. Это позволяет рассматривать молекулы ПАВ с точки зрения их сольватации как структурные единицы жидких или твердых веществ, содержащие в своем составе сольвофильные и сольвофобные фрагменты.

Дифильность молекул ПАВ накладывает отпечаток на их объемные свойства. Прежде всего это проявляется в способности ПАВ к мицеллообразованию. Возникновение мицелл (коллоидных агрегатов) из отдельных молекул ПАВ в их водных растворах является следствием компромисса между взаимным отталкиванием молекул воды и углеводородных цепей (гидрофобные взаимодействия), с одной стороны, и гидрофильными взаимодействиями полярных групп молекул ПАВ с молекулами воды, с другой стороны. Такой двойственный характер взаимодействия определяет строение мицелл ПАВ в водных растворах — гидрофобные участки ПАВ (углеводородные радикалы) образуют внутреннее ядро мицеллы, а гидрофильные участки (полярные группы) обращены к растворителю (рис. 2.1а).

Ориентация молекул ПАВ, образующих мицеллы в углеводородных средах, обратна той, которая существует в воде (рис. 2.1б). Это объясняется тем, что образование мицелл в неполярных растворителях является результатом сильного дипольного взаимодействия сольвофобных полярных групп, сопровождающегося некоторой их изоляцией от растворителя [182].

Имеющиеся сведения о строении и структуре мицелл ПАВ [182], а также о термодинамических параметрах мицеллообразования [163, 183] позволяют сделать следующие выводы: силы, регулирующие образование мицелл в углеводородной и водной средах, определяются характером сольвофильных и сольво-

фобных взаимодействий дифильных молекул ПАВ с растворителями; энергетические и структурные изменения, происходящие в системе в процессе мицеллообразования, тождественны по своей природе изменениям, имеющим место в процессе сольватации.

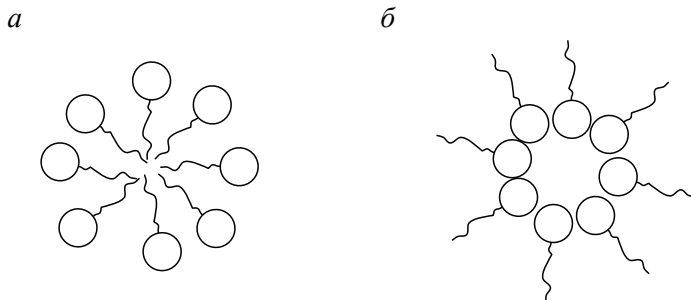


Рис. 2.1

Строение мицелл ПАВ:

a — в полярном (водном); *б* — аполярном (органическом) растворителях.

Для оценки сольватационных взаимодействий ПАВ с растворителями, резко отличающимися по своей полярности и сольватирующей способности, примем за стандартные состояния ПАВ гипотетические, идеальные, упорядоченные их состояния при молярности, равной единице, в которых распределение молекул, парциальные молярные теплосодержания и теплоемкости (а также парциальные молярные объемы) растворов те же, что и в бесконечно разбавленных растворах.

Тогда, исходя из имеющихся сведений о формах нахождения ПАВ в растворах полярного (вода) и аполярного (углеводород) растворителей и используя закон Гесса, можно получить следующие термодинамические циклы (рис. 2.2).

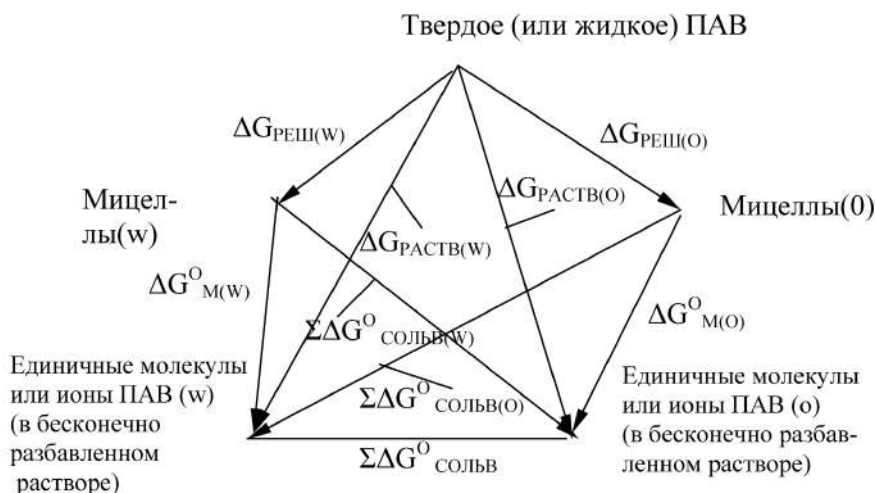


Рис. 2.2

Термодинамические циклы фазовых изменений ПАВ

Здесь ΔG с соответствующими индексами характеризует изменение термодинамического свойства (изобарно-изотермический потенциал, энтальпия, энтропия, теплоемкость или энтроптеплоемкость) при переходе вещества от одного состояния к другому (указано в цикле). Подстрочные индексы О и W относятся соответственно к фазам стандартного органического растворителя и воды.

$\Delta G_{\text{РАСТВ(W)}}$ и $\Delta G_{\text{РАСТВ(O)}}$ отражают изменение термодинамических свойств системы в процессе растворения твердого или жидкого ПАВ с получением растворов, соответствующих стандартным состояниям ПАВ; $\Delta G_{\text{РЕШ(W)}}$ и $\Delta G_{\text{РЕШ(O)}}$ — изменения, происходящие при растворении ПАВ до коллоидного (мицеллярного) состояния, сопровождающиеся разрушением кристаллической решетки (твердое ПАВ) или межмолекулярных связей (жидкое ПАВ); $\Delta G_{\text{М(W)}}$ и $\Delta G_{\text{М(O)}}$ — изменения в процессе переноса молекул или ионов ПАВ из мицеллярных ассоциатов в бесконечно разбавленный раствор; $\Sigma \Delta G_{\text{СОЛБВ}}^{\text{O}}$ — изменения при переходе ПАВ из одного стандартного состояния в другое; $\Sigma \Delta G_{\text{СОЛБВ(O)}}^{\text{O}}$ — изменения при переносе молекул ПАВ из мицеллярных ассоциатов в органическом растворителе в бесконечно разбавленный водный раствор; $\Sigma \Delta G_{\text{СОЛБВ(W)}}^{\text{O}}$ — изменения при переносе молекул ПАВ из мицеллярных ассоциатов в водном растворителе в бесконечно разбавленный раствор в органическом растворителе.

Наиболее надежно экспериментально определяются величины $\Delta G_{\text{РАСТВ(W)}}$, $\Delta G_{\text{РАСТВ(O)}}$, $\Delta G_{\text{М(W)}}$, $\Delta G_{\text{М(O)}}$. При этом величины $\Delta G_{\text{РАСТВ(W)}}$ и $\Delta G_{\text{РАСТВ(O)}}$ можно определить из данных по растворимости ПАВ ниже точки Крафта, а величины $\Delta G_{\text{М(W)}}$ и $\Delta G_{\text{М(O)}}$ — из данных по ККМ выше точки Крафта.

Указанные изменения термодинамических свойств при переходе ПАВ из одного состояния в другое связаны между собой следующими соотношениями (для простоты знак вектора везде опущен):

$$\Delta G_{\text{РАСТВ(W)}}^{\text{O}} = \Delta G_{\text{РЕШ(W)}}^{\text{O}} + \Delta G_{\text{М(W)}}^{\text{O}}; \quad (2.12)$$

$$\Delta G_{\text{РАСТВ(O)}}^{\text{O}} = \Delta G_{\text{РЕШ(O)}}^{\text{O}} + \Delta G_{\text{М(O)}}^{\text{O}}; \quad (2.13)$$

$$\Delta G_{\text{РАСТВ(O)}}^{\text{O}} - \Delta G_{\text{РАСТВ(W)}}^{\text{O}} = \Sigma \Delta G_{\text{СОЛБВ}}^{\text{O}}. \quad (2.14)$$

Термодинамические величины, характеризующие сольватацию молекул ПАВ, могут быть определены непосредственно из соотношения (2.14). Однако использование этого соотношения связано с определенными трудностями, вызванными тем, что для многих ионогенных ПАВ точки Крафта находятся в области довольно низких температур. Кроме того, определение термодинамических характеристик растворения ПАВ при стандартных условиях представляет собой весьма сложную задачу, поскольку решение становится возможным либо при правильном выборе областей концентраций, из которой следует проводить экстраполяцию к бесконечно разбавленным растворам, либо при корректном экстраполяционном уравнении [179].

Вместе с тем совместное решение уравнений (2.12) и (2.14) приводит к соотношению

$$\sum \Delta G_{\text{СОЛБВ(W)}}^0 + \sum \Delta G_{\text{СОЛБВ(O)}}^0 = \sum \Delta G_{\text{M(O)}}^0 + \Delta G_{\text{M(W)}}^0, \quad (2.15)$$

из которого следует, что суммарные изменения термодинамических свойств в процессах сольватации ПАВ в водном и неводном растворителях равны по абсолютной величине суммарным изменениям термодинамических свойств ПАВ в процессах мицеллообразования в тех же растворителях.

Тогда, отталкиваясь от принятых стандартных состояний, суммарные изменения в процессе сольватации ПАВ — $\sum \Delta G_{\text{СОЛБВ(O,W)}}^{\text{MO}}$ могут быть сравнительно легко определены из экспериментальных данных по ККМ ПАВ в неполярном органическом растворителе и в воде.

Стандартную свободную энергию Гиббса мицеллообразования обычно представляют в виде

$$\Delta G_M^O = \mu_i^{O,m} - \mu_i^{O,a} = RT \ln \frac{a_i^m}{a_i^a}, \quad (2.16)$$

где μ_i — химический потенциал i -го компонента; a — активность. Индексы относятся к стандартному состоянию; I — к компонентам; m — к фазе мицеллы, a — к объемной фазе.

Считая мицеллу фазой чистого ПАВ, можно принять его активность в мицелле $a_i^m = 1$. Кроме того, учитывая, что мицеллообразование наблюдается при малых концентрациях ПАВ (в достаточно разбавленных растворах), a_i^a (равное ККМ) не зависит от общей концентрации ПАВ. Исходя из этого можно считать, что стандартное значение свободной энергии Гиббса перехода ПАВ из раствора в мицеллу

$$\Delta G_M^O = -RT \ln C_K.^2 \quad (2.17)$$

Работа мицеллообразования ПАВ в аполярном органическом растворителе определяется в основном изменением энергии сольватации полярных групп при их переходе из объема органической фазы в объем мицеллы и, таким образом, характеризует гидрофильность ПАВ. Наоборот, работа мицеллообразования ПАВ в предельном полярном растворителе (воде) определяется изменением энергии сольватации аполярных частей ПАВ при их переходе из объема фазы в объем мицеллы и характеризует гидрофобность ПАВ.

Отсюда отношение энергий мицеллообразования (или сольватационных взаимодействий при растворении ПАВ в стандартном углеводородном растворителе и в воде выше точки Крафта) представляет собой не что иное, как баланс сольвофильных и сольвофобных взаимодействий ПАВ с резко различающимися друг от друга по полярности и сольватирующей способности растворителями, или в соответствии с принятой терминологией гидрофильно-олеофильное соотношение (ГОС) [184–185].

² В выражение для термодинамических функций мицеллообразования ионогенных ПАВ в водной среде вводится дополнительный член зависимости активности мицеллообразующих молекул от концентрации противоионов [163]. Если концентрация противоионов сохраняется постоянной, этим дополнительным членом можно пренебречь, что приводит к выражению, аналогичному (2.17).

$$\text{ГОС} = \frac{\Delta G_{M(O)}^O}{\Delta G_{M(W)}^O}. \quad (2.18)$$

Учитывая известное правило [183]

$$g_W C_W = g_O C_O, \quad (2.19)$$

в соответствии с которым при равновесном распределении ПАВ между граничащими жидкими фазами произведения их поверхностных активностей (g_W , g_O) на равновесные концентрации (C_W , C_O) равны, константу равновесия (коэффициент распределения) K_P можно представить в виде

$$K_P = C_O/C_W = g_W/g_O. \quad (2.20)$$

Для классических коллоидных ПАВ в соответствии с твердо установленным фактом, что поверхностная активность обратно пропорциональна критической концентрации мицеллообразования [155]:

$$g \sim 1/C_K, \quad (2.21)$$

уравнение (2.20) предстаёт в виде

$$K_P = C_O/C_W = g_W/g_O \cong C_{K(O)}/C_{K(W)}. \quad (2.22)$$

При выполнении условий $C_O \leq C_{K(O)}$ и $C_W \leq C_{K(W)}$ уравнение (2.22) описывает взаимосвязь процессов распределения, адсорбции и мицеллообразования ПАВ в граничащих жидких фазах.

Таким образом, оценка величин ГОС может базироваться на термодинамическом анализе любого из входящих в уравнение (2.22) соотношений. Однако наиболее строго (с меньшим количеством допущений и ограничений) и в то же время более просто и надёжно с практической точки зрения величины ГОС определяются с помощью соотношения (2.18).

Поскольку величина соотношения (2.18) зависит от природы и компонентного состава граничащих жидких фаз, было выбрано стандартное значение ГОС [185]:

$$\text{ГОС} = \frac{W_{M(O)}^O}{W_{M(W)}^O}, \quad (2.23)$$

где $W_{M(O)}^O$, $W_{M(W)}^O$ — соответственно значения работ мицеллообразования ПАВ в чистых бензоле и воде при температуре 25°C.

С учетом (2.23) величина ГОС каждого из членов гомологического ряда ПАВ для любой произвольной системы растворителей может быть определена с помощью уравнения

$$\text{ГОС} = \text{ГОС}^O \left(1 \pm \frac{\Delta W_{M(O)}}{\Delta W_{M(W)}} \right), \quad (2.24)$$

где $\Delta W_{M(O)}$ — разность работ мицеллообразования ПАВ в чистом бензоле и произвольном органическом растворителе; $W_{M(W)}$ — разность работ мицеллообразования того же ПАВ в чистой воде и водном растворе любых веществ (электролитов, спиртов и др.), оказывающих влияние на объёмные свойства ПАВ и растворителя.

Результаты проведенных исследований и расчетов [184–185], представленные в таблице 2.2 и на рисунке 2.3, показывают, что изменение свободной энергии мицеллообразования ПАВ, содержащих в алкильной части молекулы от 8 до 18 углеродных атомов, в органической и водной фазах подчиняется правилу аддитивности.

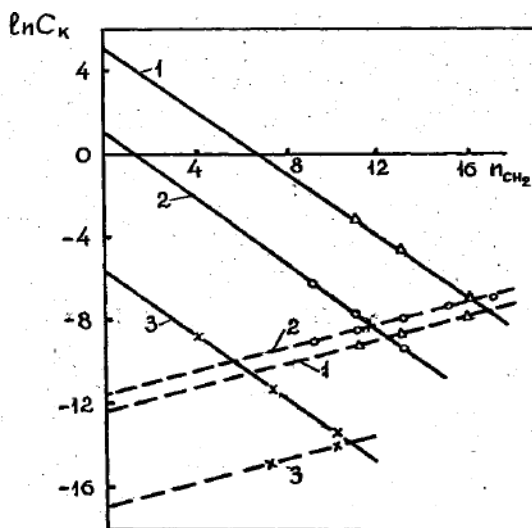


Рис. 2.3

Зависимость $\ln C_K$ хлоридов алкилпиридиния (1), алкилкарбоксилатов (2) и алкилксантогенатов (3) натрия в воде (сплошные линии) и бензоле (пунктирные линии) от числа метиленовых групп (n_{CH_2}) в их алкильном радикале

Таблица 2.2

Значения инкрементов свободной энергии мицеллообразования и величин ГОС некоторых ионогенных ПАВ при 298 К

ПАВ	n_{CH_2}	$C_{K(O)}$, моль/л	$C_{K(W)}$, моль/л	$W_{P(O)}$, кДж/ моль	$W_{P(W)}$, кДж/ моль	$W_{CH_2(O)}$, кДж/ моль	$W_{CH_2(W)}$, кДж/ моль	K_P	ГОС
$C_{11}H_{23}NC_5H_5Cl$	11	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	29,81	14,22	0,66	2,03	$2,6 \cdot 10^{-3}$	2,84
$C_{13}H_{27}NC_5H_5Cl$	13	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	29,81	14,22	0,66	2,03	$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,77
$C_{11}H_{23}NC_5H_5Cl$	16	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	29,81	14,22	0,66	2,03	$5,8 \cdot 10^{-1}$	1,07
$C_9H_{19}COONa$	9	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	27,96	3,47	0,66	2,04	$6,7 \cdot 10^{-2}$	1,43
$C_{11}H_{23}COONa$	11	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	27,96	3,47	0,66	2,04	$4,6 \cdot 10^{-1}$	1,09
$C_{13}H_{27}COONa$	13	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	27,96	3,47	0,66	2,04	3,8	0,85
$C_{15}H_{31}COONa$	15	$6,0 \cdot 10^{-4}$	—	27,96	3,47	0,66	2,04	$4,6 \cdot 10$	0,66
$C_{17}H_{35}COONa$	17	$9,0 \cdot 10^{-4}$	—	27,96	3,47	0,66	2,04	$5,5 \cdot 10^2$	0,54
$C_{17}H_{33}COONa$	17	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—	0,63
$C_{19}H_{29}COONa$ (абиегитат на- трия)	—	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	—	1,25
$C_4H_9OCS_2Na$	4	—	$1,6 \cdot 10^{-4}$	41,55	14,34	0,74	1,89	—	1,81

$C_7H_{15}OCS_2Na$	7	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	41,55	14,34	0,74	1,89	$3,6 \cdot 10^{-2}$	1,30
$C_{10}H_{21}OCS_2Na$	10	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	41,55	14,34	0,74	1,89	$6,9 \cdot 10^{-1}$	1,04
$C_8H_{17}NH_2 \cdot HCl$	8	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	17,05	10,03	0,67	1,70	$5,1 \cdot 10^{-2}$	3,18
$C_{10}H_{21}NH_2 \cdot HCl$	10	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	17,05	10,03	0,67	1,70	$3,6 \cdot 10^{-1}$	1,45
$C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$	12	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	17,05	10,03	0,67	1,70	1,7	0,85
$(C_6H_{13})_2NH \cdot HCl$	12	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	19,60	10,45	0,67	1,74	$5,3 \cdot 10^{-1}$	1,11
$(C_8H_{17})_2NH \cdot HCl$	16	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	19,60	10,45	0,67	1,74	$2,7 \cdot 10$	0,51
$(C_9H_{19})_2NH \cdot HCl$	18	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	19,60	10,45	0,67	1,74	$3,6 \cdot 10$	0,36

Как видно на рисунке 2.3, с увеличением числа метиленовых групп n_{CH_2} в углеводородном радикале ПАВ (независимо от природы ПАВ) выигрыш свободной энергии $W_{M(W)}$ увеличивается и определяется выражением

$$W_{M(W)} = -W_{P(W)} + W_{CH_2(W)}, \quad (2.25)$$

где $W_{P(W)}$ и $W_{CH_2(W)}$ — инкременты полярной и метиленовой групп в свободную энергию мицеллообразования ПАВ в водной среде.

Знак (минус) перед инкрементом полярной группы $W_{P(W)}$ показывает, что взаимодействие функциональных групп ПАВ с молекулами воды препятствует образованию мицеллярных агрегатов. В то же время положительные значения инкремента $W_{CH_2(W)}$ указывают на определяющую роль гидрофобных взаимодействий аполярных участков ПАВ друг с другом и растворителем в процессе мицеллообразования в водной среде.

Выигрыш свободной энергии мицеллообразования ПАВ в органическом растворителе $W_{M(O)}$ в общем виде характеризуется выражением

$$W_{M(O)} = W_{P(O)} \pm W_{CH_2(O)} n_{CH_2}, \quad (2.26)$$

где $W_{P(O)}$ и $W_{CH_2(O)}$ — инкременты полярной и метиленовой групп в свободную энергию мицеллообразования ПАВ в органическом растворителе.

Положительные значения инкремента $W_{P(O)}$ указывают на преобладающую роль электростатических (кулоновских) взаимодействий функциональных групп ПАВ в аполярном органическом растворителе. Знак перед инкрементом метиленовой группы $W_{CH_2(O)}$ во многом зависит от химического строения ПАВ и органического растворителя.

Для большинства ионогенных ПАВ инкремент $W_{CH_2(O)}$ имеет отрицательные значения и характеризует энергию межмолекулярных дисперсионных взаимодействий аполярных участков ионогенных ПАВ с молекулами аполярного органического растворителя, препятствующих образованию мицеллярных ассоциатов. Величины отдельных инкрементов свободных энергий мицеллообразования ПАВ в воде и бензоле представлены в таблице 2.2. Сопоставление этих величин подтверждает изложенные выше рассуждения о характере сил, регулирующих образование мицелл в полярном и аполярном растворителях.

Из таблицы 2.2 следует, что изменение длины углеводородной цепи ПАВ значительно сильнее влияет на ККМ в водной среде, чем в бензоле. В то же

время инкремент полярной группы ПАВ в органической фазе значительно превышает по абсолютной величине соответствующий инкремент в водной фазе.

Увеличение числа метиленовых групп n_{CH_2} в алкильной части молекул ПАВ любого класса вызывает понижение величин ГОС.

Стандартные значения величин ГОС ионогенных ПАВ, приведенные в таблице 2.2, показывают, что энергетический баланс сольвофильно-сольвофобных взаимодействий ПАВ с различными по полярности и сольватирующей способности растворителями зависит в первую очередь от химического строения ПАВ (числа метиленовых групп в углеводородном радикале, природы функциональной группы и противоиона, наличия в структуре длинноцепочечных молекул ароматических или циклических группировок, двойных связей и т. д.).

2.4. Влияние химического строения ионогенных ПАВ на их гидрофильно-олеофильные свойства.

Коэффициент гидрофильности гомологических рядов ПАВ

Принцип аддитивности, положенный нами в основу анализа величин ГОС [184–185], может быть далее использован для определения влияния отдельных фрагментов молекул ПАВ на энергетический баланс их гидрофильных и гидрофобных свойств. Суть его состоит в том, что величина данных свойств рассматривается как аддитивно складывающаяся из инкрементов, вносимых фрагментами молекул. Такими фрагментами могут быть отдельные атомы или группы, отдельные связи или их совокупности [186]. При этом вклад каждого атома или связи рассматривается в зависимости от ситуации (окружения), в котором данный атом или связь находится в молекуле. При таком подходе величина данного химического или физического свойства вычисляется суммированием произведений числа выбранных фрагментов на вклад, вносимый каждым из них. Число фрагментов данного вида находят исходя из структурной формулы молекулы, а вклад каждого из них вычисляют из опытных данных, определяемых для отдельных веществ данного ряда.

Для конкретного рассмотрения связи химического строения ПАВ и физико-химических параметров двухфазных жидких систем с величинами ГОС целесообразно вернуться к уравнениям (2.15) и (2.22). С учетом этих уравнений разность работ мицеллообразования ПАВ в органической и водной фазах может характеризовать работу перехода ПАВ из одной фазы в другую, связанную с коэффициентом распределения K_p выражением

$$W_{M(O)} - W_{M(W)} = RT \ln C_{K(O)} - RT \ln C_{K(W)} \cong RT \ln K_p. \quad (2.27)$$

Совместное решение уравнений (2.25), (2.26) и (2.29) позволяет выявить зависимость K_p от инкрементов полярной и метиленовой групп

$$RT \ln K_p = (W_{P(O)} - W_{P(W)}) - (W_{\text{CH}_2(W)} \pm W_{\text{CH}_2(O)}) n_{\text{CH}_2}, \quad (2.28)$$

представленную на рисунке 2.4 и дающую возможность рассчитать величины K_p для высших гомологов ПАВ (см. табл. 2.2).

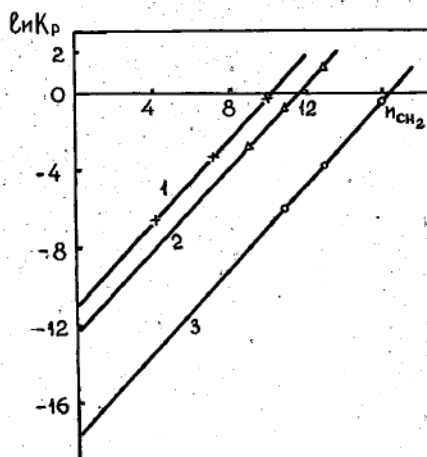


Рис. 2.4

Зависимость $\ln K_p$ алкилксантогенатов (1) и алкилкарбоксилатов (2) натрия, а также хлоридов алкилпиридиния (3) от числа метиленовых групп (n_{CH_2}) в углеводородном радикале их молекул

Из таблицы видно, что ионогенные ПАВ обладают инкрементом $W_{CH_2(W)}$, численно равным 1,70–2,03 кДж/моль. Указанные величины находятся в хорошем соответствии с данными других авторов [163, 170, 176–177], определявших вклад метиленовой группы в величину критической концентрации мицеллообразования с помощью уравнения Клевенса [187], аналогичного уравнению (2.17). Инкремент метиленовой группы ПАВ в водной среде $W_{CH_2(W)}$ значительно превосходит соответствующий инкремент в органическом растворителе $W_{CH_2(O)}$, численные значения которого при $t = 25^\circ\text{C}$ находятся в пределах 0,66–0,74 кДж/моль и близки к вкладу метиленовой группы в растворимость органических соединений в аполлярных растворителях [174]. Последнее подтверждает выводы [174], в соответствии с которыми алифатическая цепь ПАВ взаимодействует с молекулами аполлярного растворителя с той же энергией, что и с молекулами собственной фазы.

Из графического решения уравнения (2.28) следует, что для соседних членов гомологического ряда ПАВ (независимо от их природы) имеют место одинаковые различия энергий распределения ПАВ между водной и органической фазами. Их постоянная разность, определяемая тангенсом угла наклона линейной зависимости (2.28), близка по абсолютной величине (2,67–2,71 кДж/моль) и физическому смыслу инкременту поверхностной активности, фигурирующему в правиле Дюкло — Траубе [174].

Указанный инкремент поверхностной активности вполне естественно входит в уравнение (2.18):

$$\text{ГОС} = \frac{W_{M(O)}}{W_{M(W)}} = \frac{W_{M(W)} + RT \ln K_p}{W_{M(W)}}, \quad (2.29)$$

обеспечивая тем самым непосредственную связь величин ГОС с коэффициентом распределения ПАВ между органической и водной фазами, характеризующую влияние ПАВ на различные физико- и коллоидно-химические процессы.

Влияние отдельных фрагментов гидрофобного радикала ПАВ на величину ГОС рассмотрено на примере мыл жирных и смоляных кислот, алкилсульфонатов, солей первичных, вторичных и четвертичных аммониевых оснований (см. табл. 2.2).

Из экспериментально определенных величин ГОС следует, что наличие одной двойной связи в углеводородном радикале молекулы олеата натрия приводит к росту величины ГОС по сравнению со стеаратом натрия, не содержащим двойных связей, эквивалентному уменьшению длины углеводородного радикала на две метиленовые группы. При появлении второй двойной связи в молекуле линолята натрия величина ГОС хотя и увеличивается (по сравнению с олеатом натрия), но уже в меньшей степени. В этом случае инкремент второй двойной связи энергетически равнозначен половине вклада одной метиленовой группы. Величина ГОС соли смоляной кислоты — абиетата натрия, углеводородный радикал которой состоит из трехъядерного циклического соединения с пятью боковыми метиленовыми группами, оказалась близкой к величине ГОС соли предельной кислоты — ундеканату натрия, содержащей в углеводородном радикале 11 углеродных атомов.

Отсюда инкремент одного цикла, входящего в состав алкильной части молекулы абиетата натрия, должен быть примерно равнозначен вкладу двух метиленовых групп, что совпадает с имеющимися сведениями о гидрофобизирующей способности одноядерного радикала. Полученные данные позволяют с достаточной точностью производить расчеты для других гомологических рядов ПАВ, содержащих в углеводородном радикале указанные фрагменты.

Анализ уравнения (2.28), кроме того, приводит к заключению, что гомологический ряд ПАВ в целом может быть охарактеризован с помощью введенной нами [184–185] постоянной (коэффициента гидрофильности ρ), представляющей собой отношение сумм инкрементов свободных энергий мицеллообразования полярной W_p и метиленовой W_{CH_2} групп

$$\rho = \frac{W_{p(O)} + W_{p(W)}}{W_{CH_2(W)} + W_{CH_2(O)}} = \frac{\sum W_p}{\sum W_{CH_2}} \quad (2.30)$$

и равной по абсолютной величине числу метиленовых групп, при котором $\text{ГОС} = K_p = 1$, т. е. при равенстве работ мицеллообразования в органической и водной фазах. Коэффициент гидрофильности не зависит от длины углеводородного радикала ПАВ и автоматически учитывает влияние природы функциональной группы молекул ПАВ на ГОС гомологического ряда.

Далее можно полагать, что все факторы, увеличивающие ассоциацию молекул ПАВ в малополярных органических растворителях и, наоборот, пони-

жающие ее в водных растворах, будут способствовать повышению гидрофильности гомологического ряда ПАВ.

Действительно, как видно из таблицы 2.3 и рисунка 2.5, увеличение полярности функциональных групп молекул ПАВ, вызывающее усиление электростатического взаимодействия в органическом растворителе и ослабление гидрофобного взаимодействия в водной среде, приводит к смещению ρ в область более высоких значений.

Таблица 2.3

Коэффициенты гидрофильности ПАВ различного химического строения

Общая формула гомологического ряда ПАВ	ρ
$C_nH_{2n+1}NC_5H_5Cl$	16,4
$C_nH_{2n+1}NC_5H_5Br$	14,8
$C_nH_{2n+1}NC_5H_5J$	13,0
$(C_nH_{2n+1})_2NH \cdot HCl$	12,5
$C_nH_{2n+1}NH_2 \cdot HCl$	11,3
$C_nH_{2n+1}COONa$	11,0
$C_nH_{2n+1}OSO_3Na$	20,0
$C_nH_{2n+1}OCS_2Na$	10,5

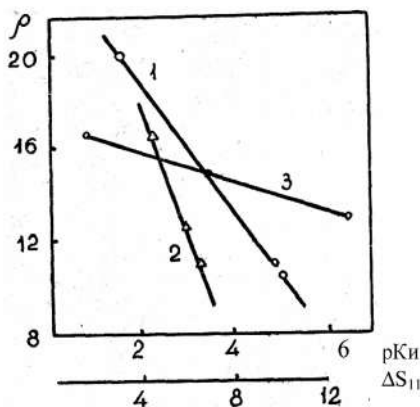


Рис. 2.5

Зависимость коэффициента гидрофильности ρ от $pK_{и}$ органических кислот (1) и оснований (2), а также от ΔS_{11} противоиона (3)

Влияние полярной группы на величину ρ определяется в первую очередь кислотно-основными свойствами ПАВ и связано с величиной отрицательного логарифма константы ионизации ($pK_{и}$) линейной зависимостью

$$\rho = \rho' - a \cdot pK_{и}, \quad (2.31)$$

где ρ' — коэффициент гидрофильности одного из наиболее сильно ионизированных соединений (например, солей четвертичных оснований или солей сульфоновых кислот); a — коэффициент пропорциональности при определенном состоянии системы.

Важное значение для оценки ρ ионогенных ПАВ имеет также характеристика сольватации неорганического противоиона, входящего в состав полярной молекулы ПАВ.

В результате проведенных исследований [185] выявлена зависимость между коэффициентом гидрофильности ρ гомологических рядов ПАВ и, введенной О. Я. Самойловым [181] энтропийной характеристикой сольватации противоиона ΔS_{11} ³ (табл. 2.3 и рис. 2.5):

$$\rho = \rho^0 - b\Delta S_{11}, \quad (2.32)$$

где ρ^0 — коэффициент гидрофильности ПАВ, принятого за стандарт; b — коэффициент пропорциональности, характеризующий сродство полярной группы ПАВ с противоионом.

Из уравнения (2.32) следует, что с увеличением отрицательной гидратации противоиона ($\Delta S_{11} > 0$) гидрофильность ионополярной группировки ПАВ снижается. Последнее связано с возрастанием эффекта разупорядочения молекул растворителя, входящих в ближайшее окружение противоиона.

2.5. Влияние природы, компонентного состава и состояния граничащих жидких фаз на гидрофильно-олеофильные характеристики ПАВ

Влияние природы органического растворителя на величину ρ может быть охарактеризовано несколькими величинами, отражающими как объемные, так и поверхностные свойства растворителя: диэлектрической проницаемостью (ϵ), параметром растворимости Гильдебрандта (δ) [189] и межфазным поверхностным натяжением на границе раздела водной и органической фаз (σ). В общем виде связь коэффициента ρ с указанными величинами показана на рисунке 2.6.

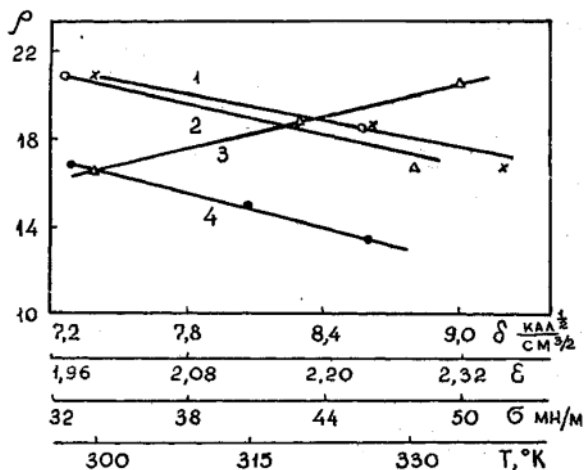


Рис. 2.6

Зависимость коэффициента гидрофильности ρ от характеристик аполиарного органического растворителя: δ (1), ϵ (2), σ (3) и температуры (4)

Проведенные нами исследования [184–185] показали, что величина ρ уменьшается с возрастанием полярности, параметра растворимости Гильдеб-

³ Подробнее см. раздел «Ближняя и дальняя гидратация» (гл. III).

рандта и температуры системы и, наоборот, увеличивается с возрастанием межфазного поверхностного натяжения.

Особый интерес представляет связь коэффициента гидрофильности с параметром растворимости Гильдебрандта, позволяющая заранее производить оценку величин ГОС для любой произвольно выбранной системы растворителей, а также оценивать отклонение от идеальности такой системы при равновесном распределении в ней молекул ПАВ.

Действительно, согласно основным теоретическим положениям жидкостной экстракции коэффициент распределения (K_p) возрастает с увеличением различия между взаимодействиями экстрагируемого вещества с растворителями и различия между фазами [188]. Если растворы принадлежат к простейшему классу неидеальных растворов, т. е. являются регулярными, то константы неидеальности (B) и, следовательно, константа равновесия (K_p) могут быть рассчитаны с помощью уравнения регулярных растворов [189]

$$K_p = \frac{B_{12} - B_{13}}{RT} = \frac{2V}{RT} (\delta_2 - \delta_3) \left[\frac{\delta_2 + \delta_3}{2} - \delta_1 \right], \quad (2.33)$$

где B — константы неидеальности; $\delta = (E/V)^{1/2}$ — параметр растворимости Гильдебрандта [189]; E — энергия испарения; V — мольный объем (индексы 1, 2, 3 относятся соответственно к распределяемому веществу, водной и органической фазам). Очевидно, что константа K_p возрастает по мере увеличения различий между свойствами фаз, характеризующих разностью ($\delta_2 - \delta_3$), а также различиями между ними и распределяемым веществом, характеризующимися множителем $(\delta_2 + \delta_3)/2 - \delta_1$. Если $\delta_1 = (\delta_2 + \delta_3)/2$, то $K_p = 1$, и неидеальный раствор ведет себя как идеальный.

Поскольку коэффициент гидрофильности ρ согласно определению равен числу метиленовых групп в алкильном радикале ПАВ, при котором $K_p = \text{ГОС} = 1$, с его помощью можно указать гомолог того или иного ряда ПАВ, для которого соблюдается условие идеальности при распределении в ионно-молекулярном виде между двумя произвольными граничащими жидкими фазами.

Помимо природы аполярного органического растворителя исключительно важное значение для оценки величин ГОС и ρ имеет компонентный состав водной фазы. По характеру влияния на гидрофильно-олеофильные свойства ПАВ компоненты можно разделить на следующие основные группы: химически индифферентные (по отношению к ПАВ) неорганические электролиты, неионизированные органические соединения (в частности, одноатомные и многоатомные спирты), кислоты и основания.

Характер влияния указанных компонентов на величины ГОС и ρ нетрудно предсказать, используя имеющиеся в литературе [163, 182] сведения об их воздействии на критическую концентрацию мицеллообразования в водной среде. Корректировка величин $W_{M(W)}$ на основе этих сведений позволяет в большинстве случаев выяснить влияние той или иной добавки на гидрофильно-липофильный баланс системы.

Так, для выяснения влияния добавок индифферентных электролитов на величину ГОС можно воспользоваться уравнением, связывающим величину кри-

тической концентрации мицеллообразования $C_{K(W)}$ с зарядностью Z_i и концентрацией C_i противоиона [163]:

$$\ln C_{K(W)} = -\frac{K_g}{Z_i} \ln C_i + \ln C_{K(W)}^0, \quad (2.34)$$

в котором K_g — коэффициент связывания, аналогичный коэффициенту активности и равный в большинстве случаев 0,4–0,6.

Совместное использование уравнений (2.17), (2.18) и (2.34) дает возможность произвести расчеты изменения величины ГОС для любого коллоидного ПАВ в зависимости от концентрации и зарядности противоиона ПАВ:

$$\text{ГОС} = \frac{\ln C_{K(O)}^0}{\ln C_{K(W)}^0 - \frac{K_g}{Z_i} \ln C_i}. \quad (2.35)$$

Влияние неэлектролитов (спиртов) на величину ГОС более сложно и не столь однозначно, как влияние электролитов. Оно в сильной степени зависит от многих факторов: концентрации спирта, его природы, природы ПАВ и др. (рис. 2.7–2.8). При обсуждении полученных результатов по влиянию спиртов на величины ГОС коллоидных ПАВ необходимо использовать сведения о строении и структуре смешанных (водно-спиртовых) растворителей [179–181]. Концентрационные зависимости свойств водных растворов одноатомных спиртов позволяют выделить в них, по крайней мере, три области структур: воды, смешанных водно-спиртовых растворов и спирта. Наличие трех областей связывают с эффектом внедрения молекул спирта в пустоты структуры воды, разрушения ее тетраэдрической структуры и образования ассоциатов.

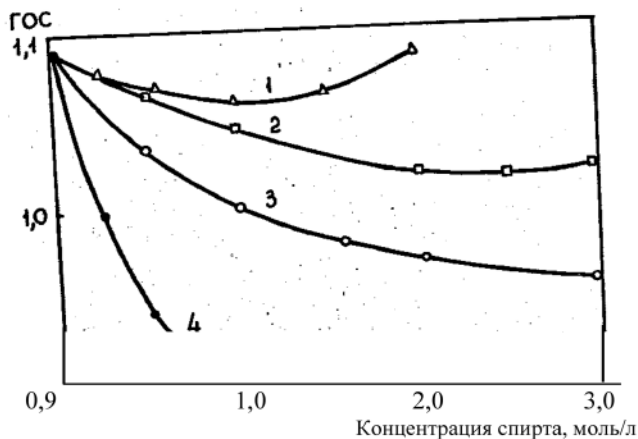


Рис. 2.7

Влияние спиртов — метанола (1), этанола (2), пропанола (3) и бутанола (4) — на величину ГОС лаурата калия

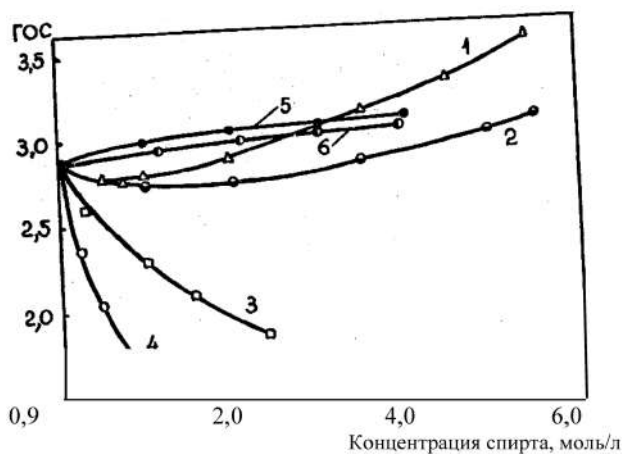


Рис. 2.8

Влияние спиртов — метанола (1), этанола (2), пропанола (3), бутанола (4), диоксана (5), этиленгликоля (6) — на величину ГОС хлорида ундецилпиридиния

Попадание молекул спирта в пустоты каркаса молекул воды вызывает стабилизацию ее структуры. Это явление сопровождается уменьшением коэффициента самодиффузии, диэлектрической релаксации молекул воды, появлением экстремумов на зависимостях тепловых эффектов смешения и растворения от состава. С увеличением размеров алкильной части молекул спирта внедрение их в пустоты структуры воды затрудняется из-за стерических препятствий. Рассматривая стабилизацию структуры воды молекулами спиртов, можно прийти к выводу, что различные неэлектролиты по-разному стабилизируют структуру воды.

Если небольшие молекулы могут целиком размещаться в пустотах льдоподобного каркаса, то более крупные молекулы стабилизируют не льдоподобный, а додекаэдрический каркас воды. При этом гидрофильные группы спиртов могут замещать молекулы воды в узлах ее решетки, а гидрофобный алкильный радикал может стабилизировать структуру воды не только за счет уменьшения трансляционного движения ее молекул, но и за счет вандерваальсового взаимодействия.

Область составов растворов, в которой в основном сохраняется структура воды, соответствует концентрации спирта, отвечающей максимальной стабилизации структуры воды. С увеличением концентрации спирта выше этой области начинает преобладать эффект разупорядочения молекул воды и переход от трехмерной структуры жидкой воды к одно- и двумерной структуре спирта. Разрушение структуры воды при этом становится резко выраженным по мере увеличения размеров алкильного радикала спирта.

Принимая во внимание изложенное, можно заключить, что влияние спиртов на гидрофильно-липофильный баланс ПАВ связано преимущественно с их воздействием на структуру жидкой воды. Так, небольшие количества одноатомных спиртов вследствие стабилизации структуры воды вызывают, как правило, увеличение ассоциации ПАВ, выигрыша свободной энергии мицеллооб-

разования $W_{M(W)}$ и, как следствие, уменьшение величины ГОС (рис. 2.7). С увеличением концентрации одноатомных спиртов в воде вследствие возрастания эффекта разупорядочения ее структуры и замены растворителя (образования смешанных ассоциатов воды и спирта) ассоциация ПАВ в таком смешанном по составу растворителе снижается, что приводит в свою очередь к увеличению величины ГОС (рис. 2.8).

Интересно отметить, что с возрастанием длины алкильного радикала в молекуле спирта его влияние на уменьшение величин ГОС в области невысоких концентраций спирта возрастает, а влияние на увеличение величин ГОС в области высоких концентраций спирта снижается. Другими словами, высшие спирты способствуют преимущественно уменьшению величин ГОС, а низшие — увеличению.

Обращает на себя внимание и тот факт, что действие многоатомных спиртов на величины ГОС отлично от действия одноатомных спиртов. С одной стороны, оно выражено значительно слабее, а с другой стороны, связано с увеличением ГОС во всех областях концентраций спирта (рис. 2.8). Объяснение этого интересного факта состоит в том, что молекулы многоатомных спиртов (этиленгликоля, глицерина, диоксана и др.) в отличие от одноатомных спиртов не оказывают стабилизирующего действия на структуру воды, так как они относятся к числу добавок, разрушающих последнюю во всей области концентраций [179].

Влияние водородного показателя водной среды на гидрофильно-липофильный баланс ПАВ связано с их кислотно-основными свойствами. Оно проявляется в изменении соотношения ионизированных и нейтральных молекул ПАВ с изменением pH среды.

Соотношение ионизированной и молекулярной форм наиболее распространенных ПАВ в зависимости от pH определяется в соответствии с величинами $pK_{и}$ кислот и оснований [190] из уравнений:

для оснований

$$\alpha = \frac{1}{1 + \exp(pH - pK_{и})}, \quad (2.36)$$

для кислот

$$\alpha = \frac{1}{1 + \exp(pK_{и} - pH)}, \quad (2.37)$$

где α — доля ионизированных форм ПАВ (рис. 2.9).

Наиболее удобной характеристикой влияния pH водной дисперсионной среды на гидрофильные и гидрофобные свойства ПАВ является коэффициент гидрофильности r , поскольку, как было показано ранее, он автоматически зависит от $pK_{и}$, соответствующих тому или иному ПАВ кислот или оснований.

Определение влияния pH на величину r сводится, по существу, к расчету $r_{см}$ (коэффициента гидрофильности смеси ионизированных ($r_{и}$) и неионизированных ($r_{н}$) форм ПАВ) на основании известных коэффициентов гидрофильности $r_{и}$ и $r_{н}$ ПАВ по уравнению

$$\rho_{\text{см}} = \rho_{\text{и}}\alpha + \rho_{\text{н}}(1 - \alpha). \quad (2.38)$$

Результаты проведенных расчетов по уравнению (2.38), отражающие зависимость коэффициента гидрофильности бинарной смеси ионизированных и неионизированных форм ПАВ от состава системы, представлены на рисунках 2.9 и 2.10. Из рисунков видно, что наибольшему изменению под воздействием pH среды подвержены коэффициенты гидрофильности ионогенных ПАВ, образованных сравнительно слабыми кислотами или основаниями.

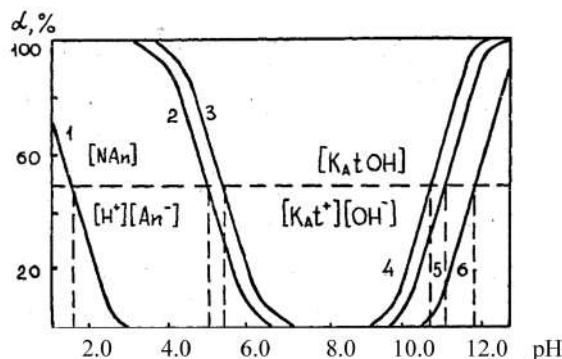


Рис. 2.9

Соотношение между молекулярными и ионизированными формами ПАВ: сульфокислот — 1; жирных — 2 и смоляных — 3; первичных — 4, вторичных — 5 алифатических аминов; четвертичных оснований — 6.

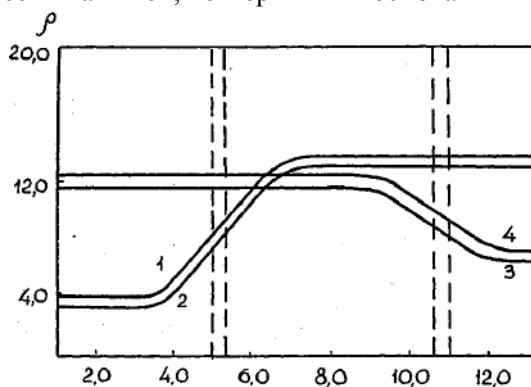


Рис. 2.10

Влияние концентрации водородных ионов на коэффициент гидрофильности ρ слабоионизированных ПАВ: смоляных — 1 и жирных кислот — 2; первичных — 3 и вторичных — 4 алифатических аминов.

В области кислотности или щелочности растворов, в которой ПАВ находятся практически полностью в ионизированном состоянии ($\text{pH} > 8$ для анионных ПАВ и $\text{pH} < 8$ для катионных ПАВ), избытки кислоты или щелочи действуют подобно индифферентным электролитам, влияние которых на гидрофильно-липофильный баланс ПАВ было показано выше. Следует отметить, что в

указанных областях значений рН при определенной концентрации кислоты или щелочи слабоионизированные ПАВ могут переходить в соответствующие тонко эмульгированные кислоты или основания.

2.6. Влияние температуры на гидрофильно-олеофильные характеристики ПАВ-собираателей

Температура оказывает существенное влияние на величину ГОС ионогенных ПАВ. Ниже, в таблице 2.4, в качестве примера приведены данные, характеризующие влияние температуры на величину ГОС хлоридов алкилпиридиния. Из таблицы следует, что ГОС хлорида алкилпиридиния с увеличением температуры от 298 до 328 К уменьшается, причем это уменьшение связано в основном с возрастанием величины ККМ хлоридов алкилпиридиния в бензоле, что в свою очередь обусловлено значительным ростом величины инкремента $W_{CH_2(O)}$.

Таблица 2.4

Влияние температуры на ГОС хлоридов алкилпиридиния

ПАВ	T, К	$C_{K(O)}$, моль/л	$C_{K(W)}$, моль/л	$W_{P(O)}$, кДж/ моль	$W_{P(W)}$, кДж/ моль	$W_{CH_2(O)}$, кДж/ моль	$W_{CH_2(W)}$, кДж/ моль	K_p	ГОС
$C_{11}H_{23}NC_5H_5Cl$	298	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	29,81	14,22	0,66	2,03	$2,6 \cdot 10^{-3}$	2,84
$C_{13}H_{27}NC_5H_5Cl$	298	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	29,81	14,22	0,66	2,03	$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,77
$C_{16}H_{33}NC_5H_5Cl$	298	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	29,81	14,22	0,66	2,03	$5,8 \cdot 10^{-1}$	1,07
$C_{11}H_{23}NC_5H_5Cl$	313	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	29,91	15,06	0,99	2,01	$1,5 \cdot 10^{-2}$	2,29
$C_{13}H_{27}NC_5H_5Cl$	313	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	29,91	15,06	0,99	2,01	$1,4 \cdot 10^{-1}$	1,43
$C_{16}H_{33}NC_5H_5Cl$	313	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	29,91	15,06	0,99	2,01	4,8	0,79
$C_{11}H_{23}NC_5H_5Cl$	328	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	29,99	15,89	1,31	2,00	$6,9 \cdot 10^{-2}$	1,84
$C_{13}H_{27}NC_5H_5Cl$	328	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	29,99	15,89	1,31	2,00	$6,9 \cdot 10^{-1}$	1,06
$C_{16}H_{33}NC_5H_5Cl$	328	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	29,99	15,89	1,31	2,00	30,9	0,49

Характеристика взаимодействия ПАВ с различными по природе и полярности растворителями может быть получена на основе термодинамического анализа (с использованием изобары Вант-Гоффа и допущения о том, что в рассматриваемом интервале температур тепловой эффект взаимодействия ПАВ с растворителем не зависит от температуры), а также путем прямых калориметрических измерений тепловых эффектов мицеллообразования. Результаты соответствующих измерений и расчетов представлены в таблице 2.5, из которых следует, что мицеллообразование в аполлярном органическом растворителе сопровождается уменьшением ΔS° и ΔH° системы, а в воде — уменьшением ΔH° и увеличением ΔS° .

Разные знаки изменений энтропии в процессе мицеллообразования в воде и бензоле указывают на различия во взаимодействии молекул ПАВ с молекулами растворителя.

Таблица 2.5

**Термодинамические характеристики мицеллообразования
хлоридов алкилпиридиния в воде и бензоле**

Хлорид алкилпиридиния	T, К	$\Delta H^\circ_{\text{расч}}$, кДж/моль		$T\Delta S^\circ$, кДж/моль		$\Delta H^\circ_{\text{эксп}}$, кДж/моль	
		бензол	вода	бензол	вода	бензол	вода
$C_{11}H_{23}NC_5H_5Cl$	298	-34,5	-2,6	-4,17	5,3	-44,5	-1,8
	313			-4,38	5,7		
	328			-4,66	5,9		
$C_{13}H_{27}NC_5H_5Cl$	298	-32,5	-7,5	-2,98	4,5	-38,2	-6,1
	313			-3,13	4,7		
	328			-3,33	4,9		
$C_{16}H_{33}NC_5H_5Cl$	298	-29,6	-14,2	0,59	3,9	-34,6	-11,7
	313			0,62	4,1		
	328			0,66	4,4		

Очевидно, что ассоциация ПАВ в воде приводит к уменьшению «наведенной» при истинном растворении ПАВ ориентации молекул растворителя, а ассоциация ПАВ в бензоле — к ее увеличению. Последнее является следствием малой сольватированности полярных группировок ионогенных ПАВ в апольярных и малополярных органических растворителях.

С повышением температуры ККМ ПАВ в органических растворителях возрастает значительно сильнее, чем ККМ ПАВ в воде, что можно объяснить различной компактностью структуры органических растворителей и воды.

Известно [181], что при переходе от полярных к менее полярным растворителям компактность их структуры возрастает. Вполне естественно, что с увеличением температуры в такой же последовательности растет эффект разупорядочения структуры растворителей, а это приводит к значительно более сильному увеличению растворимости ионогенных ПАВ в менее полярных растворителях и, как следствие, к уменьшению величин ГОС и ρ .

В пользу высказанных соображений относительно структурных эффектов сольватации ПАВ свидетельствуют приведенные в таблице 2.6 термодинамические характеристики мицеллообразования хлоридов алкилпиридиния в органических растворителях различной полярности.

Учитывая ранее приведенное соотношение (2.28), можно найти зависимость K_p от инкрементов полярной и метиленовой групп с изменением температуры растворителей. Разность свободных энергий распределения двух соседних членов гомологического ряда хлоридов алкилпиридиния между бензольной и водной средами, рассчитанная с помощью уравнения (2.28) по данным таблицы 2.4 и рисунка 2.11, с увеличением температуры от 298 до 328 К возрастает от 2,67 до 3,30 кДж/моль.

Коэффициент гидрофильности хлоридов алкилпиридиния при увеличении температуры от 298 до 328 К уменьшается от 16,4 до 13,2.

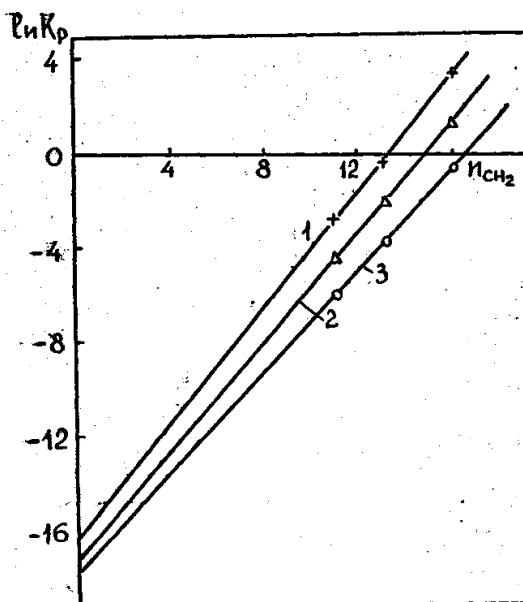


Рис. 2.11

Влияние длины углеводородного радикала (n_{CH_2}) хлоридов алкилпиридиния на значение $\ln K_p$. Температура, К: 328 (1), 313 (2), 298 (3)

Таблица 2.6

Термодинамические характеристики мицеллообразования хлоридов алкилпиридиния в органических растворителях

Хлорид алкилпиридиния	Органический растворитель	ΔH° , кДж/моль	$\Delta S^\circ \cdot 10^2$, кДж/(моль К)
$C_{11}H_{23}NC_5H_5Cl$	Толуол	-30,0	-2,3
	Четыреххлористый углерод	-33,0	-1,8
	Гептан	-34,5	-1,4
$C_{13}H_{27}NC_5H_5Cl$	Толуол	-27,7	-1,7
	Четыреххлористый углерод	-30,5	-1,3
	Гептан	-32,5	-1,0
$C_{16}H_{33}NC_5H_5Cl$	Толуол	-24,0	-0,6
	Четыреххлористый углерод	-27,0	-0,4
	Гептан	-29,6	-0,2

2.7. Принципы подбора собирателей на основе их гидрофильно-олеофильных характеристик

Методы микрофлотации используются для выделения столь разных по природе и дисперсности веществ, что направленный подбор собирателей для

осуществления конкретного технологического процесса представляет собой довольно сложную задачу.

К настоящему времени на основе большого экспериментального материала сформулированы только общие принципы выбора типа собирателя [4–6], в соответствии с которыми для выделения отрицательно заряженных частиц ионно-молекулярной и коллоидной степени дисперсности используют катионные ПАВ, а для выделения положительно заряженных частиц — анионные ПАВ. Применительно к конкретным системам исследования выбор наиболее эффективного ПАВ в качестве собирателя, как правило, носит эмпирический характер. Последнее вызвано многообразием флотационных систем и многофакторностью процесса, значительно затрудняющими корреляцию между поверхностно-активными (поверхностное натяжение, пенообразующая и эмульгирующая способность и др.) и флотационными свойствами данных соединений.

Вместе с тем флотоактивность реагентов-собирателей, как известно, связана прежде всего с их гидрофобизирующим действием по отношению к поверхности флотируемых частиц или с образованием в растворе гидрофобных соединений. Адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы и пузырьков воздуха, собиратели сообщают поверхностям раздела фаз свои сольвофильно-сольвофобные свойства, резко изменяя взаимодействие поверхностей друг с другом и с дисперсионной средой.

Учитывая сказанное, по нашему мнению [140], в большинстве случаев можно решить вопрос об эффективности действия собирателей на процесс флотационного выделения веществ ионно-молекулярной и коллоидной степени дисперсности на основе гидрофильно-олеофильных характеристик (ρ и ГОС) ионогенных ПАВ. Оптимальные значения гидрофильно-олеофильных характеристик ионогенных ПАВ, используемых в качестве собирателей, определяются в первую очередь характером взаимодействия ПАВ с извлекаемым веществом и теми функциями, которые ПАВ выполняют при осуществлении процесса флотации.

Применение этих принципов, а также анализ литературных сведений и результатов собственных экспериментальных исследований по флотационному разделению компонентов растворов и дисперсных систем позволили установить интервалы значений ρ и ГОС собирателей, пригодных для осуществления различных вариантов флотационных процессов (табл. 2.7).

Правильный выбор собирателей с помощью приведенной классификации возможен только после предварительной оценки состояния и форм нахождения в растворе извлекаемого вещества и собирателя с учетом таких параметров, как рН среды, температура, ионная сила раствора, состав и концентрация реагентов-регуляторов и др.

В том случае, когда извлекаемое вещество (коллигенд) и собиратель находятся в растворе в ионизированном состоянии, а извлечение коллигенда сводится к ионообменной адсорбции на границе раздела фаз раствор — газ, стабилизированной собирателем, последний играет роль жидкого пленочного ионообменника. Для обеспечения условий глубокого извлечения и концентрирования ионов коллигенда этим способом необходимо, чтобы собиратель образывы-

вал достаточно устойчивую сухую (высокократную) пену и содержал в своем составе полярные группы, избирательно взаимодействующие с ионами коллигенда. Таким требованиям удовлетворяют ионогенные ПАВ с величинами ρ не менее 16 и значениями ГОС, лежащими в пределах 0,6–0,8.

Таблица 2.7

Классификация собирателей на основе их гидрофильно-олеофильных характеристик

Характер взаимодействия собирателя с извлекаемым веществом	Основные функции	Гидрофильно-олеофильные характеристики собирателя	
		ρ	ГОС
Ионообменная адсорбция на границе раздела фаз раствор — газ	Жидко-кристаллический пленочный ионообменник	4–8	0,6–0,8
	Жидкий пленочный ионообменник	Не менее 16	0,6–0,8
Ионообменная химическая реакция в растворе	Осадитель-гидрофобизатор	10–16	0,8–1,2
Коагуляция частиц дисперсной фазы	Коагулянт	Не менее 10	0,8–1,2
Гетерокоагуляция и адагуляция	Фаза, способствующая коагуляции частиц дисперсий	4–8	0,6–0,8
Флотоэкстракция	Экстрагент	4–8	0,6–0,8

Если извлечение коллигенда сводится к образованию в растворе малорастворимых соединений (за счет ионообменного химического взаимодействия ионов коллигенда и собирателя) и к последующей флотации частиц дисперсной фазы, собиратель выполняет одновременно функции как осадителей ионов коллигенда, так и гидрофобизатора частиц образующейся фазы — сублата. Выбор собирателя в этом случае определяется, с одной стороны, растворимостью сублата, а с другой — электроповерхностными свойствами частиц дисперсной фазы. Наилучшие результаты при осуществлении такого процесса достигаются в большинстве случаев с помощью собирателей, имеющих значения $\rho = 10–16$ и ГОС = 0,8–1,2.

При флотационном разделении дисперсных систем, сформированных ранее без участия собирателя (гидрозоли, эмульсии, микробиологические суспензии и др.), ионогенные ПАВ выполняют обычно функции коагулянта частиц дисперсной фазы. В этом качестве могут быть использованы практически все ионогенные ПАВ, имеющие значения ρ не менее 10 и ГОС = 0,8–1,2.

Наконец, флотационное выделение диспергированных и истинно растворенных веществ может быть осуществлено с помощью эмульгированных собирателей. При этом в случае выделения диспергированных веществ стремятся создать условия для гетерокоагуляции частиц дисперсной фазы с капельками эмульсии, образованной собирателем, а в случае выделения растворенных форм коллигенда — условия для экстракции коллигенда эмульгированным собирателем. В том и другом случае процесс заканчивается переходом частиц дисперсий

на границу раздела фаз раствор — газ с их последующим концентрированием. С учетом значений pH дисперсионной среды, при которых ионогенные ПАВ переходят в малоионизированные нерастворимые формы, оптимальные значения p для этих процессов находятся в пределах 4–8, а ГОС = 0,6–0,8.

Более подробный анализ закономерностей различных вариантов флотационных процессов и связи их параметров с гидрофильно-олеофильными характеристиками ПАВ представлен в следующих главах.

ГЛАВА III

АДСОРБЦИОННО-ПУЗЫРЬКОВЫЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРОВ

В соответствии с классификацией, рассмотренной в главе I, процессы флотационного выделения веществ из их истинных растворов целесообразно свести в отдельную группу, объединенную термином «адсорбционно-пузырьковые методы».

В основе этих методов лежит способность компонентов растворов адсорбироваться на поверхности движущихся пузырьков воздуха и концентрироваться в поверхностных слоях пены. По мнению авторов [4–7], эти методы могут найти самое широкое применение для выделения веществ из ультраразбавленных растворов. Вместе с тем вопрос об их использовании в технологических целях до сих пор остается весьма проблематичным. В связи с этим большое значение приобретает количественная оценка границ применимости эффективности «адсорбционно-пузырьковых методов», знание основных закономерностей оптимального выделения и концентрирования различных по природе веществ, поиск путей интенсификации процессов и расширения областей их использования.

Адсорбционно-пузырьковые процессы включают в себя несколько последовательно протекающих стадий: диффузионный переход компонентов раствора на поверхность всплывающих пузырьков воздуха, собственно их адсорбция и, наконец, разделение и концентрирование в пенном слое.

3.1. Понятие толщины поверхностного слоя

При рассмотрении поверхностных явлений используют два метода составления уравнений баланса для экстенсивных (объема, энергии, энтропии и т. д.) и интенсивных (плотности, концентрации) величин: «метод избытков» Гиббса [191], опирающийся на понятие геометрической поверхности, разделяющей сосуществующие фазы, и метод, предложенный голландскими физиками (Ван-дер-Ваальс и др.), использующими представление о поверхности раздела (разрыва) как поверхностном слое, обладающем конечной толщиной [192].

Под поверхностным слоем обычно понимают неоднородную зону между двумя соприкасающимися фазами, внутри которой происходит изменение локальных свойств (таких как плотность, концентрация, тензор давления, вектор поляризации и т. п.) при движении от одной фазы к другой. Внутри поверхностного слоя могут существовать очень большие градиенты локальных свойств, так что изменения последних могут быть существенными уже на расстояниях, сравнимых с молекулярными размерами (или межмолекулярными расстояниями в конденсированных системах). В условиях равновесия молекулярная структура поверхностного слоя полностью определяется природой и состоянием сосуществующих фаз, при этом температура и химические потенциалы веществ имеют одни и те же значения во всех частях системы.

Локальную концентрацию можно задать числом молей (или молекул) i -го компонента C_i в единице объема или же молярной долей:

$$x_i = c_i / \sum_i c_i. \quad (3.1)$$

Обе эти величины имеют среднестатистический смысл, и величина c_i совпадает с одночастичной функцией распределения, определяемой в статистической механике (см., например, [1]). В поверхностном слое величина c_i является функцией нормальной координаты z . Если поверхностный слой располагается между фазами α и β , то величина c_i меняется от значения c_i^α к значению c_i^β и, в принципе, возможны два вида концентрационного профиля $c_i(z)$:

— монотонное изменение c_i , так что содержание данного компонента в поверхностном слое является промежуточным по отношению к соприкасающимся фазам (рис. 3.1, кривая 1);

— наличие экстремума (максимума или минимума) c_i внутри поверхностного слоя (рис. 3.1, кривая 2).

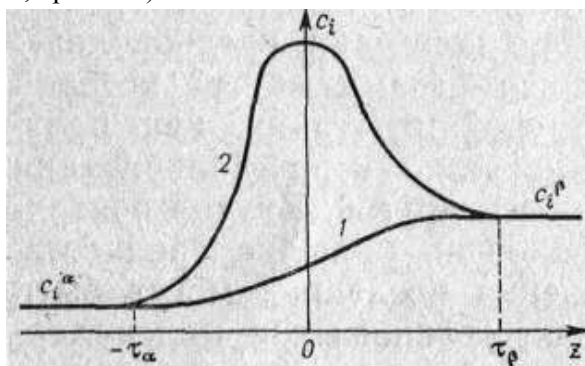


Рис. 3.1

Изменение локальной концентрации внутри поверхностного слоя

Последний случай характерен для систем, содержащих поверхностно-активные вещества, причем самому поверхностно-активному веществу соответствует максимум на кривой $c_i(z)$ (обычно содержание поверхностно-активного вещества в поверхностном слое намного выше, чем в объемных фазах, что и создает предпосылки для поверхностного разделения).

Поскольку значение локальной концентрации (как и значения других локальных свойств) асимптотически приближается к значению в объеме, точного значения толщины поверхностного слоя не существует. Очевидно, можно говорить лишь об эффективной толщине, соответствующей наиболее значительному изменению локальных свойств. Существование эффективной толщины следует хотя бы из того, что на достаточных расстояниях при движении в глубь объемной фазы отклонения локальных свойств от их объемных значений становятся меньше величины флуктуации.

Из сказанного следует, что понятие эффективной толщины поверхностного слоя тесно связано с формой профиля локальных свойств. Однако локальные свойства поверхностных слоев очень трудно поддаются прямому эксперимен-

тальному исследованию. Обычно из опыта определяют интегральные характеристики поверхностного слоя, такие как адсорбция и поверхностное натяжение.

Предложено несколько способов выражения эффективной толщины поверхностного слоя с помощью исследования профиля локальных свойств. Обсуждение этих способов приводится в [192–194]. Произведенные оценки показывают, что в простых бинарных смесях толщина поверхностных слоев в отношении их состава (вдали от критической точки) не превышает нескольких десятков ангстрем.

3.2. Фундаментальные уравнения поверхностных слоев и объемных фаз

В сложных смесях эффективная толщина поверхностного слоя, определяемая по отношению к локальной концентрации, может быть различной для разных веществ. Для целей поверхностного разделения особое значение имеет толщина, определяемая по отношению к концентрации поверхностно-активных веществ, которая может быть весьма малой, если учесть, что адсорбционный слой поверхностно-активных веществ составляет лишь часть поверхностного слоя на границе двух фаз, не говоря уже о том, что при малых концентрациях поверхностно-активных веществ их адсорбция имеет мономолекулярный характер.

В процессе поверхностного разделения возможно отделение:

— только поверхностного слоя (или даже его части, например, адсорбционного слоя);

— более толстой поверхностной части системы, включающей в себя поверхностный слой и прилегающий слой объемной фазы.

Первый случай может реализоваться при адсорбции из газовой фазы в динамических условиях, второй характерен для жидких растворов (например, при применении пенного разделения).

Из первого и второго законов термодинамики следует, что изменение энергии U открытой системы в равновесных условиях есть

$$dU = TdS + dW + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i, \quad (3.2)$$

где T — температура; S — энтропия; dW — работа, совершаемая над системой внешними телами; n — число компонентов; μ_i и m_i — полный химический потенциал и число молей i -го компонента.

Если внешние тела совершают только механическую работу (при этом система деформируется), то величина dW дается выражениями:

— для объемной фазы

$$dW = -pdV; \quad (3.3)$$

— для плоского поверхностного слоя (поверхностный слой можно считать плоским, если его толщина значительно меньше главных радиусов кривизны поверхности)

$$dW = -p_N dV + \sigma dA, \quad (3.4)$$

где p — давление; V — объем; p_N — нормальная составляющая тензора давления в поверхностном слое (по условиям равновесия эта величина одинакова для всех точек поверхностного слоя и равна внешнему давлению); σ — поверхностное натяжение; A — площадь поверхности.

Подстановка (3.3) в (3.2) приводит к основному фундаментальному уравнению для объемных фаз

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i, \quad (3.5)$$

откуда следует еще два фундаментальных уравнения:

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i, \quad (3.6)$$

$$Vdp = SdT + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i. \quad (3.7)$$

Фундаментальные уравнения (3.5) и (3.6) можно записать также в терминах:

— свободной энергии Гельмгольца

$$F = U - TS = -pV + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i; \quad (3.8)$$

— энтальпии

$$H = U + pV = TS + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i; \quad (3.9)$$

— термодинамического потенциала Гиббса (свободной энергии Гиббса)

$$G = U - TS + pV = \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i; \quad (3.10)$$

— большого термодинамического потенциала

$$\Omega = U - TS - \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i = -pV. \quad (3.11)$$

В частности, для свободной энергии Гиббса из (3.5) получаем уравнение

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i, \quad (3.12)$$

откуда видно, что G — характеристическая функция температуры, давления и масс компонентов. Такой выбор переменных часто является весьма удобным, и поэтому функцию G широко используют на практике. Часто используют молярную величину свободной энергии Гиббса

$$g = G/m, \quad (3.13)$$

для которой уравнения (3.10) и (3.12) принимают форму

$$g = \sum_{i=1}^n \mu_i x_i, \quad (3.14)$$

$$dg = -SdT + vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dx_i, \quad (3.15)$$

где $m = \sum_{i=1}^n m_i$ — общее число молей данной фазы; $x_i = m_i/m$ — молярная доля i -го компонента; $s = S/m$ — молярная энтропия; $v = V/m$ — молярный объем.

Молярные доли связаны соотношением

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1; \quad \sum_{i=1}^n dx_i = 0, \quad (3.16)$$

которое должно быть учтено в (3.15) для правильной записи его в виде полного дифференциала

$$dg = -S dT + v dp + \sum_{i=1}^{n-1} (\mu_i - \mu_n) dx_i. \quad (3.17)$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right)_{T, p \{x_k \neq i, n\}} = \mu_i - \mu_n, \quad (3.18)$$

где $T, p \{x_k \neq i, n\}$ означает набор всех величин $x_k \neq i, n$.

Из (3.17) также следует соотношение

$$d \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) = - \frac{\partial s}{\partial x_i} dT + \frac{\partial v}{\partial x_i} dp + \sum_{k=1}^{n-1} g_{ik} dx_k, \quad (3.19)$$

где для краткости введено обозначение

$$g_{ik} \equiv (\partial^2 g / \partial x_i \partial x_k)_{T, p}. \quad (3.20)$$

Обратимся теперь к уравнениям для поверхностного слоя. Подставив (3.4) в (3.2), получим

$$dU = TdS - p_N dV + \sigma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i. \quad (3.21)$$

Из (3.21) следуют еще два уравнения:

$$U = TS - p_N V + \sigma A + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i, \quad (3.22)$$

$$Ad\sigma = -SdT + Vdp_N - \sum_{i=1}^n m_i d\mu_i. \quad (3.23)$$

Функции F , H , G и Ω для поверхностного слоя определяются в полной аналогии с выражениями (3.8)–(3.11) при замене pV на $p_N V - \sigma A$. Так, для термодинамического потенциала Гиббса имеем уравнения

$$G = U - TS + p_N V - \sigma A = \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i, \quad (3.24)$$

$$dG = -SdT + Vdp_N - Ad\sigma + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i, \quad (3.25)$$

$$dg = -SdT + vdp_N - ad\sigma + \sum_{i=1}^{n-1} (\mu_i - \mu_n) dx_i, \quad (3.26)$$

где $a = A/m$ — молярная поверхность.

Из (3.26) следуют соотношения

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right)_{T,p,\sigma, \{x_{k \neq i,n}\}} = \mu_i - \mu_n, \quad (3.27)$$

$$d \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) = - \frac{\partial s}{\partial x_i} dT + \frac{\partial v}{\partial x_i} dp - \frac{\partial a}{\partial x_i} d\sigma + \sum_{k=1}^{n-1} g_{ik} dx_k, \quad (3.28)$$

где

$$g_{ik} \equiv (\partial^2 g / \partial x_i \partial x_k)_{T,p,\sigma} \quad (3.29)$$

Обсудим теперь связь фундаментальных уравнений для объемных фаз и поверхностного слоя. Прежде всего, заметим, что применять уравнение (3.2) к поверхностному слою можно лишь при условии самостоятельного существования поверхностного слоя. Иными словами, границы поверхностного слоя должны быть выбраны с надежным запасом, так что при изолировании по этим границам поверхностный слой сохраняется неизменным. Фактически это означает, что толстый поверхностный слой должен включать в себя и прослойки (пусть очень тонкие) обеих соприкасающихся фаз, т. е. уравнение (3.2) применяется уже к двухфазной системе. При этом толщина прослоек объемных фаз не имеет особого значения.

Действительно, поскольку для поверхностного слоя (σ), находящегося между фазами α и β , в силу условий равновесия

$$T^\sigma = T^\alpha = T^\beta, \quad (3.30)$$

$$p_N = p^\alpha = p^\beta, \quad (3.31)$$

$$\mu_i^\sigma = \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, \quad (3.32)$$

то при прибавлении к уравнению (3.21) уравнений для объемных фаз (3.5) вид уравнения (3.21) не меняется.

С другой стороны, мы можем вычитать из уравнения (3.21) соответствующие уравнения для прилегающих слоев объемных фаз при заданном положении границ поверхностного слоя. Если эти границы включают в себя эффективную толщину поверхностного слоя, то вид уравнения (3.21) также меняться не будет. Но если границы поверхностного слоя попадают в область заметной неоднородности, то после вычитания уравнений вида (3.5) для фаз α и β из уравнения (3.21) последнее примет вид

$$d\bar{U} = Td\bar{S} - p_N dV + \sigma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i d\bar{m}_i, \quad (3.33)$$

где чертой отмечены избыточные величины для слоя заданной конечной толщины.

В пределе нулевой толщины ($V = 0$) уравнение (3.33) переходит в уравнение Гиббса

$$d\bar{U} = Td\bar{S} + \sigma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i d\bar{m}_i. \quad (3.34)$$

Соответственно уравнения (3.22) и (3.23) принимают вид

$$\bar{U} = T\bar{S} + \sigma A + \sum_{i=1}^n \mu_i \bar{m}_i, \quad (3.35)$$

$$d\sigma = -\bar{s}dT - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i, \quad (3.36)$$

где $\bar{s} = \bar{S}/A$; $\Gamma = \bar{m}_i/A$ — абсолютная адсорбция i -го компонента.

Уравнение (3.36) широко известно как уравнение адсорбции Гиббса.

Итак, мы можем сказать, что уравнения (3.21)–(3.23) в равной степени применимы к поверхностному слою (с учетом его эффективной толщины) и к сколь угодно толстому слою двухфазной системы, содержащему внутри себя поверхностный слой. Последнее позволяет использовать уравнения (3.21)–(3.23) при анализе процессов поверхностного разделения с захватом объемной фазы, когда всю отделяемую часть двухфазной системы можно для простоты трактовать как поверхностный слой.

3.3. Дифференциальные уравнения открытых объемно-поверхностных процессов

Следуя разработанной теории поверхностного разделения веществ, созданной А. И. Русановым с соавторами [7], «адсорбционно-пузырьковые» процессы по своему характеру можно рассматривать как открытые объемно-поверхностные процессы. Суть этих процессов, как отмечено в главе I, состоит в том, что извлечение компонентов растворов на подвижной границе раздела фаз раствор — воздух достигается за счет непрерывно осуществляемого однократного или многократного распределения компонентов между объемной (водной) фазой и поверхностным слоем.

Однократное распределение компонентов осуществляется обычно при реализации беспенных методов поверхностного разделения во время контакта всплывающих пузырьков с объемом водного раствора. Многократное распределение компонентов раствора связывают с пенным фракционированием, когда процесс включает в себя образование над раствором пенной фракции, отбора и переноса ее в новый раствор, над которым снова образуется пенная фракция, и т. д. (такой процесс может быть осуществлен также в одном аппарате). Рассматриваемые далее дифференциальные уравнения открытых объемно-

поверхностных процессов применимы как для тех, так и для других процессов. Для пояснения по аналогии напомним, насколько тесно связано поведение многокомпонентных смесей в традиционных процессах ректификации и дистилляции.

Рассмотрим двухфазную систему, в которой протекает процесс поверхностного разделения. Пусть система состоит из n химически не взаимодействующих компонентов R_i ($i = 1, 2, \dots, n$). В любой момент процесса при изменении общего числа молей системы на dm вследствие отделения такого же количества поверхностного слоя общее количество компонента R_i в системе изменится на величину

$$d(mx_i) = x_i^\sigma dm, \quad (3.37)$$

где x_i — брутто-молярная доля компонента R_i в системе в целом; x_i^σ — молярная доля того же компонента в поверхностном слое.

Отметим, что величинам x_i , x_i^σ может быть придан смысл массовых долей, если величина m выражается в единицах массы, а не в числах молей.

Соотношение (3.37) после дифференцирования в левой части легко преобразуется к виду

$$dx_i = (x_i^\sigma - x_i) \frac{dm}{m}. \quad (3.38)$$

Из числа n уравнений (3.38) только $n - 1$ независимы, поскольку на значения долей x_i накладываются ограничения

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1; \quad \sum_{i=1}^n x_i^\sigma = 1. \quad (3.39)$$

Запишем уравнение (3.38) в форме

$$dx_i / d \ln m = x_i^\sigma - x_i. \quad (3.40)$$

Соотношение (3.40) выражает независимые условия баланса массы. Однако необходимо учесть, что при заданных условиях эксперимента x_i^σ является функцией от x_1, x_2, \dots, x_{n-1} , которая в случае равновесных открытых поверхностных процессов может быть определена из условий равновесия поверхностного слоя с объемными фазами. В результате уравнение (3.40) в сочетании с условиями равновесия образует динамическую систему дифференциальных уравнений, описывающую процесс поверхностного разделения.

Равновесные процессы представляют интерес по двум причинам. Во-первых, равновесные процессы поверхностного разделения встречаются на практике, когда адсорбционное равновесие достигается относительно быстро и реализуется в определенной области скоростей процесса. Во-вторых, равновесный процесс представляет интерес как предельный случай любого реального процесса.

Когда поверхностное разделение осуществляется преимущественно из-за различий поверхностных активностей отдельных веществ, равновесный процесс отвечает наиболее полному разделению и может служить эталоном сравнения при определении эффективности неравновесного процесса. Уравнение

(3.40) остается справедливым и тогда, когда открытый объемно-поверхностный процесс протекает неравновесно. Его применение возможно как при отсутствии равновесия поверхностного слоя с объемной фазой, так и при неравновесной неоднородной объемной фазе. Однако в этих случаях вид зависимости $x_i = f(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$ определяется динамикой всех необратимых процессов в системе.

Решение системы уравнений (3.40) в форме

$$x_i = x_i(m), i = 1, 2, \dots, n - 1 \quad (3.41)$$

выражает зависимость состава системы от ее массы и дает формулы для расчета процессов разделения. Геометрической интерпретацией решений (3.41) могут служить траектории в $(n - 1)$ -мерном концентрационном пространстве. Траектории системы (3.40), играющие роль векторных линий процесса, будем называть линиями поверхностного разделения или траекториями процесса. По указанным линиям смещается состав системы в течение процесса. Полная диаграмма линий поверхностного разделения описывает протекание процессов разделения при любом интересующем составе системы.

Естественно, что уравнение (3.40) сохраняет справедливость и тогда, когда процесс поверхностного разделения протекает практически при участии только одной из соприкасающихся объемных фаз (фазы α). В этом случае, часто встречающемся на практике, вторая фаза (фаза β) играет лишь роль носителя и не принимает участия в массообмене, как, например, твердая фаза адсорбента в процессе адсорбционного разделения и т. п. При указанных условиях уравнение (3.40) можно относить к системе «фаза α и ее поверхностный слой». В дальнейшем уравнение (3.40) будет применяться именно в системах подобного типа. Для определенности будем называть фазу α раствором, хотя это может быть и газовая смесь. Рассмотрим для указанного случая еще модификацию уравнения (3.40). Воспользуемся соотношениями

$$mx_i = m^\alpha x_i^\alpha + m^\sigma x_i^\sigma; m = m^\alpha + m^\sigma, \quad (3.42)$$

в которых величины m^α, x_i^α относятся к раствору, а аналогичные по смыслу, но с индексом σ — к поверхностному слою. Преобразуем (3.37) с помощью (3.42) к виду

$$m^\alpha dx_i^\alpha + m^\sigma dx_i^\sigma = (x_i^\sigma - x_i^\alpha) dm^\alpha. \quad (3.43)$$

Если $m^\alpha \gg m^\sigma$, как это часто бывает в эксперименте, то из соотношений (3.43) с достаточной точностью следует уравнение

$$dx_i^\alpha / d \ln m^\alpha = x_i^\sigma - x_i^\alpha. \quad (3.44)$$

Уравнение (3.44) аналогично по форме уравнению (3.40), но содержит переменные, относящиеся к раствору, и по сравнению с (3.40) проявляет большее сходство с уравнениями для открытых фазовых процессов. Уравнение (3.44) можно применять, когда существование поверхностного слоя само по себе не сказывается на составе фазы α . В общем случае, когда роль поверхностных явлений существенна, величины x_i и x_i^α различаются заметно и остается справедливым только уравнение (3.40).

Уравнения, рассмотренные выше, при соответствующих условиях можно использовать для исследования процессов открытого поверхностного разделения. В частности, можно непосредственно интегрировать уравнения (3.40) и (3.44), если в каком-либо виде известна зависимость x_i^σ от состава системы. Эта зависимость может быть определена экспериментально или найдена методами статистической механики. Такой подход целесообразен в конкретных случаях, однако обсуждение отдельных случаев не заменяет исследования общих закономерностей.

В связи с этим в качестве другого подхода для исследования процессов поверхностного разделения могут быть применены методы качественной теории дифференциальных уравнений. Примечательная черта указанных методов — возможность исследования общих свойств решений систем (3.40) и (3.44) с помощью дифференциальных уравнений термодинамического равновесия без частных предположений о характере зависимости x_i^σ от состава системы во всем интервале составов. При этом системы уравнений (3.40) и (3.44) дополняются термодинамическими уравнениями (3.45) и (3.46):

$$\left[a - a_o - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i^\sigma - x_i) \partial a_o / \partial x_i \right] d\sigma = - \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^\sigma - x_i) g_{ik} dx_k, \quad (3.45)$$

$$ad\sigma = -s^{\alpha\sigma} dT + v^{\alpha\sigma} dp - \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^\sigma - x_i^\alpha) g_{ik}^\alpha dx_k^\alpha,$$

$$ad\sigma = -(s^{\alpha\sigma} - s^{\alpha\beta}) dT + (v^{\alpha\sigma} - v^{\alpha\beta}) dp - \sum_{i,k=1}^{n-1} [x_i^\sigma - x_i^\beta] g_{ik}^\alpha dx_k^\alpha. \quad (3.46)$$

Заметим, что уравнения (3.45) и (3.46) выведены для поверхностных слоев конечной толщины, но в них отсутствуют предположения о каком-то конкретном значении толщины. Поэтому они применимы для исследования открытых поверхностных процессов, когда понятие поверхностного слоя и его толщины определяется в соответствии с процедурой отделения поверхностной части системы. Если, например, эта процедура состоит в срезании поверхностной части системы (включающей в себя истинный поверхностный слой) до определенной глубины h , то величина h будет играть роль толщины поверхностного слоя в термодинамических уравнениях.

3.4. Молекулярная адсорбция ПАВ на поверхности всплывающих пузырьков воздуха

Основой для определения величин адсорбции может служить уравнение Гиббса [3.36]. При условии постоянства температуры оно преобразуется и принимает вид

$$d\sigma = - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i. \quad (3.47)$$

Однако использование химических потенциалов в качестве переменных не совсем удобно, поскольку они не определяются непосредственно из эксперимента.

Используя выражение для химического потенциала

$$\mu_i = \mu_{i(T,P)}^0 + RT \ln a_i, \quad (3.48)$$

где $\mu_{i(T,P)}^0$ — стандартная часть химического потенциала адсорбата i ; a_i — термодинамическая активность адсорбата, а также принимая во внимание, что

$$d\mu_i = RT d \ln a_i, \quad (3.49)$$

получено другое более удобное выражение для гиббсовской адсорбции

$$\Gamma_{i(n)} = -\frac{a_i}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_i} \right) n_{j \neq i}. \quad (3.50)$$

Если раствор близок к идеальному и коэффициент активности адсорбата может быть принят равным единице, уравнение (3.50) переходит в широко используемые уравнения Гиббса для неэлектролитов

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right), \quad (3.51)$$

где c — молярная концентрация адсорбата, и для электролитов (при их диссоциации в полярной фазе и отсутствии диссоциации в поверхностном слое)

$$\Gamma = -\frac{c_{\pm}}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_{\pm}^{\nu}} \right), \quad (3.52)$$

где ν — стехиометрический коэффициент.

Следовательно, зная зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации растворенного вещества, по уравнениям (3.51) и (3.52) можно рассчитать изотермы адсорбции этого компонента, а также определить величины максимальной адсорбции и площадей, приходящихся на одну молекулу адсорбата в поверхностном слое.

Теоретические исследования, проведенные А. И. Русановым с соавторами [153], открывают возможности для экспериментального изучения и анализа процессов адсорбционного концентрирования и разделения компонентов растворов на подвижной границе раздела фаз раствор — газ. В частности, в этих целях может быть использован метод всплывающего пузырька воздуха. Суть этого метода состоит в том, что монодисперсные пузырьки воздуха пропускаются через раствор, содержащий поверхностно-активные компоненты, а затем отделяются от раствора вместе с «захваченной» ими поверхностной частью системы, включающей в себя истинный поверхностный слой. Отделенная от раствора таким образом поверхностная часть системы анализируется на содержание в ней поверхностно-активного компонента. Адсорбция ПАВ (Γ) может быть определена в этом случае с помощью достаточно простого соотношения

$$\Gamma = (c_s - c_0)h, \quad (3.53)$$

где c_s — концентрация ПАВ в поверхностном слое; c_0 — концентрация ПАВ в объеме раствора; h — эффективная толщина поверхностного слоя (отделяемой поверхностной части двухфазной системы).

При резко выраженной способности вещества к адсорбции и его малой объемной концентрации имеем $c_s \gg c_0$ и, следовательно,

$$\Gamma = c_s h, \quad (3.54)$$

т. е. адсорбция приближенно равна количеству вещества в адсорбционном слое на единицу поверхности. Разумеется, это справедливо тогда, когда адсорбат не только нелетуч, но и практически нерастворим в жидкой фазе ($c_0 \approx 0$). В этих условиях адсорбат целиком сосредоточен в поверхностном слое. Переход от адсорбции (избытка) к концентрации вещества в поверхностном слое, отражаемый формулами (3.52)–(3.53), позволяет более наглядно рассматривать свойства адсорбционных слоев, сопоставляя их со свойствами обычных макроскопических фаз.

Возможности метода всплывающего пузырька для изучения процессов поверхностного разделения этим не исчерпываются. Так, известно [7], что при деформации поверхности раздела фаз происходит перераспределение компонентов между объемом и поверхностным слоем. Если поверхность существенно изменяется во времени (подвержена деформации), то могут появиться новые механизмы разделения веществ. Особенно наглядно эти механизмы проявляются при длительном времени существования молекул адсорбата в поверхностном слое и протекании в нем необратимых процессов. По этой причине случай динамической поверхности требует особого рассмотрения.

К сожалению, имеющиеся в литературе сведения освещают в основном механизм и закономерности стационарной поверхности раствора, что же касается сведений о закономерностях адсорбции ПАВ на подвижной поверхности раствора, то они крайне малочисленны и противоречивы.

Ниже представлены результаты исследований [195–197] по адсорбции ионогенных ПАВ на всплывающих пузырьках воздуха.

С учетом имеющихся в литературе описаний приборов и установок для получения монодисперсной пены авторами была сконструирована специальная аппаратура для изучения адсорбции компонентов растворов на всплывающих близких по размерам пузырьках воздуха.

Установка состояла из сосуда для вспениваемой жидкости, источника постоянного и контролируемого потока газа, приспособлений для получения пузырьков подходящего размера и для сбора монодисперсной пены. Сосуд для вспениваемой жидкости (рис. 3.2) представлял собой вертикальную колонку 1 диаметром 3,5 см с тремя боковыми отростками внизу для подводящих воздух капилляров 5, 6 диаметром 0,2 см каждый и сообщающегося сосуда 2, который использовали для поддержания уровня жидкости в колонке на определенной высоте. Вверху колонка заканчивалась узкой загибающейся книзу трубкой 12 диаметром 0,9 см и длиной 12 см от изгиба. Вспениваемая жидкость заполняла колонку до узкой трубки (12) и на этом уровне поддерживалась в течение всего опыта.

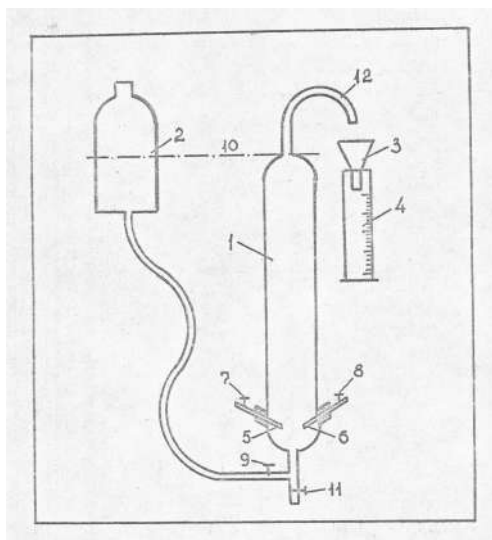


Рис. 3.2

Адсорбционная колонка:

1 — колонка; 2 — сообщающийся сосуд с исследуемым раствором; 3 — воронка; 4 — мерный цилиндр; 5 и 6 — капилляры; 7 и 8 — краны для подачи воздуха; 9 — кран для подачи в колонку раствора и поддержания постоянного уровня в колонке; 10 — уровень раствора в колонке; 11 — кран для выливания раствора из колонки; 12 — трубка.

Диаметр пузырьков воздуха определялся фотографически и колебался в пределах от 0,35 до 0,46 см. Скорость подъема всплывающих пузырьков составляла 0,21–0,22 м/с. Время пребывания пузырьков в растворе регулировали путем изменения высоты колонки, т. е. изменения высоты столба жидкости над капиллярами. Таким образом, при изменении высоты колонки от 30 до 180 см время всплывания пузырька менялось в пределах от 1,5 до 9,0 с.

Необходимо отметить, что в ходе опыта ионная сила раствора и концентрация в нем ПАВ практически не изменялись ввиду малой величины поверхности раздела, создававшейся в колонке в единицу времени, и сравнительно большого объема раствора, находящегося в колонке. Температура раствора также поддерживалась постоянной с помощью термостатирующей водяной рубашки.

Опыты по изучению адсорбции компонентов растворов проводили следующим образом. Раствор с определенной концентрацией веществ заливали в колонку при перекрытых кранах капилляров. Жидкость в маностате устанавливалась на определенной высоте, необходимой для обеспечения определенного постоянного давления, после чего включался компрессор. Когда пузырьки воздуха начинали выходить из трубки маностата, открывались все три крана капилляров. После того как устанавливался равномерный поток пены в узком конце колонки, пену собирали в приемный сосуд, затем механически разрушали и анализировали на содержание адсорбируемого компонента. На основании

полученных данных рассчитывалось количество вещества, адсорбированное 1 см² поверхности пузырьков воздуха. Расчет производился по формуле

$$\Gamma = \frac{(c_s - c_0)V}{S}, \quad (3.55)$$

где Γ — адсорбция; c_0 и c_s — соответственно концентрации вещества в растворе и в пенной фракции, собранной за время опыта; S — общая поверхность пузырьков, пропущенных через раствор за время опыта:

$$S = \frac{W_1}{V_1} S_1 + \frac{W_2}{V_2} S_2 + \frac{W_3}{V_3} S_3, \quad (3.56)$$

где W_1, W_2, W_3 — объем воздуха, прошедшего соответственно через первый, второй и третий капилляры за время опыта; V_1, V_2, V_3 — объемы пузырьков воздуха, образующихся на концах капилляров; S_1, S_2, S_3 — поверхность пузырьков воздуха, образующихся на концах капилляров.

Проведенные исследования показали, что величины адсорбции ПАВ на подвижной поверхности раздела фаз раствор — газ определяются в первую очередь природой и формами нахождения ПАВ в водных растворах.

Предельные величины адсорбции сильноионизированных ПАВ (значения коэффициента гидрофильности $\rho \geq 16$) могут быть определены непосредственно из изотерм адсорбции (рис. 3.3).



Рис. 3.3

Изотермы адсорбции ДБСН (1), ДОБАХ (2) и ЦПХ (3) на подвижной поверхности раздела фаз раствор — газ (значение pH растворов: 1 — 6,8; 2, 3 — 6,5)

Экспериментально определенные значения этих величин находятся в удовлетворительном соответствии со значениями величин предельной адсорбции, вычисленными по классическому уравнению Гиббса для сильных электролитов [315]:

$$-\frac{d\sigma}{RT} = x\Gamma_{AB} d \ln f_{AB} m_{AB}, \quad (3.57)$$

где σ — поверхностное натяжение; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура раствора; Γ_{AB} — поверхностный избыток ПАВ, m_{AB} — средняя мо-

лярность ПАВ; f_{AB} — средний коэффициент активности ПАВ, определенный по уравнению Дебая — Хюккеля

$$\lg f_{AB} = 1 - 0,58\sqrt{m_{AB}}; \quad (3.58)$$

x — коэффициент, зависящий от природы и концентрации индифферентного электролита в растворе.

Так, величины предельной адсорбции Γ_{∞} истинно растворенных ПАВ — цетилпиридиний хлорида (ЦПХ), диметилоктадецилбензиламмоний хлорида (ДОБАХ) и додецилбензолсульфонат натрия (ДБСН) из их растворов, не содержащих избытка электролита, определены из изотерм адсорбции (рис. 3.3) и равняются соответственно $1,35 \cdot 10^{-10}$; $1,46 \cdot 10^{-10}$; $1,95 \cdot 10^{-10}$ моль/см². Такие величины поверхностных избытков ПАВ получаются из уравнения Гиббса (3.57) при значениях коэффициента x , равных 1,2–1,3.

Значительный избыток электролитов повышает адсорбцию ПАВ в 1,6–2 раза, что соответствует предельному насыщению поверхностного слоя и величинам поверхностных избытков ПАВ, вычисленных из уравнения Гиббса при значениях коэффициента x , близких к 1,0. Концентрация введенных в раствор электролитов, при которой достигается предельная адсорбция ПАВ, определяется зарядностью, а в некоторых случаях и природой противоиона.

Что касается экспериментально найденных величин равновесных концентраций ПАВ, соответствующих их предельной адсорбции на подвижной поверхности раздела фаз раствор — газ (рис. 3.3), то они совпадают с величинами ККМ этих ПАВ, определенными методами измерения светорассеяния и поверхностного натяжения растворов.

Характеристики адсорбции ПАВ, определенные экспериментально путем измерения поверхностного натяжения и приведенные в таблице 3.1, находятся в удовлетворительном соответствии с характеристиками, полученными методом всплывающих пузырьков воздуха.

Таблица 3.1

Предельная адсорбция Γ_{∞} и площадь, приходящаяся на одну молекулу додецилсульфата натрия в насыщенном адсорбционном слое при различных концентрациях электролита

$C_{эл}$, моль/л	$C \cdot \Gamma_{\infty} \cdot 10^4$, моль/л	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-10}$, моль/см ²	$A_0 \cdot 10^{15}$, см ²
0,1	5,0±0,2	2,17±0,03	4,6
0,35	2,2±0,03	2,32±0,03	4,3
0,5	1,1±0,02	2,38±0,03	4,2

Обширные данные о величинах Γ_{∞} и A_0 различных по природе ПАВ приводятся в соответствующей литературе [174].

Использование уравнения Гиббса для определения предельных величин адсорбции слабоионизированных ПАВ (значения $p < 16$) наталкивается на ряд ограничений, связанных с изменением состояния ПАВ в объеме раствора или на поверхности раздела фаз. Следствием таких изменений является образование на границе растворов коллоидных слабоионизированных ПАВ с воздухом нерастворимых поверхностных слоев.

В силу этих обстоятельств адсорбция коллоидных ПАВ на подвижной поверхности раздела фаз раствор — газ в значительной степени зависит от величины pH и предыстории растворов ПАВ [73–74, 199]. Так, например, из рисунка 3.4 следует, что величины адсорбции стеарата натрия и желатина на поверхности пузырьков воздуха возрастают по мере увеличения возраста растворов ПАВ.

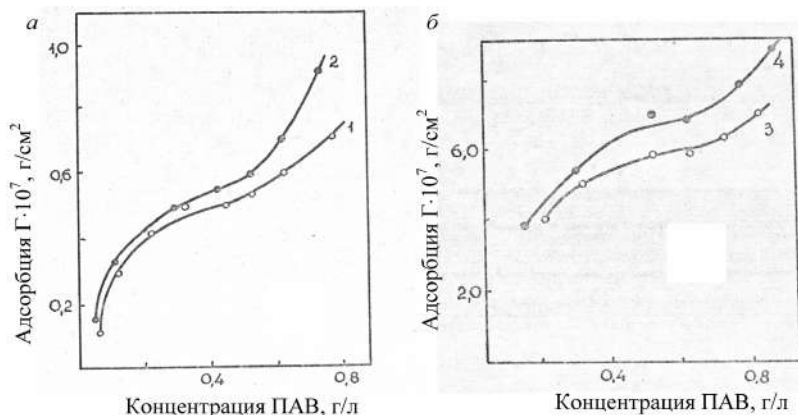


Рис. 3.4

Адсорбция:

a — стеарата калия (1, 2); *б* — желатина (3, 4) на подвижной поверхности раздела фаз раствор — газ (возраст растворов ПАВ, сутки: 1, 4 — 2; 2 — 4; 3 — 1; высота столба жидкости над капиллярами — 1 м).

Причиной увеличения адсорбции в этих случаях является агрегация молекул ПАВ в объеме раствора и на поверхности и пузырьков воздуха, вызванная усилением гидрофобных взаимодействий, изменением конформационного состояния ПАВ, протеканием реакций гидролиза и другими явлениями, комплекс которых принято называть «старением растворов ПАВ».

Значения pH, при которых достигается максимальная адсорбция коллоидных ПАВ, соответствуют их изоэлектрическому состоянию [73, 199].

Величины предельной адсорбции Γ_{∞} коллоидных ПАВ рассчитывали, исходя из кинетических кривых, изображенных на рисунках 3.5а, б с помощью уравнений

$$\ln \frac{\Gamma_{\infty}}{\Gamma_{\infty} - \Gamma_t} = -kt, \quad (3.59)$$

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k(\Gamma_{\infty} - \Gamma_t) \quad (3.60)$$

путем подстановки в них значений Γ_t , определенных для различных значений t , и совместного их решения (где k — константа скорости адсорбции).

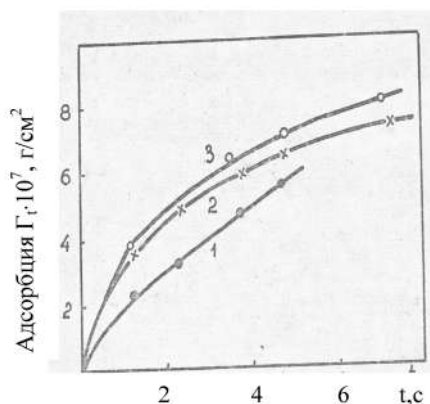


Рис. 3.5а

Кинетика адсорбции желатина на подвижной поверхности раздела фаз
раствор — газ. Концентрация желатина в растворе, г/л:
1 — 0,2; 2 — 0,4; 3 — 0,6. Значение pH растворов 5,5.

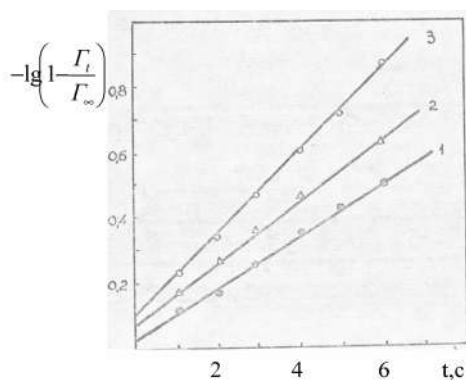


Рис. 3.5б

Зависимость между величиной $-\lg\left(1 - \frac{\Gamma_t}{\Gamma_\infty}\right)$ и временем всплывания пузырьков
воздуха в растворе желатина (обозначения см. на рис. 3.5а)

При этом было установлено, что величины предельной адсорбции коллоидных ПАВ (солянокислого додециламина — ДДА, ацетата амина канифоли — ААК, стеарата натрия, желатина и др.), образующих на границе их растворов с воздухом нерастворимые поверхностные пленки, значительно (в 10–20 раз) превышают величины предельной адсорбции сильноионизированных ПАВ.

Сопоставление величин адсорбции ПАВ в ионно-молекулярной и коллоидной формах привело к выводу, что интенсификация пенного выделения ПАВ (независимо от их природы) может быть достигнута за счет искусственного перевода ПАВ в коллоидные поверхностно-активные комплексы с помощью введения в растворы соединений, химически или адсорбционно взаимодействующих с ПАВ [73–74]. Сказанное подтверждается данными таблицы 3.2, в кото-

рой приведены значения величин предельной адсорбции хлорида диметилоктадециламмония (ДОБАХ) и солянокислого додециламина (ДДА) в виде коллоидных поверхностно-активных комплексов, образующихся при взаимодействии ДОБАХ и ДДА с $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ (значения величин предельной адсорбции истинно растворенных ДОБАХ и ДДА, определенные в аналогичных условиях опытов, равны соответственно $5,2 \cdot 10^{-8}$ и $3,5 \cdot 10^{-8}$ г/см²).

Таблица 3.2

Величины предельной адсорбции ДОБАХ и ДДА в виде коллоидных поверхностно-активных комплексов, образующихся при взаимодействии ДОБАХ и ДДА с $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$

№ пп	Условия получения комплексов при добавлении к 1 л воды, мл				Значение рН рас- твора	Пре- дельная адсорб- ция $\Gamma_{\infty} \cdot 10^7$, г/см ²
	1%-ного раствора ДОБАХ	1%-ного раствора ДДА	1%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$	0,5%-ного рас- твора $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$		
1	10	—	8	—	6,5	1,60
2	10	—	4	—	6,5	1,25
3	10	—	—	5	6,5	1,72
4	10	—	—	8	6,5	2,25
5	—	10	8	—	3,5	1,47
6	—	10	4	—	3,5	1,20
7	—	10	—	5	3,5	1,46
8	—	10	—	8	3,5	2,12

Рассмотрение кинетических зависимостей, кроме того, показывает, что время установления адсорбционного равновесия и величина константы скорости адсорбции k , определенные путем графического решения уравнения (3.59), так же, как и величина предельной адсорбции Γ_{∞} , в сильной степени зависят от состояния ПАВ в водных растворах.

В случае адсорбции ПАВ в ионно-молекулярной форме адсорбционное равновесие ПАВ между поверхностью всплывающих пузырьков воздуха и раствором достигается практически мгновенно (за 4,5–6 с); в случае адсорбции ПАВ в коллоидной форме для установления адсорбционного равновесия требуется значительно большее время (14–20 с).

При решении задач по кинетике адсорбции обычно рассматривают два предельных случая — диффузионную и чисто адсорбционную кинетику. Условия перехода от одного типа кинетики к другому можно получить путем сравнения времен диффузионной τ_d и адсорбционной $\tau_{ад}$ релаксации [200–203]. При справедливости неравенства $\tau_{ад} \ll \tau_d$ выполняется условие диффузионной кинетики, а при справедливости обратного неравенства $\tau_d \ll \tau_{ад}$ выполняется условие адсорбционной кинетики.

Время диффузионной релаксации τ_d обычно оценивают как время установления диффузионного равновесия в поверхностном слое, содержащем то же количество ПАВ, что и на равновесной поверхности. Время адсорбционной релаксации $\tau_{ад}$ получают из уравнения [7]

$$\tau_{\text{ад}} = \left(\alpha + \frac{\beta C}{\Gamma_{\infty}} \right)^{-1} = \frac{\Gamma}{\beta C}, \quad (3.61)$$

где Γ — равновесное значение адсорбции; β и α — соответственно коэффициенты адсорбции и десорбции.

Коэффициенты адсорбции β и десорбции α определяли из уравнения

$$\frac{d\Gamma_t}{dt} = \beta C \left(1 - \frac{\Gamma_t}{\Gamma_{\infty}} \right) - \alpha \Gamma_t, \quad (3.62)$$

представляющего собой кинетический аналог уравнения Лэнгмюра и основывающегося на представлении о лимитирующей роли потенциального энергетического барьера между поверхностным слоем и раствором.

После интегрирования (3.62) получаем:

$$\Gamma_t = \Gamma_{\text{max}} \left(1 - e^{-\left(\frac{\beta C}{\Gamma_{\text{max}}} + \alpha \right) t} \right) \quad (3.63)$$

или

$$-\ln \left(1 - \frac{\Gamma_t}{\Gamma_{\text{max}}} \right) = \left(\frac{\beta C}{\Gamma_{\text{max}}} + \alpha \right) t. \quad (3.64)$$

Из уравнения (3.64) следует, что

$$k = \frac{\beta C}{\Gamma_{\text{max}}} + \alpha. \quad (3.65)$$

Коэффициенты β и α , найденные из графических зависимостей (3.65), а также другие кинетические параметры адсорбции ПАВ на поверхности всплывающих пузырьков воздуха представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

**Кинетические характеристики адсорбции ПАВ
на поверхности всплывающих пузырьков воздуха**

ПАВ	C, г/л	k, с ⁻¹	$\beta \cdot 10^{-5}$, см/с	α , с ⁻¹	τ_d , с	$\tau_{ад}$, с	τ , с
Хлорид цетилпиридиния	0,3	0,22	0,96	0,25	6,0	3,7	4
	0,4	0,28			5,0	3,5	
	0,5	0,3			4,5	3,3	
Ацетат амин канифоли	0,3	0,055	5,7	0,033	14	18	30
	0,4	0,08			12	13	
	0,5	0,11			10	9	
Желатин (свежепри- готовленный)	0,2	0,068	9,8	0,046	14	15	21
	0,3	0,084			12	12	
	0,6	0,10			10	10	

Как следует из таблицы 3.3, значения величин τ_d и $\tau_{ад}$ для ПАВ, адсорбирующихся в коллоидной форме (ацетат амина канифоли, желатин), значительно превышают значения этих величин для ПАВ, адсорбирующихся в ионно-

молекулярной форме (хлорид цетилпиридиния). Однако сопоставление этих величин для каждого из ПАВ в отдельности не позволяет отдать явного предпочтения ни одному из указанных выше типов кинетики.

Отсюда естественно предположить, что различия в механизме адсорбции ПАВ в ионно-молекулярной и коллоидной формах определяются прежде всего средним временем пребывания молекул ПАВ в поверхностном слое (временем адсорбции) τ [305], связанным с коэффициентом десорбции α простым соотношением

$$\tau = \frac{1}{\alpha}. \quad (3.66)$$

Действительно, как видно из таблицы 3.3, время адсорбции коллоидных ПАВ значительно (в 5–8 раз) превышает время адсорбции ПАВ, находящихся в ионно-молекулярной форме.

Различия во времени адсорбции τ для ПАВ, находящихся в ионно-молекулярной и коллоидной формах, создают предпосылки для их поверхностного разделения. Такие предпосылки, по мнению А. И. Русанова [7], связаны с деформацией поверхности раздела фаз.

Действительно, в динамических условиях имеется векторное поле массовых скоростей жидкости в объеме \vec{V} и на поверхности \vec{V}^S . Поверхностные течения приводят к деформации поверхности, и эта деформация меняется во времени. В качестве основной характеристики таких изменений удобно выбрать скорость относительной деформации поверхности

$$v(t) = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt}, \quad (3.67)$$

где A — площадь поверхности; t — время.

Нетрудно установить связь между $v(t)$ и \vec{V}^S . Для достаточно малого элемента поверхности с площадью A всегда выполняется локальное соотношение

$$\frac{dA}{dt} = \oint \vec{V}^S \cdot \vec{dl}, \quad (3.68)$$

где интеграл берется по контуру элемента (для поверхности неизменной формы это соотношение выполняется, очевидно, и в нелокальном виде, т. е. для любой площади A). Используя теорему Остроградского — Гаусса, получаем

$$\frac{dA}{dt} = \iint_A \text{div}^S \vec{V}^S dA = A \text{div}^S \vec{V}^S \quad (3.69)$$

(дивергенция берется по поверхности), откуда

$$v(t) = \text{div}^S \vec{V}^S. \quad (3.70)$$

Очевидно, при условии $\text{div}^S \vec{V}^S = \text{const}$ соотношение (3.70) является законным для произвольно меняющейся поверхности любых размеров. Функция $v(t)$ может быть задана условиями эксперимента.

С учетом функции $v(t)$, характеризующей скорость относительной деформации поверхности, уравнение (3.62) принимает вид [7]

$$\frac{d\Gamma_t}{dt} = \beta C \left(1 - \frac{\Gamma_t}{\Gamma_\infty} \right) - [\alpha + v(t)] \Gamma_t. \quad (3.71)$$

Как видно из (3.71), деформация поверхности оказывает влияние на адсорбционный процесс только тогда, когда $v(t)$ сравнимо с величиной α , т. е. практически когда коэффициент десорбции достаточно мал (и соответственно время адсорбции τ достаточно велико). Из результатов, приведенных в таблице 3.3, следует, что эти условия создаются в основном при адсорбции ПАВ в коллоидной форме. При этом появляются принципиально новые механизмы разделения веществ на динамической поверхности раздела фаз. Они сводятся к тому, что при сжатии поверхности (понижением удельной поверхности) происходит десорбция ПАВ, имеющих меньшее время адсорбции τ (или больший коэффициент десорбции α). И наоборот, имеет место концентрирование ПАВ, имеющих большее время адсорбции. Такие процессы особенно интенсивно протекают в пленках пены, образующейся, как правило, при продувании растворов ПАВ воздухом. В ходе динамического осушения (синерезиса) пены в той или иной степени происходит перераспределение пузырьков воздуха по размерам и, в соответствии с изложенным, концентрирование коллоидно-растворенных веществ.

Такое разделение ПАВ может быть описано с помощью системы дифференциальных уравнений вида (3.71)

$$\frac{d\Gamma_i}{dt} = \beta_i C_i \left(1 - \frac{\sum_{j=1}^{n-1} \Gamma_j}{\Gamma_\infty} \right) - [\alpha_i + v(t)] \Gamma_i \quad (i=1, 2, \dots, n-1). \quad (3.72)$$

Наличие указанного механизма позволяет наметить новые пути интенсификации процессов пенного выделения ПАВ и расширения границ их практического использования.

3.5. Молекулярная обменная адсорбция ПАВ

Адсорбция ПАВ из их смешанных растворов на подвижной поверхности раздела фаз раствор — газ изучена недостаточно, как в теоретическом, так и в практическом отношении. Вместе с тем знание этих закономерностей адсорбции имеет большое значение для выбора оптимальных условий и направленного регулирования процессов пенного разделения и концентрирования ПАВ.

Основная задача, которая возникает при термодинамическом анализе равновесия гетерогенных систем, состоит в установлении соотношения между концентрациями всех компонентов системы.

При выводе уравнений такого рода для гетерогенных систем, включающих в себя поверхностный слой и прилегающий к нему слой объемной фазы, используем общий подход, основанный на нахождении минимума термодинамического потенциала Гиббса.

Из фундаментальных уравнений поверхностных слоев и объемных фаз следуют условия, выражающие принцип равновесия Гиббса применительно к объемной фазе

$$d G_{(T,P)} = \sum_{i=1}^n \mu_i^w dm_i^w = 0 \quad (3.73)$$

и к плоскому поверхностному слою

$$d G_{(T,P_N,\sigma)} = \sum_{i=1}^n \mu_i^s dm_i^s = 0, \quad (3.74)$$

где T — абсолютная температура; P — давление; P_N — нормальная составляющая тензора давления в поверхностном слое (по условиям равновесия эта величина одинакова для всех точек поверхностного слоя и равна внешнему давлению); σ — поверхностное натяжение; μ_i^w и μ_i^s — химические потенциалы веществ в объеме раствора и в поверхностном слое; m_i^w и m_i^s — числа молей тех же веществ.

Тогда для гетерогенной системы, включающей в себя объемную фазу и плоский поверхностный слой, уравнение, описывающее состояние равновесия при распределении компонентов между объемной фазой и поверхностным слоем, предстает в виде

$$\Delta G_{(T,P,\sigma)} = \sum_{i=1}^n m_i^w \mu_i^w - \sum_{i=1}^n m_i^s \mu_i^s = 0. \quad (3.75)$$

Величина изменения изобарно-изотермического потенциала $\Delta G_{(T,P,\sigma)}$ рассчитывается через химические потенциалы компонентов для определенных концентраций (активностей) этих веществ.

Рассмотрим систему, в которой в качестве компонентов, распределяющихся между объемной фазой и поверхностным слоем, выступают два поверхностно-активных вещества.

Химические потенциалы 1-го и 2-го компонентов в объемной фазе:

$$\mu_1^w = \mu_1^{0,w}(T,P) + RT \ln a_1^w, \quad (3.76)$$

$$\mu_2^w = \mu_2^{0,w}(T,P) + RT \ln a_2^w, \quad (3.77)$$

где $\mu_{1(T,P)}^{0,w}$ и $\mu_{2(T,P)}^{0,w}$ — стандартные химические потенциалы 1-го и 2-го компонентов в объеме раствора; a_1^w и a_2^w — активности компонентов в объемной фазе.

Химические потенциалы компонентов в поверхностном слое определяются уравнениями:

$$\mu_1^S = \mu_1^{0,S}(T, P, \sigma) + RT \ln a_1^S, \quad (3.78)$$

$$\mu_2^S = \mu_2^{0,S}(T, P, \sigma) + RT \ln a_2^S, \quad (3.79)$$

или уравнениями

$$\mu_1^S = \mu_1(T, P, \sigma) + (\sigma_0 - \sigma_1) A_1 + RT \ln a_1^S, \quad (3.80)$$

$$\mu_2^S = \mu_2^{0,S}(T, P, \sigma) + (\sigma_0 - \sigma_2) A_2 + RT \ln a_2^S, \quad (3.81)$$

где $\mu_1^{0,S}(T, P, \sigma)$, $\mu_1^{0,S}(T, P)$, $\mu_2^{0,S}(T, P, \sigma)$, $\mu_2^{0,S}(T, P)$ — стандартные химические потенциалы 1-го и 2-го компонентов в поверхностном слое; a_1^S и a_2^S — активности компонентов в поверхностном слое; A_1 и A_2 — молярные поверхности компонентов в поверхностном слое; σ_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя; σ_1 и σ_2 — поверхностные натяжения компонентов раствора.

Далее для вывода уравнения изотермы молекулярной обменной адсорбции ПАВ в поверхностном слое воспользуемся условием равновесия в гетерогенной системе типа

$$\mu_i^w = \mu_i^S, \quad (3.82)$$

вытекающим из (3.75).

Тогда можно записать равенства

$$\mu_1^{0,S}(T, P) + RT \ln a_1^S + (\sigma_0 - \sigma_1) A_1 = \mu_1^{0,w}(T, P) + RT \ln a_1^w, \quad (3.83)$$

$$\mu_2^{0,S}(T, P) + RT \ln a_2^S + (\sigma_0 - \sigma_2) A_2 = \mu_2^{0,w}(T, P) + RT \ln a_2^w. \quad (3.84)$$

Если принять одинаковые стандартные состояния ПАВ в объеме раствора и в поверхностном слое, то, исходя из этой системы уравнений, получим уравнение изотермы молекулярной обменной адсорбции ПАВ в поверхностном слое

$$RT \ln \frac{a_1^S \cdot a_2^w}{a_2^S \cdot a_1^w} = (\sigma_0 - \sigma_2) A_2 - (\sigma_0 - \sigma_1) A_1 \quad (3.85)$$

или

$$RT \ln \frac{a_1^S \cdot a_2^w}{a_2^S \cdot a_1^w} = \pi_2 A_2 - \pi_1 A_1, \quad (3.86)$$

где $\pi_i = \sigma_0 - \sigma_i$ — поверхностное давление i -го компонента.

Соотношение активностей в левой части уравнений (3.85) и (3.86) представляет собой термодинамическую константу избирательности K_T обменной адсорбции ПАВ на границе раздела фаз раствор — газ.

Если выразить активности ПАВ через молярные концентрации C_i и коэффициенты активности f_i , то уравнение (3.86) принимает вид

$$RT \ln \frac{C_1^S \cdot C_2^W}{C_2^S \cdot C_1^W} = RT \ln \frac{f_1^W \cdot f_2^S}{f_2^W \cdot f_1^S} + \pi_2 A_2 - \pi_1 A_1. \quad (3.87)$$

Концентрационное соотношение в левой части уравнения (3.87) представляет собой весьма важную для экспериментального исследования и практического использования величину, называемую коэффициентом избирательности адсорбции K_{II} .

Тогда уравнение (3.87) можно представить в виде

$$K_{II} = \frac{f_1^W f_2^S}{f_2^W f_1^S} \cdot \exp \frac{(\pi_2 A_2 - \pi_1 A_1)}{RT}. \quad (3.88)$$

Уравнение (3.88) устанавливает связь между коэффициентом избирательности K_{II} и степенью заполнения поверхностного слоя ПАВ определенного типа.

Для удобства анализа уравнения (3.88) введем обозначения для предэкспоненциального множителя

$$i \equiv \frac{f_1^W \cdot f_2^S}{f_2^W \cdot f_1^S} \quad (3.89)$$

и экспоненциального члена

$$k \equiv e^{\frac{\pi_2 A_2 - \pi_1 A_1}{RT}}. \quad (3.90)$$

Из анализа уравнения (3.88) вытекают следующие основные положения.

Если система ведет себя как идеальная, т. е. в растворе и в поверхностном слое нет преимущественного взаимодействия каких-либо видов молекул (любые парные комбинации молекул энергетически равноценны), то предэкспоненциальный множитель $I = 1$ и избирательность адсорбции полностью определяются экспоненциальным членом k . Для такой системы во всей области концентрационных соотношений выполняются неравенства

$$k > 1; \pi_2 A_2 > \pi_1 A_1; K_{II} > 1. \quad (3.91)$$

В соответствии с условием (3.91) различия в адсорбируемости ПАВ вызваны преимущественно различиями поверхностных активностей и размеров их молекул.

Для неидеальных систем, в которых имеет место преимущественное взаимодействие каких-либо видов молекул ПАВ в объеме раствора или в поверхностном слое, соотношение i отлично от единицы. При этом если соблюдаются условия

$$\frac{f_1^S}{f_2^S} = 1; \frac{f_1^W}{f_2^W} > 1; i > 1, \quad (3.92)$$

то отклонение системы от идеальности проявляется в объеме раствора.

При соблюдении условий

$$\frac{f_1^W}{f_2^W} = 1; \frac{f_2^S}{f_1^S} > 1; i > 1 \quad (3.93)$$

отклонение системы от идеальности проявляется в поверхностном слое.

В случае малых отклонений системы от идеальности обычно выполняются неравенства

$$i > 1; k > 1; K_{\text{и}} > 1. \quad (3.94)$$

В случае больших отклонений системы от идеальности при определенном концентрационном соотношении компонентов раствора возможен переход неравенств (3.94) в равенства

$$i < 1; k < 1; K_{\text{и}} < 1. \quad (3.95)$$

При этом величина $K_{\text{и}}$ может быть больше или меньше единицы, в зависимости от того, компенсируется ли влияние экспоненциального члена k влиянием предэкспоненциального множителя i .

Для согласования поведения таких систем с уравнением (3.88) приходится предполагать в определенной концентрационной области перехода неравенств (3.94) в (3.95) обращение адсорбционного сродства ПАВ к поверхности раздела фаз и наличие поверхностных азеотропов при $K_{\text{и}} = 1$.

Рассматривая зависимость поверхностного натяжения от состава сосуществующих фаз, можно также установить связь между изотермами избирательной обменной адсорбции ПАВ на границе раздела фаз раствор — газ (3.86)–(3.88) и изотермами поверхностного натяжения смешанных растворов ПАВ. Следовательно, для идеальных систем при значении экспоненциального члена уравнения k , близком к единице, уравнение изотермы поверхностного натяжения с точностью до величин второго порядка малости относительно разности $(\sigma_2 - \sigma_1)$ подчиняется правилу аддитивности, значениям $k > 1$ соответствуют отрицательные отклонения от аддитивности, а значениям $k < 1$ — положительные отклонения от аддитивности на кривых зависимости поверхностного натяжения от состава раствора.

Для неидеальных систем отклонения поверхностного натяжения смешанных растворов ПАВ от аддитивности, помимо величины k , зависят от величины i , а также от условий (3.92) или (3.93). При концентрационных соотношениях ПАВ, соответствующих равенству составов объемной фазы и поверхностного слоя (при $K_{\text{и}} = 1$), по определению, данному Русановым [194], можно ожидать появления экстремума на изотерме поверхностного натяжения.

При использовании уравнения состояния смешанных поверхностных слоев, состоящих из двух ПАВ различной природы, нами изначально предполагалось, что в соответствии с выводами Гиббса для идеальных растворов величины поверхностных натяжений и адсорбций индивидуальных ПАВ являются аддитивными.

Предполагалось также, следуя Гиббсу, что положение гипотетической поверхности, разделяющей объемные фазы, для бинарных смесей ПАВ таково, что $\Gamma_1 = 0$ (индекс 1 относится к растворителю — воде). Тогда могут быть записаны следующие соотношения:

$$\Gamma_2 = -\frac{x_2}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dN_2}, \quad (3.96)$$

$$\Gamma_3 = -\frac{x_3}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dN_3}, \quad (3.97)$$

где x — мольная доля; Γ — поверхностный избыток; σ — поверхностное натяжение раствора. Индексы 2 и 3 относятся соответственно к ПАВ различного типа.

Исходя из этих соотношений, величины поверхностных избытков поверхностных натяжений и поверхностных давлений для бинарных смесей ПАВ могут быть определены путем суммирования этих свойств, при этом должны учитываться мольные соотношения (доли) индивидуальных ПАВ.

Таким образом, на основе экспериментально полученных изотерм поверхностного натяжения индивидуальных ПАВ могут быть рассчитаны их поверхностные давления и суммарное поверхностное давление по уравнению типа

$$\pi = \pi_1 x_1 + \pi_2 x_2. \quad (3.98)$$

Проведенные нами измерения и расчеты позволили осуществить построение диаграмм в координатах «поверхностное давление — мольное соотношение ПАВ» для различных изомолярных серий растворов. Одновременно с расчетными диаграммами строились в тех же координатах экспериментальные диаграммы для этих изомолярных серий растворов. Основой для построения таких диаграмм служили экспериментальные результаты по изучению зависимостей поверхностных давлений растворов от мольного соотношения ПАВ.

В дальнейшем оба типа полученных зависимостей (расчетных и экспериментальных) были сведены в единые диаграммы для каждой из изомолярных серий растворов. Часть результатов проведенных исследований представлена на рисунках 3.6 и 3.7.

В результате исследований было установлено, что принцип аддитивности вкладов ПАВ в поверхностное давление соблюдается лишь в области сильно разбавленных растворов (в диапазоне концентраций меньших $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Это следует из рисунка 3.6, где теоретически и экспериментально определенные зависимости поверхностного давления от мольного соотношения ПАВ практически совпадают. Очевидно, что в этой концентрационной области адсорбция ПАВ из их бинарных смесей может быть описана уравнением Гиббса (3.47), когда индивидуальные ПАВ не испытывают дополнительных межмолекулярных взаимодействий ни в объеме раствора, ни в поверхностном слое.

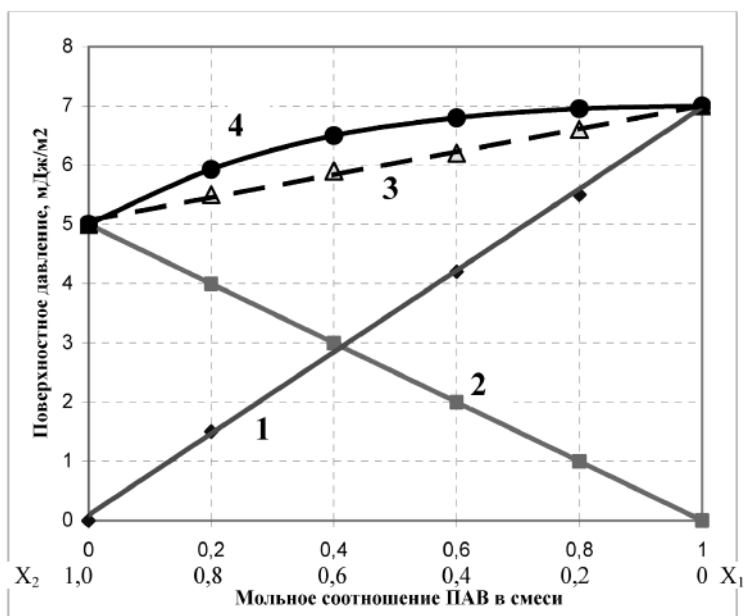


Рис. 3.6

Диаграмма зависимости поверхностного давления π от мольного соотношения ПАВ для смеси алкилсульфоната натрия и ОП-10 при их суммарной концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л:

1 — ОП-10; 2 — алкилсульфат натрия; 3 — смесь ПАВ (теор.); 4 — смесь ПАВ (экспер. значение).

При увеличении суммарной концентрации ПАВ распределение компонентов растворов между объемной фазой и поверхностным слоем претерпевает существенные изменения. Как видно из рисунка 3.7, теоретические и экспериментально определенные зависимости поверхностного давления от состава раствора не совпадают и, более того, имеют различный характер в разных диапазонах концентраций. Так, в области концентраций $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л для смеси ПАВ имеет место положительное отклонение экспериментальных величин поверхностного давления от аддитивности (рис. 3.7). Подобные зависимости наблюдаются и для других систем, содержащих в своем составе различные по природе ПАВ в этом диапазоне концентраций.

Особенно высокие синергетические эффекты наблюдаются для смесей ионогенных и неионогенных ПАВ в области концентраций значительно меньших ККМ обоих ПАВ. В соответствии с термодинамическими прогнозами, представленными выше, такие значительные положительные отклонения от аддитивности могут наблюдаться в случаях преимущественного межмолекулярного взаимодействия между разнородными молекулами ПАВ в поверхностном слое. В результате такого взаимодействия происходит сближение разнородных молекул на более близкие расстояния и, как следствие, возрастает суммарная величина адсорбции ПАВ. При этом на границе раздела фаз образуются смешанные адсорбционные слои ПАВ с более плотной упаковкой молекул.

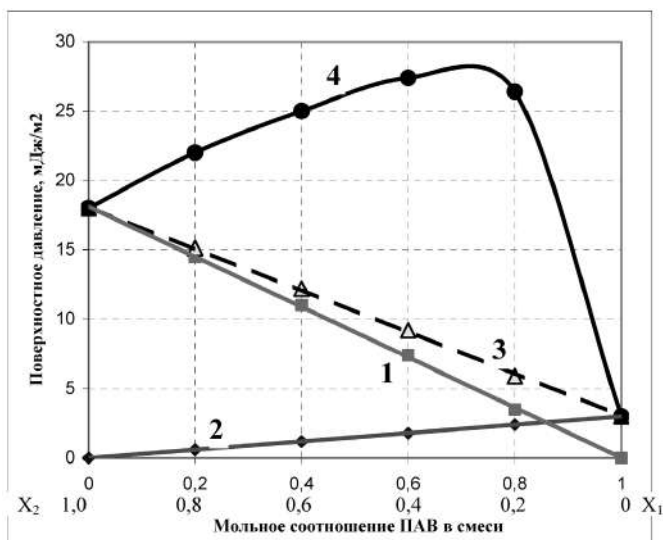


Рис. 3.7

Диаграмма зависимости поверхностного давления π от мольного соотношения ПАВ для смеси олеата натрия и ОП-7 при их суммарной концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л:

1 — ОП-7; 2 — олеат натрия; 3 — смесь ПАВ (теор.); 4 — смесь ПАВ (экспер. значение).

Еще более сложные зависимости поверхностного давления от мольного соотношения ПАВ обнаруживаются при увеличении их суммарной концентрации, когда одно из ПАВ образует в растворе мицеллы. В этом случае на экспериментальных кривых диаграмм обнаруживаются как максимумы (при избытке одного из ПАВ), так и минимумы (при избытке другого ПАВ). Такие зависимости наблюдаются для различных по природе ПАВ — смесей олеата натрия и ОП-7 или ОП-10, а также смесей олеата натрия с алкилсульфонатами и алкилсульфатами (рис. 3.8).

Очевидно, что в этом диапазоне концентраций бинарной смеси ПАВ и соответствующих ему изменений поверхностного давления распределение компонентов между объемной фазой и поверхностным слоем претерпевает существенные изменения. Отрицательные отклонения от аддитивности для поверхностного давления имеют место в области существования ККМ одного из ПАВ. Они обусловлены усилением межмолекулярных взаимодействий ПАВ в объеме раствора, приводящим к образованию смешанных мицелл из различных по природе ПАВ.

Выражается это в том, что при возникновении в объеме раствора крупных ассоциатов — молекул одного из ПАВ, молекулы другого ПАВ включаются (встраиваются) в мицеллы вследствие дополнительных гидрофобных взаимодействий. В свою очередь это приводит к снижению адсорбции на границе раздела фаз и к резкому уменьшению поверхностного давления.

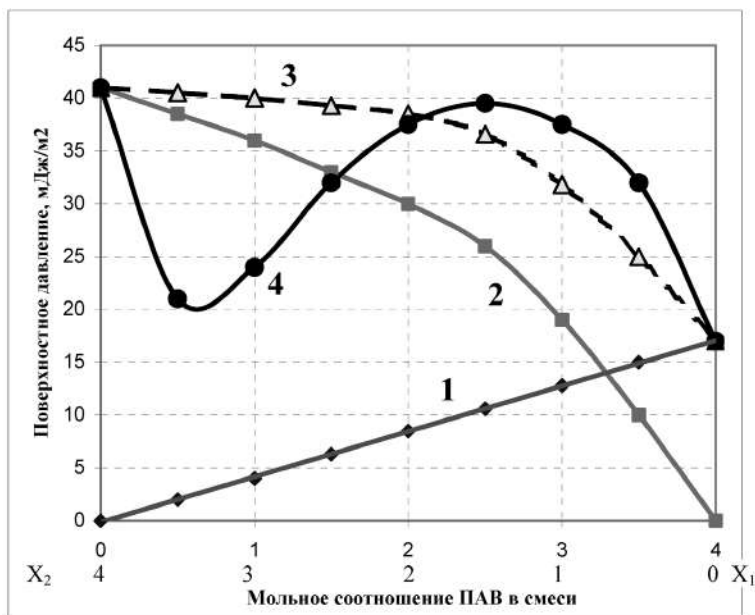


Рис. 3.8

Диаграмма зависимости поверхностного давления π от мольного соотношения ПАВ для смеси олеата натрия и ОП-7 при их суммарной концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л:

1 — олеат натрия; 2 — ОП-7; 3 — смесь ПАВ (теор.); 4 — смесь ПАВ (экспер. значение).

При смещении мольного соотношения в сторону уменьшения количества мицеллообразующего ПАВ в другой области диаграммы происходит смена знака функции $\frac{d\pi}{dx_1}$ и $\frac{d\pi}{dx_2}$ и наблюдаются положительные отклонения от аддитивности. Они вызваны тем, что при распаде мицелл свободные молекулы начинают в избытке переходить в поверхностный слой, повышая тем самым поверхностное давление. При этом на диаграмме появляются ярко выраженные максимумы поверхностного давления. Их появление, как было предсказано, связано с усилением межмолекулярных взаимодействий различных по природе ПАВ в поверхностном слое и, как следствие, с образованием поверхностных азеотропов.

Способ расчета термодинамических констант K_T зависит от выбора стандартных состояний компонентов в объемной фазе и в поверхностном слое. Если для объемной фазы этот вопрос решается путем экстраполяции бесконечно разбавленных водных растворов, то для поверхностного слоя может быть использован способ расчета, в соответствии с которым стандартные состояния компонентов выбираются как состояния полного замещения одного из компонентов другим.

Возвращаясь к уравнению (3.86), представим константу обменной адсорбции K_T с учетом выбранных стандартных состояний в виде:

$$K_T = \frac{x_1^S x_2^W}{x_2^S x_1^W} \cdot \frac{f_1^S}{f_2^S}, \quad (3.99)$$

где X_i^S и X_i^W — молярные доли адсорбируемых компонентов в поверхностном слое и в объемной фазе, а их соотношение — K_H .

Логарифмируя уравнение (3.99), получаем

$$\ln K_m = \ln K_u + \ln f_1^S - \ln f_2^S. \quad (3.100)$$

После дифференцирования (3.100)

$$-d \ln K_u = d \ln f_1^S - d \ln f_2^S. \quad (3.101)$$

Сопоставляя это уравнение с уравнением Гиббса — Дюгема для поверхностного слоя

$$x_1^S d \ln f_1^S + x_2^S d \ln f_2^S = 0, \quad (3.102)$$

получаем

$$d \ln f_1^S = \frac{-x_2^S}{x_1^S + x_2^S} d \ln K_H \quad (3.103)$$

и

$$d \ln f_2^S = \frac{x_1^S}{x_1^S + x_2^S} d \ln K_H. \quad (3.104)$$

Уравнения (3.103) и (3.104) удобнее представить в виде

$$d \ln f_1^S = -\left(1 - x_1^S\right) d \ln K_H, \quad (3.105)$$

$$d \ln f_2^S = x_1^S d \ln K_H. \quad (3.106)$$

В соответствии с выбранными стандартными состояниями запишем граничные условия:

$$\ln f_1^S = 0; \quad x_1^S = 1; \quad x_1^S + x_2^S = 1, \quad (3.107)$$

$$\ln f_2^S = 0; \quad x_1^S = 0; \quad x_1^S + x_2^S = 1. \quad (3.108)$$

Интегрирование для этих граничных условий уравнений (3.105) и (3.106) дает

$$-\ln f_1^S = (1-x_1^S) \ln K_u - \int_{x_1^S}^1 \ln K_u dx_1^S, \quad (3.109)$$

$$-\ln f_2^S = -x_1^S \ln K_u + \int_0^{x_1^S} \ln K_u dx_1^S. \quad (3.110)$$

Подставляя последние уравнения в (3.100), получаем

$$\ln K_m = \int_0^1 \ln K_u dx_1^S. \quad (3.111)$$

Уравнение (3.111) выглядит симметричным по отношению к объемной фазе и поверхностному слою, однако вследствие выбранных определенным образом стандартных состояний величина K_T является функцией свойств только поверхностного слоя.

Практически величина K_T может быть найдена из графических зависимостей (рис. 3.9–3.10) коэффициента избирательности K_{II} от мольной доли заполнения поверхности избирательно адсорбирующимися ПАВ при $x_1^S = 0,5$.

Отсюда величина изобарно-изотермического потенциала ΔG^0 молекулярной обменной адсорбции ПАВ на границе раздела фаз раствор — газ предстает в виде

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_m = -(\pi_2 A_2 - \pi_1 A_1). \quad (3.112)$$

Величины K_T и ΔG^0 некоторых исследованных систем приведены в качестве примера в таблице 3.4.

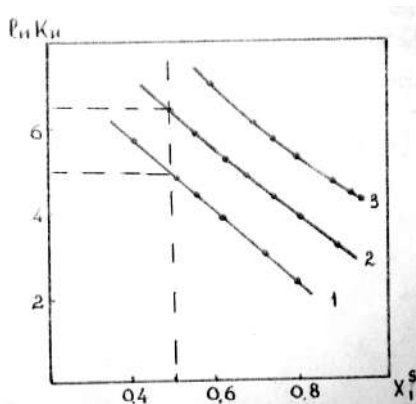


Рис. 3.9

Зависимость коэффициента избирательности адсорбции K_{II} хлорида диметил-октадецилбензил аммония (ДОДБАХ) от мольной доли заполнения им поверхности раздела фаз раствор-газ x_1^S для бинарных растворов:

1 — ДОДБАХ — амиловый спирт; 2 — ДОДБАХ — бутиловый спирт; 3 — ДОДБАХ — пропиловый спирт.

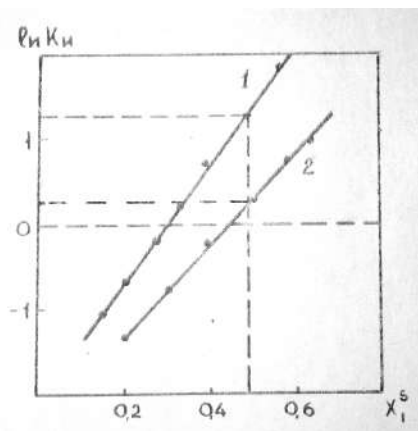


Рис. 3.10

Зависимость коэффициента избирательности адсорбции K_{11} олеата натрия от мольной доли заполнения им поверхности раздела фаз раствор — газ x_1^g для бинарного раствора олеата натрия — тетрадецилсульфат натрия (ТДСН) (1) и хлорида додециламина (ДДА) — для бинарного раствора хлорида ДДА-ХПП (2)

Таблица 3.4

Термодинамические потенциалы и константы молекулярной обменной адсорбции ПАВ на границе раздела фаз раствор — газ

Система	K_T	ΔG° , кДж/моль
ДОДБАХ — пропиловый спирт	2981	7363
ДОДБАХ — бутиловый спирт	665	1642
ДОДБАХ — амиловый спирт	141	348
Авироль — пропиловый спирт	1211	2991
Авироль — бутиловый спирт	365	901
Авироль — амиловый спирт	134	331
Олеат натрия — ТДСН	3,5	8,6

Таким образом, теоретические и экспериментальные исследования показывают, что избирательность адсорбции ПАВ на подвижной поверхности раздела фаз раствор — газ определяется различиями поверхностных давлений ПАВ и состояний их поверхностных слоев.

Уравнение (3.88) в сочетании с уравнениями баланса массы (3.40) образует динамическую систему дифференциальных уравнений, описывающих процесс пенного разделения ПАВ:

$$\frac{dx_i}{dx_k} = \frac{x_i^s - x_i}{x_k^s - x_k}, \quad i = 1, 2, \dots, k-1, k+1, n-1, \quad (3.113)$$

где x_i и x_k — брутто-молярные доли компонентов в системе в целом; x_i^s и x_k^s — молярные доли тех же компонентов в поверхностном слое.

Для трехкомпонентной системы выражение (3.113) записывается в виде

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{x_1^s - x_1}{x_2^s - x_2}. \quad (3.114)$$

Таким образом, графические зависимости, представленные на рисунках 3.9, 3.10, могут быть использованы для построения линий пенного разделения ПАВ в концентрационном треугольнике.

В качестве примера на рисунке 3.11 показано расположение линий пенного разделения ПАВ в концентрационном треугольнике для системы тетрадецилсульфат натрия (ТДСН) — олеат натрия — вода. Для большей наглядности на рисунке в данном масштабе представлена часть концентрационного треугольника в окрестности третьего компонента (воды).

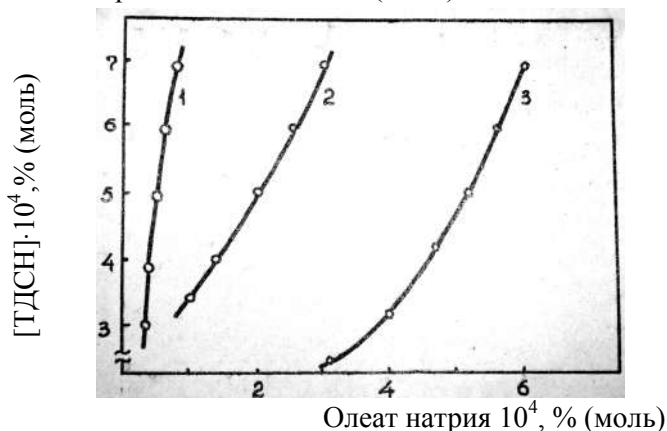


Рис. 3.11

Расположение линий пенного разделения в концентрационном треугольнике для системы ТДСН — олеат натрия — вода. Исходные концентрации:

[ТДСН] — $2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; олеат натрия, моль/л: 1 — $0,2 \cdot 10^{-4}$; 2 — $1 \cdot 10^{-4}$; 3 — $2 \cdot 10^{-4}$.

Линии пенного разделения (рис. 3.11) характеризуют его ход в трех концентрационных областях. В области соотношения концентраций ТДСН и олеата натрия, соответствующей преимущественному концентрированию ТДСН, ход разделения описывается линией 1. Концентрационная область, где преимущественно выделяется олеат натрия, характеризуется линией 3. Наконец, в концентрационной области, характеризуемой линией 2, состав раствора в ходе процесса будет приближаться к составу двойного поверхностного азеотропа. Характерно, что угол наклона линий поверхностного разделения изменяется при переходе от 1 к 3, хотя все линии пенного разделения стремятся к вершине, отвечающей чистой воде.

3.6. Ионообменная адсорбция в пленках ионогенных ПАВ

3.6.1. Представления о гидратации ионов электролитов

Растворение многих соединений в воде сопровождается их электролитической диссоциацией. Большинство образующихся в результате электролитической диссоциации ионов энергично взаимодействуют с водой — гидратируются.

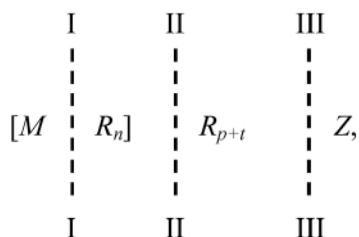
Гидратация ионов накладывает отпечаток на все процессы, которые протекают в растворах. Достаточно указать, что она определяет равновесие и скорость растворения твердых и жидких веществ, разнообразных химических превращений в растворах и т. д. Гидратация приводит, с одной стороны, к изменению природы реагирующих частиц (образование гидроксокомплексов, перераспределение ионного заряда, поляризация, блокирование реакционных центров и т. п.), а с другой — к созданию определенной среды, в которой протекают химические реакции.

Различают ближнюю и дальнюю гидратацию ионов. Первая обусловлена взаимодействием иона с молекулами воды, составляющими непосредственное окружение иона, вторая — взаимодействием иона с более удаленными объемами воды.

Ближняя гидратация проявляется прежде всего в ее влиянии на тепловое (трансляционное) движение ближайших к иону молекул воды раствора. Именно с ближней гидратацией связаны главным образом так называемые кинетические свойства растворов и механизм протекания в растворах ряда процессов, в том числе предфлотационных. Более того, в настоящее время твердо установлено, что ближняя гидратация ионов занимает одно из первых мест среди факторов, определяющих селективность их флотационного выделения.

Дальняя гидратация проявляется главным образом в поляризации под действием поля иона окружающих объемов воды. Она всегда сопровождается выделением довольно больших количеств энергии при переходе ионов в раствор.

Состояние гидратированного иона в растворе можно представить так



где M — ион; R — молекула воды; n — число молекул воды в ближнем окружении иона (ближняя гидратация); $p + t$ — число ионов в дальнем окружении иона (дальняя гидратация); I–I, II–II, III–III — границы раздела, характеризующие деление системы «раствор» на подсистемы: собственно ион (I), молекулы воды ближнего (II) и дальнего (III) окружения.

Разделение всей массы молекул растворителя в дальнем окружении на две части p и t существенно тогда, когда молекулы ближнего окружения R_n образуют комплексный ион $[MR_n]$, который сам может рассматриваться как сложная частица.

Согласно современным представлениям гидратация не сводится только к взаимодействию иона с молекулами воды. Говоря о гидратации, следует учитывать все возможные виды взаимодействия в растворах: ион — вода, вода — ион, ион — ион. Гидратация характеризуется диалектическим единством всех указанных видов взаимодействия.

Существенный элемент гидратации — координация вокруг иона молекул воды, сопровождающаяся образованием в ближнем окружении иона химических связей ионного или ионно-ковалентного типа.

Наконец, отметим, что взаимодействие ион — вода часто сопровождается существенным изменением строения молекул воды и иона. При этом полярность связи возрастает вплоть до отщепления протона. Этот процесс есть не что иное, как кислотно-основное взаимодействие, конечная стадия которого — образование гидрата.

При количественном рассмотрении явлений, связанных с гидратацией ионов в растворах, в настоящее время используют два достаточно общих подхода — кинетический и термодинамический.

Первый (кинетический) подход учитывает преимущественно взаимодействие вода — вода и связан с представлениями о кинетической устойчивости ассоциата «ион — молекулы воды».

Кинетическая устойчивость определяется энергией активации — избыточной энергией молекул вблизи иона, достаточной для осуществления процесса обмена их на молекулы воды в объеме, или изменением под действием ионов потенциальных барьеров, разделяющих соседние положения равновесия молекул воды.

Кинетический подход к явлению гидратации был предложен О. Я. Самойловым [181]. Количественной характеристикой ближней гидратации ионов, по О. Я. Самойлову, являются величины, определяющие частоту обмена молекул воды вблизи ионов:

$$\tau_i/\tau \text{ и } \Delta E_i = E_i - E, \quad (3.115)$$

где τ_i и τ — среднее время пребывания молекул воды соответственно в ближайшем к i -му иону временном положении в структуре раствора и чистой воде; E_i и E — энергия активации обмена ближайших молекул воды около иона в растворе и чистой воде; ΔE_i — изменение потенциального барьера, преодолеваемого молекулой воды при выходе из ближайшего окружения i -го иона.

Величины τ_i/τ и ΔE_i связаны между собой приближенным соотношением

$$\frac{\tau_i}{\tau} \approx e^{\frac{\Delta E_i}{KT}}. \quad (3.116)$$

О. Я. Самойловым была разработана методика оценки ΔE_i для отдельных ионов на основе экспериментальных данных о температурной зависимости подвижности ионов в растворах и коэффициенте самоиндукции воды, характеризующем самопроизвольное и непрерывное перемещение ее молекул в результате теплового движения. Оказалось, что можно различить два случая:

- 1) $\Delta E_i > 0$ и $\tau_i/\tau > 1$ (Mg^{2+} , Li^+ , Na^+);
- 2) $\Delta E_i < 0$ и $\tau_i/\tau < 1$ (K^+ , Cs^+ , Cl^-).

В первом случае обмен молекул воды, ближайших к ионам растворенного вещества, происходит реже обычного, т. е. имеет место некоторое эффективное связывание ионами ближайших молекул воды. Это явление получило название положительной гидратации.

Во втором случае обмен ближайших к ионам молекул воды происходит чаще обычного, т. е. ближайшие к иону молекулы воды более подвижны, чем в чистой воде. Это явление получило название отрицательной гидратации.

Термины положительная ($\Delta E_i > 0$) и отрицательная ($\Delta E_i < 0$) гидратации связаны со знаком ΔE_i . Случай, когда $\Delta E_i = 0$, а $\tau_i/\tau = 1$, соответствует границе между положительной и отрицательной гидратацией.

Числовые значения ΔE_i существенно зависят от основных характеристик иона — его радиуса, заряда и строения электронной оболочки. Они уменьшаются с увеличением радиусов и уменьшением заряда ионов.

Второй (термодинамический) подход к гидратации основан на преимущественном учете взаимодействия ион — вода и предположении о том, что при гидратации ионы прочно связывают определенное число молекул воды. Это число принято называть гидратационным.

Однако для количественной характеристики процесса гидратации гидратационные числа оказываются неудобными, так как их значения в зависимости от метода определения сильно колеблются. Более определенный смысл имеет число молекул воды, составляющих непосредственное окружение иона и называемое координационным числом. Координационное число — одна из важнейших количественных характеристик процесса гидратации. Оно имеет целочисленное значение и зависит от природы гидратирующихся частиц, их концентрации и температуры.

Термодинамический подход к гидратации ионов связан с представлениями о термодинамической устойчивости ассоциата ион — молекула воды, мерой которой является общая энергия взаимодействия между ними.

Отметим, что рассмотренный выше кинетический и термодинамический подходы к гидратации не исключают, а дополняют друг друга.

Теоретические методы расчета термодинамических характеристик гидратации ионов обычно делят на две группы. К первой группе относят расчеты, в которых вода рассматривается как непрерывный диэлектрик, ко второй — расчеты, в которых упор делается на молекулярную структуру воды.

Первая попытка вычисления термодинамических характеристик гидратации, основанная на модели воды как непрерывного диэлектрика, была осуществлена Д. Борном.

В теории Борна ион рассматривается как жесткая сфера радиуса r , обладающая зарядом и находящаяся в непрерывной диэлектрической среде с диэлектрической проницаемостью ϵ . Изменение изобарно-изотермического потенциала при гидратации ионов $\Delta G_{\text{гидр}}$, по Борну, равняется разности его потенциальных энергий в растворе в вакууме, т. е.

$$\Delta G_{\text{гидр}} = \frac{N_A Z^2 e^2}{2 r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right), \quad (3.117)$$

где N_A — постоянная Авогадро; e — заряд электрона.

Термодинамические характеристики гидратации, найденные с помощью уравнения Борна, существенно отличаются от определенных экспериментально (из-за недостатков теории). Усовершенствование теории Борна идет по пути

уточнения радиусов ионов в водных растворах, учета изменения диэлектрической проницаемости вблизи иона, введения дополнительных членов, комбинированного устранения указанных недостатков и т. д.

Представляют интерес термодинамические исследования, проведенные Г. А. Крестовым [179], который изучал связь сольватации ионов со структурой растворителей и ввел новую энтропийную характеристику сольватации — ΔS_{11} .

Указанная величина представляет собой изменение энтропии системы, связанное со структурными изменениями растворителя при сольватации частиц растворенного вещества.

Числовые значения ΔS_{11} были определены для многих ионов в бесконечно разбавленных водных растворах. При этом оказалось, что для ионных водных растворов наблюдается знакопеременность ΔS_{11} . У ионов, для которых значение ΔS_{11} отрицательно, при сольватации наблюдается упорядочение структуры растворителя (область положительной гидратации), а у ионов, для которых значение ΔS_{11} положительно, при сольватации происходит разупорядочивание структуры растворителя (область отрицательной гидратации).

Таким образом, обнаруженная знакопеременность ΔS_{11} может быть объяснена существованием положительной и отрицательной гидратации ионов. К такому же выводу приводит и проведенный анализ теплоемкостных характеристик влияния ионов на ближнюю структуру воды.

По Г. А. Крестову наличие отрицательной гидратации связано с нарушением ионами структуры воды. У таких растворителей, как метанол и этанол, отрицательной сольватации не обнаружено ($\Delta S_{11} < 0$). Это, несомненно, связано с уменьшением упорядоченности структуры спиртов по сравнению со структурой воды. В водных растворах с повышением температуры, т. е. с разрушением структуры воды, переход от отрицательных значений ΔS_{11} к положительным (переход от положительной гидратации к отрицательной) смещается в область больших значений кристаллохимических радиусов иона.

3.6.2. Избирательность адсорбции ионов электролитов

Различные точки зрения существуют по одному из наиболее важных вопросов теории адсорбционного концентрирования — причинах избирательного извлечения ионов электролитов.

Д. Джорн и Т. Рубин [204], основываясь на представлениях о двойном электрическом слое, предложили электростатическую модель селективной адсорбции ионов электролитов в пленках ионогенных ПАВ.

Коэффициент селективной адсорбции $K_{A/B}$ для катионов A и B в соответствии с рассматриваемой моделью определяется по формуле

$$K_{A/B} = \frac{\int_{V_0}^1 \frac{(V^{Z_A} - 1) dV}{V \left[\sum n_i (V^{Z_i - 1}) \right]^{1/2}}}{\int_{V_0}^1 \frac{(V^{Z_B} - 1) dV}{V \left[\sum n_i (V^{Z_i - 1}) \right]^{1/2}}}, \quad (3.118)$$

где $V = \exp[-e\phi/(kT)]$; ϕ — потенциал двойного электрического слоя на расстоянии X от межфазной поверхности; n_i — концентрация ионов i -го вида в растворе; V_0 — значение V , соответствующее наименьшему расстоянию центра иона от межфазной поверхности X_0 .

Вывод уравнения (3.118) основан на рассмотрении ионов как точечных зарядов без учета их размеров, а также на предположении о неизменности диэлектрической постоянной в области двойного адсорбционного слоя и отсутствии поляризации в нем неорганических ионов. Эти предположения вызывают существенные возражения. Во-первых, трудно согласиться с тем, что диэлектрическая постоянная воды не изменяется в сильном электрическом поле поверхности раствор — газ, заполненной поверхностно-активными ионами собирателя. Во-вторых, предположение, что X_0 одинаково для всех ионов, не соответствует истинному положению вещей и не дает возможности оценить избирательность адсорбции ионов с одинаковым зарядом.

В модифицированной модели Д. Джорн и Т. Рубин пытаются учесть размеры ионов, принимая, что наименьшее расстояние центра иона от межфазной границы X_0 зависит от его гидратного радиуса. Для этой модели коэффициент избирательности адсорбции неорганических катионов записывается в виде

$$K_{A/B} = \frac{\int_{V_0''}^1 \frac{(V^{Z_A} - 1)dV}{V_0'' V [\sum n_i (V^{Z_i} - 1)]^{1/2}}}{\int_{V_0''}^1 \frac{(V^{Z_B} - 1)dV}{V_0'' V [\sum n_i (V^{Z_i} - 1)]^{1/2}} + 2 \left(\frac{1}{n_B} \right)^{1/2} \left[(V_0')^{1/2} - (V_0'')^{1/2} \right]}, \quad (3.119)$$

где V_0' и V_0'' — значения V , полученные из граничных условий:

$$X = X_0', \quad \phi = \phi_0' \quad \text{и} \quad X = X_0'', \quad \phi = \phi_0''.$$

В соответствии с уравнением (3.119) основную роль в процессах адсорбции катионов на межфазной поверхности раствор — газ играют их заряд и размер. При этом взаимодействие катионов с анионным собирателем, активирующим поверхность раздела фаз, возрастает с ростом Z/r .

Подобные электростатические критерии селективности адсорбции ионов на межфазной поверхности раствор — газ, занятой поверхностно-активными ионами собирателя, предлагаются также в работе [205]. В основе этих предложений лежит зависимость электрического потенциала ионизированного монослоя (ϕ_0) от концентрации (C_i) и величины заряда (Z_i) противоионов

$$\frac{2000 \sigma^2 \pi}{\varepsilon N k T} = \sum_i C_i e^{\left[Z_i e \phi_0 / (kT) \right]}, \quad (3.120)$$

где σ — межфазное поверхностное натяжение; N — число Авогадро.

Такая оценка селективности оказывается довольно приближенной вследствие несовершенности некоторых положений, принятых при разработке модели профиля двойного электрического слоя, а также ввиду невозможности учета с

ее помощью специфических взаимодействий адсорбируемых компонентов в поверхностном слое.

Электростатическая модель селективной адсорбции Д. Джорна и Т. Рубина нашла частичное качественное подтверждение в работах П. Ваде и Д. Банфилда [206–208]. Вместе с тем она не может объяснить полученные [205] ряды сродства анионов $\text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{ClO}_3^- < \text{NO}_3^-$ по отношению к солям первичных алифатических аминов или $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{ClO}_3^-$ по отношению к солям четвертичных аммониевых оснований. Трудно объяснить также наблюдаемые этими авторами резкие различия коэффициентов селективной адсорбции $K_{A/B}$ для систем $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}-\text{SO}_4^{2-}$ и $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{OSO}_3^-]\text{Na}^+-\text{Ca}^{2+}$, которые равны соответственно 1,9 и 210, а также высокие значения коэффициента $K_{A/B}$ для аниона PoCl_6^- по отношению к Cl^- на поверхности раствор — газ, заполненной катионным собирателем.

Ю. Мурои и Р. Матуура [209] предложили термодинамическую модель селективной адсорбции противоионов в ионизированном поверхностном слое. Используя выражения для химического потенциала противоиона в поверхностном слое, они получили термодинамическое выражение для коэффициента избирательности

$$K_{A/B} = \frac{f_A^\alpha f_A^S}{f_B^\alpha f_B^S} \exp \frac{1}{RT} (A_A - A_B) - (Z_A - Z_B) e \varphi_{A-B}. \quad (3.121)$$

Уравнение (3.121) является, по существу, термодинамическим аналогом уравнения (3.119) и подтверждает представление о связи избирательности адсорбции с зарядом и размером ионов. Зависимость коэффициента избирательности от заряда ионов была продемонстрирована на примере катионных комплексных соединений кобальта различной зарядности, адсорбируемых на поверхности газ — жидкость, активированной натриевыми солями алкилсульфатов [209].

Авторами работы [210] высказано предположение, что избирательность адсорбции неорганических анионов в ионизированном монослое катионных собирателей зависит не только от взаимодействий электростатической природы, но и от различий во взаимодействии сорбируемого иона с растворителем в объеме раствора и поверхностном слое. Авторы посчитали, что наиболее удачной характеристикой избирательности адсорбции противоионов одинаковой зарядности является парциальная мольная энтропия иона в растворе (\bar{S}^0), определяющая скорость дегидратации противоионов при их фиксации в адсорбционном слое. Этот критерий нашел частичное подтверждение в работах В. Харевича и В. Валковяка [211–213], изучавших кинетические закономерности пенного концентрирования оксоанионов. Оказалось, что в ряде случаев, когда $Z_A > Z_B$, а $\bar{S}_A^0 < \bar{S}_B^0$, величина константы скорости извлечения ионов определяется прежде всего большей величиной энтропии. В соответствии с исследованиями этих авторов оксоанионы по скорости их извлечения на поверхности всплывающих пузырьков воздуха, активированных катионными собирателями

типа солей третичных и четвертичных аммониевых оснований, располагаются в ряды: $\text{ReO}_4^- > \text{MoO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{HVO}_4^{2-}$; $\text{ReO}_4^- > \text{HClO}_4^- > \text{H}_2\text{SO}_4^-$ и $\text{MoO}_4^{2-} > \text{WO}_4^{2-}$.

Впоследствии В. Харевич [90–92] пришел к выводу, что сродство оксоанионов к катионному собирателю в процессе флотации определяется в первую очередь воздействием ионов на внутреннюю структуру растворителя и снижается с ростом этого воздействия.

По мнению некоторых авторов [58, 214–215], описание процесса пенного разделения неорганических ионов может быть осуществлено с помощью моделей, основанных на сходстве процессов «ионной флотации» и ионного обмена. В теории ионного обмена, разрабатываемой применительно к твердым органическим полимерным сорбентам (ионообменная сорбция) и к органическим растворителям (ионообменная экстракция), существует несколько подходов к объяснению явлений селективности [216–218].

Достаточно строгое описание равновесия ионного обмена достигается при использовании термодинамического соотношения [218]:

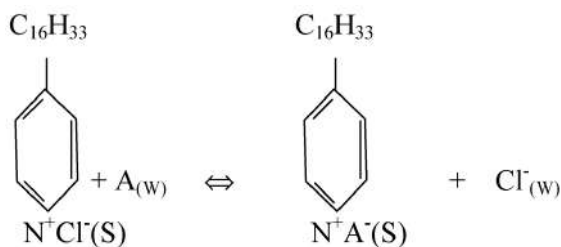
$$\frac{\frac{1}{\bar{a}_A} \frac{Z_A}{1}}{\frac{1}{\bar{a}_B} \frac{Z_B}{1}} = k \left(\frac{\frac{1}{a_A} \frac{Z_A}{1}}{\frac{1}{a_B} \frac{Z_B}{1}} \right), \quad (3.122)$$

где \bar{a} и a — активности ионов в фазе ионита и раствора; k — термодинамическая константа ионного обмена; Z_A и Z_B — зарядности ионов.

Сопоставление результатов исследований по ионообменной сорбции, ионообменной экстракции и ионной флотации дает основание предполагать, что в основе этих процессов лежат единые теоретические представления и закономерности. Аналогия между этими процессами, например, показана в работе [219], где установлено, что прочность соединений, образующихся при взаимодействии катионного собирателя — бромида диметилэтилцетиламмония с различными по природе анионами, возрастает в ряду $\text{I}^- < \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- < \text{NO}_3^- < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{F}^- < \text{Br}^-$, который является обратным по отношению к ряду роста коэффициентов избирательности.

Ниже представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований основных физико-химических закономерностей ионообменной адсорбции неорганических анионов из разбавленных растворов их солей в ионизированных монослоях ПАВ [195–197].

По аналогии с ионным обменом на твердых сорбентах обмен анионов, например, в ионизированном монослое катионного ПАВ — хлорида цетилпиридиния — можно представить схемой



При выводе уравнения изотермы ионного обмена в поверхностном слое воспользуемся подходом, изложенным ранее и основанным на нахождении минимума термодинамического потенциала Гиббса.

Учитывая стандартные условия, и принимая постоянство состава и несжимаемость ионов ($V_i = \text{const}$), выражение для электрохимического потенциала 1-го и 2-го обменивающихся ионов применительно к объемной фазе имеет вид

$$\tilde{\mu}_1^w = \tilde{\mu}_{(T,P)}^{0,w} + RT \ln a_1^w + Z_1 F \varphi^w, \quad (3.123)$$

$$\tilde{\mu}_2^w = \tilde{\mu}_{(T,P)}^{0,w} + RT \ln a_2^w + Z_2 F \varphi^w, \quad (3.124)$$

где $\tilde{\mu}_{(T,P)}^{0,w}$ и $\tilde{\mu}_{2(T,P)}^{0,w}$ — стандартные электрохимические потенциалы обменивающихся ионов в объемной фазе; a_1^w и a_2^w — активности ионов в объемной фазе; Z_1 и Z_2 — заряды ионов; F — число Фарадея; φ^w — электрический потенциал объемной фазы.

Выражение для электрохимического потенциала обменивающихся ионов применительно к поверхностному слою имеет вид

$$\tilde{\mu}_1^s = \tilde{\mu}_{1(T,P)}^{0,s} + RT \ln a_1^s + (\sigma_0 - \sigma) A_1 + Z_1 F \varphi^s, \quad (3.125)$$

$$\tilde{\mu}_2^s = \tilde{\mu}_{2(T,P)}^{0,s} + RT \ln a_2^s + (\sigma_0 - \sigma) A_2 + Z_2 F \varphi^s, \quad (3.126)$$

где $\tilde{\mu}_{1(T,P)}^{0,s}$ и $\tilde{\mu}_{2(T,P)}^{0,s}$ — стандартные электрохимические потенциалы ионов в поверхностном слое; a_1^s и a_2^s — активности ионов; A_1 и A_2 — парциальные молярные площади ионов в поверхностном слое; φ^s — электрический потенциал поверхностного слоя; σ_0 — межфазное поверхностное натяжение чистого растворителя; σ — поверхностное натяжение раствора ПАВ.

Используя условие для равновесного состояния

$$\tilde{\mu}_i^w = \tilde{\mu}_i^s,$$

получаем

$$\begin{aligned}
 & \tilde{\mu}_{1(T,P)}^{0,s} + (\sigma_0 - \sigma) A_1 + RT \ln a_1^s + Z_1 F \varphi^s = \\
 & = \tilde{\mu}_{1(T,P)}^{0,w} + RT \ln a_1^w + Z_1 F \varphi^w,
 \end{aligned} \quad (3.127)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{2(T,P)}^{0,s} + (\sigma_0 - \sigma)A_2 + RT \ln a_2^s + Z_2 F \varphi^s = \\ = \tilde{\mu}_{2(T,P)}^{0,w} + RT \ln a_2^w + Z_2 F \varphi^w. \end{aligned}$$

При одинаковой нормировке стандартных состояний ионов в объемной фазе и в поверхностном слое уравнения (3.127) принимают вид

$$\begin{aligned} -\frac{1}{Z_1} (\sigma_0 - \sigma) A_1 + \frac{1}{Z_1} RT \ln a_1^s - \frac{1}{Z_1} RT \ln a_1^w = (\varphi^w - \varphi^s) F, \\ -\frac{1}{Z_2} (\sigma_0 - \sigma) A_2 + \frac{1}{Z_2} RT \ln a_2^s - \frac{1}{Z_2} RT \ln a_2^w = (\varphi^w - \varphi^s) F. \end{aligned} \quad (3.128)$$

Исходя из этой системы уравнений, получаем уравнение изотермы ионного обмена в поверхностном слое ионогенного ПАВ

$$RT \ln \frac{\frac{1}{Z_1} a_1^{(s)} \cdot \frac{1}{Z_2} a_2^{(w)}}{\frac{1}{Z_2} a_2^{(s)} \cdot \frac{1}{Z_1} a_1^{(w)}} = (\sigma_0 - \sigma) \left(\frac{A_2}{Z_2} - \frac{A_1}{Z_1} \right). \quad (3.129)$$

Соотношение активностей в левой части уравнения представляет собой термодинамическую константу ионного обмена K_T ; $(\sigma_0 - \sigma) = \pi \pm$ — поверхностное давление положительно или отрицательно заряженной пленки ПАВ.

Тогда можно записать

$$RT \ln K_T = \pi \pm \left(\frac{A_2}{Z_2} - \frac{A_1}{Z_1} \right). \quad (3.130)$$

Уравнение (3.130) является двухмерным аналогом уравнения Грегора [220], используемого в осмотической теории ионообменной сорбции, согласно которой система ионит — растворитель рассматривается как некоторая осмотическая ячейка

$$RT \ln K_T = P \left(\frac{V_2}{Z_2} - \frac{V_1}{Z_1} \right), \quad (3.131)$$

где P — давление набухания, развиваемое гелем, заключенным в ограничивающие его объем жесткие стенки; V_1 и V_2 — парциальные молярные объемы обменивающихся ионов.

Из формулы (3.131) следует, что уравнение (3.130) достаточно универсально и может быть использовано для описания ионного обмена как в газообразных, так и в конденсированных пленках, соответствующих жидкоизотропному, жидкокристаллическому (анизотропному) и, наконец, гелевому или твердому агрегатному состоянию.

Можно также предполагать, что эффекты избирательности ионного обмена, связанные с уплотнением упаковки молекул ПАВ на межфазной границе раздела

раствор — газ, сродни эффектам избирательности ионообменной сорбции, связанным с увеличением сшивки матрицы твердого ионообменника.

Действительное наблюдаемое поверхностное давление заряженного монослоя ПАВ обычно представляют в виде [221]

$$\pi_{\pm} = \pi_K + \pi_S + \Delta\pi, \quad (3.132)$$

где π_K — когезионное давление; π_S — кинетическое давление; $\Delta\pi$ — давление, вызываемое ионизацией.

Если предположить, что граница между поверхностной и объемной фазами подобна полупроницаемой мембране в условиях равновесия, аналогичного осмотическому равновесию в коллоидном растворе, и, кроме того, принять, что поверхностная фаза остается электрически нейтральной, то для поверхностного давления, обусловленного ионизацией монослоя, получается следующее выражение:

$$\Delta\pi = xRT \left\{ -\frac{4C}{\chi} + \left[\frac{1}{A^{*2}} + \left(\frac{4C}{\chi} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (3.133)$$

где x — коэффициент; C — суммарная концентрация ионов в объемной фазе; χ — параметр Дебая — Хюккеля; A^* — площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ.

Полагая, что величина $\Delta\pi$ оказывает решающее влияние на величину термодинамической константы ионного обмена k_T , уравнение ионного обмена (3.130) можно представить в виде

$$K_T = \exp x \left\{ -\frac{4C}{\chi} + \left[\frac{1}{A^{*2}} + \left(\frac{4C}{\chi} \right)^2 \right]^{1/2} \right\} \left(\frac{A_2 - A_1}{Z_2 - Z_1} \right). \quad (3.134)$$

В условиях предельного насыщения монослоя и высокой ионной силы раствора, т. е. когда изменением $\Delta\pi$ можно пренебречь, константа ионного обмена приобретает простой и ясный физический смысл

$$K_T = \exp \frac{\left(\frac{A_2 - A_1}{Z_2 - Z_1} \right)}{A^*}. \quad (3.135)$$

В условиях проявления электрических неравновесных поверхностных сил, т. е. когда поверхностная фаза не является электронейтральной (такие явления в динамических условиях проявляются при низкой ионной силе раствора и высокой гидратации обменивающихся противоионов ПАВ), в уравнение (3.134) следует ввести поправку

$$K_T = \exp x \left\{ -\frac{4C}{\chi} + \left[\frac{1}{A^{*2}} + \left(\frac{4C}{\chi} \right)^2 \right]^{1/2} - \frac{1}{A^{*2}} \frac{\lambda}{\left[\left(\frac{1}{A^{*2}} \right) + \left(\frac{4C}{\chi} \right)^2 \right]^{1/2}} \right\} \cdot \left(\frac{A_2}{Z_2} - \frac{A_1}{Z_1} \right), \quad (3.136)$$

где λ — параметр, характеризующий отклонение от электронейтральности.

При введении в уравнение (3.129) молярных концентраций C_i и коэффициентов активностей f_i его можно записать в виде

$$RT \ln K_{II} = RT \ln \frac{f_1 \frac{1}{Z_1}(w) \cdot f_2 \frac{1}{Z_2}(s)}{f_2 \frac{1}{Z_2}(w) \cdot f_1 \frac{1}{Z_1}(s)} + \Delta\pi \left(\frac{A_2}{Z_2} - \frac{A_1}{Z_1} \right). \quad (3.137)$$

Предположение об условиях избирательности обменной адсорбции ионов в поверхностном слое ионогенного ПАВ может быть произведено путем оценки двух членов правой части уравнения (3.137). При этом если второй член характеризует в основном влияние концентрации и зарядности обменивающихся ионов, а также параметров двойного электрического слоя, первый член отражает влияние природы обменивающихся ионов на величину коэффициента избирательности K_{II} .

Анализ влияния первого члена уравнения (3.137) на коэффициент избирательности K_{II} удобнее провести в условиях эксперимента, соответствующих предельному насыщению монослоя ПАВ, когда изменением второго члена уравнения можно пренебречь.

Опыты по ионообменной адсорбции проводили по описанной выше методике из растворов солей KBr, KJ и KSCN, концентрацию которых варьировали в пределах от $0,5 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л при постоянной концентрации хлорида цетилпиридиния $0,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Интервал концентраций собирателя и коллигенда был выбран таким образом, чтобы, с одной стороны, не допустить образования в растворе малорастворимых соединений цетилпиридиния с бромид-, иодид- и роданид-ионами, а с другой стороны, обеспечить постоянство концентрации катионов цетилпиридиния на поверхности раздела фаз раствор — газ.

В ходе опыта концентрации анионов и ПАВ в растворе оставались неизменными ввиду малой величины поверхности раздела фаз, создающейся в колонке в единицу времени. Количество адсорбированных ионов коллигенда и СГ на поверхности пузырьков воздуха определяли путем анализа образующейся в верхней части колонки пены на содержание в ней соответствующего неорганического аниона. Анализ проводили с использованием потенциометрического титрования.

Выполнение всех вышеуказанных условий (постоянство концентрации собирателя в поверхностном слое, неизменность концентрации собирателя и анионов в растворе в ходе опыта, использование достаточно разбавленных растворов, содержащих обменивающиеся ионы) позволяет получить достаточно надежные экспериментальные данные о термодинамических константах обмена ионов в поверхностных слоях на межфазной границе раствор — газ.

Изотермы анионного обмена Br^- , I^- и SCN^- с Cl^- на поверхности движущихся пузырьков воздуха при температуре 20°C представлены на рисунке 3.12. Результаты опытов, проведенных при температурах 30 и 40°C , сведены в таблице 3.5. Проведенные исследования показали, что избирательность обменной адсорбции независимо от природы аниона коллигенда уменьшается по мере заполнения поверхностного слоя и роста температуры.

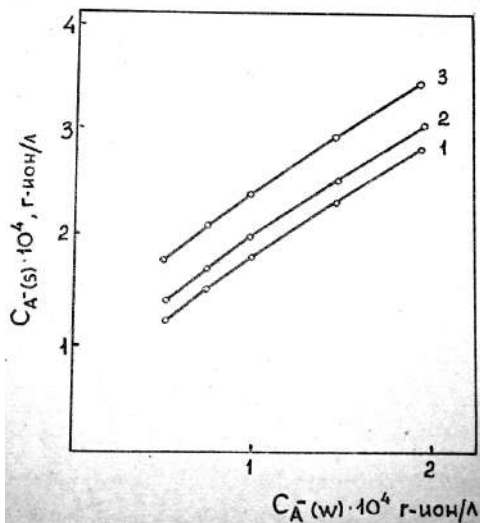


Рис. 3.12

Изотермы обменной адсорбции Br^- (1), I^- (2), SCN^- (3) с ионом Cl^- на подвижной границе раздела раствор — газ, активированной хлоридом цетилпиридиния при температуре 20°C

Для определения термодинамических констант обмена K_T использован способ расчета, в соответствии с которым стандартные состояния анионов в поверхностном слое выбираются как состояния полного замещения одного иона другим. Указанный способ, применяемый для термодинамического анализа ионообменной сорбции на твердых сорбентах позволяет на основе уравнения Гиббса — Дюгема получить зависимость K_T от ионного состава поверхностного слоя

$$\ln K_T = \int_0^1 \ln K_H dx^S, \quad (3.138)$$

где x^S — мольная доля одного из адсорбируемых ионов в поверхностном слое. Вывод уравнения (3.138) аналогичен выводу, данному в параграфе 3.5.

Таблица 3.5

**Зависимость коэффициента избирательности
от концентрации аниона коллигенда в растворе**

$t, ^\circ\text{C}$	Концентрация аниона в растворе $C \cdot 10^4$, г-ион/л	Br^-		J^-		SCN^-	
		K_H	x^S	K_H	x^S	K_H	x^S
30	0,50	1,22	0,45	1,63	0,52	2,43	0,62
	0,75	1,26	0,56	1,58	0,61	2,12	0,63
	1,00	1,22	0,62	1,50	0,67	1,95	0,72
	1,50	1,13	0,69	1,30	0,72	1,63	0,77
	2,00	1,03	0,73	1,21	0,76	1,44	0,79
40	0,50	1,18	0,44	1,57	0,51	2,40	0,62
	0,75	1,21	0,55	1,51	0,60	2,17	0,69
	1,00	1,20	0,62	1,50	0,67	2,00	0,73
	1,50	1,07	0,68	1,34	0,73	1,69	0,77
	2,00	1,04	0,73	1,27	0,77	1,48	0,80

Термодинамические константы ионного обмена K находили из графических зависимостей $\ln K_H$ от степени заполнения поверхностного слоя N , (рис. 3.13). Истинные значения этих констант соответствуют величинам K_H при относительном 50%-ном заполнении поверхностного слоя каждым из обменивающихся ионов.

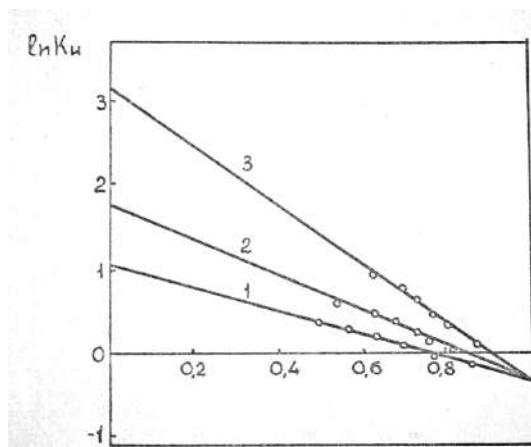


Рис. 3.13

Зависимость величины $\ln K_H$ Br^- (1), J^- (2), SCN^- (3) от мольной доли N аниона в поверхностном слое на границе раздела фаз раствор — газ

На основании термодинамических констант обмена были рассчитаны изменения термодинамических функций для процесса анионообменной адсорбции на поверхности движущихся пузырьков воздуха, заполненной поверхностно-активными катионами цетилпиридиния (табл. 3.6). Изменение величины стандартного изобарно-изотермического потенциала ΔG° процесса адсорбции вычисляли с помощью известного термодинамического соотношения

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_T. \quad (3.139)$$

Таблица 3.6

Термодинамические функции процесса анионообменной адсорбции

Анион	T, К	K_T	ΔG° , Дж/(г-ион)	ΔH° , Дж/(г-ион)	$T\Delta S^\circ$, Дж/(г-ион)
Br^-	293	1,380	-784,6	-250,4	534,2
	303	1,376	-804,1		553,7
	313	1,371	-821,1		570,7
I^-	293	2,045	-1742,8	-168,0	1574,8
	303	2,040	-1796,1		1628,1
	313	2,036	-1850,2		1682,2
SCN^-	293	4,000	-3377,1	-85,8	3291,3
	303	3,995	-3489,2		3403,4
	313	3,991	-3601,6		3615,8

Изменения величин энтальпийной (ΔH°) и энтропийной ($T\Delta S^\circ$) составляющих термодинамического потенциала рассчитывали исходя из температурных зависимостей констант ионного обмена K по уравнениям

$$\Delta H^0 = \left(R \frac{\partial \ln k}{\partial \frac{1}{T}} \right)_p, \quad (3.140)$$

$$T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ - \Delta G^\circ. \quad (3.141)$$

Правомочность применения уравнений (3.140) и (3.141) обоснована тем, что в указанных температурных и концентрационных пределах величина ΔH° не зависит от температуры.

Из таблицы следует, что с уменьшением гидратации анионов в ряду $\text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$ константа их ионного обмена K_T с Cl^- возрастает. При этом вклад в изменение свободной энергии Гиббса энтальпийной составляющей уменьшается, а энтропийной — увеличивается.

Анализ изменения термодинамических функций анионообменной адсорбции на межфазной границе раздела раствор — газ подтверждает высказанный ранее тезис, согласно которому избирательность адсорбции лимитируется полнотой дегидратации обменивающихся ионов и связанной с ней разупорядоченностью молекул растворителя в поверхностных слоях ПАВ.

В пользу этого утверждения свидетельствует также экспериментально установленное наличие линейной корреляции между термодинамическими константами ионного обмена $K_{\text{и}}$ и термодинамическими характеристиками структурных изменений растворителя, связанных с гидратацией анионов ΔS_{11} (рис. 3.14).

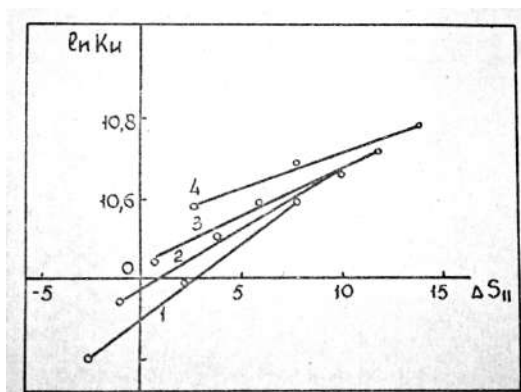


Рис. 3.14

Зависимость величины $\ln K_{\text{И}}$ от $\Delta S_{\text{И}}$ однозарядных анионов при температурах:

1 — 50°C; 2 — 40°C, 3 — 30°C, 4 — 20°C.

Из рисунков 3.15 и 3.16 видно, что кинетика адсорбции ионов электролитов на поверхности всплывающих пузырьков воздуха, активированной ионогенными ПАВ, удовлетворительно описывается лэнгмюровскими уравнениями. При этом адсорбционное равновесие достигается достаточно быстро — в течение 4,5–6,0 с.

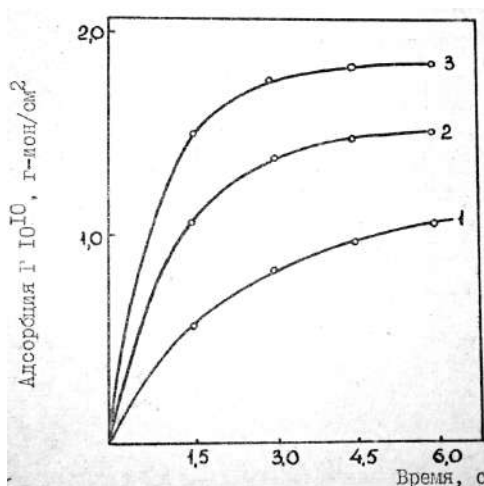


Рис. 3.15

Кинетические зависимости адсорбции анионов:

1 — Cl^- , 2 — Br^- , 3 — I^- на поверхности пузырьков воздуха при температуре 20°C. Концентрация анионов в растворе 1,5 г-ион/л

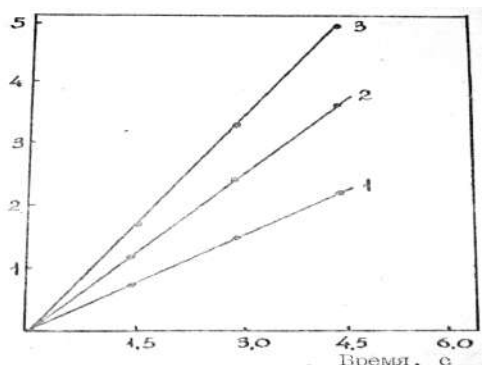


Рис. 3.16

Зависимость величины $\ln \frac{\Gamma_{\infty}}{\Gamma_{\infty} - \Gamma_t}$ от времени контакта фаз для анионов:

1 — Cl⁻, 2 — Br⁻, 3 — I⁻ при температуре 20°C.

Определенное из этих зависимостей время адсорбции τ анионов зависит от их природы и концентрации в водных растворах. С уменьшением гидратации анионов среднее время их пребывания на поверхности пузырьков воздуха увеличивается. С повышением равновесной концентрации анионов в водном растворе величина τ возрастает (независимо от природы анионов) от 0,5 до 4,0 с, асимптотически приближаясь к времени адсорбции поверхностно-активных катионов цетилпиридиния.

Отмеченный экспериментальный факт дает основание полагать, что «асимметричность» средних времен пребывания на поверхности раздела фаз потенциалопределяющих поверхностно-активных катионов цетилпиридиния и противоионов двойного электрического слоя обусловлена диффузионно-форетическими явлениями вблизи поверхности всплывающего пузырька воздуха, описанными в [222].

Последнее обстоятельство оказывается весьма важным для выявления роли неравновесных электроповерхностных сил в процессах флотации частиц малых размеров. Из изложенного выше следует, что роль этих сил снижается по мере заполнения поверхностного слоя потенциалопределяющими поверхностно-активными ионами, а также по мере сжатия вторичной обкладки двойного электрического слоя за счет увеличения в растворе концентрации неорганических электролитов.

Очевидно также, что степень проявления неравновесных электроповерхностных сил в процессах флотации существенно зависит от гидратации противоиона, адсорбирующегося в двойном электрическом слое на подвижной границе раздела фаз раствор — газ.

Исследование кинетики адсорбции неорганических анионов при различных температурах показало, что для всех анионов наблюдается увеличение скорости адсорбции с повышением температуры (табл. 3.7 и рис. 3.17). Полученные результаты свидетельствуют в пользу существования малых энергетических барьеров адсорбции неорганических ионов в поверхностных слоях ионогенных ПАВ.

Таблица 3.7

**Константы скорости адсорбции неорганических
анионов при различных температурах**

Анион	Темпе- ратура, К	Величины K , с ⁻¹ , при концентрациях анионов $C \cdot 10^4$, г-ион/л								
		0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0	2,25	2,75
Cl ⁻	293	—	0,507	—	0,510	0,513	0,515	—	0,520	0,522
	303	—	0,610	—	0,613	0,615	0,616	—	0,619	0,620
	313	—	0,741	—	0,744	0,746	0,749	—	0,750	0,752
Br ⁻	293	0,793	0,800	0,803	—	0,806	—	0,811	—	—
	303	0,866	0,874	0,880	—	0,885	—	0,891	—	—
	313	0,978	0,981	0,985	—	0,987	—	0,889	—	—
I ⁻	293	1,091	1,103	1,107	—	1,122	—	1,141	—	—
	303	1,123	1,142	1,166	—	1,169	—	1,171	—	—
	313	1,213	1,215	1,218	—	1,217	—	1,219	—	—

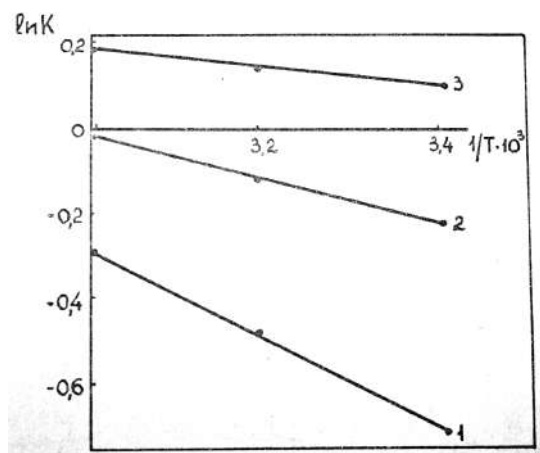


Рис. 3.17

Влияние температуры на величину констант адсорбции анионов К (1 — Cl⁻; 2 — Br⁻; 3 — I⁻) на подвижной границе раздела фаз раствор — газ

Рассчитанные на основе уравнения Аррениуса энергии активации $E_{\text{акт}}$ неорганических анионов на подвижной границе раздела фаз раствор — газ представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8

**Энергия активации адсорбции неорганических анионов на подвижной
границе раздела фаз раствор — газ**

Анион	K , с ⁻¹ , при температуре, К			Энергия активации $E_{\text{акт}}$, кДж/(г-ион)
	293	303	313	
Cl ⁻	0,510	0,613	0,744	14,4
Br ⁻	0,801	0,866	0,986	7,96
I ⁻	1,113	1,157	1,217	3,4

Поскольку вычисленные энергии активации анионов $E_{\text{акт}}$ снижаются с уменьшением их гидратации, можно заключить, что наличие малых энергетиче-

ческих барьеров адсорбции связано с дегидратацией анионов при их фиксации в ионизированном монослое на поверхности пузырьков воздуха.

Сделанные выводы о механизме адсорбции неорганических ионов в ионизированных монослоях ПАВ подтверждаются наличием линейных корреляций между энергиями активации $E_{\text{АКТ}}$ и термодинамическими характеристиками структурных изменений растворителя, связанных с гидратацией анионов — ΔS_{11} [337–338].

3.7. Пенное выделение и концентрирование ПАВ

На степень концентрирования и разделения ПАВ в пене оказывают влияние две группы факторов: свойства пены и поверхностная активность компонентов, причем определяющим считается один или другой фактор [7]. Такое противопоставление вряд ли оправдано, так как эффективное адсорбционное концентрирование достигается только при совместном действии обоих факторов. С одной стороны, время жизни пены должно быть достаточным для установления равновесного распределения между поверхностью и объемом раствора и для проведения самого процесса, с другой стороны, необходимым условием является наличие поверхностной активности, обуславливающей различие в составе исходного раствора и водной фазы в образующейся пене.

Используя взаимосвязь структурных параметров пены и уравнение материального баланса вещества в пене, получим выражение для коэффициента концентрирования в предположении, что концентрация вещества в растворе в ходе разделения не изменяется.

Распределение вещества в пене между поверхностным слоем и объемной частью жидкости определяется величиной адсорбции вещества на поверхностях раздела в пене и размерами пленок и каналов. Общее количество вещества в пене G_F

$$G_F = G_L + G_S = C_f V_L + \Gamma A, \quad (3.142)$$

где G_L — количество вещества в жидкой фазе, моль; G_S — количество вещества, адсорбированного на поверхностях раздела в пене; C_f — концентрация вещества в объемных частях жидкой фазы пены (в общем случае $C_f \neq C_L$ из-за внутреннего разрушения пены и разрушения столба пены в целом); V_L — объем жидкой фазы в пене; Γ — величина адсорбции; A — общая площадь поверхностей раздела в пене.

Суммарная концентрация вещества в пене

$$G_F/V_L = C_f + \Gamma A/V_L. \quad (3.143)$$

Отношение общей площади поверхностей раздела к объему жидкости в пене можно выразить через параметры элементарной ячейки пены. Применительно к ячейке в виде пентагонального додекаэдра отношение

$$\frac{A}{V_L} = \frac{2,1,725 \left(a_s - R / \operatorname{tg} 58^\circ \right)^2 6 + 10 \pi R a_L}{6,1,725 \left(a_s - R / \operatorname{tg} 58^\circ \right)^2 h + 10,16 R^2 a_L}, \quad (3.144)$$

где a_L и a_s — соответственно среднее линейное и поверхностное значение длины ребра полиэдра; R — радиус кривизны разделяющей пленки; h — толщина слоя пены; 58° — угол грани в пентагональном додекаэдре; 6 и 10 — число пленок и каналов, принадлежащих одному додекаэдру.

Для полиэдрической пены (при условии $a \gg R$) рассматриваемое отношение принимает вид [377]

$$\frac{A}{V_L} = \frac{2,1,725 a_s^2 \cdot 6}{6,1,725 a_s^2 h + 1,6 R^2 a_L}. \quad (3.145)$$

С учетом (3.143), (3.145) и (1.3) получено выражение для коэффициента концентрирования в пене [377]

$$\gamma = \frac{C_F}{C_{L,0}} + \frac{\Gamma}{C_{L,0}} \cdot \frac{a_s^2}{\left(a_s^2 h / 2 + R^2 a_L \cdot 0,077 \right)} \quad (3.146)$$

или

$$\gamma = \frac{C_F}{C_{L,0}} + R \Gamma \frac{a_s^2}{\left(a_s^2 h / 2 + R^2 a_L \cdot 0,077 \right)}, \quad (3.147)$$

где $C_{L,0}$ — исходная концентрация ПАВ в растворе.

Если основная масса жидкости находится в каналах пены ($0,16 R^2 a \gg 1,725 a^2 h$), коэффициент концентрирования выражается в виде

$$\gamma = \frac{C_f}{C_{L,0}} + \frac{\Gamma a_s^2}{0,077 C_{L,0} R^2 a_L} = \frac{C_f}{C_{L,0}} + \frac{\Gamma a^2}{0,077 C_{L,0} a_L} \left(\frac{P_\sigma}{\sigma} \right), \quad (3.148)$$

где P_σ — капиллярное давление.

В противоположном случае ($1,125 a^2 h \gg 0,16 R^2$)

$$\gamma = \frac{C_f}{C_{L,0}} + \frac{2 \Gamma}{C_{L,0} h}. \quad (3.149)$$

Первый член уравнений $C_f / C_{L,0}$ характеризует концентрирование ПАВ вследствие уменьшения удельной поверхности в пене ε и может быть определен на основе зависимости

$$C_f = C_{L,0} + \int_{\varepsilon}^{\varepsilon_0} \Gamma n d\varepsilon, \quad (3.150)$$

где n — кратность пены ($n = V_F/V_L$); V_F — объем газа в пене; V_L — объем жидкости в пене.

За несколько минут (до 10 мин) общее изменение удельной поверхности обычно не превышает 10 см^{-1} . Тогда, например, при $\Gamma \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2$ и $n = 1000$ разность между концентрациями вещества в объеме пены и исходном растворе составит

$$\Delta C = C_f - C_{L,0} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Если толщину внутренней части водной прослойки в ньютоновских черных пленках принять равной $h_w = 2 \text{ нм}$, $\sigma = 35 \text{ мН/м}$ и $a = 0,1 \text{ см}$, то расчет показывает, что первый вариант (формула (3.148)) реализуется при $p_\sigma \ll 10^4 \text{ Па}$ [57], а в пенах с другим типом пленок — при еще меньших капиллярных давлениях.

Таким образом, при малых капиллярных давлениях ($p_\sigma \approx 10^3 \text{ Па}$) степень концентрирования прямо пропорциональна капиллярному давлению. При высоких капиллярных давлениях ($p_\sigma > 10^4 \text{ Па}$) степень концентрирования определяется толщиной пленки и капиллярное давление может влиять на коэффициент концентрирования только косвенно через уменьшение толщины.

Используя зависимость $p_\sigma(n, a)$ коэффициент концентрирования можно выразить так же, как функцию кратности. Действительно, сравнение выражений A/V_L и V_F/V_L показывает, что

$$\frac{A}{V_L} = n \frac{12,1,725 a_s^2}{7,66 a_V^3} = \frac{2,7 a_s^2}{a_V^3} n. \quad (3.151)$$

Тогда из (1.3), (3.143) и (3.151) получается

$$\gamma = \frac{C_f}{C_{L,0}} + \frac{\Gamma}{C_{L,0}} \cdot \frac{n}{0,37 a_V^3 / a_s^2}. \quad (3.152)$$

Применительно к монодисперсной пене коэффициент концентрирования принимает выражение

$$\gamma = \frac{C_f}{C_{L,0}} + \frac{\Gamma n}{C_{L,0} \cdot 0,37 a}. \quad (3.153)$$

Сравнение показывает, что при $\Gamma = 3 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2$ и $a = 0,1 \text{ см}$ второе слагаемое уже при $n = 1000$ (соответственно при $p_\sigma \approx 500 \text{ Па}$) превышает почти в три раза первое слагаемое:

$$\frac{\Gamma n}{0,37 a C_{L,0}} = \frac{3 \cdot 10^{-10} \cdot 10^3 \cdot 10^3}{0,37 \cdot 0,1 C_{L,0}} = \frac{8,1 \cdot 10^{-3}}{C_{L,0}} \geq \frac{C_f}{C_{L,0}} \approx \frac{3 \cdot 10^{-3}}{C_{L,0}}. \quad (3.154)$$

При меньших кратностях и малом времени жизни пены значением $C_f/C_{L,0}$ можно вообще пренебречь.

При выводе уравнений (3.146)–(3.152) предполагалось, что время жизни пены велико и достаточно для достижения соответствующей кратности.

В действительности время жизни пены сильно зависит от капиллярного давления, и поэтому для выяснения условий, при которых достигаются высокие значения коэффициента концентрирования, необходимо предварительно исследовать зависимость времени жизни пены, полученной из раствора ПАВ, подлежащего концентрированию, от капиллярного давления. Исследование этой зависимости позволяет выбрать такое давление, при котором время жизни, с одной стороны, достаточно для технологической обработки пены (осушения, перемещения и т. д.) и, с другой стороны, обеспечивает необходимую скорость проведения процесса и степень концентрирования.

Процесс концентрирования в низкократных пенах, обычно используемых для поверхностного разделения, описывается зависимостью

$$\gamma = 1 + \frac{\Gamma}{C_{L,0}} \cdot \frac{6n}{2R}, \quad (3.155)$$

где R — радиус пузырька, применительно к следующим условиям: раствор однороден по составу, концентрация вещества в объемной фазе пены одинакова с концентрацией в исходном растворе, пена монодисперсна, поверхностные слои находятся в равновесии с раствором [7]. Ряд других выражений γ для различных вариантов пенной сепарации, в том числе для процессов непрерывного разделения, приводится в монографии [7].

Анализ закономерностей адсорбции компонентов растворов на подвижной границе раздела фаз раствор — газ позволил установить границы применимости метода пенной сепарации, разработать принципы и подходы к управлению процессами пенного выделения веществ, наметить пути их интенсификации.

Проведенные исследования показали, что эффективность процесса пенного концентрирования ПАВ зависит от их природы и концентрации, а также от условий флотации — скорости продувания раствора воздухом, значения pH раствора, температуры, природы и концентрации примесей, содержащихся в растворе [73–76].

Как видно из рисунка 3.18, для каждого из ПАВ существует оптимальная концентрация, при которой коэффициент его концентрирования в пене γ максимален.

Оптимальные концентрации пенного выделения ПАВ совпадают с областями концентраций, соответствующих скачкообразному повышению относительной структурной устойчивости поверхностных слоев пены. Как и следовало ожидать, наиболее хорошо концентрируются в пене ПАВ, образующие высокократные пены.

Эффективность флотационного выделения ПАВ, не способных образовывать структурно-устойчивые и высокократные пены при малых концентрациях, может быть существенно увеличена путем регулирования pH раствора, а также за счет введения в него некоторых органических или неорганических добавок.

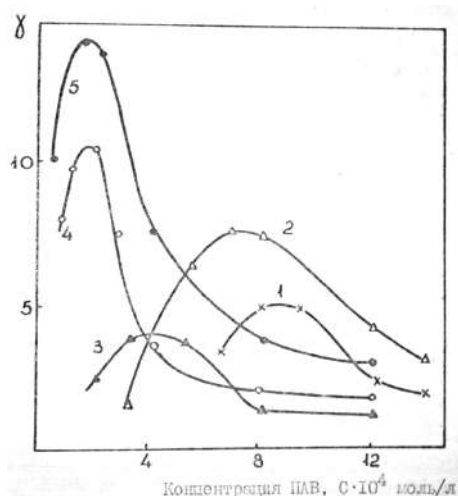


Рис. 3.18

Влияние концентрации ПАВ на величину их пенного концентрирования γ . ПАВ:

1 — додецилсульфат натрия; 2 — тетрадецилсульфат натрия; 3 — хлорид пентадецилпиридиния; 4 — хлорид гексадецилпиридиния; 5 — хлорид октадецилтриметиламмония.

Широко распространено мнение, что флотация ПАВ, находящихся в растворе в молекулярном или электронейтральном (изоэлектрическом) состоянии, протекает лучше, чем флотация ПАВ, находящихся в растворе в форме положительно или отрицательно заряженных ионов. Мнение основано на опытах Г. Шютца [37], показавших, что при вспенивании водных растворов щелочных солей жирных и желчных кислот пенный продукт обогащается в первую очередь кислотами, образующимися при гидролизе солей, а также на опытах М. Лондона и др. [48–49], нашедших, что максимум флотационного выделения белков имеет место при значениях pH, соответствующих их изоэлектрическому состоянию.

Ниже приводятся результаты выполненных нами исследований по влиянию концентрации водородных ионов на процесс флотационного выделения различных по природе ПАВ [73–76].

Одновременно с изучением влияния концентрации водородных ионов на процесс флотационного выделения ПАВ изучали влияние концентрации водородных ионов на мутность исследуемых растворов ПАВ.

Сопоставляя кривые, приведенные на рисунках 3.19 и 3.20, легко заметить, что наиболее эффективно процесс флотационного выделения ПАВ протекает тогда, когда они полностью или частично находятся в малоионизированном или изоэлектрическом состоянии. Именно в этом случае коэффициент концентрирования γ и степень выделения ПАВ α максимальны, а степень перехода раствора в пенный продукт β минимальна.

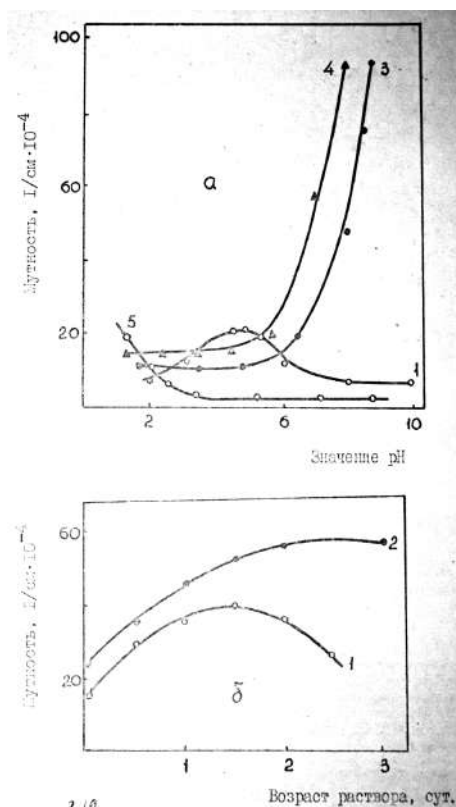


Рис. 3.19

Влияние на мутность:

1 — растворов желатина; 2 — ДОБАХ; 3 — ДДА; 4 — ААК; 5 — ДБСН концентрации водородных ионов (а), возраста исходного раствора ПАВ (б). Концентрация растворов, г/л: 1, 2, 3 — 0,1; 4 — 0,05; 5 — 0,3.

Сказанное объясняется тем, что адсорбция ионогенных ПАВ, находящихся в изоэлектрическом состоянии, на поверхности пузырьков воздуха протекает необратимо с образованием нерастворимых конденсированных пленок. Отмеченные особенности флотационного выделения ПАВ в коллоидной форме являются основанием для утверждения, что их перевод в малоионизированное коллоидное состояние представляет собой наиболее важный в практическом отношении подход к повышению эффективности флотации ПАВ.

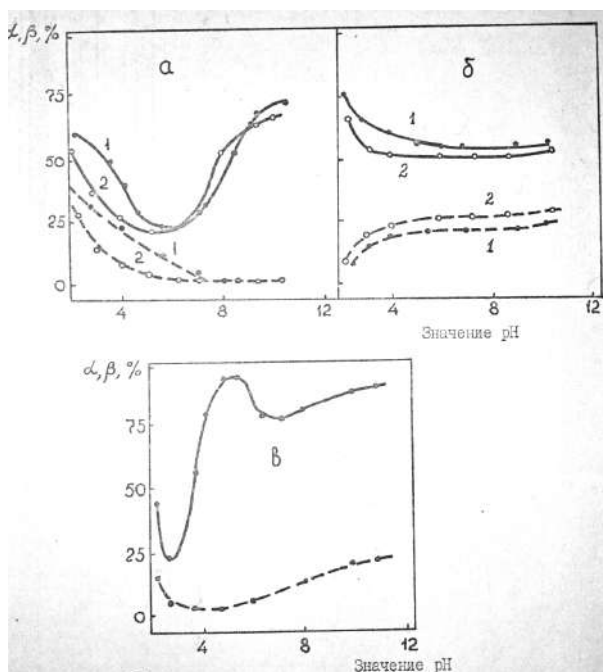


Рис. 3.20

Влияние концентрации водородных ионов на значение величин α (сплошные линии) и β (пунктирные линии), характеризующих процесс флотационного выделения из растворов:

a — солянокислого додециламина (1) и ацетата амина канифоли (2); *б* — ави-роля (1) и алкиларилсульфонатов (2); *в* — желатина. Время флотации — 10 мин. Скорость продувания воздуха — 100 см³/мин.

В литературе имеются сведения о том, что присутствие в растворе органических и неорганических веществ оказывает существенное влияние на процесс флотационного выделения ПАВ. Так, М. Абриба [47] обнаружил, что малые количества спиртов увеличивают стабильность пены протеинов, а большие — уменьшают. В. В. Пушкарев [214], исследовавший влияние этилового и бутилового спиртов, а также глицерина на процесс флотационного выделения полимергомологов различных молекулярных весов на основе диалкилфенолов, нашел, что по своему положительному действию на процесс флотации исследуемые соединения можно расположить в ряд бутанол > глицерин > этанол. Этими же авторами отмечено благоприятное действие электролитов на процесс флотационного выделения полимергомологов. Установлено также [214], что в присутствии NaCl флотационное извлечение тетрапропилбензолсульфоната натрия увеличивается при одновременном уменьшении объема раствора, переходящего в пену.

Проведенные нами исследования показали, что примеси оказывают значительное влияние на процесс флотационного выделения ПАВ, причем характер этого влияния определяется как природой самих ПАВ, так и примесей. Так,

степень флотационного выделения анионоактивных и катионоактивных ПАВ в присутствии небольших количеств спиртов увеличивается, а в присутствии больших — уменьшается, степень же перехода раствора в пенный продукт с увеличением добавок спиртов увеличивается непрерывно.

Увеличение степени извлечения ПАВ в присутствии небольших количеств спиртов связано, очевидно, с частичной заменой растворителя в поверхностном слое, приводящей к уменьшению величин ГОС ПАВ и, как следствие, к усилению гидрофобных взаимодействий молекул ПАВ друг с другом на поверхности раздела фаз. Последнее вызывает некоторое повышение кратности пены при определенных концентрационных соотношениях ПАВ.

При введении в растворы ионогенных ПАВ больших количеств спиртов последние конкурируют с ПАВ в процессе адсорбции на межфазной поверхности жидкость — газ, приводя к уменьшению их извлечения и концентрирования.

Влияние ионогенных поверхностно-активных добавок на флотацию ПАВ еще более сложно и зависит от характера диссоциации функциональных групп ПАВ, а также от величины pH раствора. В общих чертах их положительное влияние на процесс пенного концентрирования связано с образованием либо поверхностных азеотропов, либо малорастворимых гидрофобных соединений на межфазной поверхности.

Наиболее наглядно характер этих воздействий на процесс пенной сепарации можно продемонстрировать на примере выделения ионогенных ПАВ из водных растворов, содержащих в качестве примеси желатин.

Как видно из рисунка 3.21, присутствие небольших количеств желатина в растворе анионоактивного ПАВ — ДБСН со значением $\text{pH} = 6,5$ и в растворе катионоактивного ПАВ — ДОБАХ со значением $\text{pH} = 2,0$ увеличивает степень извлечения; присутствие больших количеств желатина в этих растворах уменьшает извлечение ионогенных ПАВ.

Вместе с тем присутствие желатина в растворе ДБСН со значением $\text{pH} = 2,5$ и $3,8$ и в растворах ДОБАХ со значением $\text{pH} = 5,6$ и $8,6$ приводит в случае небольших концентраций желатина к уменьшению, а при более высоких — к резкому увеличению флотационного извлечения ПАВ.

Столь сложное влияние желатина на процесс флотационного выделения ПАВ связано с его амфотерными свойствами. Как известно [48–49], при значениях pH, больших изоэлектрической точки желатина ($\text{pH} = 4,8$), молекулы желатина диссоциируют по кислотному типу с образованием отрицательно заряженных ионов, а при значениях pH, меньших его изоэлектрической точки, — по основному типу с образованием положительно заряженных ионов.

Находясь в анионной форме, при $\text{pH} > 4,8$ желатин в малых количествах образует с анионоактивным ПАВ — ДБСН неделимую поверхностную смесь за счет дополнительных контактов, обусловленных гидрофобными взаимодействиями, а в больших количествах вытесняет ДБСН с поверхности раздела фаз. С катионоактивным же ПАВ — ДОБАХ отрицательно заряженные макроионы желатина образуют малорастворимые, хорошо флотирующиеся поверхностно-активные комплексы.

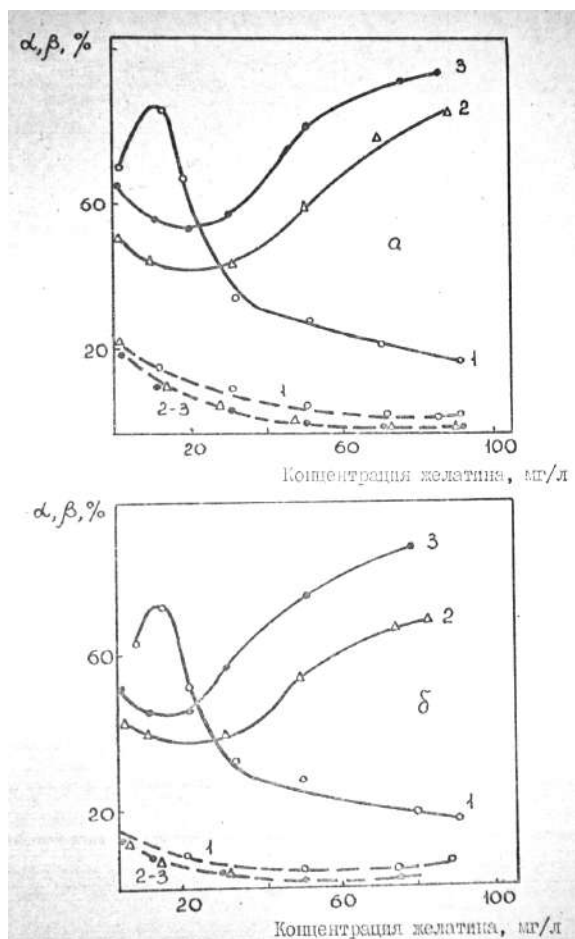


Рис. 3.21

Влияние желатина на значение величин α (сплошные линии) и β (пунктирные линии), характеризующих процесс флотационного выделения:

a — додецилбензосульфат натрия из растворов со значением pH: 1 — 6,5; 2 — 3,8; 3 — 2,5; *б* — хлорида диметилдодецилбензиламмония из растворов со значениями pH: 1 — 3,0; 2 — 5,6; 3 — 8,6.

Будучи в катионной форме, при $\text{pH} < 4,8$ желатин образует поверхностный азеотроп уже с катионным ПАВ — ДОБАХ, а малорастворимый гидрофобный комплекс — с анионоактивным ПАВ — ДБСН.

Некоторое уменьшение извлечения ДОБАХ при значениях $\text{pH} > 4,8$ и ДБСН при значениях $\text{pH} < 4,8$ в случае небольших концентраций желатина в растворе объясняется гидрофилизацией комплексов «желатин — ПАВ» свободными молекулами ПАВ. Наконец, следует отметить, что присутствие в растворах ПАВ желатина во всех случаях (при всех значениях pH) приводит к уменьшению степени перехода раствора в пенный продукт β , причем наиболее сухие поверхностные пленки образуют малорастворимые комплексы «желатин — ПАВ».

Результаты опытов по выяснению влияния неорганических примесей — индифферентных электролитов на процесс флотационного выделения ПАВ представлены на рисунке 3.22. Из рисунка видно, что с увеличением в растворах катионоактивного ПАВ — ДОБАХ концентрации KCl , KBr , KJ , K_2SO_4 , а в растворах анионоактивного ПАВ — ДБСН концентрации $LiCl$, $NaCl$, KCl , $CaCl_2$, $MgCl_2$ степень флотационного выделения ПАВ α сначала увеличивается, а затем уменьшается; степень же перехода раствора в пенный слой β с увеличением концентрации электролитов сначала уменьшается, а затем остается практически постоянной. Положительное влияние небольших количеств электролитов на флотационное извлечение ПАВ связано с увеличением адсорбции ПАВ на поверхности движущихся пузырьков.

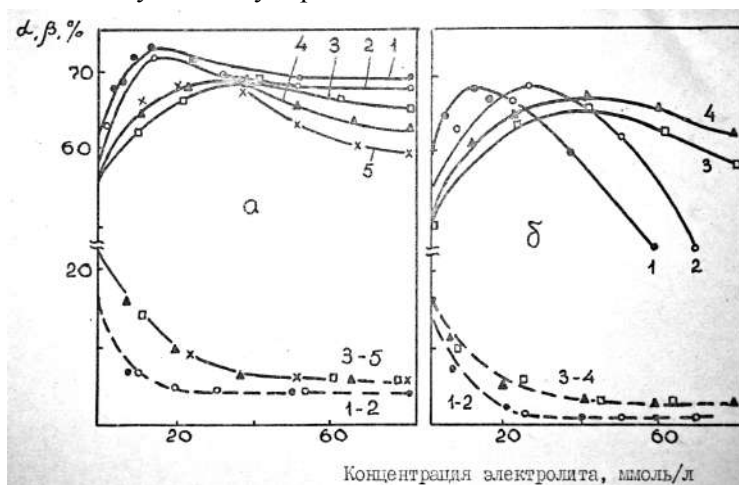


Рис. 3.22

Влияние индифферентных электролитов на значение величин α (сплошные линии) и β (пунктирные линии), характеризующих процесс флотационного выделения:

a — додецилбензолсульфата натрия (электролиты: 1 — $MgCl_2$; 2 — $CaCl_2$; 3 — $LiCl$; 4 — $NaCl$; 5 — KCl); *б* — хлорида диметилоктадецилбензиламмония (электролиты: 1 — KJ ; 2 — KBr ; 3 — $LiCl$; 4 — K_2SO_4).

Уменьшение степени перехода раствора в пенный продукт β с увеличением концентрации электролитов объясняется, на наш взгляд, тем, что противоионы сжимают двойной электрический слой, существующий на поверхности пленок пены, что, в свою очередь, способствует «осушению» пены и повышению коэффициента концентрирования γ . В то же время последнее обстоятельство приводит при достаточно высоких концентрациях электролита к уменьшению механической прочности поверхностных слоев пены, что находит свое выражение в уменьшении степени извлечения ПАВ α .

По силе своего влияния на уменьшение механической прочности пленок пены катионоактивных ПАВ электролиты располагаются в ряд $KJ > KBr > KCl > K_2SO_4$. Сила влияния электролитов на механическую проч-

ность пленок анионоактивных ПАВ меняется в следующем порядке: $KCl > NaCl > LiCl > CaCl_2 > MgCl_2$.

Существование вышеприведенных рядов легко объяснить, если учесть, что в растворах электролитов противоионы, адсорбируясь во внешней обкладке двойного электрического слоя пленки, становятся ответственными за ее прочность, определяющуюся энергией гидратации противоиона [73, 74]: наименее прочные пленки образуют малогидратированные, наиболее прочные — высокогидратированные противоионы.

3.8. Концентрационные области применения процессов адсорбционно-пузырькового концентрирования

В отличие от методов разделения, основанных на распределении веществ между объемными фазами, в различных вариантах поверхностного разделения используют распределение между объемной фазой и поверхностным слоем. Эффективная толщина поверхностных слоев, как правило, настолько мала, что их можно рассматривать как поверхности. Поэтому для выделения больших количеств веществ необходимо создавать огромные по площади границы между фазами. При использовании твердых адсорбентов увеличение удельной поверхности достигается путем создания очень пористых адсорбентов или путем диспергирования. Для границ жидкость — газ или жидкость — жидкость увеличение площади поверхности возможно посредством раздробления жидкой фазы или увеличения потока пузырьков через разделяемый раствор. Оба метода имеют предел, чем, в частности, обусловлено наличие верхней границы концентрации, до которой целесообразно использовать поверхностное разделение.

Для методов, использующих адсорбцию ПАВ на границе жидкость — газ, существует еще одна причина наличия верхней границы концентрации — процесс мицеллообразования. Выше критической концентрации мицеллообразования поверхностная активность компонентов падает до нуля [7, 134, 135]. Для большинства поверхностно-активных веществ эта концентрация лежит в области 0,001–0,01 моль/л; примерно в этой области и находится верхняя граница применимости большинства методов поверхностного разделения. Значение критической концентрации мицеллообразования и, следовательно, положение верхней границы применимости определяются типом ПАВ, температурой и наличием примесей, особенно электролитов.

Действительно, на практике методы поверхностного разделения (пенная сепарация, пузырьковое разделение, флотоэкстракция, пенная флотация) используют для разделения растворов с концентрацией ниже критической концентрации мицеллообразования. Для обработки растворов ПАВ большей концентрации применяют уже другие методы.

Положение нижней концентрационной границы применимости методов поверхностного разделения обусловлено типом метода. При пенном разделении, в основе которого лежит способность веществ адсорбироваться на границе жидкость — газ, положение нижней границы может определяться поверхностной активностью веществ в области малых концентраций, устойчивостью пены

или скоростью установления адсорбционного равновесия. По мере удаления ПАВ из раствора устойчивость пены падает и, наконец, достигается такая концентрация, при которой становится невозможен отбор пены из аппарата. Для неионогенных поверхностно-активных веществ ОП-7, ОП-9, ОП-15 и ОП-20 в присутствии 0,1 на КСl значения остаточных концентраций составляли $1 \cdot 10^{-6}$; $6,2 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л [24].

Согласно данным работы [24] положение нижней концентрационной границы применимости пенного разделения обусловлено исчезновением устойчивости пены; считается, что устойчивые пленки в пене появляются лишь при такой концентрации раствора, которая обеспечивает образование насыщенного монослоя молекул ПАВ. На резкое падение величины фактора очистки при уменьшении устойчивости пены указывается в работе [10].

Авторы [10, 45–50] эффективность разделения связывают с возможностью получения устойчивой пены и рекомендуют применять пенное разделение к растворам с концентрацией ПАВ, соответствующей максимуму устойчивости пены. Разбавляя исходный раствор до различной степени, можно добиться разделения веществ, если у них различные концентрационные интервалы устойчивого пенообразования [47, 50, 51]. В работе [24] введено понятие пороговой минимальной концентрации, начиная с которой можно удалять ПАВ методом пенного разделения. Значение этой концентрации связывают не только со свойствами ПАВ, но и с условиями процесса: скоростью подачи газа и наличием посторонних примесей.

Существует и другая точка зрения на причины появления нижней границы применимости пенного разделения [50]. Утверждается, что в области концентрации ПАВ 10^{-7} моль/л поверхностная активность практически равна нулю и никакого накопления поверхностно-активного вещества в поверхностном слое не должно быть. В обзоре [50] не приводится экспериментальных данных, подтверждающих такой вид изотерм поверхностного натяжения.

Известно [6], однако, что при экспериментальном определении формы изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ в области очень малых концентраций возможно появление горизонтальных участков, если метод измерения поверхностного натяжения носит динамический характер и не обеспечивает адсорбционного равновесия за время измерения. С другой стороны, в процессах пузырькового разделения или флотоэкстракции, не связанных с образованием устойчивой пены, скорость установления адсорбционного равновесия может ограничивать возможный выбор низких концентраций. В работах [50, 51] указывается на возможность разделения невспенивающихся растворов методом пузырькового разделения. При постоянном потоке газа в аппаратах пузырькового разделения или флотоэкстракции создается стационарное распределение концентрации ПАВ в столбе жидкости или между раствором и слоем органического растворителя. После прекращения потока наблюдался обратный переход метилового оранжевого из 2-октанола в водный раствор [51].

Для качественной оценки нижней границы применимости пенного разделения растворов ПАВ укажем, что для удаления поверхностно-активного вещества обрабатывали растворы концентрации 10^{-3} – 10^{-4} моль/л [73–76, 52, 10, 41,

48, 377]. Применение пенного разделения для очистки сточных вод, содержащих ПАВ, в частности алкилбензолсульфонаты [60, 101], позволяло снижать их концентрацию до 1 мг/л.

Введение в раствор ПАВ электролитов, образующих с ними малорастворимые соединения, резко повышает эффективность флотационного извлечения и концентрирования ПАВ (рис. 3.23). При этом границы применимости флотационного метода расширяются, благодаря чему его становится целесообразным применять для выделения ПАВ как из очень разбавленных, так и из концентрированных растворов.

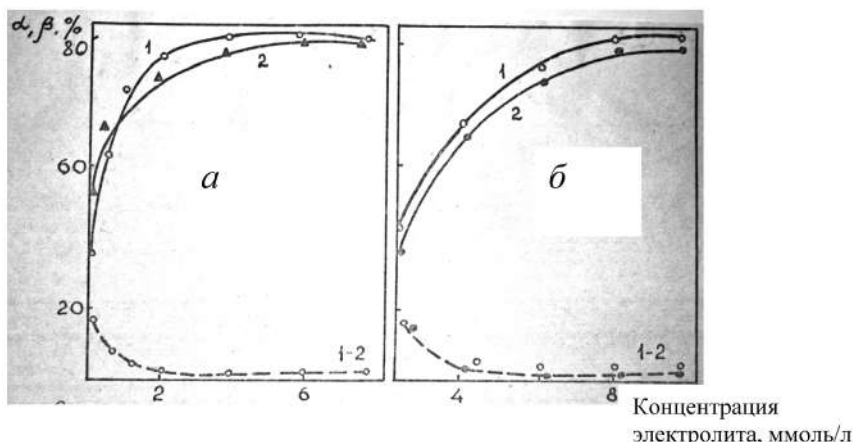


Рис. 3.23

Влияние электролитов на значение величин α (сплошные линии) и β (пунктирные линии), характеризующих процесс флотационного выделения *а* — хлорида диметилоктадецилбензиламмония (1) и хлорида додециламина (2) (электролит — $K_4\{Fe(CN)_6\}$); *б* — лаурата калия (электролиты: 1 — $Al_2(SO_4)_3$; 2 — $Fe_2(SO_4)_3$)

Одними из наиболее эффективных и экономичных добавок, которые могут быть с успехом применены для извлечения катионоактивных ПАВ, являются ферро- и феррицианиды (рис. 3.23*а*), а для извлечения анионоактивных ПАВ — соли алюминия или железа (рис. 3.23*б*).

Положительное влияние указанных добавок на процесс флотационного выделения ПАВ обусловлено тем, что в результате их взаимодействия с ПАВ образуются гидрофобные соединения, создающие на межфазной поверхности раздела раствор — газ прочные поверхностные пленки с небольшим содержанием влаги.

Эффективность процесса флотационного выделения ПАВ может быть в ряде случаев повышена также путем введения в растворы ПАВ добавок неорганических коллоидов (гидроокисей железа и алюминия, смешанных ферроцианидов тяжелых металлов и др.), таблица 3.9, рисунок 3.24.

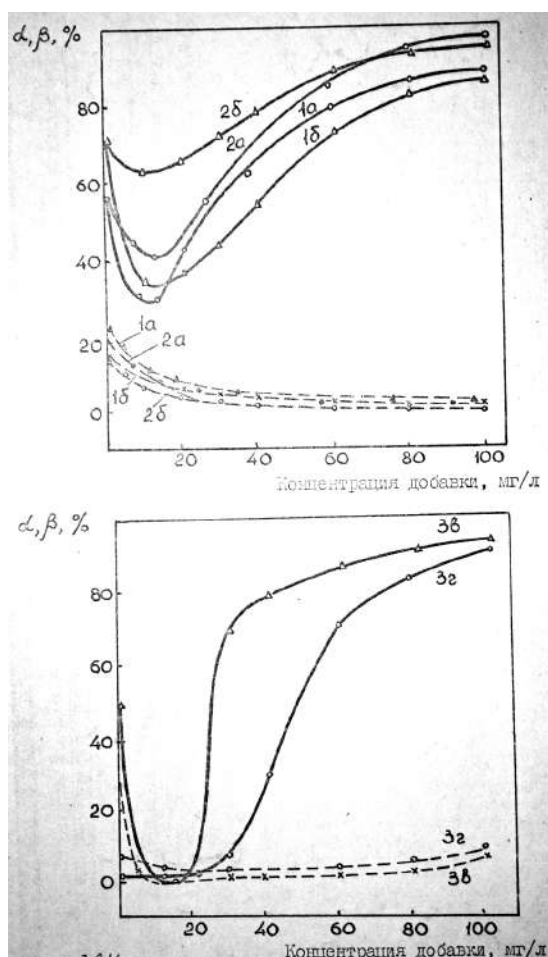


Рис. 3.24

Влияние добавок коллоидных гидроокисей железа (1) и алюминия (2), смешанного ферроцианида железа (3) на значения величин α (сплошные линии) и β (пунктирные линии), характеризующих процесс флотационного выделения:

1а, 2а — ДДБСН; 1б, 2б — ДДСН; 3в — ДДА; 3г — ЦПХ.

При выборе добавок неорганических коллоидов следует исходить из природы флотируемых ПАВ. Так, при флотации катионоактивных ПАВ в качестве добавок следует применять отрицательно заряженные неорганические коллоиды (например, смешанные ферроцианиды тяжелых металлов), а при флотации анионоактивных ПАВ — положительно заряженные (например, гидроокиси железа и алюминия [73]).

Таблица 3.9

Влияние добавок неорганических коллоидов на значения α , β и γ

ПАВ	Добавка	Величина добавки, мг/л	Величина pH раствора	Значения величин		
				α , %	β , %	γ
Додецилбензол-сульфонат натрия	Fe(OH) ₃	80	6,8	63	2,5	25
	То же	80	4,2	88	0,5	176
	Al(OH) ₃	80	6,8	91	1,8	50
	То же	80	4,0	94	0,4	235
Авироль	Fe(OH) ₃	100	6,5	81	1,5	53
	То же	100	4,2	89	0,3	293
	То же	100	6,5	92	0,5	184
Додециламин солянокислый	KFe[Fe(CN) ₆]	60	5,0	96	0,2	192
	K ₂ Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	60	5,0	93	0,2	186
Хлорид диметил-тадецилбензил-аммония	KFe[Fe(CN) ₆]	60	5,5	81	0,2	162
	То же	60	3,5	89	0,2	178
	K ₂ Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	60	3,6	90	0,2	180
Хлорид цетил-пиридиния	KFe[Fe(CN) ₆]	60	4,8	93	0,2	186
	K ₂ Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	60	4,8	94	0,2	188

Примечание. Концентрация ПАВ в растворе, подвергнутом флотационной обработке, 50 мг/л. Время флотации 20 мин. Скорость продувания раствора воздухом 100 см³/мин.

Добавки неорганических коллоидов должны вводиться в растворы ПАВ в строго определенном количестве, так как положительное влияние добавок обычно проявляется только при достаточно высокой концентрации их в растворе (соотношение добавки и ПАВ в растворе обычно должно быть не менее 1,1:1). Небольшие количества добавок могут даже ухудшать процесс флотационного выделения ПАВ (см. рис. 3.24). В этом случае, т. е. при избытке ПАВ в растворе, закрепление последних на поверхности коллоидных частиц сопровождается полислойной адсорбцией. Формирование первого адсорбционного слоя определяется электростатическим взаимодействием сорбента и сорбата и заканчивается при сравнительно низких равновесных концентрациях ПАВ в растворе. Избыток ПАВ в растворе приводит к образованию на первом, ранее сформировавшемся, адсорбционном слое второго слоя с обратной ориентацией молекул ПАВ за счет гидрофобного взаимодействия между двумя рядами углеводородных цепей. Последнее влечет за собой стабилизацию дисперсной системы и уменьшение выделения ПАВ, образующих в растворе с неорганическими коллоидами инповерхностно-активные, не флотирующиеся адсорбционные комплексы.

Другой путь повышения коэффициента концентрирования — регулирование капиллярного давления в пене. Принудительное осушение пены может достигаться с помощью фильтрующих перегородок путем создания разрежения с одной стороны фильтра, который с противоположной стороны находится в контакте с пеной [377]. Результаты исследования степени концентрирования ПАВ в зависимости от свойств пены представлены на рисунке 3.25. Коэффициент концентрирования γ при постоянной дисперсности пены возрастает прямо пропорционально ее кратности и квадрату капиллярного давления. Для проверки

влияния дисперсности пены на величину γ получали пену на фильтрах различной пористости и продуванием воздуха в раствор через капилляр ($r = 0,3$ мм). Установлено, что при одинаковой кратности пены ($n = 1000$) коэффициент концентрирования возрастает с увеличением ее дисперсности.

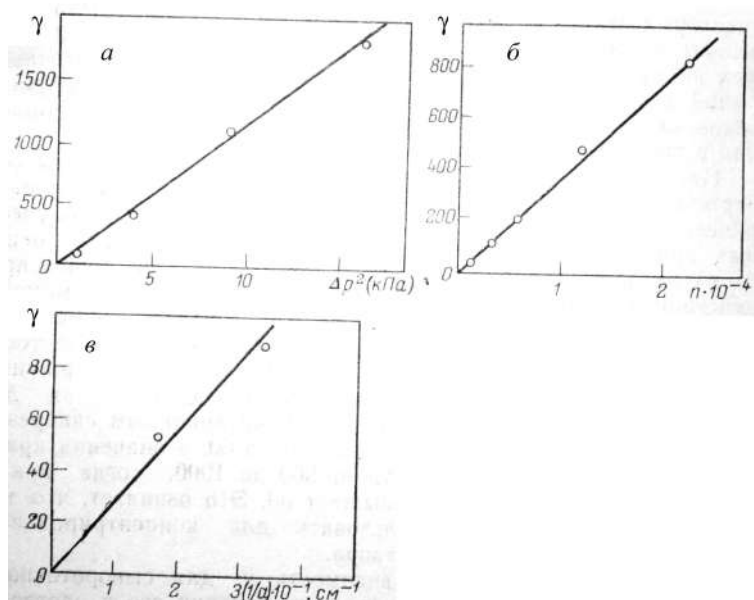


Рис. 3.25

Зависимость коэффициента концентрирования ПАВ в пене от перепада давления в жидкой фазе пены (а), кратности (б) и дисперсности пены при $n = 1000$ (в). ПАВ — 20-оксиэтилированный нонилфенол (а, в) и додецилбензолсульфонат натрия (б)

Максимальная степень концентрирования из раствора ДБСН (0,3 г/л) с добавкой NaCl (0,4 моль/л), которую удалось достичь, составила $\gamma = 1050$ при $\Delta p = 1 \cdot 10^2$ кПа. Дальнейшее повышение перепада давления неэффективно, так как продолжительность установления равновесного капиллярного давления по всей высоте столба сильно возрастает, а пена начинает сильно разрушаться, что ведет к потере концентрируемого вещества. Максимальному извлечению из раствора 20-оксиэтилированного нонилфенола (0,3 г/л) с добавкой NaCl (1 моль/л) соответствует $\gamma = 2000$ при $\Delta p = 5$ кПа. В конечном пенном продукте концентрация ПАВ составила для ДБСН $\approx 0,91$ моль/л, для оксиэтилированного нонилфенола 0,55 моль/л. Достижение более высокой степени концентрирования для ДБСН объясняется тем, что пена из этого ПАВ более устойчива.

В [377] были проведены исследования синерезиса и разрушения пен, полученных из водных растворов глобулярных белков (сывороточный бычий альбумин, яичный альбумин, лизоцим и трипсин), под действием перепада давления в жидкой фазе пены.

На рисунке 3.26 приведены кинетические кривые изменения содержания жидкой фазы β в пенах, образующихся в различных белковых системах.

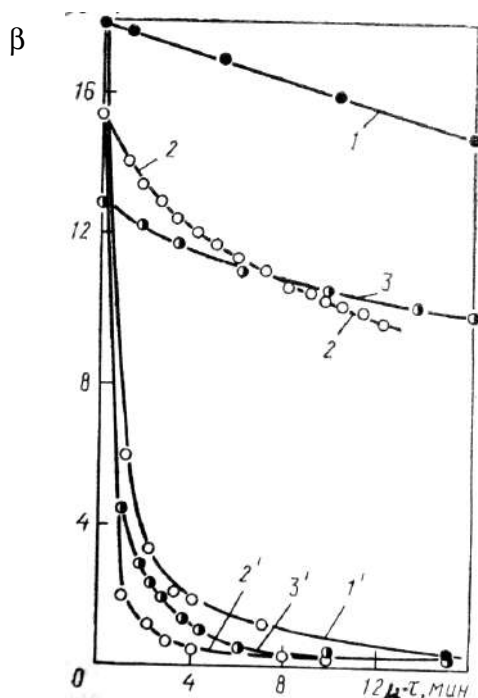


Рис. 3.26

Изменение во времени содержания жидкой фазы в пенах из растворов белков при синерезисе в гравитационном поле (1, 2, 3) и под действием перепада давления $\Delta p_0 = 1 \cdot 10^4$ Па (1', 2', 3'). Пенообразующая система:

1, 1' — лизоцим, рН = 11,2; 2, 2' — яичный альбумин, рН = 5,6; 3, 3' — сывороточный бычий альбумин, рН = 5,8; концентрация белков 0,1 мас. % с добавкой NaCl (0,1 моль/л).

Сравнение зависимостей, полученных при гравитационном (непринудительном) синерезисе (высота столба пены 9 см) и под действием перепада давления, показывает, что при действии Δp синерезис пен сильно ускоряется: в любой момент времени β значительно меньше, а скорость изменения V_L/V_F выше, чем при гравитационном синерезисе. Кроме того, установлено, что во всех исследованных системах содержание жидкой фазы перед разрушением пены под действием избыточного Δp сильно уменьшается по сравнению с гравитационным синерезисом.

На рисунке 3.27 также показана зависимость γ для сывороточного альбумина от его исходной концентрации в растворе NaCl (0,1 моль/л) при разных кратностях пены [377]. С повышением кратности пены эффективность извлечения растет, но на всех кривых обнаруживается ярко выраженный максимум при начальной концентрации альбумина $C_0 = 10^{-2}$ (мас. %). Наличие максимума связано с характером зависимости адсорбции альбумина от его концентрации — при $C = 2 \cdot 10^{-2}$ (мас. %) на кривых $\gamma(C_0)$ наблюдается горизонтальный участок (адсорбционное насыщение).

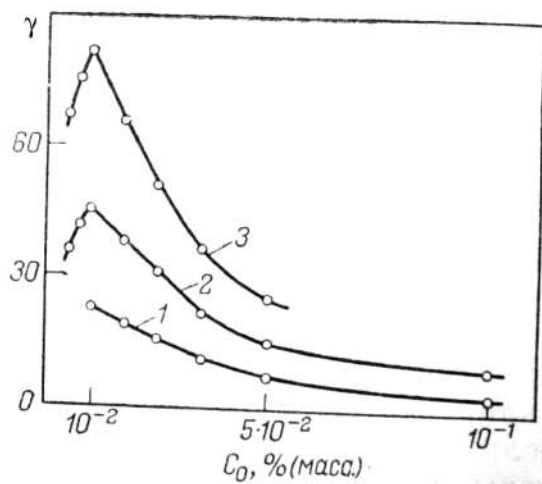


Рис. 3.27

Зависимость коэффициента концентрирования сывороточного бычьего альбумина от его начальной концентрации в пенообразующей системе при разных кратностях пены:

1 — $n = 150$; 2 — $n = 300$; 3 — $n = 500$.

ГЛАВА IV

ИОННО-ОСАДИТЕЛЬНАЯ ФЛОТАЦИЯ

В практическом отношении наиболее интересны флотационные методы, основанные на химическом взаимодействии коллигенда с собирателями или регуляторами флотации. Достоинствами этих методов по сравнению с пенной сепарацией (адсорбционным концентрированием компонентов растворов на подвижной границе раздела фаз раствор — газ) являются значительно меньший расход собирателей, более высокие коэффициенты извлечения и концентрирования извлекаемых веществ, возможность создания условий для более избирательного извлечения.

Отмеченные достоинства являются причиной того, что большинство авторов, изучавших закономерности флотационного разделения компонентов растворов, пришли к выводу о целесообразности выделения истиннорастворенных веществ в виде сублата или коллигенда коллоидной или более грубой степени дисперсности. Обоснование этого вывода дано в работах А. Рубина [128], В. Каргера [133], Т. Пинфолда [58] на основании сравнительного анализа осадительных и адсорбционных методов флотации.

Как указывалось выше, флотация коллигенда коллоидной и суспензионной степени дисперсности включает в себя все процессы, при которых ионы или молекулы извлекаемого вещества переводятся в малорастворимые соединения с помощью органических или неорганических осадителей. Т. Пинфолд [58] выделяет три основных метода осадительной флотации:

1. Флотация, при которой ионы коллигенда осаждаются поверхностно-активными веществами (собирателями) с образованием малорастворимых химических соединений (сублатов), обладающих гидрофобными свойствами.

2. Флотация с осаждением ионов коллигенда инповерхностно-активными веществами органической или неорганической природы с последующей гидрофобизацией коллоидных частиц поверхностно-активными веществами-собирателями.

3. Флотация с осаждением ионов коллигенда веществами органической или неорганической природы с образованием гидрофобных частиц коллигенда, не требующая использования собирателей.

Разновидностью второго и третьего способов является также флотация специально осажденного макрокомпонента с адсорбированным на его развитой поверхности микрокомпонентом системы.

При рассмотрении процессов осадительной флотации выделяют следующие основные стадии: образование в растворе фазы новых химических соединений вследствие протекания реакций ионного обмена, гидролиза, комплексообразования и др.; формирование отдельных частиц и структур дисперсной фазы в растворе; гетерокоагуляционное взаимодействие частиц дисперсной фазы с поверхностью всплывающих пузырьков воздуха; ламинарная коагуляция частиц в поверхностных слоях пены, «пенки» или органической жидкости.

Обоснование этих процессов возможно только на базе количественной теории. Между тем, несмотря на довольно значительное количество публикаций, в которых рассматриваются физико- и коллоидно-химические аспекты «ионной флотации» и родственных процессов, в подавляющем большинстве полученные из них экспериментальные зависимости трактуются качественно или предположительно.

Многие исследователи, изучавшие закономерности процессов осадительной флотации, полагают, что большинство из них может быть описано на основе моделей ионообменного взаимодействия собирателя с коллигеном. Ионообменные химические реакции могут протекать в объеме раствора и (или) на границе раздела фаз раствор — газ, в связи с чем их следует разделить на гомогенные, гетерогенные или гомогенно-гетерогенные (рис. 4.1).

Характер химического взаимодействия собирателя с ионами коллигенда накладывает отпечаток на гидрофильно-гидрофобные свойства поверхности образующихся частиц сублата, их размер и форму. В свою очередь эти параметры определяют механизм флотации частиц дисперсной фазы.

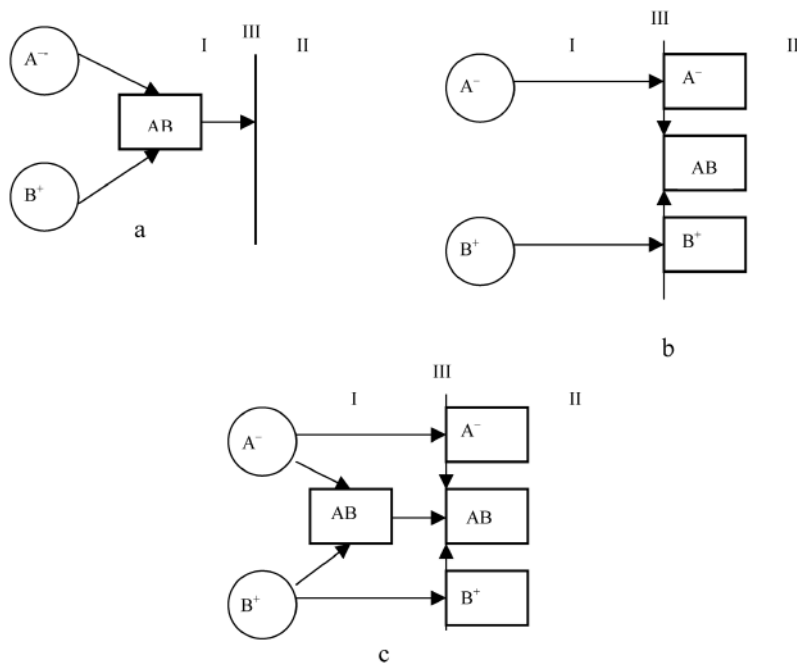


Рис. 4.1

Схемы образования химического соединения (сублата):

A^- — ион коллигенда; B^+ — поверхностно-активный ион собирателя; AB — сублат; I — водная фаза; II — газовая фаза; III — граница раздела фаз; \rightarrow — транспортные стадии.

4.1. Диаграммы состояния ионогенных ПАВ в водных растворах электролитов

Ранее уже отмечалось, что если при химическом взаимодействии собирателя и коллигенда в объеме раствора образуется малорастворимое соединение (сублат), то процесс выделения частиц твердой фазы происходит в режиме пеночной (или пленочной) флотации и характеризуется относительно высокими значениями коэффициента концентрирования. Если процесс взаимодействия собирателя с коллигеном не сопровождается образованием твердой фазы, то ионы коллигенда адсорбируются на границе раздела фаз раствор — газ, и их флотационное выделение протекает в режиме пенного фракционирования, при котором высокие удельные расходы ПАВ-собирателя сочетаются с невысокими значениями коэффициента концентрирования.

Таким образом, флотационное выделение коллигенов в виде сублатов коллоидной и суспензионной степени дисперсности позволяет интенсифицировать процесс флотации.

Определение расхода собирателя, необходимого для флотационного выделения каждого коллигенда в режиме «пеночной» флотации, решается, как правило, эмпирически, поскольку в литературе отсутствуют сколько-нибудь обоснованные критерии его выбора. Нами [223–226] дан термодинамически обоснованный ответ на указанный вопрос с помощью концентрационных диаграмм состояния водных растворов собирателя и коллигенда, построенных на основании изучения их оптических свойств методом светорассеяния. Вид таких диаграмм в качестве примера показан на рисунках 4.2–4.3.

На рисунке 4.3 кривые 1 отделяют истинный раствор собирателя и коллигенда от мицеллярного (коллоидного) раствора сублата и показывают влияние концентрации ионов коллигенда в растворе на величину ККМ; кривые 2 отделяют мицеллярный (коллоидный) раствор сублата от его суспензии; кривые 3 разделяют истинный раствор собирателя и коллигенда от суспензии сублата. Область существования коллоидных растворов сублата заключена между кривыми 1 и 2, а суспензий сублата — расположена выше кривых 2 и 3.

При увеличении алкильной части молекул собирателя или уменьшении гидратации ионов коллигенда область существования мицеллярных (коллоидных) растворов сублата сужается. По мере уменьшения концентрации коллигенда C_i и (при $C_i \rightarrow 0$) концентрация собирателя, соответствующая образованию в растворе мицелл сублата, увеличивается и стремится к величине ККМ собирателя.

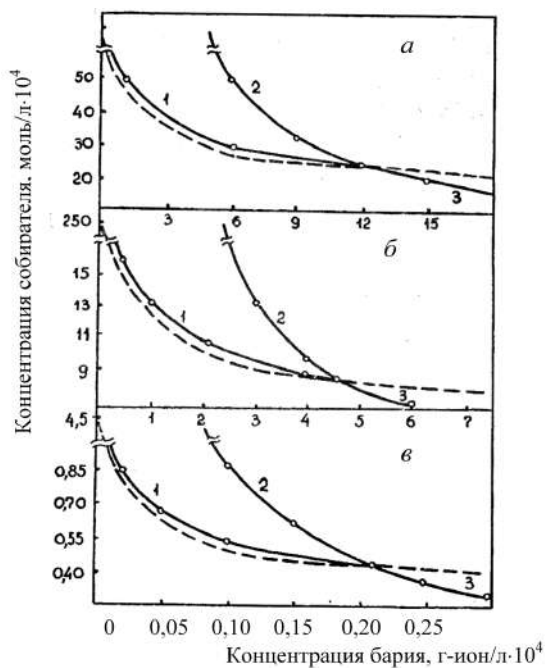


Рис. 4.2

Диаграммы состояния водных растворов:

a — каприната; *б* — лаурата; *в* — стеарата натрия и хлорида бария (при pH = 7).

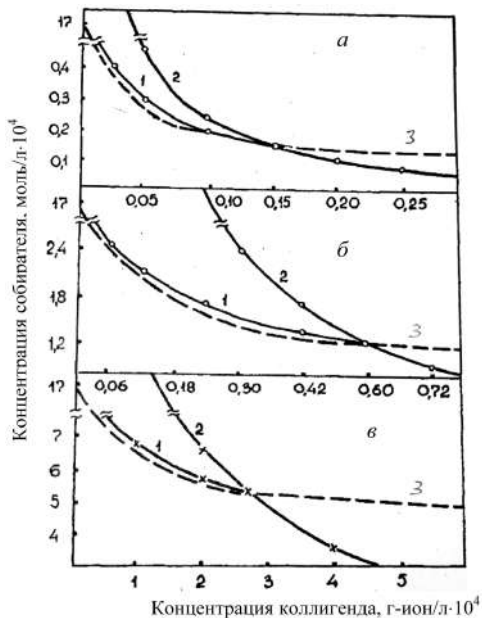


Рис. 4.3

Диаграммы состояния водных растворов пальмитата натрия и нитрата серебра (*a*), хлорида бария (*б*), хлорида кальция (*в*) (pH = 7,0)

В точке пересечения кривых 1, 2 и 3 — тройной точке (ТТ) диаграмм состояния водных растворов собирателей и коллигенов — имеет место сосуществование истинных и коллоидных растворов сублата с его суспензией. Координаты тройных точек на диаграммах состояния соответствуют расходу собирателя, стехиометрически необходимому для связывания всего коллигенда в сублат суспензионной степени дисперсности. Это условие соблюдается для всех исследованных водных растворов собирателя и коллигенда, несмотря на то, что при изменении длины углеводородного радикала собирателя или природы коллигенда координаты тройной точки имеют различные абсолютные значения.

Представленные диаграммы позволяют определять области концентраций коллигенда и расхода собирателя, в которых возможно выделение компонентов раствора в режиме осадительной флотации. Эти области расположены между кривыми 1 и 2 и выше кривых 2 и 3. Область, расположенная между кривыми 1 и 2, соответствует флотации сублата коллоидной степени дисперсности, а область, расположенная выше кривых 2 и 3, — флотации сублата суспензионной степени дисперсности.

Вышеизложенное подтверждается экспериментальными данными, полученными при изучении флотационного выделения мыл щелочноземельных металлов [96–97]. Из этих данных следует, что лаураты и тридеканаты кальция и бария, образующиеся при стехиометрическом расходе лаурата и тридеканата калия, обладают высокой флотационной активностью, поскольку находятся в растворе в форме малорастворимых сублатов коллоидной и суспензионной степени дисперсности. Каприлаты и пеларгонаты щелочноземельных металлов при стехиометрическом расходе каприлата и пеларгоната калия из растворов флотацией не выделяются, поскольку не образуют нерастворимых сублатов.

Координаты ТТ на концентрационной диаграмме можно определить, исходя из термодинамических соображений. Для этого достаточно решить систему двух уравнений, описывающих равновесие между собирателем в истинно растворенном и мицеллярном (коллоидном) состоянии, а также равновесие ионообменной химической реакции собирателя с коллигеном.

Исходя из общепринятых представлений [205], в состоянии равновесия при ККМ уменьшение парциального (химического) потенциала поверхностно-активного иона собирателя при переходе из объема раствора в мицеллу должно равняться электрической работе $E = K_0 z F \varphi$ введения заряда в поверхность мицеллы:

$$\mu_{ПАВ\pm}^a - \mu_{ПАВ\pm}^m = K_0 z F \varphi, \quad (4.1)$$

где $\mu_{ПАВ\pm}^a, \mu_{ПАВ\pm}^m$ — химические потенциалы поверхностно-активного иона собирателя соответственно в фазах раствора и мицеллы; z — зарядность иона; F — число Фарадея; φ — электрический потенциал; K_0 — коэффициент связывания, близкий по смыслу коэффициенту активности ПАВ в фазе мицеллы и равный 0,4–0,6 для большинства собирателей.

Если в качестве стандартного состояния принять состояние ПАВ в мицелле, то

$$\mu_{ПАВ\pm}^{oa} + RT \ln C_{KKM} = \mu_{ПАВ\pm}^{om} + K_0 z F \varphi, \quad (4.2)$$

где $\mu_{ПАВ\pm}^{oa}$, $\mu_{ПАВ\pm}^{om}$ — стандартные химические потенциалы ПАВ в фазах соответственно раствора и мицеллы; C_{KKM} — критическая концентрация мицеллообразования.

Используя основные положения теории двойного электрического слоя в применении к поверхности мицелл собирателя, можно прийти к известному выражению, устанавливающему зависимость между величиной C_{KKM} и концентрацией в растворе противоиона (в данном случае иона коллигенда — $C_{KZ\pm}$), увеличение которой снижает величину электрической работы по образованию мицелл

$$\lg C_{KKM} = -\frac{K_0}{z} \lg C_{KZ\pm} + A, \quad (4.3)$$

где A — константа, равная логарифму ККМ собирателя при стандартных условиях.

С другой стороны, если существует равновесие между суспензией сублата и его ионами в растворе, то химический потенциал твердой фазы (сублата) должен быть равен сумме химических потенциалов ионов, его образующих:

$$\mu_{TB} = z(\mu_{ПАВ\pm}^{oa} + RT \ln a_{ПАВ\pm}) + (\mu_{K^{\pm}}^{oa} + RT \ln a_{K^{\pm}}), \quad (4.4)$$

где μ_{TB} — химический потенциал суспензии сублата; $a_{ПАВ\pm}$, $a_{K^{\pm}}$ — активности соответственно поверхностно-активных ионов собирателя и коллигенда.

Поскольку при постоянной температуре величины μ_{TB} , $\mu_{ПАВ\pm}^{oa}$, $\mu_{K^{\pm}}^{oa}$ также постоянны, то равновесие между твердой фазой и раствором характеризуется постоянной величиной произведения растворимости (ПР), равной в соответствии с (4.4)

$$ПП = (a_{ПАВ\pm})^z \cdot (a_{K^{\pm}}) = \text{const}. \quad (4.5)$$

После логарифмирования (4.5) получаем

$$\lg ПП = Z \lg a_{ПАВ\pm} + \lg a_{K^{\pm}}. \quad (4.6)$$

Поскольку ТТ и кривая 3 на концентрационных диаграммах состояния находятся в области разбавленных растворов и для ТТ выполняется условие $\lg C_{KKM} = \lg C_{ПАВ}$, уравнение (4.6) можно записать в виде

$$\lg ПП_{(ТТ)} = Z \lg C_{KKM(ТТ)} + C_{K^{\pm}}(ТТ). \quad (4.7)$$

Совместное решение уравнений (4.3) и (4.7) позволяет определить координаты ТТ:

$$C_{KZ\pm(ТТ)} = \exp\left(\frac{\lg ПП - z \lg C_{KKM}}{1 - K_0}\right), \quad (4.8)$$

$$C_{ПАВ\pm(ТТ)} = z \exp\left(\frac{\lg ПП - z \lg C_{KKM}}{1 - K_0}\right). \quad (4.9)$$

4.2. Термодинамическое прогнозирование концентрационных областей осадительной флотации

Проведенный с помощью концентрационных диаграмм анализ физико-химического состояния компонентов флотационных систем позволяет оптимизировать процессы ионной флотации, а также осуществлять количественное описание различных вариантов этих сложных процессов [223–226].

Как следует из уравнений (4.8) и (4.9), выбор той или иной схемы для описания равновесия ионообменной химической реакции, а также нахождения координат ТТ определяется преимущественно величиной произведения растворимости (ПР) сублата, образующегося при взаимодействии собирателя с коллигеном. В общем случае величина ПР связана с изобарно-изотермическим потенциалом реакции ($\Delta G_{обр}$) уравнением изотермы

$$\Delta G_{обр} = RT \ln ПР. \quad (4.10)$$

Вопрос о зависимости величины ПР сублата от химического строения собирателя и природы коллигенда давно является объектом исследования [4, 8, 54–55], однако до сих пор не нашел окончательного ответа. В данной работе решение этого вопроса осуществлено с помощью системно-структурного подхода [186], нашедшего в последнее время применение для описания некоторых коллоидно-химических явлений [170–172; 184–185].

Согласно принципу аддитивности вкладов изменение свободной энергии в процессе образования сублата можно расчленить на ряд инкрементов.

Предположив, что $\Delta G_{обр}$ сублата складывается аддитивно из изменения свободной энергии, имеющего место в результате перехода в состав сублата углеводородного радикала собирателя ΔG_R , полярной части поверхностно-активного иона собирателя $\Delta G_{P\pm}$ и иона коллигенда $\Delta G_{K\pm}$, для суммарного изменения свободной энергии при образовании сублата имеем

$$\Delta G_{обр} = Z_P (\Delta G_R \pm \Delta G_{P\pm}) \pm Z_K (\Delta G_{K\pm}), \quad (4.11)$$

где Z_P и Z_K — стехиометрические количества ионов собирателя и коллигенда, необходимые для образования сублата.

С учетом уравнения (4.10) ПР сублата можно представить в виде уравнения

$$ПР = \exp[Z_P (\Delta G_R \pm \Delta G_{P\pm}) \pm Z_K (\Delta G_{K\pm}) / (RT)]. \quad (4.12)$$

Уравнение (4.12) устанавливает зависимость ПР сублата от строения поверхностно-активного иона собирателя, природы отдельных звеньев его молекулярной цепи, природы иона коллигенда и температуры растворителя.

Проведенные исследования, результаты части которых представлены в таблицах 4.1–4.4, а также на рисунках 4.4–4.8, подтвердили, что ПР сублатов является аддитивной величиной, зависимость которой от химического строения собирателя и природы коллигенда описывается уравнением (4.12).

Таблица 4.1

Величины ПР некоторых малорастворимых сублатов

Собиратель	Коллигенд	Активность		ПР·10 ⁸	рН
		коллигенда, (г-ион/л)·10 ²	собирателя, (моль/л)·10 ⁶		
C ₉ H ₁₉ COO ⁻	Ag ⁺	0,20	47,75	9,55	7–7,5
C ₁₁ H ₂₃ COO ⁻		0,02	64,45	1,29	
C ₁₅ H ₃₁ COO ⁻		0,02	1,15	0,023	
C ₁₇ H ₃₅ COO ⁻		0,02	0,155	0,003	
C ₉ H ₁₉ COO ⁻	Ba ⁺	2,0	147,5	295	7–7,5
C ₁₁ H ₂₃ COO ⁻		0,2	198,0	29,6	
C ₁₅ H ₃₁ COO ⁻		0,2	3,55	0,71	
C ₁₇ H ₃₅ COO ⁻		0,2	0,48	0,095	
C ₉ H ₁₉ COO ⁻	Ca ⁺	10,0	575,4	5754	7–7,5
C ₁₁ H ₂₃ COO ⁻		2,0	388,0	776	
C ₁₅ H ₃₁ COO ⁻		2,0	6,9	13,8	
C ₁₇ H ₃₅ COO ⁻		0,2	9,3	1,86	
Стеарат натрия	Ag ⁺	0,02	0,155	0,003	7–7,5
	Ba ⁺	0,20	0,475	0,095	
	Ca ⁺	2,0	0,930	1,86	
Олеат натрия	Ag ⁺	0,02	1,15	0,023	7–7,5
	Ba ⁺	0,20	3,55	0,71	
	Ca ⁺	2,0	6,9	13,8	
Линолят натрия	Ag ⁺	0,02	1,9	0,038	7–7,5
	Ba ⁺	0,20	5,9	1,18	
	Ca ⁺	2,0	11,45	22,9	
Абиетат натрия	Ag ⁺	0,02	23,4	0,468	7–7,5
	Ba ⁺	0,20	71,8	14,36	
	Ca ⁺	2,0	141	282	

Таблица 4.2

Величины ПР некоторых малорастворимых сублатов

Собиратель	Коллигенд	Активность		ПР·10 ⁸	рН
		коллигенда, (г-ион/л)·10 ²	собирателя, (моль/л) 10 ⁶		
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ · HCl	JO ₄ ⁻	0,43	21,0	9,05	4,5–6,7
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂ · HCl	JO ₄ ⁻	0,43	0,37	0,16	4,5–6,7
C ₁₇ H ₃₇ NH ₂ · HCl	JO ₄ ⁻	0,43	0,047	0,02	4,5–6,7
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂ · HCl	CNS ⁻	0,73	0,24	0,18	6,7
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂ · HCl	H ₂ VO ₄ ⁻	0,64	0,33	0,21	6,7
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂ · HCl	ClO ₄ ⁻	0,82	0,38	0,31	4,5–6,7
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂ · HCl	HSO ₄ ⁻	2,25	0,39	0,89	3,0
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂ · HCl	ClO ₃ ⁻	5,85	0,17	1,04	4,5–6,7
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂ · HCl	BrO ₃ ⁻	2,39	0,70	1,69	4,5–6,7

$(C_8H_{17})_2 NH \cdot HCl$	JO_4^-	0,43	1,02	0,44	4,5–6,7
$(C_9H_{19})_2 NH \cdot HCl$	JO_4^-	0,43	0,13	0,058	4,5–6,7
$(C_{10}H_{21})_2 NH \cdot HCl$	JO_4^-	0,43	0,018	0,008	4,5–6,7
$(C_8H_{17})_2 NH \cdot HCl$	CNS^-	0,73	0,68	0,49	6,7
$(C_8H_{17})_2 NH \cdot HCl$	$H_2VO_4^-$	0,64	0,91	0,58	6,7
$(C_8H_{17})_2 NH \cdot HCl$	ClO_4^-	0,82	1,04	0,85	4,5–6,7
$(C_8H_{17})_2 NH \cdot HCl$	HSO_4^-	2,25	1,08	2,44	3,0
$(C_8H_{17})_2 NH \cdot HCl$	ClO_3^-	5,85	0,49	2,86	4,5–6,7
$(C_8H_{17})_2 NH \cdot HCl$	BrO_3^-	2,39	1,94	4,15	4,5–6,7
$C_{13}H_{27} — C_5H_5NCl$	JO_4^-	0,86	79,91	68,02	4,5–6,7
$C_{14}H_{29} — C_5H_5NCl$	JO_4^-	0,43	57,57	24,81	4,5–6,7
$C_{15}H_{31} — C_5H_5NCl$	JO_4^-	0,43	21,00	9,05	4,5–6,7
$C_{16}H_{33} — C_5H_5NCl$	JO_4^-	0,43	7,66	3,30	4,5–6,7
$C_{16}H_{33} — C_5H_5NCl$	CNS^-	0,73	5,10	3,72	6,7
$C_{16}H_{33} — C_5H_5NCl$	$H_2VO_4^-$	0,64	6,84	4,38	6,7

Таблица 4.3

Вклад инкрементов ΔG_R , ΔG_{P-} , ΔG_{K+} в изменение свободной энергии образования $\Delta G_{OБP}$ некоторых малорастворимых сублатов, кДж/моль

Собиратель	Коллигенд	$-\Delta G_R$	$-\Delta G_{P-}$	$-\Delta G_{K+}$	$-\Delta G_{OБP}$
$C_9H_{19}COO^-$	Ag^+	22,45	17,43	0,08	39,96
$C_{11}H_{23}COO^-$		27,42			44,93
$C_{15}H_{31}COO^-$		37,37			54,88
$C_{17}H_{35}COO^-$		42,34			59,85
$C_9H_{19}COO^-$	Ba^+	22,45	17,43	-8,40	31,48
$C_{11}H_{23}COO^-$		27,42			36,45
$C_{15}H_{31}COO^-$		37,37			46,40
$C_{17}H_{35}COO^-$		42,35			51,37
$C_9H_{19}COO^-$	Ca^+	22,45	17,43	-15,76	24,12
$C_{11}H_{23}COO^-$		27,42			29,09
$C_{15}H_{31}COO^-$		37,37			39,04
$C_{17}H_{35}COO^-$		42,34			44,01
Стеарат натрия	Ag^+	42,34	17,43	0,08	59,85
	Ba^+			-8,40	51,37
	Ca^+			-15,76	44,01
Олеат натрия	Ag^+	37,37	17,43	0,08	54,88
	Ba^+			-8,40	46,40
	Ca^+			-15,76	39,04
Линолят натрия	Ag^+	36,12	17,43	0,08	53,63

Абиетат натрия	Ba ⁺	27,42	19,94	-8,40	45,15
	Ca ⁺			-15,76	37,79
	Ag ⁺			0,08	47,44
	Ba ⁺			-8,40	38,96
	Ca ⁺			-15,73	31,60

Таблица 4.4

Вклад инкрементов ΔG_R , ΔG_{P+} , ΔG_{K-} в изменение свободной энергии образования ΔG_{OBR} некоторых малорастворимых сублатов, кДж/моль

Собиранель	Коллигенд	$-\Delta G_R$	$-\Delta G_{P+}$	$-\Delta G_{K-}$	$-\Delta G_{обр}$
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ · HCl	JO ₄ ⁻	29,80	4,96	5,21	39,97
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂ · HCl	JO ₄ ⁻	39,72	4,96	5,21	48,64
C ₁₇ H ₃₇ NH ₂ · HCl	JO ₄ ⁻	44,68	4,96	5,21	54,85
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂ · HCl	CNS ⁻	39,72	4,96	4,92	49,60
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂ · HCl	H ₂ VO ₄ ⁻	39,72	4,96	4,50	49,22
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂ · HCl	ClO ₄ ⁻	39,72	4,96	3,54	48,327
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂ · HCl	HSO ₄ ⁻	39,72	4,96	0,96	45,68
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂ · HCl	ClO ₃ ⁻	39,72	4,96	0,58	45,26
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂ · HCl	BrO ₃ ⁻	39,72	4,96	0,58	44,10
(C ₈ H ₁₇) ₂ NH · HCl	JO ₄ ⁻	39,72	2,48	5,21	47,43
(C ₉ H ₁₉) ₂ NH · HCl	JO ₄ ⁻	44,68	2,48	5,21	52,39
(C ₁₀ H ₂₁) ₂ NH · HCl	JO ₄ ⁻	49,64	2,48	5,21	57,35
(C ₈ H ₁₇) ₂ NH · HCl	CNS ⁻	39,72	2,48	4,92	47,10
(C ₈ H ₁₇) ₂ NH · HCl	H ₂ VO ₄ ⁻	39,72	2,48	4,50	46,72
(C ₈ H ₁₇) ₂ NH · HCl	ClO ₄ ⁻	39,72	2,48	3,54	45,76
(C ₈ H ₁₇) ₂ NH · HCl	HSO ₄ ⁻	39,72	2,48	0,96	43,18
(C ₈ H ₁₇) ₂ NH · HCl	ClO ₃ ⁻	39,72	2,48	0,58	42,81
(C ₈ H ₁₇) ₂ NH · HCl	BrO ₃ ⁻	39,72	2,48	0,58	41,60
C ₁₃ H ₂₇ — C ₅ H ₅ NCl	JO ₄ ⁻	32,26	-2,48	5,21	35,01
C ₁₄ H ₂₉ — C ₅ H ₅ NCl	JO ₄ ⁻	34,76	-2,48	5,21	37,47
C ₁₅ H ₃₁ — C ₅ H ₅ NCl	JO ₄ ⁻	37,22	-2,48	5,21	39,97
C ₁₆ H ₃₃ — C ₅ H ₅ NCl	JO ₄ ⁻	39,72	-2,48	5,21	42,43
C ₁₆ H ₃₃ — C ₅ H ₅ NCl	CNS ⁻	39,72	-2,48	4,92	42,14
C ₁₆ H ₃₃ — C ₅ H ₅ NCl	H ₂ VO ₄ ⁻	39,72	-2,48	4,50	41,76

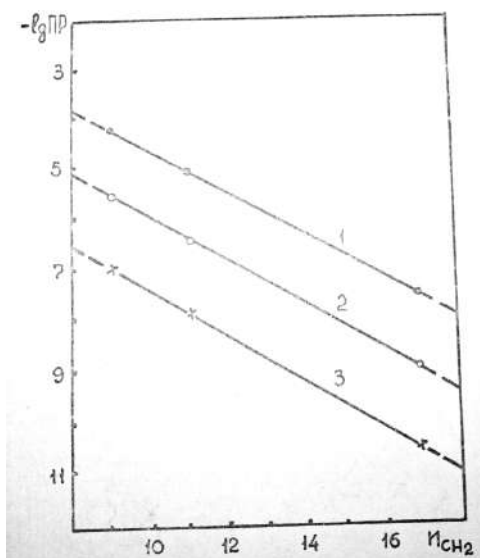


Рис. 4.4

Зависимость величины $-\lg PP$ сублатов, образующихся при взаимодействии ионов кальция (1), бария (2) и серебра (3) с насыщенными карбоновыми кислотами, от числа CH_2 -групп в алкильной части молекул последних

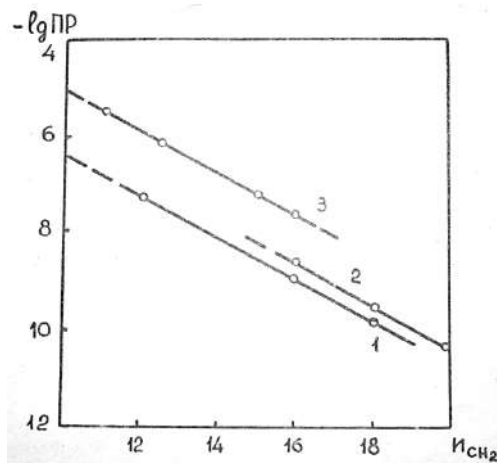


Рис. 4.5

Зависимость величины $-\lg PP$ сублатов, образованных ионами JO_4^- с солянокислыми солями первичных (1), вторичных (2) алифатических аминов и четвертичных оснований (3), от числа CH_2 -групп в алкильной части молекул последних

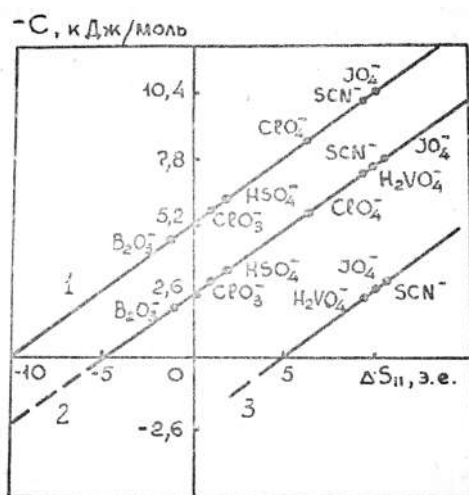


Рис. 4.6

Зависимость между энтропией гидратации ионов коллигенда ΔS_{II} и суммарной величиной инкрементов полярной группы собирателя и коллигенда $-C$ для солянокислых солей первичных (1), вторичных (2) алифатических аминов и четвертичных оснований (3)

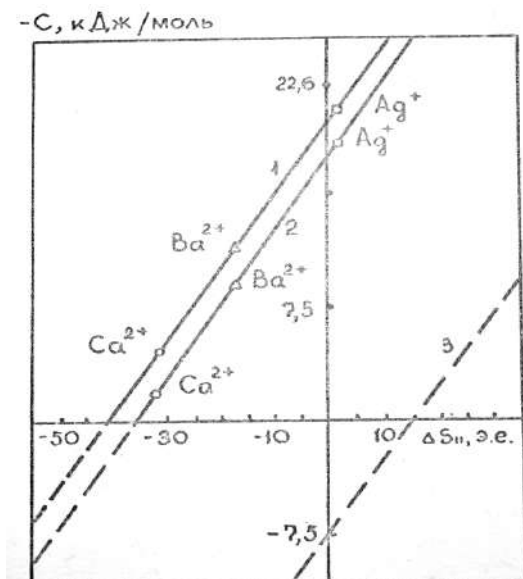


Рис. 4.7

Зависимость между энтропией гидратации ионов коллигенда ΔS_{II} и суммарной величиной инкрементов полярной группы собирателя и коллигенда $-C$ для натриевых солей абиетиновой кислоты (1), насыщенных карбоновых кислот (2) и алкилсульфокислот (3)

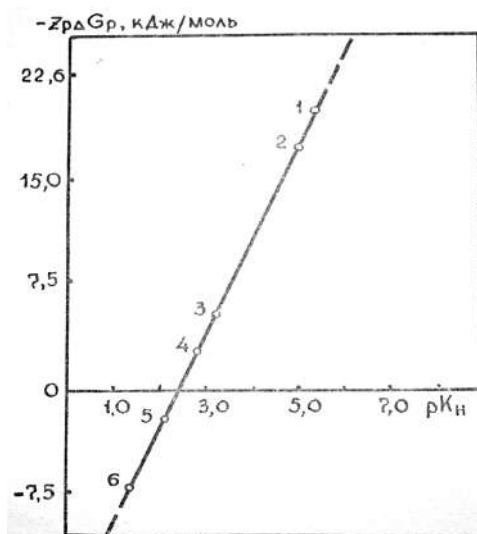


Рис. 4.8

Зависимость между величиной $-Z_p \Delta G_R$ и pK_H абиетиновой кислоты (1), насыщенных карбоновых кислот (2), первичных (3), вторичных (4), четвертичных (5) алкиламинов и алкилсульфоокислот (6)

Для гомологических рядов собирателей с числом метиленовых групп от 9 до 17 имеют место одинаковые различия величин ПР для двух соседних членов ряда (табл. 4.1–4.2 и рис. 4.4–4.5).

Постоянная разность величин ПР соседних членов гомологического ряда собирателей представляет собой величину, пропорциональную инкременту метиленовой группы ΔG_{CH_2} , который по своему значению и физическому смыслу близок инкременту поверхностной активности членов гомологического ряда, фигурирующему в правиле Дюкло — Траубе.

Сказанное позволяет заранее рассчитывать вклад в величину ПР инкремента ΔG_R для собирателей одного гомологического ряда

$$\Delta G_R = \Delta G_{CH_2} \cdot n_{CH_2}, \quad (4.13)$$

где ΔG_{CH_2} равняется 2,5–2,7 кДж/моль в соответствии с экспериментально найденными величинами ПР и представляет собой величину работы, необходимую для раздвижения диполей воды на объем CH_2 -группы при ее переводе из состава сублата в дисперсионную среду; n_{CH_2} — количество метиленовых групп в углеводородном радикале.

Необходимо оговориться, что значения инкремента ΔG_{CH_2} для малорастворимых комплексных соединений (ксантогенатов, дитиофосфатов, моно- и диалкилдитиокарбаматов тяжелых металлов и др.) значительно отличаются (в сторону увеличения) от приведенных значений, достигая в отдельных случаях 3,3–3,5 кДж/моль [55]. Увеличение вклада ΔG_{CH_2} по мере перехода от малорастворимых соединений типа ионных ассоциатов к малорастворимым коорди-

национным соединениям обусловлено, по-видимому, изменением их структуры и переходом из жидкокристаллического в кристаллическое состояние.

Такое предположение можно сделать на основании сопоставления температур плавления различных по природе химической связи соединений, образующихся в результате взаимодействия ионогенных ПАВ с неиндифферентными электролитами [55].

Значительно труднее выделить вклад в изменение свободной энергии реакции образования сублата инкрементов полярной группы собирателя и иона коллигенда (соответственно $\Delta G_{P\pm}$ и $\Delta G_{K\pm}$). Дело в том, что использование для этих целей общепринятого подхода, согласно которому величина данного свойства вычисляется суммированием произведений числа выбранных фрагментов (отдельных атомов или групп атомов собирателя, отдельных связей или из совокупности, взаимного их расположения в молекуле собирателя, заряда, ионного радиуса и гидратации иона коллигенда) на вклад, вносимый каждым из них, становится невозможным ввиду полного отсутствия надежных данных, необходимых для вычисления ΔG_{OBR} .

Выход из столь затруднительного положения состоит, по нашему мнению, в установлении взаимосвязи вкладов $\Delta G_{P\pm}$ и $\Delta G_{K\pm}$ с физико-химическими величинами, определяющими эффективность взаимодействия собирателя и коллигенда. Приняв за основу физико-химическую модель, согласно которой образование сублата сводится к взаимной дегидратации ионов собирателя и коллигенда, а ПР сублата определяется гидратацией стехиометрической смеси этих ионов, можно предположить, что такими независимыми переменными должны служить величины, прямо или косвенно характеризующие гидратацию полярной группы собирателя и иона коллигенда.

Проведенные исследования показали, что в качестве независимых переменных, с помощью которых удастся осуществить выделение инкрементов $\Delta G_{P\pm}$ и $\Delta G_{K\pm}$, целесообразно использовать меру изменения энтропии растворителя ΔS_{11} при гидратации ионов коллигенда и величину константы ионизации pK_H органических кислот или алкиламинов, на основе которых получен собиратель [225–226] (см. табл. 4.3–4.4, рис. 4.6–4.8).

Постоянство вклада ΔG_{CH_2} позволяет по уравнению (4.13) определить величину инкремента ΔG_R при любом произвольном числе метиленовых групп n_{CH_2} в углеводородном радикале собирателя и одновременно найти суммарный вклад полярной группы собирателя и иона коллигенда (B) из уравнения

$$A = \exp B, \quad (4.14)$$

где $A = PP - (\exp Z_P \Delta G_R / RT)$, $B = (Z_P \Delta G_{P\pm} \pm Z_K \Delta G_{K\pm}) / RT$.

На основании экспериментально полученных значений ПР сублата, образованных различными классами собирателей с различными по гидратации ионами коллигенда, была выявлена эмпирическая зависимость суммарной величины инкрементов полярной группы собирателя и коллигенда от энтропии гидратации ионов коллигенда

$$C = D + F \Delta S_{11}, \quad (4.15)$$

где $C = B \cdot RT = Z_p \Delta G_{p\pm} \pm Z_k \Delta G_{k\pm}$; F — температурный коэффициент пропорциональности, численно равный 0,43 для всех исследованных классов собирателей; $D = Z_p \Delta G_{p\pm}$ — вклад полярной группы собирателя.

Из рисунков 4.6–4.7, на которых представлены графические зависимости между C и ΔS_{11} , следует, что для анионных собирателей произведение $F\Delta S_{11}$ является постоянной величиной для каждого из ионов коллигенда и представляет собой вклад коллигенда $\Delta G_{k\pm}$ в изменение свободной энергии системы при образовании сублата, который не зависит от природы полярной группы собирателя, а определяется лишь величиной гидратации иона коллигенда и температурой растворителя.

Вклад полярной группы собирателя $\Delta G_{p\pm}$, численно равный отрезку D , отсекаемому на оси C при $\Delta S_{11} = 0$, определяется кислотно-основными свойствами собирателя и связан с величиной pK_H соответствующей ему кислоты или основания.

При сопоставлении справочных значений величин pK_H органических кислот и оснований с величинами инкрементов полярных групп соответствующих собирателей была выявлена представленная на рисунке 4.8 линейная зависимость между $\Delta G_{p\pm}$ и pK_H

$$\Delta G_{p\pm} = E + H \cdot pK_H, \quad (4.16)$$

где E — величина, численно равная отрезку, отсекаемому на оси ординат при значении $pK_H = 0$ (~18,18 кДж/моль); H — угловой коэффициент, равный ~7,11 кДж/1 ед. pK_H .

Анализ линейных зависимостей (4.15) и (4.16), полученных на основании экспериментальных данных, позволяет сформулировать ряд общих закономерностей.

1. Сродство неорганических ионов к собирателям в значительной степени определяется воздействием ионов на внутреннюю структуру воды и пропорционально в первом приближении изменению энтропии воды (ΔS_{11}), имеющему место в результате гидратации ионов. С увеличением отрицательной гидратации ионов ($\Delta S_{11} > 0$) их сродство к собирателю возрастает, а с увеличением положительной гидратации ($\Delta S_{11} < 0$) — ослабевает.

Перемена знака ΔS_{11} , связанная со структурными изменениями воды при гидратации ионов коллигенда, приводит к соответствующему изменению знака вклада $\Delta G_{k\pm}$. Для ионов с отрицательной гидратацией он отрицателен ($\Delta G_{k\pm} < 0$), а для ионов с положительной гидратацией ($\Delta G_{k\pm} > 0$) — положителен (см. табл. 4.3).

2. Собирательная способность ПАВ определяется константой ионизации соответствующих органических кислот и оснований (см. рис. 4.8). С уменьшением константы ионизации вклад полярной группы собирателя $\Delta G_{p\pm}$ в свободную энергию образования сублата возрастает и даже меняет свой знак при переходе от сильноионизированных собирателей — солей четвертичных основа-

ний ($\Delta G_{p\pm} > 0$) — к менее ионизированным — солям вторичных и первичных алифатических аминов, а также карбоновых и смоляных кислот ($\Delta G_{p\pm} < 0$).

3. Образование малорастворимого сублата в результате ионообменной химической реакции между собирателем и коллигеном становится возможным лишь в том случае, когда значения величины C лежат выше оси ΔS_{11} , т. е. $C < 0$ (см. рис. 4.6–4.7), что соответствует литературным сведениям [179].

В противном случае, когда величины C имеют положительное значение ($C > 0$), энергетически более выгодным процессом становится ассоциация ионов собирателя (с образованием мицеллярной фазы за счет агрегации углеводородных цепей ПАВ). В этом случае процесс флотационного выделения ионов коллигенда сводится к физической адсорбции их на подвижной границе раздела фаз жидкость — газ, активированной собирателем.

4. Перемена знака величины (C) для каждого класса собирателей происходит при определенном «граничном» значении ΔS_{11} коллигенда. Так, соли первичных аминов способны извлекать в виде малорастворимых соединений все однозарядные ионы коллигенда, имеющие значения ΔS_{11} , большие — 10; соли вторичных аминов — ионы коллигенда с $\Delta S_{11} > -5$; соли четвертичных пиридиниевых оснований с $\Delta S_{11} > +5$; соли карбоновых кислот — с $\Delta S_{11} > -46$; соли смоляных кислот — с $\Delta S_{11} > -50$ (см. рис. 4.6–4.7). Для многозарядных ионов указанные значения ΔS_{11} согласно уравнениям (4.11)–(4.12) должны быть увеличены в число раз, равное зарядности иона.

5. Зависимости (4.15) и (4.16) позволяют рассчитывать величину вклада $\Delta G_{p\pm}$ и «граничные» значения ΔS_{11} для любого собирателя с известным значением pK_H . Например, для алкилсульфатов, не образующих в объеме раствора малорастворимых соединений с простыми гидратированными катионами металлов (что было подтверждено спектральными характеристиками растворов соответствующих солей металлов и собирателей), теоретически рассчитанная величина $\Delta G_{p\pm}$ равняется $\sim 7,5$ кДж/моль (1,8 ккал/моль), а соответствующее ей «граничное» значение ΔS_{11} составляет $+15,0$ э.е.

В отличие от алкилсульфокислот анализ ИК-спектров дисперсной фазы коллоидных растворов мыл щелочноземельных металлов показал, что в спектрах отсутствуют полосы, характерные для карбоксильных групп жирных кислот, связанных в димеры ($2500\text{--}2700\text{ см}^{-1}$), а полоса, характерная для карбонила (1700 см^{-1}), смещена в область более низких частот (1540 см^{-1}), соответствующих колебаниям ионизированной карбоксильной группы. Это косвенно указывает на образование связи Me-O , т. е. на взаимодействие собирателей (натриевых мыл карбоновых кислот), с ионами коллигендов (щелочноземельных металлов), происходящее по ионообменному механизму с образованием коллоидно-растворенных сублатов.

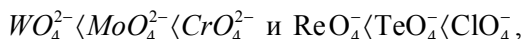
В дополнение отметим, что с помощью выявленных закономерностей можно определять инкременты отдельных фрагментов гидрофобной части молекул различных по природе собирателей. Так, наличие одной двойной связи в углеводородном радикале молекулы олеата натрия, приводящей к увеличению растворимости образующихся сублатов по сравнению со стеаратом натрия, связано с

уменьшением вклада ΔG_R олеата натрия на $\sim 4,97$ кДж/моль (см. табл. 4.3), что эквивалентно уменьшению длины углеводородного радикала на две метиленовые группы. При появлении второй двойной связи в молекуле линолята натрия величина ПР сублатов хотя и увеличивается по сравнению с олеатом натрия, но уже в меньшей степени. В этом случае происходит уменьшение инкремента ΔG_R на величину $\sim 1,25$ кДж/моль, что равноценно половине вклада одной метиленовой группы.

Величина инкремента гидрофобной части молекулы абиетата калия, состоящей из трехчленного цикла с пятью боковыми метиленовыми группами, оказалась эквивалентной вкладу, вносимому в изменение свободной энергии ΔG_{OBR} углеводородным радикалом, содержащим одиннадцать метиленовых групп. Отсюда инкремент одного цикла, входящего в состав гидрофобной части молекулы собирателя, должен быть ориентировочно равнозначен вкладу двух метиленовых групп, что совпадает с имеющимися данными [12] о гидрофобизирующем действии одного циклического радикала, соответствующего приблизительно одному этильному радикалу.

Термодинамические расчеты, представленные в настоящей работе, находятся в хорошем соответствии с результатами исследований по флотационному извлечению неорганических ионов из разбавленных водных растворов.

В то же время нельзя не отметить, что в некоторых случаях при рассмотрении закономерностей «ионной флотации» наблюдаются отклонения от приведенных выше зависимостей. Прежде всего, эти отклонения выражаются в виде обращения рядов сродства неорганических ионов, давно известного в таких близких к «ионной флотации» процессах, как ионообменная сорбция, экстракция и др. В процессах флотации, в частности, обращение рядов сродства было обнаружено при изучении селективности флотационного извлечения многозарядных неорганических катионов сильнокислотными анионными собирателями и некоторых многоатомных анионов сильноосновными катионными собирателями. Так, например, сродство оксоанионов к собирателям типа солей четвертичных оснований



вызывающих схожее изменение энтропии воды, в первом приближении снижается с ростом эффективного радиуса оксоаниона в водном растворе и с увеличением его положительной гидратации, характеризуемой величиной ΔS_{11}^I [103–104].

Наличие этого явления может быть объяснено деформируемостью внешних электронных оболочек функциональных групп собирателя при химическом взаимодействии с ионами коллигенда, имеющей место в результате поляризующего влияния ионов коллигенда на функциональные группы собирателя.

Согласно общепринятым представлениям поляризующее действие ионов зависит от строения их электронных оболочек, заряда, радиуса, и тем значительнее, чем больше заряд, меньше радиус и чем устойчивее электронная оболочка. Исходя из этих представлений, трудно ожидать обращения рядов сродства ионов коллигенда по отношению к слабоионизированным собирателям (солям первич-

ных и вторичных алифатических аминов, солям карбоновых кислот и др.), функциональные группы которых обладают сами по себе высоким поляризующим действием. В то же время это явление становится возможным при взаимодействии ионов коллигенда с сильноионизированными собирателями (солями четвертичных оснований, солями алкилсерных кислот и др.), функциональные группы которых не оказывают сколько-нибудь заметного поляризующего действия на ионы коллигенда, зато сами подвержены этому воздействию.

Рассмотренные примеры иллюстрируют широкие возможности разработанного термодинамического подхода при прогнозировании эффективности процессов ионной флотации и их количественном описании. Его использование позволяет наметить основные пути интенсификации процессов флотации растворенных веществ, сводящиеся, с одной стороны, к направленному использованию известных и синтезу новых флотореагентов, а с другой — к модификации форм коллигенда в водных растворах. Он может, по нашему мнению, найти применение в родственных ионной флотации процессах, в частности в процессах ионно-обменной сорбции и экстракции.

4.3. Строение частиц коллоидных сублатов

На первой стадии процесса осадительной флотации обычно осуществляется дозирование реагента-собираателя в обрабатываемый раствор при непрерывном и интенсивном перемешивании. При достаточно высоком химическом сродстве собирателя и коллигенда ионообменное химическое взаимодействие с образованием малорастворимого сублата происходит в объеме раствора.

Следует отдельно остановиться на тех принципиальных особенностях, которые характерны для таких систем. Прежде всего отметим тот факт, что собиратель вводится, как правило, в разбавленный раствор коллигенда в виде концентрированного раствора. При этом создаются условия для резкого пересыщения раствора коллигенда, вызванного химической реакцией собирателя с коллигендом, приводящей к образованию малорастворимого соединения. Чем больше степень пересыщения и меньше растворимость сублата, тем выше скорость образования зародышей дисперсной фазы и тем меньше по размеру окажутся частицы дисперсной фазы. Это объясняется тем, что все количество способного выделиться вещества (сублата) распределяется между большим числом образовавшихся центров кристаллизации. Как правило, на первом этапе смешения раствора собирателя с раствором коллигенда образуется высокодисперсная система, в которой в качестве дисперсной фазы выступают частицы сублата.

Другая характерная особенность подобных систем состоит в том, что они обычно достаточно агрегативно и седиментационно устойчивы. Это объясняется тем обстоятельством, что образующиеся частицы сублата близки по своим размерам к коллоидным, а их поверхность достраивается ионами коллигенда или собирателя, выступающими в качестве стабилизаторов дисперсной системы. В зависимости от химической природы коллигенда и собирателя, а также от их концентрационного соотношения поверхность частиц сублата может приобретать либо положительный, либо отрицательный заряд, вызывающий стаби-

лизацию частиц дисперсной фазы и замедляющий последующий рост зародышей. Особое место при формировании коллоидных частиц сублата занимает поведение собирателя, так как известно, что ПАВ могут выступать не только в роли осадителей компонентов растворов, но и в роли эффективных стабилизаторов. Кроме того, на строение коллоидных частиц сублата существенное влияние могут оказывать другие факторы — величина pH раствора, температура, компонентный состав раствора.

Исходя из изложенного, становится понятно, что для изучения строения коллоидных частиц сублата необходимо использование как физико-химических (спектроскопических, рентгенографических, термографических) методов исследования строения вещества, так и коллоидно-химических, в том числе оптических и электрокинетических методов, позволяющих определить размеры коллоидных частиц, а также величину и знак заряда их поверхности.

Ниже в качестве примера приведены результаты химического, рентгенографического, ИК-спектроскопического и термографического исследований сублатов, образующихся при введении $(1,4-7,0) \cdot 10^{-2}$ М водных растворов каприната, ундеканата и пальмитата калия в $4,5 \cdot 10^{-4}$ М водные растворы хлорида кадмия в количестве, стехиометрически необходимом для образования средних солей состава $\text{Cd}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2$.

Из результатов исследований [95] следует, что содержание кадмия в обезвоженных сушкой при 100°C сублатах, содержащих капринат-, ундеканат- и пальмитат-ионы, составляет соответственно 24,3, 20,2 и 14,3%. Принимая во внимание сказанное, а также учитывая то, что расчетное содержание кадмия в средних солях каприната, ундеканата и пальмитата кадмия равняется соответственно 24,7, 23,3 и 18%, можно предположить, что сублат, содержащий капринат-ионы, представляет собой среднюю соль $\text{Cd}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COO}]_2$, а сублаты, содержащие ундеканат- и пальмитат-ионы, — средние соли $\text{Cd}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COO}]_2$ и $\text{Cd}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}]_2$, загрязненные жирными кислотами.

Все сублаты имеют кристаллическое строение (рис. 4.9) и характеризуются индивидуальным набором межплоскостных расстояний.

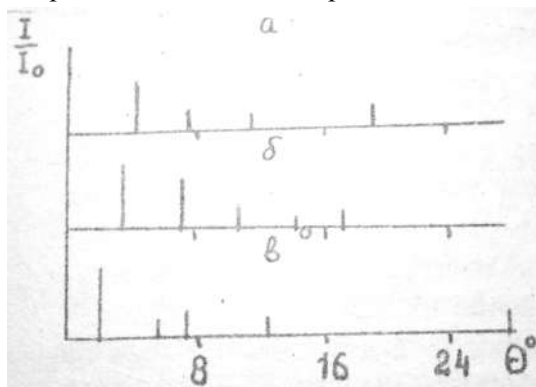
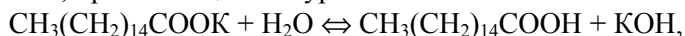


Рис. 4.9

Штрихрентгенограммы сублатов, образующихся при взаимодействии каприната (а), ундеканата (б) и пальмитата (в) калия с растворами хлорида кадмия

Сублат, полученный с помощью пальмитата калия, в отличие от сублатов, полученных с помощью каприната и ундеканата калия, содержит примесь свободной пальмитиновой кислоты, о чем свидетельствует наличие на штрихрентгенограмме линий в области 12,4 и 27,4°, характерных для пальмитиновой кислоты. Сублат, полученный с помощью каприната калия, свободной кислоты не содержит. Наличие свободной кислоты в сублате, полученном с помощью ундеканата калия, установить не удалось ввиду отсутствия ее характеристики в картотеке ASTM. Наблюдаемое явление можно объяснить тем, что растворимость (ККМ) пальмитиновой кислоты, образующейся в результате гидролиза пальмитата калия, протекающего по уравнению



очень мала и близка к растворимости (ККМ) пальмитата кадмия.

Размер частиц капринатсодержащих сублатов, рассчитанный по формуле Дебая, равняется $1,51 \cdot 10^{-6}$, ундеканатсодержащих — $2,26 \cdot 10^{-6}$ и пальмитатсодержащих — $2,25 \cdot 10^{-6}$ см. Вид полос поглощения ИК-спектров сублатов указывает на однотипность их структур (рис. 4.10).

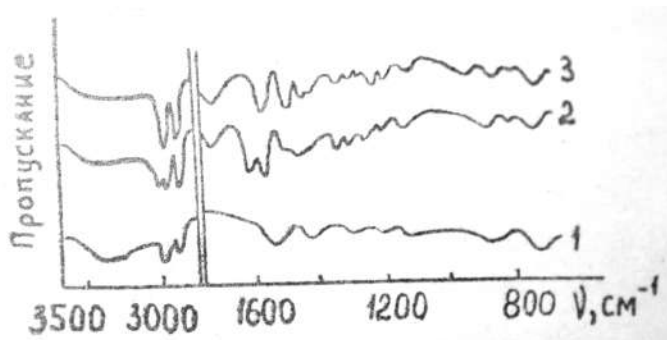


Рис. 4.10

ИК-спектры сублатов, образующихся при взаимодействии каприната (1), ундеканата (2) и пальмитата (3) калия с раствором хлорида кадмия

Все сублаты — кристаллогидраты соответствующих мыл, о чем свидетельствует наличие в ИК-спектрах широких полос поглощения в области $3550\text{--}3400\text{ см}^{-1}$.

В спектрах всех сублатов наблюдаются максимумы поглощения при 2960, 2920 и 2850 см^{-1} , соответствующие симметричным и асимметричным валентным колебаниям метильных и метиленовых групп, кроме того, в них проявляются максимумы поглощения при 1532 (сублат, содержащий капринат), 1545 (сублат, содержащий ундеканат) и 1540 см^{-1} (сублат, содержащий пальмитат), ответственный за ассиметричные валентные колебания COO -групп.

В спектрах сублатов, полученных с помощью ундеканата и пальмитата калия, имеются полосы поглощения при 1705 и 1700 см^{-1} , соответственно характерные для валентных колебаний кислотного карбонила (группа C=O). Таким образом, ИК-спектры сублатов указывают на то, что все они содержат ионизированную карбоксильную группу, характерную для солей карбоновых кислот, а в сублатах, содержащих ундеканат и пальмитат, имеются соответствующие жирные кислоты.

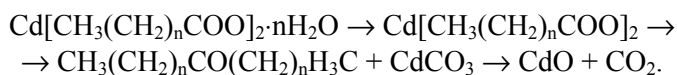
В области $1480\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ надежное отнесение полос поглощения затруднено вследствие перекрывания полос, характерных для симметричных колебаний СОО-групп, и полос, характерных для деформационных колебаний метильных и метиленовых групп. Тем не менее полосы, наблюдающиеся при 1415 (сублат, содержащий капринат), 1410 (сублат, содержащий ундеканат) и 1400 см^{-1} (сублат, содержащий пальмитат), с наибольшей вероятностью могут быть отнесены к симметричным валентным колебаниям СОО-групп.

Разность частот в колебательных спектрах сублатов $\Delta\nu = \nu_{\text{ас}} - \nu_{\text{с}}$ составляет $117\text{--}140\text{ см}^{-1}$ и увеличивается при переходе от сублатов, содержащих капринат ($\Delta\nu = 117\text{ см}^{-1}$), к сублатам, содержащим ундеканат ($\Delta\nu = 135\text{ см}^{-1}$) и пальмитат ($\Delta\nu = 140\text{ см}^{-1}$), что свидетельствует об ионном характере связи $\text{Me}\text{--}\text{O}$ с небольшим вкладом ковалентности, степень которой, а следовательно и прочность связи, увеличивается с возрастанием $\Delta\nu$.

Область спектра в интервале длин волн от 1350 до 1100 см^{-1} содержит в себе серии полос, ответственных за $\text{C}\text{--}\text{C}$ скелетные колебания.

В области $1000\text{--}600\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах сублатов наблюдается различие. Оно заключается в появлении в спектре пальмитата кадмия полосы поглощения при 940 см^{-1} , ответственной за внеплоскостные деформационные колебания ОН-групп в димерном кольце карбоксилос кислот. Это подтверждает ранее высказанное предположение о наличии в образце примеси свободной жирной кислоты. Полоса поглощения при 720 см^{-1} , наблюдаемая во всех ИК-спектрах, характеризует маятниковые колебания CH_2 -групп алифатических цепей.

Термолиз сублатов протекает по одинаковому механизму, который можно представить следующим образом:



Присутствие на кривой ДТА (рис. 4.11) пиков дегидратации с экспериментальными точками при 90°C (сублат, содержащий капринат), 80°C (сублаты, содержащие ундеканат и пальмитат) подтверждает наличие в них кристаллизационной воды.

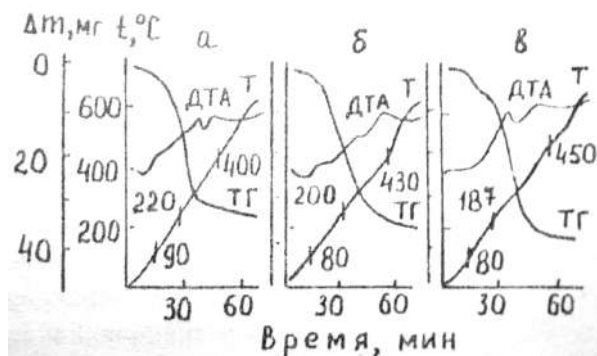


Рис. 4.11

Термогравитогаммы сублатов, образующихся при взаимодействии каприната (а), ундеканата (б) и пальмитата (в) калия с растворами хлорида кадмия

Потеря в массе составляет в случае сублата, содержащего капринат 4,5, ундеканат — 4,3, пальмитат — 1,6 мг на 100 мг сублата, что соответствует отщеплению от 1 молекулы мыла, образующего основу сублата, соответственно 1,1 и 0,5 молекул воды.

Температура начала разложения сублатов уменьшается при переходе от сублатов, содержащих капринат (220°C), к сублатам, содержащим ундеканат (200°C) и пальмитат (187°C). Это можно объяснить увеличением в том же порядке степени ковалентности связи Me–O, выявленным на основании ИК-спектроскопических исследований.

Термическая деструкция сублатов сопровождается сгоранием промежуточных летучих веществ (экзотерма с максимумом при 272°C в случае капринатсодержащего сублата, при 300°C — ундеканатсодержащего сублата и 325°C — в случае пальмитатсодержащего сублата) и последующим выгоранием углерода (экзотерма с максимумом при 400°C — капринатсодержащего сублата, при 430°C — ундеканатсодержащего сублата и при 450°C — в случае пальмитатсодержащего сублата).

Таким образом, из результатов проведенных исследований следует, что увеличение длины углеводородного радикала жирнокислотных собирателей ионов кадмия сопровождается увеличением термической устойчивости образуемых ими сублатов и вероятностью загрязнения их жирной кислотой.

Вместе с тем проведенные электрофоретические исследования дают основание предполагать более существенные различия между строением коллоидных частиц сублатов, образованных ионами кадмия с различными гомологами солей жирных кислот. Основанием для таких выводов служат результаты измерений электрокинетических (ξ) потенциалов коллоидных сублатов (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Электрокинетический (ξ) потенциал сублатов, образованных ионами кадмия с жирнокислотными собирателями

Коллоидный сублат	ξ -потенциал, мВ	Порог коагуляции хлористым натрием, ммоль/л
Капринат кадмия	+12	3,6
Ундеканат кадмия	–23	70,8
Пальмитат кадмия	–45	145,6

Представленные результаты показывают, что по мере увеличения химического сродства ионов кадмия к гомологам жирных кислот происходит инверсия знака заряда коллоидных частиц — капринаты кадмия несут на своей поверхности положительный заряд, а ундеканаты и пальмитаты кадмия — отрицательный заряд.

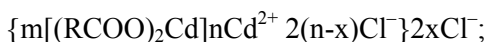
Отмеченные особенности обусловлены различной степенью «связывания» ионов кадмия жирнокислотными собирателями при образовании зародышей дисперсной фазы. Очевидно, что при использовании в качестве собирателя каприната ионы кадмия остаются в растворе в некотором избытке, адсорбируясь

на поверхности зародышей дисперсной фазы и «достраивая» их поверхностные слои. При этом ионы кадмия выступают в роли потенциал определяющих ионов, сообщая поверхности частиц положительный заряд.

По мере увеличения длины углеводородного радикала жирнокислотных собирателей, т. е. при переходе от каприната к ундеканату и пальмитату, степень «связывания» ионов кадмия в малорастворимое соединение возрастает, в силу чего в некотором избытке в растворе остаются длинноцепочечные анионы собирателя. Отсюда в качестве потенциалопределяющих ионов начинают выступать ионы ундеканатов и пальмитатов, сообщаящих поверхности частиц дисперсной фазы отрицательный заряд.

Проведенные исследования позволяют предположить следующие схемы строения частиц коллоидных сублатов:

— для каприната кадмия

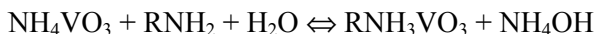
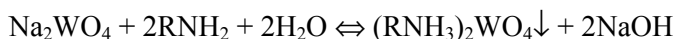
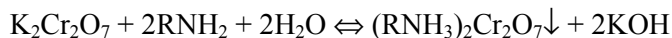


— для пальмитата и ундеканата кадмия



В качестве еще одного примера можно рассмотреть строение коллоидных частиц сублатов, образующихся при взаимодействии некоторых оксоанионов металлов с солями первичных аминов.

Установлено [86–87], что соединения, образующиеся при взаимодействии оксоанионов хрома, вольфрама и ванадия с аминами, содержат воду и представляют собой хроматы, вольфраматы и ванадаты соответствующих аминов:



Сказанное подтверждается данными кондуктометрического титрования бихромата калия, вольфрамата натрия и ванадата аммония аминами (рис. 4.12), из которых следует, что изломы на кривых кондуктометрического титрования аминами бихромата калия и вольфрамата натрия соответствуют мольному отношению 2:1 (амин: $K_2Cr_2O_7$ либо Na_2WO_4), а изломы на кривых кондуктометрического титрования аминами ванадата аммония соответствуют мольному отношению 1:1. Последнее дополнительно подтверждено химическим анализом осадков ванадатов аминов (табл. 4.6).

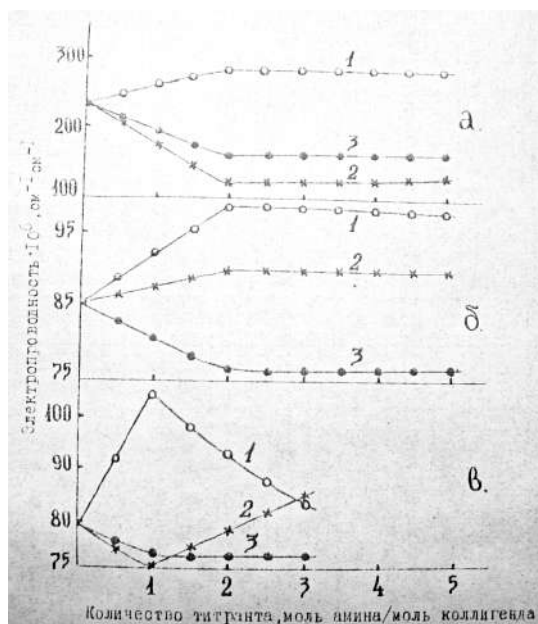


Рис. 4.12

Кривые кондуктометрического титрования бихромата калия (а), вольфрамата натрия (б) и ванадата аммония (в) додецил- (1), тетрадецил- (2) и октадецил- амином (3)

ИК-спектры продуктов взаимодействия бихромата калия с додецил-, тетрадецил- и октадециламином подобны (рис. 4.13).

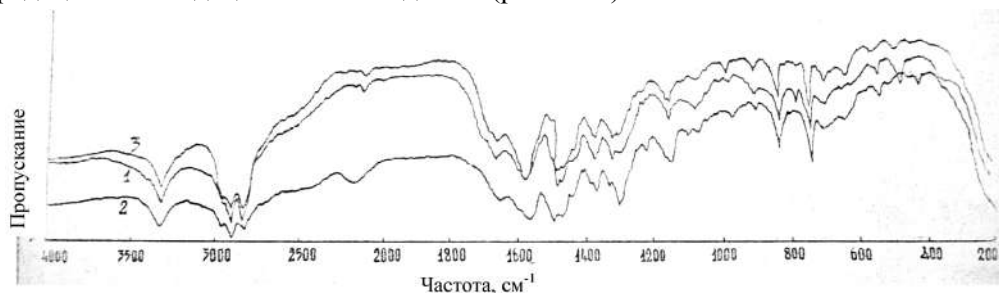


Рис. 4.13

ИК-спектры продуктов, образующихся при взаимодействии бихромата калия: 1 — с додециламином; 2 — тетрадециламином; 3 — октадециламином.

Таблица 4.6

Результаты химического анализа осадков ванадатов аминов

Осадитель	Содержание в осадке, %			Мольное отношение
	ванадия	азота	воды	
Додециламин	16,0	4,37	10	1:1
Тетрадециламин	14,5	4,23	10	1:1
Октадециламин	11,3	3,10	18	1:1

Сравнение ИК-спектров полученных продуктов и бихромата калия показало, что ряд полос может быть отнесен к колебаниям, характерным для группировки CrO_3 (980 см^{-1} — асимметричные колебания) и Cr-O-Cr (720 и 530 см^{-1} — асимметричные и симметричные колебания). К сожалению, интерпретация симметричных колебаний CrO_3 затруднена из-за наложения этой полосы на полосу веерных колебаний NH_2 .

Обращает на себя внимание тот факт, что ИК-спектры содержат полосы, соответствующие валентным колебаниям N-H (3340 см^{-1}) и деформационным колебаниям (1640 см^{-1}), характерным для свободных аминов. Наряду с полосами, характерными для колебаний свободных аминов, в ИК-спектрах имеются полосы, характерные для группы NH_3^+ (2850 см^{-1} — валентные колебания; 1560 , 1480 см^{-1} — деформационные асимметричные и симметричные колебания; 1120 см^{-1} — маятниковые колебания).

В ИК-спектрах четко просматриваются колебания, характерные для углеводородного радикала: 2960 см^{-1} — асимметричные валентные колебания CH_3 , 1460 см^{-1} — асимметричные деформационные колебания CH_2 , 1440 см^{-1} — деформационные колебания CH_2 , 1380 см^{-1} — симметричные деформационные колебания CH_3 , 1320 см^{-1} — деформационные колебания CH_3 и CH_2 , 1150 см^{-1} — плоскостные колебания CH_3 .

Следовательно, изученные продукты содержат как бихроматы соответствующих аминов, так и свободные амины. Наличие в продуктах свободных аминов подтверждено термогравиметрически, сопоставлением соответствующих термогравитограмм.

ИК-спектры вольфраматов первичных аминов независимо от длины радикалов последних схожи (рис. 4.14), что косвенно указывает на однотипность их природы. Они представляют собой моно- (WO_4^{2-}) либо поливольфраматы ($\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{W}_4\text{O}_{13}^{2-}$, $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$, $\text{HW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$) аминов.

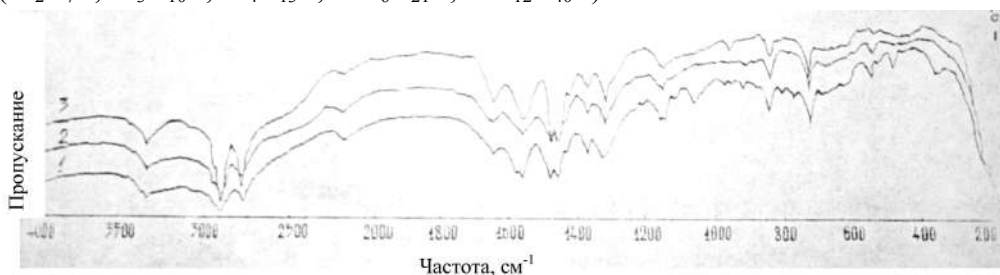


Рис. 4.14

ИК-спектры продуктов, образующихся при взаимодействии вольфрамата натрия:

1 — с додециламином; 2 — тетрадециламином; 3 — октадециламином.

В связи с изложенным ИК-спектры вольфраматов могут содержать, с одной стороны, полосы, характерные для тетраэдрического иона WO_4^{2-} , а с другой — для тетраэдрического иона WO_4^{2-} и октаэдра WO_6 (это обусловлено тем, что поливольфраматы представляют собой цепь октаэдров WO_6 , соединенных тетраэдрическими ионами WO_4^{2-}).

Наличие в спектрах образцов сублатов полос, характерных только для колебаний связи W–O в WO_4^{2-} ($1150, 820 \text{ см}^{-1}$), указывает на то, что исследуемые сублаты представляют собой моновольфраматы. Последнее хорошо согласуется с данными кондуктометрического титрования водных растворов вольфрамата натрия спиртовыми растворами первичных алифатических аминов.

Во всех ИК-спектрах сублатов наблюдаются максимумы поглощения при частотах $2850, 1570, 1480$ и 1460 см^{-1} , соответствующие валентным и деформационным колебаниям группы NH_3^+ . В них присутствуют также полосы поглощения, характерные для колебаний углеводородного радикала.

Анализ ИК-спектров сублатов, образующихся в процессе флотационного выделения вольфрамат-ионов, собранных с помощью додецил-, тетрадецил- и октадециламина, показывает, что все они, кроме вольфраматов аминов, содержат соответствующие свободные амины. Сказанное подтверждается как наличием в спектрах сублатов полос, характерных для свободной NH_2 -группы, так и сопоставлением термогравитограмм аминов и сублатов.

ИК-спектры всех осадков ванадатов аминов практически идентичны (рис. 4.15), что свидетельствует об их одинаковой структуре.

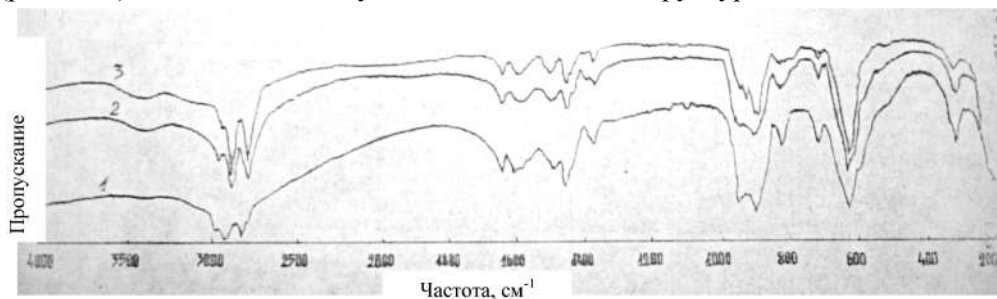


Рис. 4.15

ИК-спектры продуктов, образующихся при взаимодействии ванадата аммония с: 1 — додециламином; 2 — тетрадециламином; 3 — октадециламином.

В спектрах всех осадков имеются полосы, характерные для углеводородных радикалов ($2960, 2920, 2840 \text{ см}^{-1}$), групп VO_3^- ($960\text{--}910 \text{ см}^{-1}$ — колебания коротких связей V–O), 630 и 320 см^{-1} (колебания длинных связей V–O [186]) и NH_3^+ (1600 см^{-1}).

Присутствие в осадках воды подтверждается наличием в спектрах широких полос валентных и деформационных колебаний групп OH^- в области $3550\text{--}3450 \text{ см}^{-1}$ и 1650 см^{-1} . К сожалению, в этих областях спектров проявляются аналогичные колебания NH_2 -групп, что заметно затрудняет интерпретацию спектров.

Таким образом, результаты ИК-спектроскопических исследований осадков, образующихся при взаимодействии бихромат-, вольфрамат- и ванадат-ионов с первичными алифатическими аминами, позволяют отнести их к ионным ассоциатам, характеризующимся ненаправленной электровалентной связью между катионом и анионом.

Область значений pH, наиболее благоприятных для флотационного выделения молибдат-ионов (pH = 5,5–6,0), совпадает с областью минимальных положительных значений электрокинетического потенциала частиц сублата (рис. 4.16).

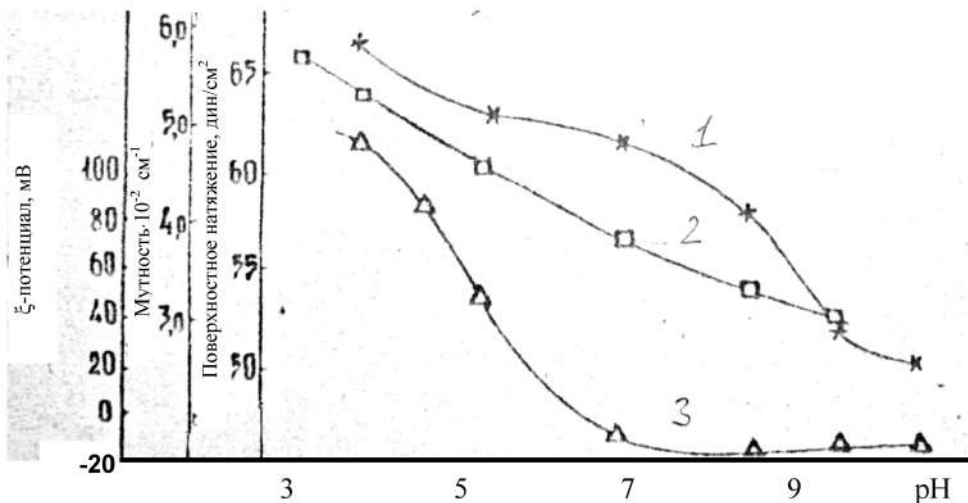


Рис. 4.16

Влияние концентрации ионов водорода на:

1 — мутность; 2 — электрокинетический потенциал; 3 — поверхностное натяжение коллоидных растворов сублата.

Совпадение области значений pH, наиболее благоприятных для флотации, с областью минимальных значений электрокинетического потенциала имеет место и в случае флотационного выделения других оксоанионов переходных металлов, собранных с помощью первичных алифатических аминов (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Электрокинетический потенциал сублатов, содержащих хромат-, вольфрамат- и ванадат-ионы, мВ, в области значений pH, оптимальных для их флотационного выделения

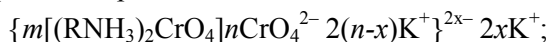
Извлекаемый ион (коллигенд)	Собиратель					
	Додециламин		Тетрадециламин		Октадециламин	
	+ξ	pH	+ξ	pH	+ξ	pH
Хромат-ион	11	8,5	11	9,2	9	10,5
Вольфрамат-ион	13	9,5	12	9	10	10
Ванадат-ион	8	6	7	8	9	7,5

В области небольших расходов собирателя ξ-потенциал коллоидных частиц ванадата, хромата и вольфрамата первичного амина отрицателен и коллоидным частицам сублата можно приписать следующее строение:

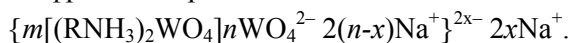
— в случае ванадата первичного амина



— в случае хромата первичного амина



— в случае вольфрамата первичного амина



При увеличении расхода собирателя величина отрицательного значения ξ -потенциала коллоидных частиц сублата уменьшается и при определенном расходе собирателя достигает нуля. Дальнейшее увеличение расхода собирателя сопровождается перезарядкой частиц сублата и ростом величины их положительного ξ -потенциала, который происходит вплоть до введения в раствор стехиометрических (а в случае вольфраMAT-ионов и больших) количеств собирателя.

Положительно заряженные частицы сублата имеют следующее мицеллярное строение:

— в случае ванадата первичного амина



— в случае хромата первичного амина



— в случае вольфрамата первичного амина



Приведенные примеры показывают, что строение частиц коллоидных сублатов и их поверхностные свойства определяются гетерополярной структурой собирателя, формой нахождения в растворе ионов коллигенда, а также их концентрационным соотношением.

4.4. Связь между гидрофильно-олеофильными характеристиками ПАВ и их собирательной способностью

Термодинамическое прогнозирование полноты связывания собирателя с ионом коллигендом в малорастворимое соединение является обязательным, но не всегда достаточным условием для выбора наиболее эффективных флотореагентов-собирателей. Анализ литературных сведений по флотационному выделению неорганических ионов в виде сублат-солей показывает, что для каждого из ионов коллигенда существуют свои наиболее эффективные собиратели с оптимальной длиной углеводородной цепи и ионизацией полярной группировки [97, 227].

В практике флотационного выделения и разделения ионов металлов в качестве собирателей обычно используют ионогенные ПАВ, содержащие в анионной части молекул от 8 до 18 метиленовых групп.

Установление оптимальной длины углеводородной цепи собирателя в каждом конкретном случае осуществляется эмпирически, поскольку в литературе отсутствуют сколько-нибудь надежно обоснованные критерии ее выбора. Разработка подобных критериев является настолько сложной задачей, что до последнего времени даже не предпринималось попыток ее решения.

Использование нами метода расчленения термодинамических параметров на инкременты при анализе гидрофильно-олеофильных характеристик собира-

телей и величин произведений активности сублатов, образующихся при ионообменном взаимодействии собирателей с коллигеном, позволило установить ряд общих зависимостей и закономерностей. Выявленные закономерности дают основание полагать, что гидрофильно-олеофильные характеристики ионогенных ПАВ могут быть использованы в качестве универсальных критериев их собирательной способности. Физически строгий и ясный смысл этих характеристик создает предпосылки для ответа на вопросы о полноте связывания ионов коллигенда собирателем в малорастворимые соединения и о гидрофильно-липофильных свойствах частиц образующихся соединений (сублатов).

Проведенные нами исследования [228] подтвердили правомочность высказанных предположений, а также позволили установить взаимосвязь между величинами, характеризующими эффективность осадительной флотации и гидрофильно-олеофильными характеристиками (ГОС и ρ) наиболее распространенных собирателей.

На рисунках 4.17–4.19 представлена часть результатов исследований по осадительной флотации простых гидратированных ионов, их гидроксокомплексов, а также комплексных соединений катионов металлов с органическими лигандами с помощью анионо- и катионоактивных собирателей различной химической природы и с различным гидрофильно-олеофильным соотношением (ГОС).

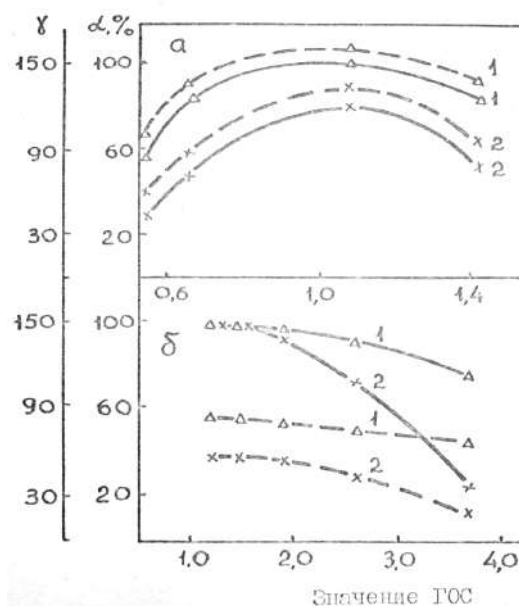


Рис. 4.17

Влияние ГОС алкилкарбоксилатов (а) и алкилсульфатов натрия (б) на степень флотационного выделения α (сплошные линии) и степень флотационного концентрирования γ (пунктирные линии) ионов меди (1) и кобальта (2). Величина рН растворов: 1 — 8,0; 2 — 10,0.

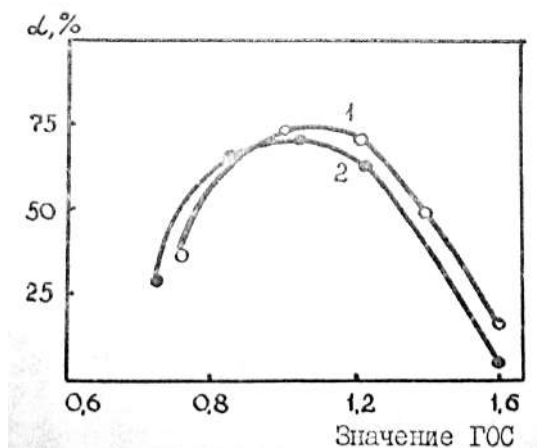


Рис. 4.18

Влияние ГОС солей первичных алифатических аминов (1) и солей четвертичных аммониевых оснований (2) на степень флотационного выделения α ванадат-ионов. Величина pH растворов 3,0

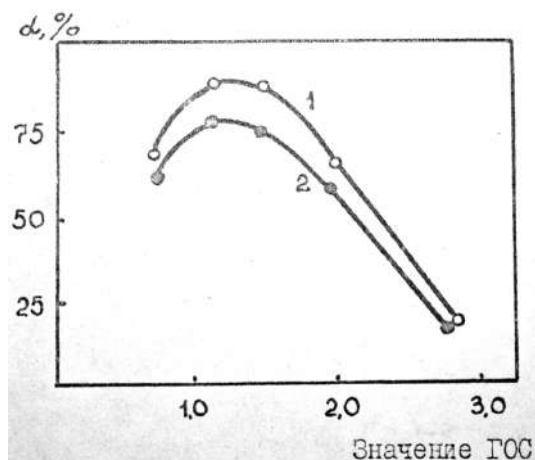


Рис. 4.19

Влияние ГОС солей четвертичных аммониевых оснований на степень флотационного выделения α тартратных (1) и триоксиглутаратных (2) комплексов меди. Величина pH растворов 8,0

Из рисунков видно, что оптимальные условия для флотационного выделения ионов электролитов, независимо от их состояния в водных растворах, в виде малорастворимых соединений с ионогенными ПАВ создаются гомологами, имеющими значения ГОС в пределах 0,8–1,2.

Существование оптимальной гетерополярной структуры (ГОС) собирателей, обеспечивающих наибольшую эффективность осадительной флотации ионов электролитов, легко объяснимо.

Увеличение значений ГОС выше 1,2 приводит к усилению гидрофильных свойств собирателя, что влечет за собой повышение растворимости сублатов, и,

как следствие этого, снижение эффективности флотации. Уменьшение значений ГОС от 1,2 до 0,8 сопровождается увеличением гидрофобных свойств собирателей, переходом поверхностно-активных ионов из окружения ядра в ядро мицеллы сублата, в результате которого они становятся потенциалопределяющими ионами частиц сублата. Это в свою очередь сказывается на изменении поверхностных свойств частиц сублата — их смачиваемости, величины и знака удельного заряда поверхности. В области значений ГОС = 0,8–1,2 происходит как бы переход дисперсной системы через изоэлектрическое состояние (или точку нулевого заряда поверхности частиц сублата). При этом обнаруживается связь между электроповерхностными свойствами частиц и межфазным поверхностным натяжением σ , выраженная уравнением

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -g_s, \quad (4.17)$$

где φ — электроповерхностный потенциал, g_s — заряд единицы поверхности (или плотность заряда).

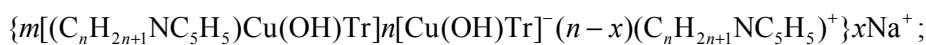
Если знаки потенциала и плотности заряда совпадают, то поверхностное натяжение снижается с ростом потенциала. Если же их знаки противоположны, то увеличение потенциала ведет к увеличению поверхностного натяжения. Эти зависимости выражены тем сильнее, чем больше абсолютное значение плотности заряда. Если система стремится к равновесию вследствие самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии, то обычно знаки заряда и потенциала двойного электрического слоя совпадают. Уменьшение поверхностного натяжения в этом случае сопровождается увеличением абсолютного значения электрического потенциала.

При оптимальных значениях ГОС собирателей, находящихся в пределах 0,8–1,2, происходит компенсация поверхностного заряда частиц сублата и достигается максимальное поверхностное натяжение. Вследствие этого частицы сублата перестают смачиваться, становятся максимально гидрофобными и подверженными флотации. Дальнейшее уменьшение значений ГОС собирателей ниже 0,8, как правило, сопровождается перезарядкой поверхности частиц сублата, значительным понижением поверхностного натяжения и стабилизацией образующихся дисперсных систем.

Перезарядка поверхности частиц сублата с уменьшением значений ГОС собирателей и стабилизирующее действие высших гомологов ПАВ подтверждены специально проведенными электрофоретическими исследованиями, часть результатов которых представлена на рисунке 4.20.

Выявленная взаимосвязь между ГОС ПАВ-собирателей и электрокинетическим потенциалом частиц сублата дает возможность оценить строение дисперсной фазы коллоидных растворов сублата. Так, при химическом взаимодействии хлоридов алкилпиридиния с ионами тартрата меди строение частиц сублата (рис. 4.20) может быть описано мицеллярными формулами:

— при значениях ГОС хлоридов алкилпиридиния в интервале от 1,77 до 1,44



— при значениях ГОС хлоридов алкилпиридиния в интервале от 1,25 до 0,8
 $\{m[(C_nH_{2n+1}NC_5H_5)Cu(OH)Tr]n(C_nH_{2n+1}NC_5H_5)^+(n-x)[Cu(OH)Tr]^- \}xCl^-$.

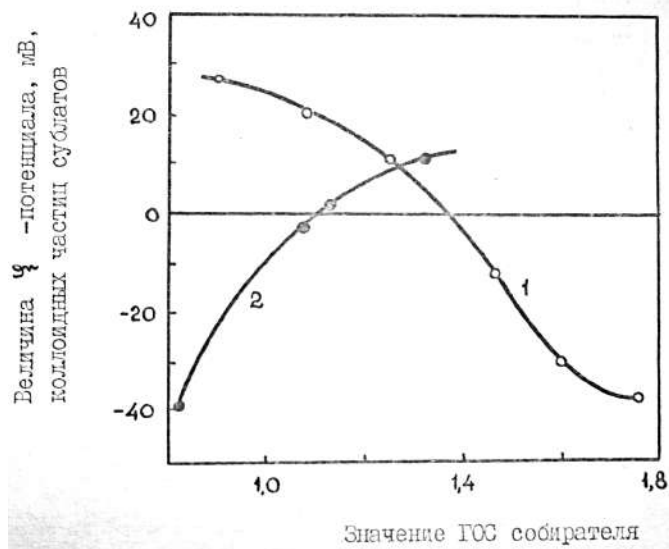


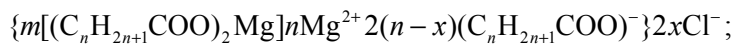
Рис. 4.20

Влияние ГОС хлоридов алкилпиридиния (1) и натриевых солей алкилкарбоновых кислот (2) на величину ξ-потенциала коллоидных частиц сублатов, образующихся при их взаимодействии с анионами тартрата меди (1) и катионами магния (2)

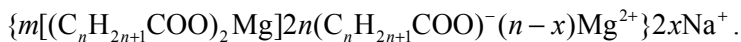
Отсюда, для частиц сублата, построенных из $C_{13}H_{27}NC_5H_5Cl$ или $C_{14}H_{29}NC_5H_5Cl$, потенциалопределяющими ионами являются ионы тартрата меди, а для частиц сублата, построенных из $C_{15}H_{31}NC_5H_5Cl$ — $C_{18}H_{37}NC_5H_5Cl$, — катионы алкилпиридиния.

Аналогично при химическом взаимодействии натриевых солей алкилкарбоновых кислот с катионами магния строение частиц сублата описывается мицеллярными формулами:

— при значениях ГОС солей алкилкарбоновых кислот от 1,43 до 1,09



— при значениях ГОС солей алкилкарбоновых кислот от 1,09 до 0,66



Таким образом, оптимальные значения ГОС собирателей, находящиеся в интервале от 0,8 до 1,2, соответствуют минимальным значениям дзета-потенциала частиц сублата.

Более точный ответ на вопрос о выборе собирателей для извлечения ионов электролитов в виде малорастворимых соединений может быть дан при условии учета физико-химических характеристик извлекаемого иона коллигенда и ионополярной группы собирателя. Как следует из уравнений (4.15) и (4.16), та-

кими характеристиками являются величины изменения энтропии растворителя при гидратации иона коллигенда ΔS_{11} и величина pK_n собирателя.

Анализ результатов экспериментальных исследований по осадительной флотации ионов электролитов показывает, что по мере увеличения положительной гидратации коллигенда (увеличения положительных значений ΔS_{11}) ГОС наиболее эффективных собирателей смещается в сторону меньших значений в интервале от 1,2 до 0,8.

Действительно, поскольку с увеличением положительной гидратации коллигенда его термодинамическое сродство к собирателю ослабевает, это приводит к увеличению растворимости сублата. Вполне естественно, что такое влияние природы иона коллигенда на величину ПР образующегося сублата может быть компенсировано увеличением числа метиленовых групп в алкильной части молекулы собирателя, т. е. уменьшением величины ГОС.

С уменьшением положительной гидратации коллигенда оптимальные значения ГОС собирателей возрастают в вышеуказанных пределах, поскольку вследствие уменьшения растворимости сублатов стабилизирующее действие высших гомологов ПАВ на дисперсные системы проявляется при меньших значениях ГОС.

Влияние природы ионополярной группировки собирателей на эффективность осадительной флотации связано прежде всего с кислотно-основными свойствами собирателей, которые, как было показано выше, учитываются при определении значений коэффициента гидрофильности — ρ (имеется в виду линейная связь между pK_n собирателей и ρ (параграф 4.2)).

Изменение величины pK_n и связанной с ней величины ρ собирателей позволяет регулировать как степень извлечения и концентрирования ионов коллигенда, так и характер протекания процесса (по типу «пенной» или «пленочной» флотации).

Как следует из рисунков 4.17–4.19, с уменьшением ρ собирателей, обладающих оптимальными значениями ГОС по отношению к иону коллигенда, величины α и γ , характеризующие эффективность процесса флотации, возрастают. Дело в том, что, с одной стороны, с уменьшением ρ собирателя повышается сродство ионов коллигенда к собирателю, что в свою очередь вызывает понижение растворимости сублата и равновесных (остаточных) концентраций собирателя и коллигенда в растворе. С другой стороны, по мере уменьшения ρ собирателя понижается его гидрофильность, что вызывает уменьшение его пенообразующей способности. В совокупности оба эти изменения приводят к тому, что при переходе от сильноионизированных к слабоионизированным собирателям понижается высота столба пены, в которой концентрируются частицы сублата, и влажность флотопродукта. Практически для всех слабоионизированных собирателей с низким коэффициентом гидрофильности ($\rho < 11$ –12), т. е. солей первичных и вторичных алифатических аминов, солей карбоновых кислот и др., характерно протекание «беспенного» процесса флотации с образованием на поверхности раствора гидрофобной пленки сублата. Для всех сильноионизированных собирателей ($\rho > 15$ –16) характерно протекание пенного процесса

флотации, причем высота столба пены и влажность флотопродукта во многом зависят от гидратации ионов коллигенда.

Кроме того, собиратели, принадлежащие к гомологическим рядам ПАВ, характеризующихся большими значениями ρ , проявляют свои собирательные способности в более широком интервале значений pH, чем собиратели, характеризующиеся меньшими значениями ρ . Так, наиболее эффективное флотационное выделение анионов тартрата меди с помощью хлоридов алкилпиридиния ($\rho = 16,4$) и хлоридов первичных алифатических аминов ($\rho = 11,3$) имеет место соответственно из растворов со значениями pH 5,0–12,0 и 5,0–7,0; наиболее эффективное выделение катионов этилендиамина меди с помощью алкилсульфатов натрия ($\rho = 20,0$) и алкилкарбоксилатов натрия ($\rho = 11,0$) наблюдается соответственно из растворов со значениями pH = 6,0–11,0 и 8,0–11,0. При этом с уменьшением длины углеводородного радикала собирателя (т. е. с изменением его гетерополярной структуры, характеризующейся увеличением значений ГОС) происходит лишь изменение степени извлечения тартрата меди во времени, а интервал значений pH, в котором наиболее хорошо осуществляется флотация, остается без изменения.

4.5. Влияние на процессы осадительной флотации основных технологических факторов

4.5.1. Влияние расхода собирателя

Теоретически для полного извлечения коллигенда с помощью осадительной флотации необходим стехиометрический расход собирателя (при меньшем расходе не весь коллигенд свяжется им в сублат). Однако опыт показывает, что расход собирателя почти всегда несколько превышает стехиометрически необходимый. Это обусловлено тем, что собиратель часто, кроме своей основной функции собирателя ионов, выполняет функцию пенообразователя. Существенную роль может играть и конкуренция за собиратель со стороны других (посторонних) ионов раствора.

Введение в раствор большого избытка собирателя оказывает отрицательное влияние на процесс флотации либо вследствие чрезмерного усиления пенообразования, либо вследствие его большей по сравнению с сублатом поверхностной активности.

Количественная связь между расходом собирателя и степенью извлечения из раствора коллигенда может быть найдена путем следующих рассуждений. Возьмем за основу ионообменное взаимодействие между собирателем и коллигендом, которое может протекать как в объеме раствора, так и на поверхности пузырьков воздуха.

Тогда в соответствии с законом действующих масс для описания равновесия ионообменной химической реакции между коллигендом и собирателем, протекающей в объеме раствора (см. рис. 4.1а) или на границе раздела фаз раствор — газ (см. рис. 4.1б), могут быть использованы уравнения:

$$K_{g(w)} = \frac{y_w}{(C_{0w} - y_w)C_w}, \quad (4.18)$$

$$K_{g(s)} = \frac{y_s}{(C_{0s} - y_s)C_s}, \quad (4.19)$$

где C_0 — начальная концентрация иона коллигенда; C и y — равновесные концентрации соответственно поверхностно-активного иона собирателя и продукта реакции (сублат-соли) в объеме раствора (индекс w) или в пенном слое (индекс s); $K_{g(w)}$ и $K_{g(s)}$ — соответствующие константы равновесия.

Из уравнений (4.18) и (4.19) следует, что равновесные концентрации сублат-соли в объеме раствора или в поверхностных слоях пены равны соответственно

$$y_w = C_{0w} \frac{K_{g(w)} \cdot C_w}{1 + K_{g(w)} C_w}, \quad (4.20)$$

$$y_s = C_{0s} \frac{K_{g(s)} \cdot C_s}{1 + K_{g(s)} C_s}. \quad (4.21)$$

Полученные уравнения идентичны уравнению изотермы Лэнгмюра и являются выражением закона действующих масс, охватывающего как химические, так и адсорбционные процессы. Принимая во внимание это обстоятельство, а также учитывая, что извлечение ионов коллигенда собирателем из водных растворов в реальном процессе флотации происходит как за счет их адсорбции на подвижной границе раздела фаз раствор — газ, так и за счет необратимых химических взаимодействий собирателя и коллигенда в объеме раствора или в поверхностных слоях пены, можно записать обобщенное уравнение, связывающее количество извлеченного иона коллигенда с остаточной (равновесной) концентрацией собирателя:

$$y = C_0 \frac{\bar{K}_g (C_w^I - C_w^{II})}{1 + \bar{K}_g (C_w^I - C_w^{II})}, \quad (4.22)$$

где y — общее количество иона коллигенда, извлеченное за время флотации при исходной концентрации собирателя C_w^I ; C_w^{II} — количество собирателя, перешедшее во флотопродукт; \bar{K}_g — обобщенная константа флотации, учитывающая распределение иона коллигенда между пенным слоем и объемом раствора.

Проведенные исследования подтвердили возможность применения уравнения (4.22) для описания влияния природы и концентрации собирателя на извлечение иона коллигенда в процессе осадительной флотации.

Анализ зависимостей, представленных на рисунке 4.21, позволяет выделить три концентрационных участка.

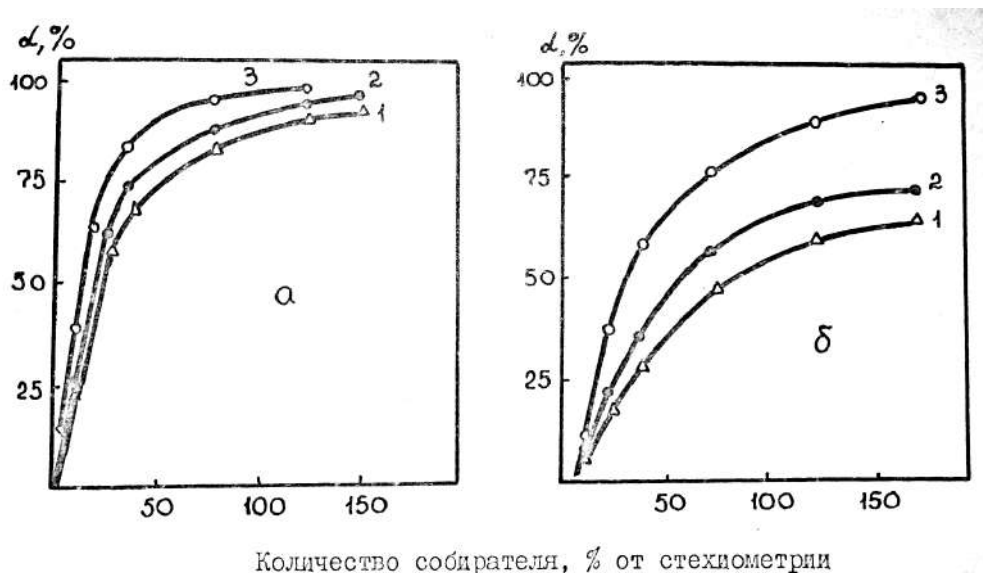


Рис. 4.21

Влияние концентрации хлорида пентадецилпиридия (*а, б*) на степень флотационного выделения ионов H_2VO_4^- (1), ClO_3^- (2) и JO_4^- (3).

Концентрация ионов в растворе, мг/л: *а* — 100; *б* — 50.

Так, для очень малых исходных и остаточных концентраций собирателя, т. е. когда $K_g (C_w^I - C_w^{II}) \ll 1$ и $y = \bar{K}^x (C_w^I - C_w^{II})$, где $\bar{K}^x = C_0 \bar{K}_p$, зависимость извлечения в процессе флотации иона коллигенда от концентрации собирателя линейна. В этой области происходит интенсивное связывание собирателя с ионом коллигенда в объеме раствора в малорастворимое соединение.

При другом граничном условии $K_g (C_w^I - C_w^{II}) \gg 1$ уравнение (4.22) сводится к предельному значению $y = C_0$. Таким образом, в соответствии с указанными соображениями второй асимптотой является горизонтальная прямая, отвечающая максимальному извлечению коллигенда в процессе флотации. Наконец, при концентрациях собирателя, занимающих место между двумя указанными граничными условиями, вид концентрационных кривых описывается уравнением (4.22).

Весьма существенно, что концентрационное уравнение (4.22) в одинаковой степени может быть использовано как для случая, когда сублат образуется в объеме раствора, так и для случая, когда его образование происходит в поверхностных слоях пены. В то же время вид концентрационных кривых, соответствующих тому или другому случаю, различен и зависит от природы собирателя и коллигенда.

По мере уменьшения растворимости сублата концентрационные кривые приобретают все большую крутизну и линейный характер. Сказанное объясняется, с одной стороны, увеличением константы \bar{K}_g , а с другой стороны, уменьшением остаточной концентрации $(C_w^I - C_w^{II})$ собирателя в растворе. По-

скольку сродство коллигенда к собирателю, как было указано выше, определяется ионизацией полярной группы собирателя и гидратацией иона коллигенда, естественно предположить, что такой характер концентрационных кривых имеет место при малых величинах коэффициентов гидрофильности ρ собирателя и при высоких положительных значениях величины ΔS_{11} иона коллигенда. Наибольшая крутизна концентрационных кривых наблюдается при использовании собирателей с коэффициентами гидрофильности $\rho < 11-12$ (солей первичных и вторичных алифатических аминов, карбоновых кислот и др.).

Сопоставление концентрационных кривых флотации с термодинамическими расчетами величин ПР сублатов показывает, что прямолинейная зависимость между степенью извлечения ионов коллигенда и количеством введенного в раствор собирателя соответствует стехиометрическому количеству собирателя, необходимому для образования в растворе малорастворимого сублата. Отсюда следует, что прямолинейный участок концентрационных кривых характеризует флотационное извлечение ионов коллигенда в виде малорастворимых сублат-солей, в то время как криволинейный участок характеризует извлечение ионов коллигенда преимущественно за счет их адсорбции на поверхности всплывающих пузырьков воздуха, активированной собирателем.

При малом сродстве собирателя к коллигенду, т. е. при сравнительно высокой растворимости сублата, концентрация собирателя составляет обычно 2–3-кратный избыток по отношению к стехиометрически необходимому количеству. С увеличением сродства собирателя к коллигенду его концентрация, соответствующая максимальному извлечению коллигенда, уменьшается и составляет в пределах обычно 120–130% от стехиометрически необходимого количества. Столь высокие различия в концентрациях собирателя при извлечении ионов коллигенда в виде малорастворимых соединений и при их адсорбционном извлечении на подвижной границе раздела фаз раствор — газ указывают на значительные преимущества «пеночной» флотации перед «пенной» флотацией растворенных веществ.

Наконец, следует отметить тот факт, что в ряде случаев концентрационные кривые осадительной флотации проходят через максимум (рис. 4.22). Наличие таких зависимостей имеет место при использовании в качестве собирателей гомологов ПАВ, которые имеют значения ГОС, меньшие оптимальных значений, указанных выше, и проявляют стабилизирующее действие по отношению к коллоидным дисперсиям сублата (при высоких концентрациях собирателя снижается межфазное натяжение).

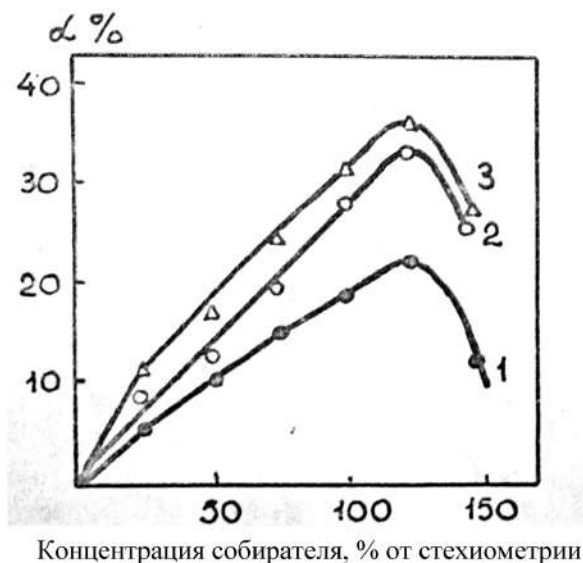


Рис. 4.22

Влияние концентрации лаурата калия на процесс флотационного выделения ионов стронция. Скорость продувки воздуха, см³/мин:

1 — 25; 2 — 52; 3 — 85. Время флотации — 1 мин.

4.5.2. Влияние концентрации коллигенда

Исходя из общих представлений о механизме осадительной флотации можно предположить, что с увеличением концентрации коллигенда в растворе степень флотационного выделения ионов коллигенда должна возрасти. Действительно, по мере увеличения концентрации коллигенда его флотационное извлечение из растворов будет во все возрастающей степени определяться образованием труднорастворимых соединений с собирателем (сублатов).

Тогда, основываясь на преимущественном ионообменном взаимодействии коллигенда с собирателем в объеме раствора при высоких концентрациях коллигенда, можно установить количественную связь между концентрацией коллигенда и расходом собирателя:

$$nK + mS \rightleftharpoons \downarrow K_nS_m, \quad (4.23)$$

$$f_K^n f_S^m [K^m]^n [S^n]^m = PP_{K_nS_m},$$

$$f_K^n f_S^m (C_K^0 - a) \left(C_S^0 - \frac{m}{n} \alpha \right)^m = PP_{K_nS_m}, \quad (4.24)$$

$$C_S^0 = \sqrt[n]{\frac{PP_{K_nS_m}}{f_K^n f_S^0 (C_K^0 - a)^n}} + \frac{m}{n} \alpha, \quad (4.25)$$

где C_K^0 и C_S^0 — исходные концентрации коллигенда K и собирателя S в растворе, моль/л; m и n — электрический заряд (положительный или отрицательный) коллигенда и поверхностно-активного иона собирателя; f_K и f_S — коэффициенты

активности коллигенда и поверхностно-активного иона собирателя; a — количество коллигенда, связанного в сублат, моль/л; α — степень извлечения коллигенда, доли единицы.

Принимая предположение, что при повышенных концентрациях коллигенда основная его часть выделяется в виде труднорастворимых соединений, образующихся в объеме раствора, можно сделать заключение о применимости приведенных выше уравнений закона действующих масс (4.20)–(4.22) для этого случая.

Очевидно, что по мере увеличения C_K^0 обобщенная константа равновесия \bar{K}_g стремится к $K_{g(w)}$, а процесс осадительной флотации может описываться уравнением (4.20).

Из условия $K_{g(w)} > K_g > K_{g(s)}$ становится ясно, что увеличение начальной концентрации коллигенда в растворе приводит к повышению эффективности флотации.

4.5.3. Влияние концентрации ионов водорода

Среди многих факторов, существенно влияющих на процесс флотационного выделения ионов тяжелых металлов и широко используемых для его регулирования, особое место принадлежит концентрации ионов водорода. Это обусловлено прежде всего легкостью изменения концентрации ионов водорода и многогранностью его воздействия на процесс флотации.

Большинство исследователей действие концентрации ионов водорода на процесс флотации связывают с влиянием:

- 1) на диссоциацию ионогенных групп собирателя;
- 2) растворимость сублата;
- 3) форму нахождения ионов коллигенда в растворе;
- 4) электроповерхностные свойства частиц сублата.

Влияние диссоциации ионогенных групп собирателя на процесс флотационного выделения и разделения ионов тяжелых металлов обусловлено в основном ион-ионным характером взаимодействия между поверхностно-активными ионами собирателя и поверхностно-активными ионами коллигенда (подавление диссоциации ионогенных групп собирателя делает такую связь, а следовательно, и флотацию невозможной).

Зависимость между эффективностью флотационного процесса и растворимостью сублата определяется тем, что, как показывает опыт, «пеночной» флотацией из раствора может быть выделена лишь та часть ионов тяжелых металлов, которая переводится собирателем в труднорастворимое соединение.

Форма нахождения в растворе коллигенда влияет на процесс его флотационного выделения вследствие того, что взаимодействие коллигенда, находящегося в растворе в ионизированном состоянии, с противоположно заряженными поверхностно-активными ионами собирателя протекает тем лучше, чем выше заряд коллигенда и чем меньше его гидратация.

Важная роль электроповерхностных свойств частиц сублата во флотационном процессе связана с тем, что оптимальные условия для адсорбции частиц

сублата на поверхности пузырьков воздуха (ряд авторов предпочитает говорить о гетерокоагуляции частиц сублата и пузырьков воздуха) создаются в том случае, когда электрокинетический потенциал сублата минимален, а знак его противоположен знаку заряда поверхности пузырьков воздуха.

Выше уже отмечалось, что концентрация ионов водорода оказывает сильное влияние на степень диссоциации ионогенных групп собирателей, обладающих слабыми основными или кислотными свойствами. Это связано с тем, что указанные собиратели в разбавленных растворах подвергаются гидролизу, подавляющему диссоциацию ионогенных групп собирателя.

Степень гидролиза собирателя при данном значении pH раствора зависит от силы соответствующей кислоты или основания, измеряемой константой диссоциации.

Примером легко гидролизующихся собирателей могут служить мыла щелочных металлов. Так, лаурат калия, будучи растворен в воде, гидролизует в соответствии с уравнением



Повышение pH раствора сдвигает равновесие реакции гидролиза в сторону образования лаурат-ионов (справа налево), понижение — в сторону образования недиссоциированной лауриновой кислоты (слева направо). При $pH < 5$ равновесие настолько сдвигается вправо, что эффективность флотационного процесса заметно падает.

Сказанное хорошо иллюстрирует рисунок 4.23, на котором показано влияние концентрации ионов водорода на степень флотационного выделения церия, неодима и празеодима, собранных с помощью каприната калия. Из рисунка следует, что наиболее полно процесс флотационного выделения перечисленных редкоземельных элементов (РЗЭ) протекает в среде, близкой нейтральной. Подкисление и подщелачивание растворов РЗЭ приводит к резкому снижению степени извлечения. Уменьшение степени извлечения РЗЭ в кислой среде обусловлено гидролизом собирателя, а в щелочной — коллигенда.

Область эффективного флотационного выделения ионов РЗЭ совпадает с областью значений pH, близких к pH начала осаждения гидроксидов, т. е. с той областью, в которой ионы РЗЭ находятся в форме многоядерных соединений.

Степень диссоциации ионогенных групп собирателя заметно сказывается и на его поверхностно-активных свойствах. Дело в том, что недиссоциированные, а следовательно, и менее гидратированные молекулы ПАВ снижают поверхностное натяжение и адсорбируются на границе раздела фаз жидкость — газ лучше, чем диссоциированные (рис. 4.24).

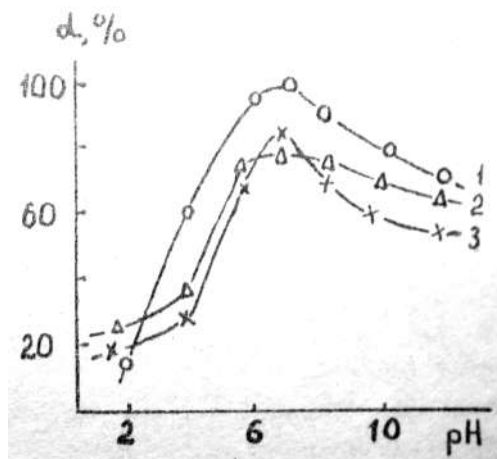


Рис. 4.23

Влияние pH на степень флотационного выделения ионов церия (1), неодима (2) и празеодима (3) с помощью каприната калия

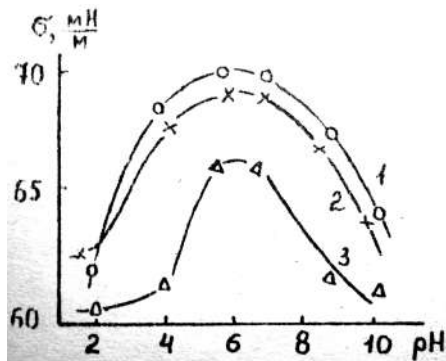


Рис. 4.24

Влияние pH на поверхностное натяжение коллоидных растворов сублатов, образующихся при введении каприната калия в растворы, содержащие церий (1), неодим (2) и празеодим (3)

Улучшение адсорбции недиссоциированных молекул ПАВ на границе раздела фаз жидкость — газ объясняется:

- а) сильным влиянием концентрации ионов водорода на поверхностное натяжение разбавленных водных растворов многих собирателей;
- б) изменением (увеличением) в процессе флотации значения pH разбавленных водных растворов мыл жирных и желчных кислот;
- в) совпадением максимума флотационной активности собирателей со значением pH их изоэлектрического состояния.

Анализ данных, относящихся к влиянию концентрации ионов водорода на растворимость сублатов, показывает, что она определяется способностью последних к гидролизу. Если сублат не склонен к гидролизу, то изменение концентрации ионов водорода обычно не сильно сказывается на его растворимости. Напротив, если сублат проявляет склонность к гидролизу, то изменение

концентрации ионов водорода значительно влияет на его растворимость. Так, например, подкисление дисперсии сублата, в состав которого входит поверхностно-активный анион слабой кислоты, заметно повышает растворимость сублата и, следовательно, снижает степень флотационного извлечения входящих в состав сублата ионов металлов (табл. 4.8). Отмеченное обстоятельство позволяет прогнозировать область значений pH наиболее благоприятных для флотационного выделения ионов тяжелых металлов.

Таблица 4.8

Влияние концентрации ионов водорода на степень флотационного извлечения α с помощью лаурата калия ионов щелочноземельных металлов и содержание ионов этих металлов в ультрафильтрате коллоидных растворов, С, мг/л

pH	Магний		Кальций		Стронций		Барий	
	α	С	α	С	α	С	α	С
3	0	—	30	21	10	27	18	25
4	26	22	35	19	50	15	30	21
5	70	9	39	18	75	8	28	11
7	70	9	42	17	75	8	28	11
9	70	9	50	15	75	8	28	11
11	70	9	60	12	75	8	28	11

Зависимость формы нахождения в растворе коллигенда от концентрации ионов водорода можно показать на примере $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов трехвалентного железа в воде. Как известно, трехвалентное железо может существовать в растворе в форме ионов Fe^{3+} и продуктов гидролиза FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При pH = 0 практически все железо находится в растворе в форме ионов Fe^{3+} . При pH = 2 в растворе появляются ионы FeOH^{2+} . При pH = 3 в растворе присутствуют как ионы Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (очень небольшое количество), так и молекулы $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Содержание отдельных сосуществующих в растворе форм тяжелых поливалентных металлов при различных значениях pH может быть рассчитано с помощью уравнений

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^n}{[\text{H}^+]^n + K_1[\text{H}^+]^{n-1} + K_1K_2[\text{H}^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n}, \quad (4.26)$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1[\text{H}^+]^{n-1}}{[\text{H}^+]^n + K_1[\text{H}^+]^{n-1} + K_1K_2[\text{H}^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n}, \quad (4.27)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1K_2[\text{H}^+]^{n-2}}{[\text{H}^+]^n + K_1[\text{H}^+]^{n-1} + K_1K_2[\text{H}^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n}, \quad (4.28)$$

$$\alpha_n = \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n}, \quad (4.29)$$

в которых $K_1, K_2 \dots K_n$ — соответственно первая, вторая константы гидролиза катиона металла; n — заряд гидролизующегося катиона металла; $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ — доля концентраций в растворе соответственно $Me^+, Me(OH)^{(n-1)+}, Me(OH)_2^{(n-2)+}$ и т. д.

На рисунке 4.25 в качестве примера расчетов, выполненных по уравнениям (4.26)–(4.29), приведено процентное распределение продуктов гидролиза трехвалентного железа в растворе с различным значением pH.

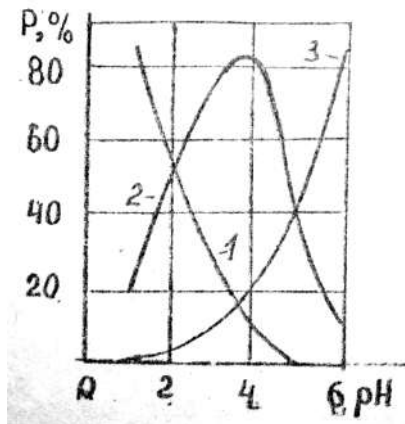


Рис. 4.25

Влияние pH раствора на процентное распределение P продуктов гидролиза трехвалентного железа:

1 — Fe^{3+} , 2 — $FeOH^{2+}$, 3 — $Fe(OH)_2^+$.

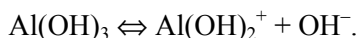
В заключение отметим, что с фактом возможного изменения форм нахождения коллигенда в растворе при изменении в нем концентрации ионов водорода приходится считаться при флотации не только неорганических, но и органических коллигендов. Так, фенол, представляющий собой слабую кислоту ($pK_n \approx 10$), при $pH < 9$ практически полностью находится в молекулярной форме. Флотация фенола с помощью бромистого цетилэтилдиметиламмония при этих значениях pH протекает неудовлетворительно. При $pH > 9$ резко увеличивается доля ионной формы фенола. При $pH = 12$ практически весь фенол находится в форме анионов $C_6H_5O^-$ и относительно хорошо флотируется.

Сведения о влиянии концентрации ионов водорода на электроповерхностные свойства дисперсий, наиболее часто встречающихся в практике флотационного разделения истинно- и коллоидно-растворенных веществ, невелики. Достаточно подробно освещен в литературе лишь вопрос о влиянии концентрации ионов водорода на дзета-потенциал частиц коллигенда и сублата.

Следует считать установленным, что в случае неорганических коллоидно-растворенных коллигендов снижение pH увеличивает положительный заряд

коллигендов, заряженных положительно, и уменьшает отрицательный заряд коллигендов, заряженных отрицательно.

Особенно сильное влияние оказывает рН среды на дзета-потенциал амфотерных гидроксидов (коллигендов), таких, например, как коллоидно-растворенные гидроксиды алюминия и железа. Так, в случае коллоидно-растворенного положительно заряженного гидроксида алюминия, образующегося в результате гидролиза сульфата алюминия, избыток ионов водорода в слабокислой среде (рН = 4,5–6,5) подавляет ионизацию гидроксида по кислотному типу, и последний ведет себя как основание, диссоциирующее по схеме



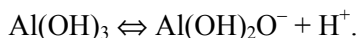
Естественно, что потенциалообразующими ионами в этом случае будут ионы $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ и гидроксид зарядится положительно.

В среде с рН < 4,5 в результате диссоциации $\text{Al}(\text{OH})_2^+$



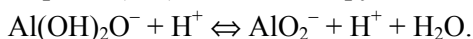
потенциалообразующими становятся ионы Al^{3+} и положительный заряд гидроксида возрастает.

В слабощелочной среде (рН = 7,5–8,0) диссоциация гидроксида алюминия по основному типу невозможна из-за избытка OH^- ионов и процесс протекает по схеме



В результате потенциалообразующими ионами в этом случае становятся ионы $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}^-$ и гидроксид приобретает отрицательный заряд.

При более высоких рН $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}^-$ диссоциирует по схеме



Значение рН изоэлектрической точки гидроксида алюминия в воде, не содержащей посторонних ионов, составляет, по данным разных авторов, 7,6–8,2 и уменьшается в присутствии анионов.

Электрокинетический потенциал частиц сублата, образующихся при взаимодействии катионных или анионных ПАВ с металлсодержащими ионами, так же, как и дзета-потенциал частиц коллигенда, зависит от концентрации ионов водорода.

Однако ввиду того, что в случае сублатов роль потенциалообразующих ионов, как правило, играют поверхностно-активные ионы, изменение значения рН растворов менее сильно сказывается на дзета-потенциале.

Что касается поверхностного потенциала растворов, содержащих тот или иной собиратель, то известно, что зависимость его от рН весьма значительна. Причем если в случае растворов аминов поверхностный потенциал с увеличением рН увеличивается, то в случае растворов жирных кислот, наоборот, уменьшается. Это хорошо согласуется с тем, что поверхностный потенциал растворов органических соединений значительно уменьшается по мере роста степени их диссоциации.

В большинстве случаев процесс флотационного выделения частиц сублата протекает наиболее хорошо при следующих условиях (рис. 4.26):

1) знак заряда частиц сублата противоположен знаку заряда пузырьков воздуха;

2) значения электрокинетического потенциала пузырьков воздуха предельно высоки, а частиц сублата хотя и максимальны, но не превышают некоторого критического значения.

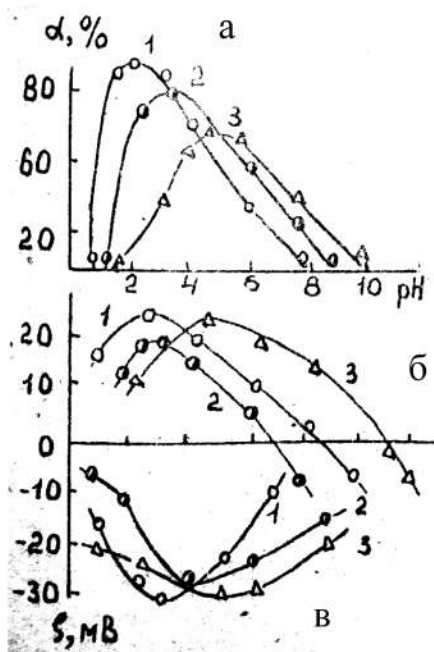


Рис. 4.26

Влияние pH на степень (α) флотационного выделения вольфрамат- (1), молибдат- (2) и ванадат-ионов (3), собранных с помощью ацетата дегидроабиетил-амина (а), а также на дзета-потенциал частиц сублата (б) и шариков парафина, имитирующих пузырьки воздуха (в)

Сказанное легко объяснить, если учесть, что необходимой стадией флотационного выделения частиц сублата является их адсорбция и ламинарная коагуляция на поверхности пузырьков воздуха.

В заключение отметим, что флотационное выделение частиц сублата может протекать достаточно эффективно и в том случае, когда знак заряда пузырьков воздуха и частиц сублата одинаков. Так, например, было показано (рис. 4.27), что область значений pH растворов хлоридов РЗЭ (гадолиния, тербия и диспрозия), наиболее благоприятных для флотационного выделения ионов РЗЭ, совпадает с областью минимальных (положительных или отрицательных) значений дзета-потенциала частиц сублата.

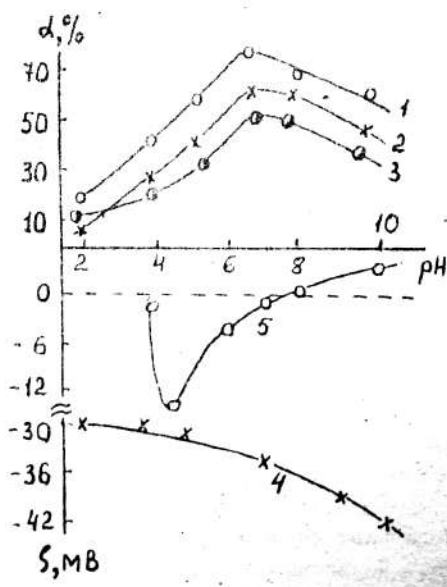


Рис. 4.27

Влияние pH на степень (α) флотационного выделения ионов гадолиния (1), тербия (2) и диспрозия (3), а также на дзета-потенциал шариков парафина (4) и частиц сублата (5)

При изменении pH растворов хлоридов РЗЭ от 4 до 10 потенциал шариков парафина, имитирующих пузырьки воздуха, непрерывно возрастает от -31 до -42 мВ, а дзета-потенциал частиц сублата, образующегося при введении в растворы хлоридов РЗЭ каприната калия, сначала возрастает с $-1,5$ (pH = 4) до $-13,5$ мВ (pH = 5), затем падает до 0 (pH = 7) и вновь возрастает до $+3$ мВ (pH = 10). Причиной наблюдаемого увеличения отрицательного дзета-потенциала шариков парафина является, по-видимому, адсорбция на их поверхности ионов гидроксила, а причиной уменьшения отрицательного заряда частиц сублата и их перезарядки — гидролиз мыл РЗЭ. Последнее подтверждается результатами опытов, поставленных с целью выяснить влияние концентрации ионов водорода на поверхностное натяжение и мутность дисперсий сублатов.

Эти же исследования, дополненные сведениями, полученными при кондуктометрическом изучении взаимодействия ионов РЗЭ с калиевыми мылами жирных кислот, показали, что коллоидные частицы имеют следующее строение:

- при $4 < \text{pH} < 5$: $\{m[\text{Me}(\text{RCOO})_3]n\text{RCOO}^- (n-x)\text{K}^+\}x\text{K}^+$;
- при $5 < \text{pH} < 7$: $\{m[\text{Me}(\text{OH})_{3-y}(\text{RCOO}^-)_y]n\text{RCOO}^- (n-x)\text{K}^+\}x\text{K}^+$;
- при $\text{pH} > 7$: $\{m[\text{Me}(\text{OH})_3]n\text{Me}^{3+} 3(n-x)\text{RCOO}^- \}3x\text{RCOO}^-$.

4.5.4. Влияние температуры раствора

Температура оказывает заметное влияние на процессы осадительной флотации. Причем характер этого влияния в значительной степени зависит от природы флотируемого металла и собирателя.

Авторы работы [100], изучавшие влияние температуры на процесс флотационного выделения ионов ртути, собранных с помощью абиегата калия и этилксантогената натрия, обнаружили, что с увеличением температуры растворов от 10 до 70°C степень флотационного выделения из них ионов цинка непрерывно увеличивается, а ионов кадмия проходит через максимум, который имеет место при температуре 20°C (рис. 4.28).

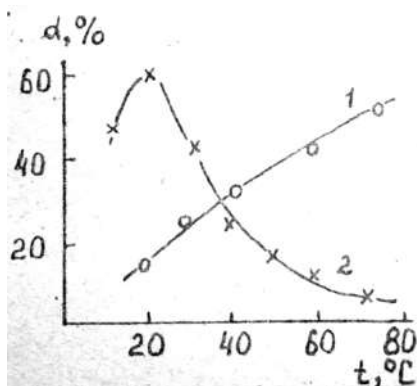


Рис. 4.28

Влияние температуры на степень флотационного выделения ионов цинка (1) и кадмия (2), собранных с помощью каприната калия

Степень же флотационного выделения ртути из растворов сначала (до 30°C) увеличивается, затем в некотором интервале температур (до 50°C) остается постоянной, после чего уменьшается (рис. 4.29).

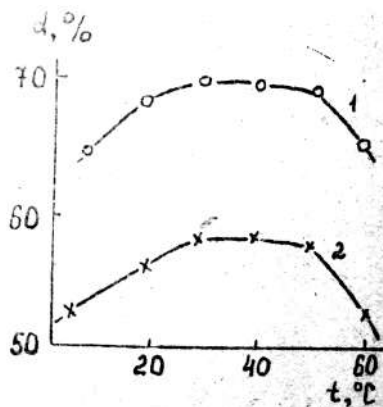


Рис. 4.29

Влияние температуры на степень флотационного выделения ионов ртути, собранных с помощью этилксантогената натрия (1) и абиегата калия (2)

Для объяснения наблюдаемых зависимостей процесса флотации от температуры были использованы представления о влиянии температуры на кислотно-основное равновесие собирателя, растворимость собирателя и сублиата, адсорбцию частиц сублиата на границе раздела фаз жидкость — газ.

Из уравнения изобары Вант-Гоффа

$$-2,303 \frac{dpK_H}{dT} = \frac{d \ln K_H}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (4.30)$$

следует, что температурный коэффициент константы диссоциации собирателя K_H определяется стандартным изменением энтальпии диссоциации ΔH° .

Стандартное изменение энтальпии диссоциации ΔH° в свою очередь зависит от температуры

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \Delta C_p, \quad (4.31)$$

где ΔC_p — разность между молярными теплоемкостями продуктов реакции диссоциации и диссоциирующего вещества.

Согласно экспериментальным результатам, приведенным в [245, 246], для многих реакций диссоциация кислот не зависит от температуры. Поэтому можно записать

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + \Delta C_p T, \quad (4.32)$$

где ΔH_0° — стандартное гипотетическое изменение энтальпии при абсолютном нуле.

Для большинства кислот ΔH_0° — величина положительная, а ΔC_p — отрицательная, отсюда следует, что при некоторой температуре $T_{\text{Max}} = \Delta H_0^\circ / \Delta C_p$ величина ΔH° равна нулю. При этой же температуре (согласно уравнению (4.30))

равна нулю и величина $\frac{d \ln K_H}{dT}$. Последнее означает, что при температуре T_{Max} константа диссоциации достигает своего максимального значения.

Очевидно, максимальная диссоциация кислот имеет место тогда, когда возрастающая с повышением температуры способность к переносу протона точно компенсируется способностью к уменьшению разделения зарядов, которая объясняется отчасти уменьшением диэлектрической проницаемости (электростатический эффект), отчасти уменьшением ориентации молекул растворителя вокруг ионов вещества (координационный эффект).

Количественно происходящие изменения можно охарактеризовать с помощью следующих уравнений:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_H = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \quad (4.33)$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S_0^\circ + \Delta C_p \ln T, \quad (4.34)$$

где ΔG° — стандартное изменение свободной энергии; ΔS° — стандартное изменение энтропии при температуре T ; ΔS_0° — значение ΔS° при $\ln T = 0$.

Из уравнений (4.32)–(4.34) следует, что

$$RT \ln K_H = \Delta H^\circ - T(\Delta S^\circ - \Delta C_p), \quad (4.35)$$

$$\ln K_H = \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + \frac{\Delta S_0^\circ - \Delta C_p}{R}. \quad (4.36)$$

Отметим, что для целого ряда кислот значение T_{Max} лежит в области температур, близких к комнатной (например, для уксусной кислоты T_{Max} равно приблизительно 280 К, а для масляной — 293 К, рис. 4.30).

Это обстоятельство следует учитывать, например, при рассмотрении влияния температуры на процесс флотационного выделения ионов поливалентных металлов с помощью жирнокислотных собирателей.

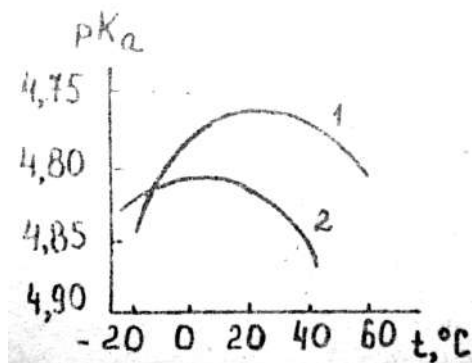


Рис. 4.30

Влияние температуры на константы ионизации
уксусной (1) и масляной (2) кислот

Влияние температуры распространяется также на растворимость собирателей и сублатов. Растворимость (ККМ) большинства собирателей с увеличением температуры несколько увеличивается. Это указывает на то, что при повышении температуры сложное коллоидно-химическое равновесие в полидисперсном растворе собирателя сдвигается в сторону неассоциированных частиц. Однако уменьшение мицеллярного веса и степень агрегации с увеличением температуры незначительны, что позволяет говорить лишь о некотором уменьшении распада сферических мицелл до исходных молекул.

Увеличение растворимости собирателя при повышении температуры соответствует эффекту мицеллообразования

$$\Delta H = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln KKM}{\partial T} \right)_p, \quad (4.37)$$

где $\left(\frac{\partial \ln KKM}{\partial T}\right)_p$ — частная производная ККМ по температуре при постоянном давлении.

Сведения о влиянии температуры на растворимость сублатов в литературе, посвященной флотационному выделению компонентов растворов, по существу отсутствуют. Исключение составляют работы [96–97, 86–87], в которых установлено влияние температуры на растворимость сублатов, образующихся при флотационном выделении ионов тяжелых металлов с помощью жирнокислотных собирателей, а также вольфрамат-, молибдат-, хромат-, ванадат- и бихромат-ионов с помощью ацетата дегидроабетиламина. Анализ этих работ показывает, что увеличение растворимости сублатов, обусловленное повышением температуры растворов, может значительно снизить эффективность процесса флотации.

Поскольку гидрофильно-олеофильные характеристики собирателей зависят от температуры и состава растворителя, следует ожидать, что собирательная способность ПАВ также зависит от этих факторов.

В качестве примера на рисунке 4.31 представлены результаты исследований по влиянию температуры на флотационное выделение анионов тартрата меди с помощью хлоридов алкилпиридиния. Из рисунка следует, что с увеличением температуры раствора число метиленовых групп в алкильной части молекул собирателей, обладающих наибольшей собирательной способностью, увеличивается (происходит уменьшение оптимальных значений ГОС в пределах 0,8–1,2). Последнее связано со значительным увеличением растворимости сублатов при повышении температуры (табл. 4.9).

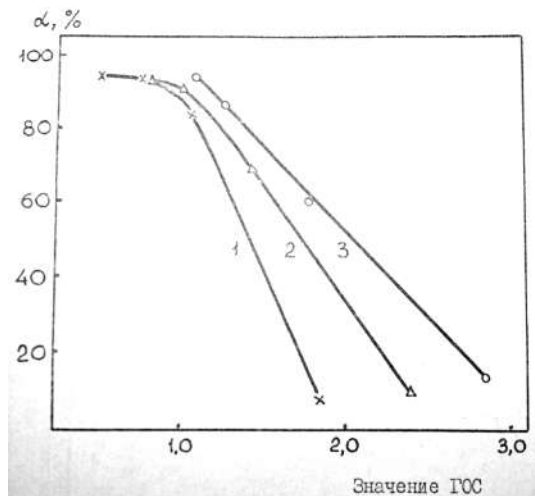


Рис. 4.31

Влияние ГОС хлоридов алкилпиридиния на степень (α) флотационного выделения тартрата меди. Температура, К:

1 — 328; 2 — 313; 3 — 298.

Таблица 4.9

Влияние температуры на растворимость сублатов, образующихся при флотационном выделении меди в форме ее тартратов, собранных хлоридами алкилпиридиния

Температура, К	Собиранитель	ПР сублата
298	$C_{11}H_{23}NC_5H_5 \cdot HCl$	$3,76 \cdot 10^{-7}$
	$C_{13}H_{27}NC_5H_5 \cdot HCl$	$2,66 \cdot 10^{-8}$
	$C_{16}H_{33}NC_5H_5 \cdot HCl$	$2,19 \cdot 10^{-10}$
313	$C_{11}H_{23}NC_5H_5 \cdot HCl$	$2,57 \cdot 10^{-7}$
	$C_{13}H_{27}NC_5H_5 \cdot HCl$	$1,37 \cdot 10^{-8}$
	$C_{16}H_{33}NC_5H_5 \cdot HCl$	$1,88 \cdot 10^{-10}$
328	$C_{11}H_{23}NC_5H_5 \cdot HCl$	$1,88 \cdot 10^{-7}$
	$C_{13}H_{27}NC_5H_5 \cdot HCl$	$1,07 \cdot 10^{-8}$
	$C_{16}H_{33}NC_5H_5 \cdot HCl$	$1,57 \cdot 10^{-10}$

Влияние температуры на процесс адсорбции частиц сублата на границе раздела фаз жидкость — газ обуславливается, с одной стороны, ее влиянием на скорость диффузии частиц сублата к границе раздела фаз, а с другой — ее влиянием на положение адсорбционного равновесия.

Что касается скорости диффузии частиц сублата к границе раздела фаз жидкость — газ, то она в ряде случаев, особенно в случае коллоидных сублатов, невелика. Поэтому увеличение температуры в соответствии с уравнением Эйнштейна заметно увеличивает скорость диффузии:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6 \pi r \eta}, \quad (4.38)$$

где D — коэффициент диффузии; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; N_A — постоянная Авогадро; r — радиус диффундирующих частиц сублата; η — вязкость.

Несколько сложнее обстоит дело с влиянием температуры на адсорбционное равновесие на границе раздела фаз жидкость — газ. Поскольку адсорбция — процесс экзотермический, то повышение температуры должно вызывать уменьшение адсорбции, что всегда и наблюдается при физической адсорбции газов и паров. При адсорбции молекулярно-растворенных веществ на границе раздела фаз жидкость — газ, удовлетворительно описываемой фундаментальным уравнением Гиббса, не меньшую роль, по-видимому, должно играть и то, как температура влияет на растворимость вещества и, следовательно, на величину его химического потенциала в равновесном растворе. Последнее обусловлено тем, что одной и той же концентрации равновесного раствора с ростом температуры могут отвечать различные степени заполнения адсорбционного слоя. При этом, если растворимость вещества с повышением температуры увеличивается, адсорбция должна уменьшаться. И наоборот, если растворимость вещества с повышением температуры уменьшается, адсорбция увеличивается.

4.5.5. Влияние компонентного состава растворов

Как известно, примеси (электролиты и неэлектролиты) оказывают существенное влияние на процесс флотационного выделения ионов металлов. Механизм этого влияния сложен и обусловлен действием целого ряда факторов, из которых наиболее важными являются изменение поверхностного натяжения раствора и степени гидратации частиц сублата, конкурирующее действие, оказываемое примесью коллигенду при взаимодействии его с собирателем и сублату при адсорбции его с поверхностью пузырьков воздуха, а также изменение величины и знака заряда поверхности пузырьков воздуха и частиц сублата. Ниже, на рисунках 4.32 и 4.33, в качестве примера показано влияние электролитов LiCl, NaCl, KCl, Na₂SO₄, MgCl₂ на процесс флотационного выделения ионов лантана, собранных из растворов его хлорида с помощью каприната калия. Из рисунков следует, что введение в растворы хлорида лантана электролитов уменьшает степень его флотационного выделения.

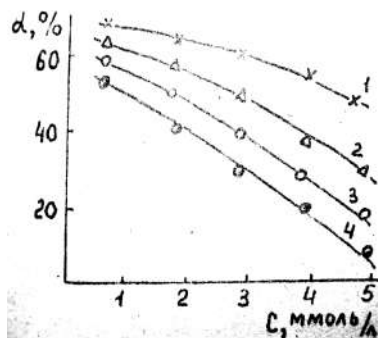


Рис. 4.32

Влияние добавок электролитов на степень (α) флотационного выделения ионов лантана, собранного из растворов его хлорида с помощью каприната калия:

1 — KCl; 2 — NaCl; 3 — LiCl; 4 — MgCl₂.

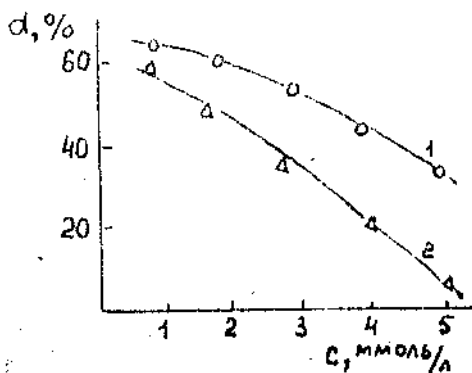


Рис. 4.33

Влияние добавок электролитов на степень (α) флотационного выделения ионов лантана, собранного из растворов его хлорида с помощью каприната калия:

1 — NaCl; 2 — Na₂SO₄.

По силе своего отрицательного воздействия на процесс флотации катионы располагаются в ряд: $Mg^{2+} > Li^+ > Na^+ > K^+$, а анионы $SO_4^{2-} > Cl^-$.

Природа растворителя (воды или спирта), используемого для приготовления раствора собирателя, оказывает также сильное влияние на процесс флотационного выделения растворенных веществ. Причем если в одних случаях, например, при флотационном выделении ионов магния с помощью тридеканата калия, ионов стронция с помощью лаурата калия, замена водного раствора собирателя на спиртовой снижает степень флотационного выделения ионов, то в других, например, при флотационном выделении ионов магния с помощью пальмитата калия, — увеличивает (рис. 4.34).

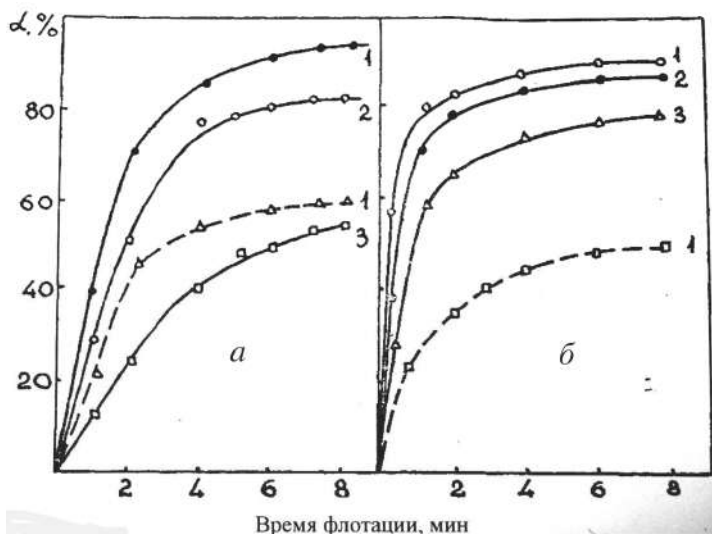


Рис. 4.34

Кинетика флотационного выделения магния (сплошные линии) и стронция (пунктирные линии), собранных с помощью водных (а) и спиртовых (б) растворов лаурата (1), тридеканата (2) и пальмитата (3) калия

Столь неоднозначное влияние природы растворителя объясняется его воздействием на физико-химические свойства ионов собирателя и коллигенда. С одной стороны, введение спиртов в водные растворы, подвергаемые флотационной обработке, смещает величины ГОС собирателей в область более высоких значений (вызывает нарастание гидрофильных свойств собирателей — см. главу 2), а с другой стороны, способствует уменьшению абсолютной величины ΔS_{11} (ΔS_{11}^I) ионов коллигенда, т. е. увеличивает их положительную гидратацию.

Таким образом, уменьшение степени выделения ионов магния с помощью лаурата, тридеканата калия при частичной замене водного растворителя на спиртовой является следствием увеличения растворимости сублата в результате ослабления химического взаимодействия ионов собирателя и коллигенда. Увеличение степени выделения ионов при введении спиртов в растворы высших гомологов собирателей (например, пальмитата калия) является следствием снижения стабилизирующего действия этих гомологов по отношению к разде-

ляемой дисперсной системе в результате смещения их величины ГОС в область более оптимальных значений.

Аналогичное действие спиртов обнаружено при изучении закономерностей флотационного выделения ванадат-ионов с помощью солей первичных алифатических аминов [86–87] и ионов металлов первого переходного ряда с помощью мыл жирных кислот [95].

Результаты исследований, представленные на рисунках 4.35–4.36, показывают, что изменение состава растворителя (соотношение воды и спирта) влечет за собой изменение температурных зависимостей процесса флотации.

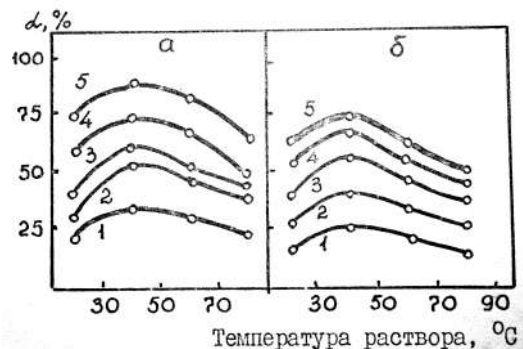


Рис. 4.35

Влияние температуры на степень флотационного извлечения ионов никеля (а) и кобальта (б), собранных с помощью спиртовых растворов лауратов калия.

Высота раствора в колонке 70 см.

Время флотации, мин: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 5; 5 — 10.

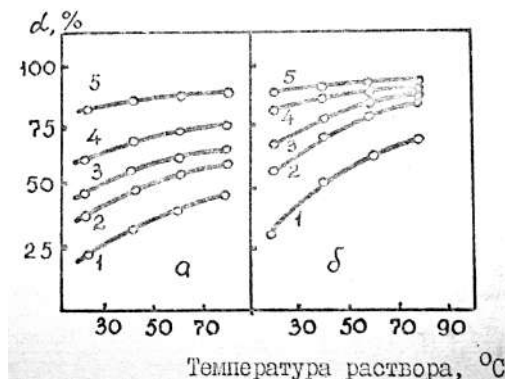


Рис. 4.36

Влияние температуры на степень флотационного извлечения ионов никеля (а) и кобальта (б), собранных с помощью лаурата калия. Высота раствора в колонке 70 см. Время флотации, мин:

1 — 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 5; 5 — 10.

Так, при использовании в качестве собирателя спиртовых растворов лаурата калия флотационное извлечение ионов переходных металлов с увеличением температуры от 20 до 80°C сначала (до 40°C) увеличивается, а затем уменьша-

ется. В водных растворах собирателя увеличение температуры от 20 до 80°C сопровождается непрерывным увеличением полноты извлечения металлов.

Существование различных оптимальных диапазонов температур для каждого из составов водно-спиртового растворителя обусловлено удачным сочетанием при этих температурах величин ΔS_{11} ионов коллигенда и величин ГОС собирателя. Конкретные значения температур, соответствующих оптимальным условиям выделения ионов коллигенда как из водных, так и из водно-спиртовых растворов, могут быть в некоторых случаях предсказаны на основании экспериментально определенных зависимостей между величинами ΔS_{11} и ρ , а также использования сведений о влиянии температуры на величину ΔS_{11} ионов коллигенда и на величину ГОС собирателя в различных по составу растворителях (см. главу 2).

Следует отметить, что присутствие в растворах больших количеств спиртов приводит к увеличению вспениваемости растворов собирателей, а следовательно, к увеличению объема пенного слоя и уменьшению коэффициента концентрирования γ . По мере увеличения содержания спиртов в растворе последние могут вытеснять собиратель с межфазной границы раздела раствор — газ и затруднять процесс флотации.

С другой стороны, замена водного раствора собирателя на спиртовой ведет к увеличению скорости флотации вследствие того, что в присутствии спирта улучшаются условия диспергирования воздуха пористой пластинкой (пузырьки воздуха получают более мелкими) [95].

4.6. Осадительная флотация ионов металлов

Все вышеизложенное охватывает процессы флотации, в которых собиратель выступает одновременно в роли осадителя металлов и гидрофобизатора частиц сублата.

Использование в процессе осадительной флотации реагентов, способных изменять формы нахождения ионов коллигенда в растворе, позволяет расширить границы применения известных собирателей, дает возможность повысить в ряде случаев эффективность процесса и создает условия для селективного выделения компонентов раствора.

В качестве реагентов-регуляторов осадительной флотации могут быть использованы вещества, регулирующие величину pH раствора, а также способные образовывать с коллигендом комплексные соединения различной устойчивости и зарядности.

4.6.1. Выделение гидроксокомплексов

Гидроксокомплексы металлов относятся к группе неорганических комплексных соединений. Выделить гидроксокомплексы металлов в особую группу целесообразно вследствие широкого их использования в практике флотации. Сведения о флотационном выделении металлов в виде гидроксокомплексов очень обширны. Флотацию гидроксокомплексов используют для выделения металлов из сточных вод и технологических растворов, а также для разделения металлов.

Широко распространено мнение, что флотационное выделение ионов металлов наиболее полно происходит из растворов, имеющих значение рН, равное или превышающее значение рН начала осаждения гидроокисей металлов. Однако нет исчерпывающих сведений о взаимосвязи между существующими в растворе формами гидрокомплексов металлов и их флотационным выделением. Ниже показана взаимосвязь между составом и зарядом гидрокомплексов металлов и степенью их флотационного выделения.

Доли различных форм гидрокомплексов металлов первого переходного ряда и подгруппы алюминия в зависимости от величины рН раствора рассчитывали на основании констант ионизации основных солей и гидроксидов металлов по методикам, описанным выше.

Из сопоставления этих данных с результатами экспериментальных исследований по влиянию концентрации водородных ионов на эффективность флотационного выделения ионов металлов (рис. 4.37–4.38) следует, что начало эффективного выделения металлов с помощью анионных собирателей совпадает с появлением в растворе гидрокомплексов $[\text{Me}(\text{OH})]^+$, $[\text{Me}(\text{OH})]^{2+}$ и $[\text{Me}(\text{OH})_2]^+$. При этом достижение максимального выделения металлов в этих областях значений рН соответствует максимальной доле нахождения этих форм металлов в растворе.

Как видно из рисунков 4.37–4.38, оптимальные условия для флотации галлия и индия с помощью додецилсульфоната натрия (ДСН) создаются в области значений рН, равных 3,5–7,0, а алюминия — в области 5,0–7,0. Наибольшая эффективность флотации кобальта и никеля с помощью мыл жирных и смоляных кислот достигается в области значений рН, равных 10,5–12,5, а меди — в области 5,5–8,0.

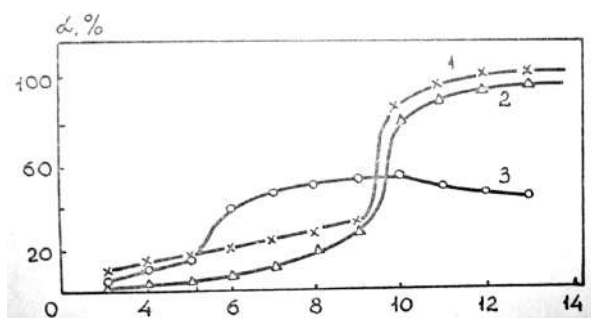


Рис. 4.37

Влияние концентрации ионов водорода рН на степень флотационного извлечения α ионов:

1 — кобальта; 2 — никеля; 3 — меди, собранных мылами смоляных кислот.

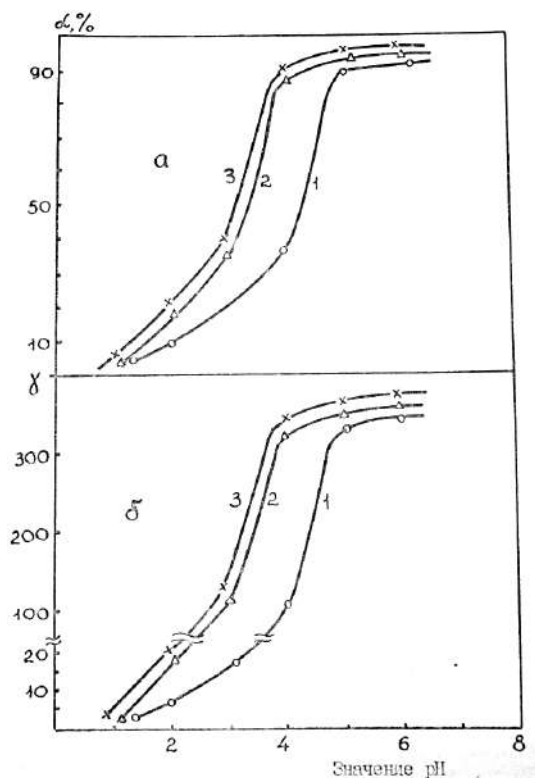


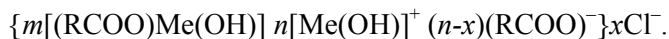
Рис. 4.38

Влияние концентрации ионов водорода (pH) на степень флотационного выделения α (а) и коэффициент концентрирования γ (б):

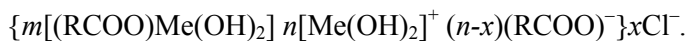
1 — алюминия; 2 — галлия; 3 — индия. Содержание металла в растворе 10^{-4} г-ион/л. Концентрация собирателя — ДСН 10^{-4} моль/л.

Специально проведенные электрофоретические исследования показали, что частицы сублатов, полученных в этих условиях, несут на своей поверхности положительный заряд.

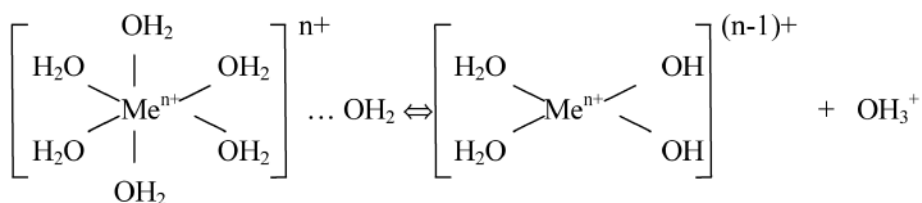
Строение флотоактивных коллоидных частиц сублата, образующихся при химическом взаимодействии гидроксокомплексов переходных металлов с анионными собирателями (например, с мылами жирных и смоляных кислот) можно представить мицеллярной формулой



Строение флотоактивных частиц сублата, образующихся при химическом взаимодействии гидроксокомплексов металлов подгруппы алюминия с анионными собирателями следующее:

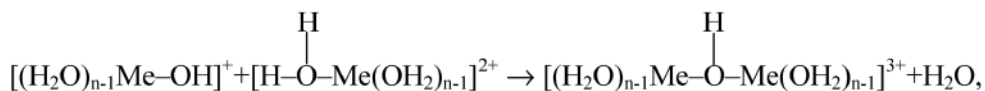


Описанный характер влияния концентрации водородных ионов на флотационное извлечение и концентрирование катионов металлов объясняется тем, что гидролиз коллигенда, протекающий по схеме

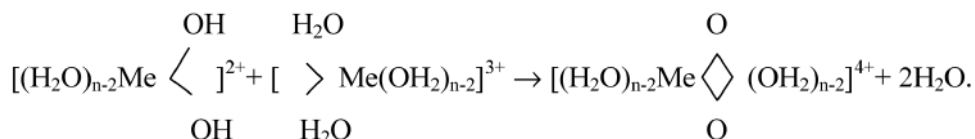


сопровождается сложными процессами образования полимерных (полиядерных) комплексов.

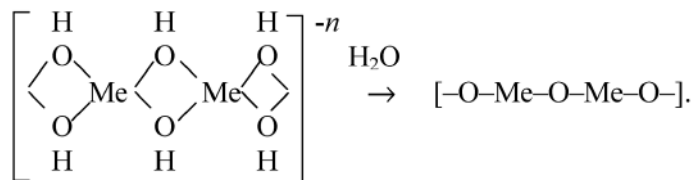
Как первую стадию катионной полимеризации в растворах, можно рассматривать возникновение двухъядерных компонентов, образованных за счет объединения октаэдрических (тетраэдрических) комплексов по вершине, ребру или грани. Например, для комплексов катионов Me^{2+}



и для комплексов катионов Me^{3+}



При определенных условиях (высокая температура или повышенные значения pH раствора) поликонденсация может приводить к переходу оловых производных (мостики — OH-группы) в оксоловые (мостики — атомы O)



При флотационном извлечении катионов металлов из водных растворов процессы полимеризации продуктов гидролиза могут протекать не только в объеме раствора, но и на границе раздела фаз раствор — газ. Характерными особенностями такой полимеризации являются высокая скорость процесса и образование «хрупких» обезвоженных пленок на указанной границе раздела. Успешному протеканию явлений образования гелей и их обезвоживания на поверхности пузырьков воздуха способствуют агрегация частиц сублата с пузырьками воздуха и друг с другом, а также гидрофобизация продуктов гидролиза за счет использования в процессе флотации ПАВ-собираателей. Все изложенное приводит к тому, что области значений pH, в которых имеет место образование гидрооксаквакомплексов, являются областями наиболее высокого извлечения и концентрирования катионов металлов.

В области значений pH, соответствующих образованию в растворе мало-растворимых гидроксидов металлов, в присутствии анионных собираателей

происходит перезарядка поверхности частиц сублата: частицы приобретают отрицательный заряд вследствие уменьшения в растворе положительно заряженных форм гидроксокомплексов металлов.

Строение частиц сублата для этого случая в самом общем виде может быть представлено следующими мицеллярными формулами:



Изменение гидратации ионов коллигенда в ходе образования полиядерных соединений должно учитываться при подборе собирателей для их флотационного извлечения. Принимая во внимание основные принципы подбора собирателей, изложенные в параграфах 4.2–4.4, логично предположить, что дегидратация ионов коллигенда, имеющая место при их гидролизе, неминуемо приведет к смещению величин ГОС наиболее эффективных собирателей в область более высоких значений. Другими словами, для извлечения малогидратированных полиядерных соединений, вероятнее всего, должны быть использованы собиратели с меньшей длиной углеводородной цепи по сравнению с собирателями простых гидратированных ионов. Проведенные нами [97, 223, 228] исследования, а также результаты исследований ряда авторов [229–230] подтверждают правильность этих предположений. Оптимальные условия для флотационного выделения полиядерных комплексных соединений достигаются с помощью собирателей, имеющих значения ГОС в пределах 1,0–1,2.

Вместе с тем необходимо отметить, что изложенные выводы относительно подбора собирателей для флотационного извлечения полиядерных соединений справедливы лишь в том случае, когда собиратель находится в водном растворе практически полностью в ионизированном состоянии. В тех случаях (для тех областей значений pH), когда сам собиратель подвергается гидролизу и переходит в малорастворимое (эмульгированное) состояние, достаточно высокое извлечение полиядерных соединений может быть достигнуто также при использовании высших гомологов собирателя с низкими величинами ГОС. Например, высокое флотационное выделение гидроксоаквакомплексов редкоземельных элементов (скандия, иттрия и гадолиния) из растворов с pH = 4–6 [227] достигается как с помощью алкилкарбонатов, имеющих значения ГОС в пределах 1,0–1,2 (капринат, ундеканат и лаурат калия), так и с помощью эмульгированных высших гомологов алкилкарбонатов, имеющих значения ГОС в пределах 0,6–0,8 (пентадеканат и пальмитат калия). Дело в том, что для последнего случая флотационному извлечению малорастворимых гидроксидов металлов предшествует их гетерокоагуляция с капельками эмульсии, образованной собирателем, эффективность которой определяется в первую очередь растворимостью собирателя. Тем не менее максимум флотационного выделения ионов РЗЭ, собранных с помощью жирнокислотных собирателей, расположен в непосредственной близости от pH начала гидролиза ионов РЗЭ, т. е. в той области, где возможно образование многоядерных гидроксокомплексов (4,80 — для ионов скандия, 6,84 — для ионов гадолиния, 6,81 — для ионов иттрия, рис. 4.39).

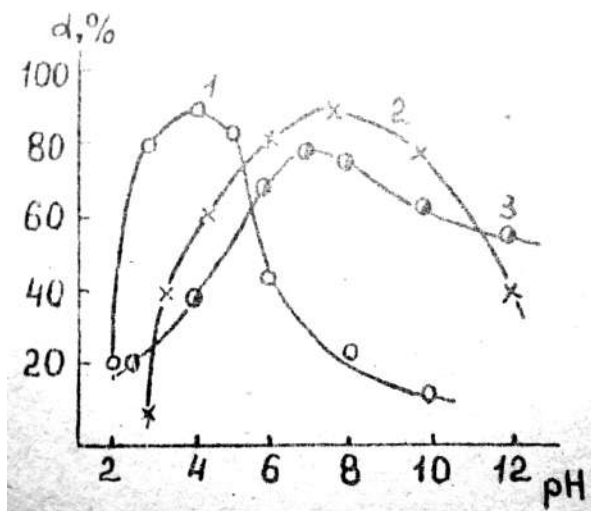
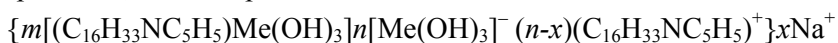


Рис. 4.39

Влияние pH на степень флотационного выделения с помощью каприната калия ионов скандия (1), иттрия (2) и гадолиния (3)

Наконец, появление в растворе отрицательно заряженных форм гидроксокомплексов металлов типа $[\text{Me}(\text{OH})_3]^-$ или $[\text{Me}(\text{OH})_4]^-$ уменьшает эффективность флотационного выделения их с помощью анионных собирателей, но увеличивает эффективность их флотации с помощью катионных собирателей.

По мере нарастания в растворе (с увеличением значений pH) отрицательно заряженных форм гидроксокомплексов металлов происходит перестройка поверхностного слоя частиц дисперсной фазы. Например, строение коллоидных частиц сублата, образованного в результате химического взаимодействия отрицательно заряженных гидроксокомплексов переходных металлов с хлоридом цетилпиридиния, можно представить в виде



Таким образом, из проведенных исследований вытекает, что, определив расчетным путем форму существования данного металла в растворе, можно прогнозировать не только гидрофильно-олеофильные характеристики, но и тип собирателя, пригодного для его флотационного извлечения.

4.6.2. Выделение оксоанионов и изополикислот

Наиболее обстоятельно изучены закономерности флотационного выделения из водных растворов оксосоединений молибдена, вольфрама, ванадия и хрома.

Для молибдена, вольфрама и ванадия характерно многообразие форм их нахождения в водных растворах. Установлено, что в разбавленных водных растворах ($< 10^{-2}$ – 10^{-3} М) при $\text{pH} > 6,5$ устойчивы MoO_4^{2-} -ионы. В интервале $\text{pH} = 6,5$ – $2,5$ сосуществуют три основные мономерные формы: MoO_4^{2-} , HMoO_4^- , H_2MoO_4 . При $\text{pH} < 2,5$ устойчив MoO_2^{2+} -ион [235].

Полимеризация и поликонденсация молибдена в нейтральных и кислых растворах приводит к образованию полианионов. При образовании полианионов в системе протекает несколько как параллельных, так и последовательных реакций, поэтому, как правило, их продуктами являются смеси различных ионов, состав и количественные соотношения между которыми зависят от степени кислотности водной фазы, концентрации металла, ионной силы и других факторов. Аналогичные процессы характерны для вольфрама и ванадия.

Полимеризация MoO_4^{2-} -ионов не характерна для слабокислых сред с содержанием молибдена менее 10^{-4} М и достигает максимального значения в изоэлектрической точке, которая при содержании металла 10^{-2} – 10^{-3} М соответствует величине $\text{pH} = 1,5$ – $2,2$, а в более концентрированных растворах сдвигается до $\text{pH} = 0,9$ – $1,8$.

В интервале $\text{pH} = 6,5$ – $2,5$ и концентрации молибдена более $1,0$ г/л продуктами полимеризации являются $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ - и $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ -ионы и их протонированные формы. Для оксикатионных форм молибдена, образующихся в кислой среде ниже изоэлектрической точки, не характерна столь явно выраженная склонность к поликонденсации, как для его анионов. В тех случаях, когда реакция в системе $\text{H}^+ - \text{MoO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ не осложнена побочным комплексобразованием с анионами введенной кислоты, в кислой среде образуются MoO_2^{2+} -, $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$ -, $\text{Mo}_3\text{O}_8^{2+}$ -ионы.

Форма существования молибдена в сильноокислых средах ($\text{pH} < 1$) определяется природой кислоты. В соляно- и сернокислой средах образуются анионные ацидокомплексы типа $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$.

В щелочных растворах ($\text{pH} > 8$) устойчивы нормальные вольфраматы, содержащие анионы WO_4^{2-} . При подкислении растворов вольфрамат-ионы взаимодействуют с ионами H^+ . При этом происходит два типа превращений: «отщепление» кислорода с одновременной полимеризацией и образованием мостиковых связей $\text{W}-\text{O}-\text{W}$; присоединение ионов водорода к полианионам. Для вольфрама характерны полианионы с полимерным числом 6 и 12. Поэтому в интервале $\text{pH} = 6$ – 4 в растворе присутствует гексавольфрамат $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ и додекавольфрамат $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ и его протонизированные формы $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{9-}$, $\text{H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{8-}$ и др. При $\text{pH} < 4$ образуются метавольфрамат-ионы $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$, $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ [235].

Дальнейшее подкисление до $\text{pH} \sim 2$ сопровождается увеличением степени протонизации и образованием нейтральных молекул $\text{H}_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{42}$ и др. Такие нейтральные молекулы плохо устойчивы в водных растворах, поэтому при $\text{pH} < 2$ вольфрам практически полностью осаждается в виде вольфрамовой кислоты.

В сильно разбавленных слабокислых растворах (менее $0,01$ моль/л WO_3) присутствуют только мономерные формы WO_4^{2-} , HWO_4^- и H_2WO_4 .

Большое многообразие форм полианионов молибдена и вольфрама в зависимости от целого ряда факторов создает определенные трудности при выборе оптимальной схемы поликонденсации. Ниже приведены полианионы, существование которых доказано достаточно убедительно. Определяющим парамет-

ром при идентификации полианионов является степень кислотности ($X = \text{CH}^+ / \text{CMeO}_4^{2-}$).

Для молибдена известны ионы MoO_4^{2-} ($X=0$), HMoO_4^- ($X=1$), $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ($X=1,14$), $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ($X=1,5$), $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$ ($X=1,77$).

В случае вольфрама принято пользоваться схемой, согласно которой в водной фазе существуют ионы HWO_4^- ($X=1$), $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$ ($X=1$), $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})^{5-}$ ($X=1,17$), $\text{W}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_{10}^{10-}$ ($X=1,17$), $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$ ($X=1,17$), $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$ ($X=1,5$), $\text{W}_{24}\text{O}_{32}(\text{OH})_{12}^{12-}$ ($X=1,5$), $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ ($X=1,58$).

При обычных условиях ванадий в водных растворах образует многочисленные катионные и анионные формы, состав и степень конденсации которых зависят от величины pH и общей концентрации ванадия. Взаимодействие этих форм в кислых и нейтральных растворах описывают реакциями $\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HVO}_3 + \text{H}^+$; $\text{HVO}_3 \rightleftharpoons \text{VO}_3^- + \text{H}^+$; $4\text{VO}_3^- \rightleftharpoons \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$; $10\text{VO}_2^+ + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-} + 14\text{H}^+$; $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$; $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ [236].

В присутствии избытка щелочи поливанадат-ионы превращаются в конечном итоге в монованадат-ионы.

При образовании комплексных соединений ванадий участвует в любой из известных степеней окисления. Заряд его катионов в растворе не превышает трех. Ванадий в степенях окисления 4^+ и 5^+ образует устойчивые оксокатионы VO^{2+} , VO_2^+ , а иногда VO^{3+} .

Поскольку молибден, вольфрам и ванадий чаще всего присутствуют в водных растворах в виде анионов, для их флотационного извлечения целесообразно использовать катионные собиратели. В работах [85–89] была продемонстрирована возможность флотации анионных форм указанных металлов с помощью солей первичных, вторичных и третичных аминов, а также солей четвертичных и пиридиниевых оснований.

Сведения, имеющиеся в литературе по данному вопросу, достаточно противоречивы. Одни из авторов [85–87] утверждают, что флотация анионов молибдена, вольфрама и ванадия может быть успешно осуществлена из их слабощелочных растворов. В качестве примера на рисунках 4.40–4.41 представлены экспериментальные данные по флотационному выделению вольфрамат- и ванадат-ионов, собранных первичными алифатическими анионами.

Из рисунков видно, что наибольшее извлечение этих анионов достигается в области значений pH = 7–8 (для ванадат-ионов) и pH = 9–10 (для вольфрамат-ионов). В работах [90–92] наибольшая степень флотационного выделения молибдат-ионов наблюдалась в области значений pH = 8–9.

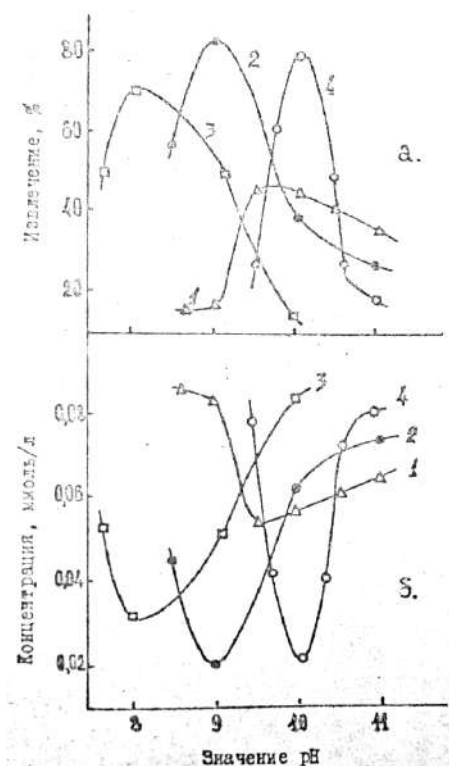


Рис. 4.40

Влияние значения pH среды:

a — на флотационное извлечение вольфрамат-ионов, собранных додецил- (1), тетрадецил- (2), гексадецил- (3) и октадециламином (4); *б* — на концентрацию вольфрамат-ионов в ультрафильтрате коллоидных растворов сублата. Исходная концентрация металла 10^{-4} моль/л.

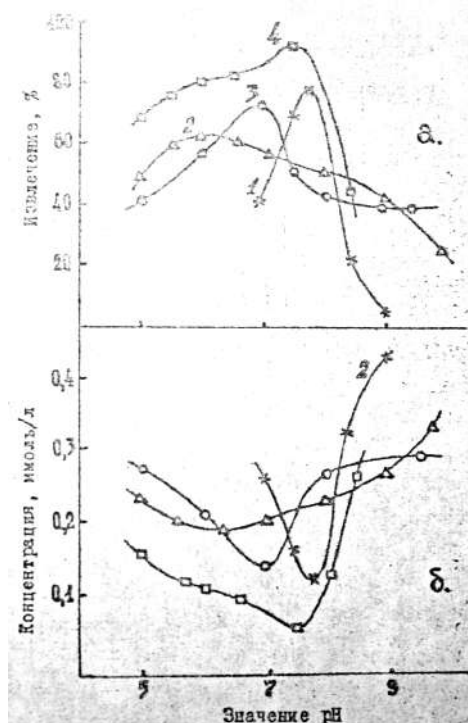


Рис. 4.41

Влияние значения pH среды:

a — на флотационное извлечение ванадат-ионов, собранных додецил- (1), тетрадецил- (2), гексадецил- (3) и октадециламином (4); *б* — на концентрацию ванадат-ионов в ультрафильтрате коллоидных растворов сублата. Исходная концентрация металла — 10^{-4} моль/л.

Другие авторы [8, 89] приводят не менее убедительные доказательства в пользу того, что наибольшая эффективность флотационного выделения анионных форм этих металлов достигается в слабокислой среде. В качестве примера на рис. 4.42 представлены экспериментальные данные по флотации оксосоединений ванадат- и вольфрамат-ионов с помощью вторичных солей аминов. Эти данные свидетельствуют о возможности эффективного извлечения указанных соединений в области значений $\text{pH} = 1-3$ (для ванадат-ионов) и $\text{pH} = 4$ (для вольфрамат-ионов). Аналогичные закономерности, представленные на рисунке 4.43, выявлены при изучении флотации молибдат-ионов [8].

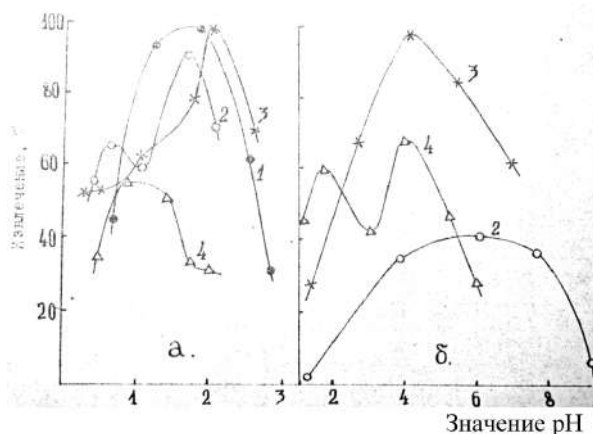


Рис. 4.42

Влияние значения pH среды на флотационное извлечение:

a — ванадат- и *б* — вольфрамат-ионов с помощью: 1 — дигептил-; 2 — диоктил-; 3 — динонил- и 4 — дидециламина. Исходная концентрация металла $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

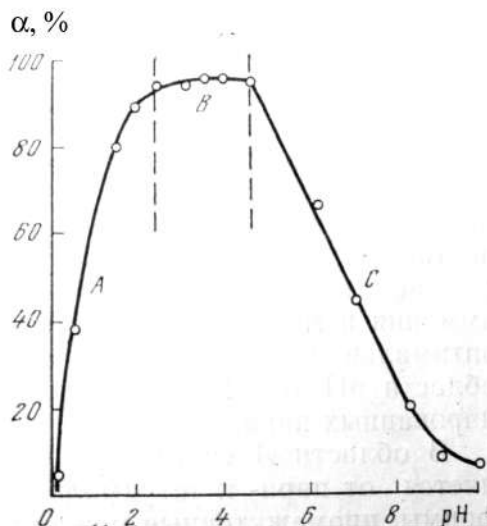


Рис. 4.43

Влияние pH на извлечение молибдена при ионной флотации цетиламином.

Исходная концентрация металла $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, расход ПАВ 1 моль/моль молибдена

Трактовка столь противоречивых экспериментальных данных вызывает определенные сложности. Вместе с тем эти противоречия разрешаются, если принять во внимание приведенные выше сведения о формах нахождения ванадат-, вольфрамат- и молибдат-ионов в водных растворах. Как было сказано, эти формы чрезвычайно многообразны и определяются в первую очередь двумя

основными факторами — величиной pH растворов и концентрацией металлов в растворах.

Рассматривая эти сведения, а также сопоставляя экспериментальные результаты по флотации оксосоединений указанных металлов, нетрудно убедиться в том, что флотоактивные формы этих соединений существенно различаются в кислой и щелочной средах. При этом они зависят от исходной концентрации ионов коллигенда (оксосоединений металлов) в водных растворах. Рассматривая результаты экспериментальных исследований, представленные на рисунках 4.40–4.43, следует обратить особое внимание на тот факт, что они получены при существенно (примерно на порядок величин) различных начальных концентрациях оксосоединений металлов. Поэтому естественно предположить, что в области низких концентраций коллигенда ($C_K < 10^{-4}$ моль/л) наиболее флотоактивными формами оказываются моноформы металлов (MeO_4^{2-}), существующие в щелочной среде. При этом образование коллоидных сублатов осуществляется путем ионообменного взаимодействия оксоанионов с длинноцепочечными катионами собирателей.

Строение таких коллоидных сублатов было описано выше (см. параграф 4.3) и в общем виде может быть представлено мицеллярными формулами



или



Снижение эффективности флотации в нейтральной и кислой средах связано с протонированием оксосоединений металлов и образованием вследствие этого растворимых электронейтральных соединений, не взаимодействующих с катионными собирателями.

По мере увеличения концентрации оксосоединений металлов в нейтральных и кислых растворах нарастают процессы их полимеризации и поликонденсации. В результате этих процессов образуются малорастворимые поликислоты, представляющие собой сублаты с катионными ПАВ различной химической природы и строения [231–233].

Закономерности реакций взаимодействия поликислот металлов с четвертичными аммониевыми основаниями изучены на примере системы, содержащей оксоанионы молибдена и ПАВ-собирателей различного состава и строения.

Зависимость степени извлечения молибдена и ПАВ от величины pH раствора, приведенная на рисунке 4.44, носит сложный характер. В оптимальных условиях (pH = 2,0–4,5) при использовании алкилтриметиламмония (АТМ) и алкилбензилдиметиламмония (АБДМ) молибден извлекается практически нацело. Для сравнения в качестве осадителя поликислот изучено применение смеси первичных аминов (АНП) ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$). В случае АНП максимум степени извлечения оксоанионов молибдена смещен в менее кислую область (pH = 3,0–4,0). Понижение величины pH приводит к падению степени перехода оксоанионов молибдена в осадок. В сильноокислых средах (pH ~ 1) степень осаждения металла с помощью АБДМ доходит до ~100%.

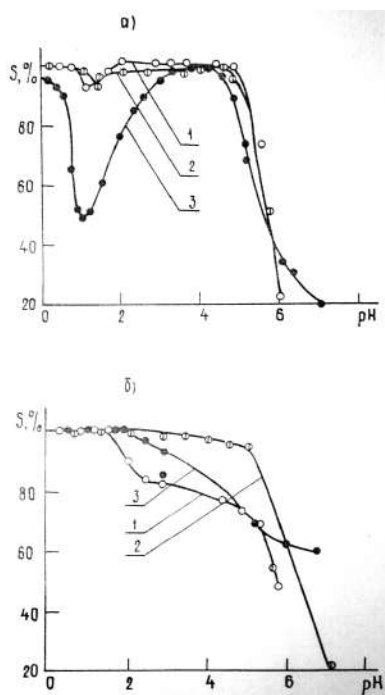


Рис. 4.44

Влияние величины pH раствора на степень осаждения:

a — молибдена; *б* — ПАВ. Концентрация молибдена $3,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; концентрация ПАВ $(2,7-4,7) \cdot 10^{-3}$ моль/л: 1 — АТМ; 2 — АБДМ; 3 — АНП.

Увеличение концентрации ПАВ в растворе приводит к повышению степени извлечения молибдена в осадок. Добавление в раствор уже небольшого количества осадителя-собираателя (0,1 ммоль/л и менее) обеспечивает высокий эффект степени концентрирования металла. Извлечение молибдена на этой стадии для всех используемых ПАВ составляет не менее 90%.

Высокий эффект извлечения металла на первой стадии достигается за счет осаждения наиболее конденсированных форм оксоанионов молибдена. В дальнейшем ПАВ сорбируются на поверхности частиц выпавшего осадка. Противоионами катионов исследуемых ПАВ являются, по-видимому, непалимеризованные нормальные или кислые молибдат-ионы в слабокислой среде или сульфатные комплексы типа $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_n]^{(2n-2)-}$ и $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{(2n-2)-}$ в кислой среде. Поэтому с ростом содержания ПАВ в растворе степень извлечения молибдена вначале резко возрастает и затем постепенно приближается к максимальной величине. При этом происходит концентрирование практически всех возможных форм оксоанионов металла, содержащихся первоначально в водной фазе.

Увеличение содержания молибдена в водной фазе до определенного предела, независимо от его состояния в растворе (диапазон исследуемых концентраций извлекаемого элемента соответствует существованию как мономерных, так и полиядерных комплексов), при постоянной концентрации ПАВ в растворе не влияет на степень концентрирования металла. Взятое количество собирателя

достаточно для практически полного выделения как неполимеризованных, так и полиядерных комплексов молибдена. Причем, как и в опытах с переменной концентрацией ПАВ в водной фазе, в первую очередь происходит осаждение тяжелых полимерных ионов молибдена, а более легкие неполимеризованные ионы металла концентрируются за счет сорбционных процессов.

Избыток ПАВ сверх стехиометрического количества оказывает на процесс осаждения неблагоприятное воздействие. Основной причиной отрицательного воздействия избытка реагента на процесс извлечения металла является образование в водной фазе устойчивых коллоидных растворов, существование которых подтверждается опытами по влиянию добавок электролитов на процесс концентрирования оксоанионов поликислот молибдена.

При $pH = 5,5$ нарушается стехиометрическое соотношение молибдена и ПАВ в водной фазе, вследствие чего появляется избыток осадителя, который пептизирует сформировавшийся осадок с образованием коллоидных частиц состава $\{m[\text{ПАВ ПК}]_n \text{ ПАВ}^+ (n-x)\text{Cl}^-\}x\text{Cl}^-$. В присутствии электролитов эффект пептизации устраняется, вследствие чего появляется максимум извлечения. Дальнейшее увеличение концентрации солей приводит к конкурирующему действию электролитов и падению степени выделения молибдена. Наиболее резкое уменьшение степени концентрирования металла имеет место в присутствии солей CaCl_2 и NaCl .

Состав сублатов, образующихся в кислой среде при взаимодействии оксоанионов металлов с катионными собирателями, был изучен методами ИК-спектроскопии и химического анализа [234]. Исследования были проведены на примере осадков молибдатов цетиламмония во всех характерных областях pH при исходных концентрациях металла ~ 1 г/л.

Было установлено, что во всем изученном интервале $pH = 0,8-7$ амин находится в сублатах в солевой форме. Об этом свидетельствует широкая аммониевая полоса ИК-спектра в области поглощения $2200-3000 \text{ см}^{-1}$, перекрывающаяся полосой поглощения группы CH , что является характерным для солей первичных аминов.

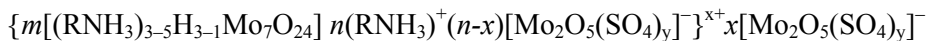
Резкое различие спектров образцов, полученных на условно выделенных участках (*A*, *B* и *C*) зависимости на рисунке 4.43 [8] в области проявления связей $\text{Mo}-\text{O}$ ($1000-400 \text{ см}^{-1}$), свидетельствует о наличии нескольких флотоактивных форм молибдена в кислой и нейтральной средах.

Установлено, что в оптимальной для флотации (участок *B*) области значений pH от 2 до 4,5 молибден извлекается в виде протонированных парамolibдатов. В области *C* флотируются формы, промежуточные между пара- и мономолибдатами.

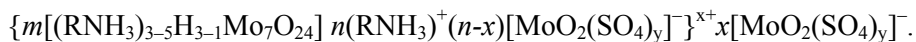
Очевидно, что повышение кислотности растворов в области *C* приводит к увеличению доли молибдена в полимерной форме, а также к повышению степени полимеризации полимолибдат-ионов. В области *B*, оптимальной для флотации, доля молибдена в виде флотоактивных полимерных соединений достигает максимума. Постепенное снижение извлечения в области *A* по мере дальнейшего подкисления растворов объясняется уменьшением доли молибдена в анионной форме.

На основании представленных результатов исследований можно предположить, что состав сублата, образующегося в кислой среде при концентрациях молибдена $C_K \geq 10^{-3}$ моль/л, соответствует ориентировочно формуле $(\text{RNH}_3)_{3-5}\text{H}_{3-1}\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (где R — углеводородный радикал собирателя).

Ориентировочное строение коллоидных частиц таких сублатов может быть выражено в виде



или в виде



Такое строение коллоидных частиц сублатов объясняет экспериментальные результаты, указывая на то, что оксоанионы молибдена извлекаются как в составе малорастворимого соединения с солями аминов, так и за счет их адсорбции в качестве противоионов в двойном электрическом слое, образованном на поверхности частиц длинноцепочечными катионами собирателя.

Таким образом, выбор оптимальных условий для флотации оксоанионов указанных металлов определяется постановкой задачи. Например, при необходимости извлечения оксоанионов из сточных вод (т. е. из сильно разбавленных водных растворов при $C_K < 10^{-4}$ моль/л) целесообразно осуществлять процесс их флотации в области значений $\text{pH} = 7-10$. При решении задачи по извлечению оксоанионов из растворов с более высокой их концентрацией $C_K \geq 10^{-3}$ моль/л (например, при извлечении оксоанионов из гидрометаллургических растворов) предпочтительнее осуществлять процесс осадительной флотации в области значений $\text{pH} = 1-6$.

Необходимо отметить также тот факт, что для извлечения оксоанионов молибдена, вольфрама и ванадия в виде изополикислот из кислой среды требуется значительно меньшее количество катионного собирателя, чем при извлечении такого же типа собирателями из щелочной среды. Кроме того, отмечается, что извлечение оксоанионов металлов из кислой среды протекает в режиме «пеночной» флотации, а извлечение из щелочной среды — в виде «пенной» флотации. Первый из этих процессов, как было указано выше, более экономичен и технологичен по сравнению со вторым.

При флотации оксоанионов молибдена, вольфрама и ванадия из разбавленных слабощелочных растворов рекомендуется [85–87] использовать соли первичных аминов, содержащих в углеводородном радикале от 14 до 18 атомов углерода. Для извлечения изополикислот этих металлов из кислых растворов целесообразно использовать в качестве собирателей соли первичных аминов с числом углеродных атомов в радикале 10–13 [8].

Обсуждение результатов исследований по флотационному выделению из водных растворов оксоанионов хрома [91–92, 103, 238–239] не отличается большим разбросом мнений. Большинство исследователей пришли к выводу, что наиболее флотоактивной формой хрома являются бихромат-ионы.

Хром (VI) в щелочных растворах существует в форме окрашенных в желтый цвет хромат-ионов CrO_4^{2-} [240]. По мере понижения pH растворов окраска их становится оранжевой в результате образования бихромат-ионов Cr_2O_7 . От-

меченное превращение включает стадию протонирования хромат-ионов (с образованием HCrO_4^-) и их последующую димеризацию [241, 242]:



Приведенная последовательность обратимых реакций, характеризующая хромат-бихроматное равновесие, сильно зависит от pH среды. Равновесие изучено сравнительно полно и может быть объяснено исходя из величин констант диссоциации хромовой ($K_1 = 2 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 2,3 \cdot 10^{-7}$) и двуххромовой ($K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$) кислот, у которой отщепление первого водорода происходит практически нацело [242]. Так как K_2 у хромовой кислоты весьма мала, то при подкислении раствора K_2CrO_4 ионы CrO_4^{2-} почти полностью переходят в ионы HCrO_4^- . Накопление ионов HCrO_4^- приводит к образованию их ассоциатов и последующему переходу в ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (с отщеплением воды).

В работах [91–92, 103] для флотационного выделения бихромат-ионов использовали в качестве собирателей различные соли четвертичных аммониевых и пиридиниевых оснований. Было установлено, что бихромат-ионы образуют с собирателями этого типа хорошо флотирующиеся соединения, в которых молярное соотношение «коллигенд — собиратель» равняется 1:2.

Применение в качестве собирателей бихромат-ионов бисчетвертичных аммониевых катионных собирателей может оказаться более эффективным по сравнению с моночетвертичными вследствие образования полимерных соединений, обладающих пониженной растворимостью. В работе [238] показана возможность повышения эффективности флотации бихромат-ионов при значительно меньшем расходе собирателя (20%-ном его избытке по отношению к ионам коллигенда), в качестве которого применяли N'-додецилгексаметилендиаммоний бромид.

На рисунке 4.45 представлены результаты исследований по флотационному выделению бихромат-ионов с помощью катионных собирателей — солей первичных алифатических аминов [239].

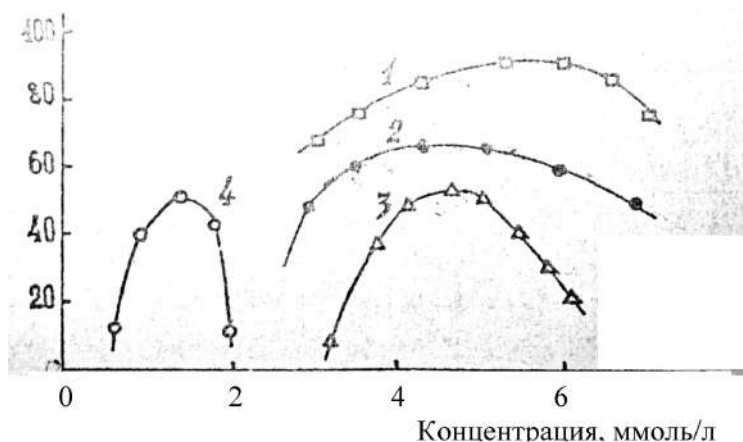
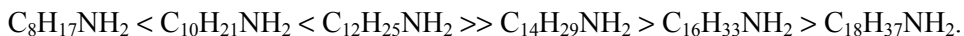


Рис. 4.45

Влияние додецил- (1), тетрадецил- (2), гексадецил- (3) и октадециламина (4) на флотационное извлечение бихромат-ионов

Собирательная способность первичных алифатических аминов изменяется в следующей последовательности:



Таким образом, наиболее эффективным собирателем бихромат-ионов является додециламин с оптимальным для этого случая значением ГОС. При оптимальных условиях флотации — значения pH раствора 3,5–4,5 и мольном соотношении 1:1,2 коллигенда и собирателя — степень извлечения бихромат-ионов достигает ~ 90%; время флотации не превышает 20 мин; объем раствора, переходящего в пену, составляет 1–2%.

Авторы работы [239] обосновали возможность использования флотации для очистки промышленных сточных вод от соединений Cr (VI). После проведения технологического процесса флотации в две стадии содержание хрома в сточных водах снижается до установленных санитарных норм.

В работе [238] установлена последовательность извлечения из водных растворов мономерных форм оксоанионов ванадия, хрома, вольфрама, молибдена и рения с помощью гексадецилдиметиламмоний хлорида. Оказалось, что в общем случае степень извлечения оксоанионов с помощью этого собирателя уменьшается в следующей последовательности: $\text{Re} > \text{Mo} > \text{Cr} > \text{W} > \text{V}$.

Существование данного ряда можно объяснить тем, что, как было сказано выше, сродство оксоанионов к катионным собирателям определяется влиянием оксоанионов на внутреннюю структуру воды, мерой которой служит изменение энтропии воды.

Вместе с тем из вышеизложенного следует, что эти ряды сродства полностью изменяются при протекании в растворах процессов полимеризации и поликонденсации. Этот факт привел некоторых исследователей к мысли, что эффективность осадительной флотации повышается за счет введения в раствор веществ неорганической и органической природы, способствующих протеканию подобных процессов.

4.6.3. Выделение комплексных соединений

Многочисленные комплексные соединения с точки зрения флотации ионов металлов целесообразно разделить на два типа [243].

1. Комплексные соединения, в которых ион металла связан с монодентатными (координирующимися одним атомом) лигандами.

К этой категории комплексных соединений относятся многие комплексы, образованные ионами металлов и неорганическими лигандами.

2. Комплексные соединения, образующиеся в результате взаимодействия ионов металла с полидентатными лигандами.

Соединения этого типа называют хелатными, а лиганд — хелатообразующим реагентом или хелатным лигандом. Обычно такими лигандами являются органические молекулы, содержащие атомы кислорода, азота или серы. Максимальное число лигандов, присоединяющихся к катиону металла-комплексобразователя, и зарядность образующегося комплекса определяются соотношением заряда катиона металла и его координационного числа, дентатностью лиганда [244]. Естественно, что при использовании полидентатных лигандов с

различным числом солеобразующих групп могут возникать катионные, анионные и нейтральные комплексы.

Катионные комплексы возникают по нескольким причинам, главные из которых сводятся к следующему:

1. Концентрация анионов лигандов в водной фазе недостаточна для образования нейтрального комплекса, в связи с чем в водном растворе доминируют ступенчато образующиеся низшие положительно заряженные комплексы.

2. Молекулы лиганда содержат в своем составе атомы азота, серы и кислорода, которые могут протонизироваться при больших концентрациях ионов водорода, образуя соответствующие катионы.

3. Стерические препятствия мешают образованию нейтрального комплекса.

4. Координационной емкости катиона металла не хватает для образования нейтрального комплекса.

Анионные комплексы образуются в растворе в результате присоединения к металлу большего числа анионов лиганда, что необходимо для нейтрализации заряда катиона. Обычно анионные комплексные соединения возникают при использовании в качестве лигандов многоосновных органических кислот (например, винной, лимонной и т. п.) [243, 244].

Основная положительная роль лигандов в процессе флотационного выделения ионов металлов, по мнению Ф. Себба [5], заключается в понижении гидратации последних, т. е. в образовании малогидратированных или малорастворимых комплексных соединений.

Гидратация образующихся комплексов зависит от их состава, заряда, симметрии и размера. Смешанные комплексы имеют низкую симметрию и гидратированы сильнее, чем симметричные комплексы. Гидратация в этих комплексах осуществляется за счет образования водородных связей между координационно связанными молекулами воды (или ионами гидроксила) и молекулами растворителя. Симметричные октаэдрические и тетраэдрические комплексные ионы обычно не имеют больших дипольных моментов, и поэтому гидратированы слабо. При прочих равных условиях гидратация уменьшается с увеличением размера комплексного иона.

Растворимость комплексного соединения зависит отчасти от неспецифических электролитных эффектов, а отчасти — от специфических факторов [245–246]. Неспецифические влияния могут быть выражены через коэффициенты активности. Однако большей частью неспецифические влияния оказываются незначительными в сравнении с неопределенностью, обусловленной неучтенными или неизвестными побочными явлениями.

Органические молекулы лиганда, содержащие гидрофильные группы, как, например, спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и амины, гидратируются в воде с образованием водородных связей. Атомы серы в меньшей степени вызывают образование водородных связей, чем атомы кислорода, поэтому замещение атома кислорода в органической молекуле атомом серы сопровождается снижением растворимости в воде. Способность азота образовывать во-

дородные связи почти такая же, как у кислорода в аналогичных соединениях [245–246].

Если комплексонат растворим в воде за счет имеющихся у него гидрофильных групп ($-\text{PO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$), то растворимость продукта его взаимодействия с неорганическим ионом резко уменьшается в случае «блокировки» этих гидрофильных групп [247].

Алифатические углеводородные цепи и ароматические кольца, которые, как правило, слабо гидратированы, уменьшают растворимость органического лиганда в воде, причем по мере удлинения цепи или при введении большого числа колец этот эффект усиливается [245–247].

Наличие заместителей в различных частях молекулы органического лиганда может влиять на растворимость комплексов несколькими путями. Например, стерические препятствия, создаваемые заместителем, могут помешать присоединению к центральному атому столько лигандов, сколько нужно для нейтрализации положительного заряда центрального атома. В этом случае положительный заряд у молекулы комплекса остается и способствует ее растворению [244].

Эти качественные соотношения дают некоторые сведения о растворимости комплексных соединений в воде. Наиболее подробно в литературе освещен вопрос о флотационном выделении фторидных, хлоридных, цианидных, роданидных, тиосульфатных и аммиачных комплексов металлов. Флотация фторидных комплексов рассмотрена на примере флотационного выделения фторидов алюминия, циркония, гафния, бериллия [248, 72, 249], собранных с помощью хлоридов тетрадециламмония и додецилпиридиния.

Значительно больший ассортимент металлов сфлотирован в виде хлоридных комплексов [211–213]. Показана возможность флотационного выделения хлоридов платины и палладия с помощью солей четвертичных пиридиниевых и аммониевых оснований, а также третичных алифатических аминов. Осуществлено селективное выделение хлоридов железа, ртути и кобальта с помощью бромида гексадецилтриметиламмония.

Известны работы, посвященные флотационному выделению цианидов золота, серебра, железа, цинка, кадмия, ртути и кобальта [109–110, 250]. Показана возможность поочередного выделения цианидов металлов с увеличением концентрации цианид-иона в следующей последовательности: $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Осуществлена [109–110] флотация роданидов кобальта, никеля, меди и кадмия с помощью различных собирателей катионного типа. Показано, что по своей способности собирать роданидные комплексные анионы катионные собиратели располагаются в ряд: бромид цетилтриметиламмония > бромид диметиллаурилбензиламмония > хлорид цетилпиридиния > бромид цетилпиридиния > солянокислый тетрадециламин.

Эффективность флотационного выделения аммиакатов меди и кадмия, собранных с помощью собирателей анионного типа, продемонстрирована в [5–6].

Значительно хуже извлекаются с помощью катионных собирателей отрицательно заряженные ацидокомплексы металлов, образующиеся в достаточно

концентрированных растворах неорганических кислот. Однако и эта задача — эффективное выделение металлов (в частности, металлов подгруппы алюминия) из кислых растворов — может быть успешно решена за счет дополнительного введения в растворы некоторых неорганических и органических лигандов.

4.6.3.1. Выделение роданидных, поли- и метафосфатных комплексов

Достаточно устойчивые анионные комплексы металлов подгруппы алюминия могут быть получены в кислых растворах с помощью относительно недорогих и распространенных неорганических реагентов. К числу таких реагентов относятся, например, роданиды щелочных металлов [251], их мета- или полифосфаты [252].

В частности, путем взаимодействия ионов галлия с роданид-ионами могут быть получены комплексные анионы $[\text{Ga}(\text{SCN})_4]^-$ и $[\text{Ga}(\text{SCN})_6]^{3-}$, хорошо экстрагирующиеся диэтиловым эфиром. В слабокислых растворах в присутствии избытка комплексообразователя, равного 2–3 моль/л, аналогичные соединения образует индий [253].

При взаимодействии растворов солей алюминия и галлия с трехзамещенным фосфатом натрия, в зависимости от концентрации последнего и значений pH, могут образовываться соли как кислых, так и основных двойных фосфатов типа $\text{Na}_2\text{HMe}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaMePO}_4\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [418], где Me — атом алюминия или галлия.

При действии стехиометрических количеств пиррофосфатов щелочных металлов на растворы солей индия в зависимости от pH образуются либо кислые пиррофосфаты ($\text{pH} < 1$) $\text{InHP}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [420], либо средняя соль $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} = 2,5$), обладающая очень малой растворимостью [253]. При добавлении избытка щелочного пиррофосфата образуются двойные пиррофосфаты $\text{MeInP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, растворяющиеся в избытке осадителя.

Таким образом, при наличии в растворе избытка ионов роданида, поли- и метафосфатов в нем образуются соответствующие растворимые комплексные соединения алюминия, галлия и индия, которые могут быть селективно сфлоторованы из их разбавленных кислых растворов.

В опытах, поставленных в целях проверки этого предположения, в качестве объекта исследований использовали растворы, содержащие 1–1,5 г-ион/л алюминия, галлия и индия; $3 \cdot 10^{-3}$ – 10^{-1} г-ион/л роданид-ионов; $5 \cdot 10^{-5}$ – $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л поли- и метафосфатов, а также 10^{-7} –2,0 г-экв/л серной, азотной, соляной, фтористо-, бромисто-, йодистоводородной, хлорной, фосфорной или уксусной кислот. В качестве собирателей применяли соединения типа солей аммониевых или пиридиниевых оснований.

Опыты показали, что эффективность флотационного выделения комплексных соединений алюминия, галлия и индия определяется природой и концентрацией как самого металла, так и комплексообразующего реагента, а также кислоты [111].

При увеличении концентрации роданид-ионов в растворе от $3 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л степень флотационного выделения индия возрастает, после чего остается неизменной (рис. 4.46). Это можно объяснить тем, что ввиду сравни-

тельно малой устойчивости комплексов индия с анионами указанных выше минеральных кислот при концентрации роданид-ионов, равной или большей $3 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л, индий находится в растворе практически полностью в виде смеси флотоактивных комплексных анионов типа $[\text{In}(\text{SCN})_m]^{3-m}$ и нейтральных кислотных комплексов типа $[\text{H}_{m-3}\text{In}(\text{SCN})]^{3-m}$, где m — число лигандов в комплексном ионе, равное или большее 4 (относительно высокий уровень концентрации роданид-ионов, обеспечивающий появление в растворе флотоактивных комплексных соединений, объясняется значительной ионизацией последних).

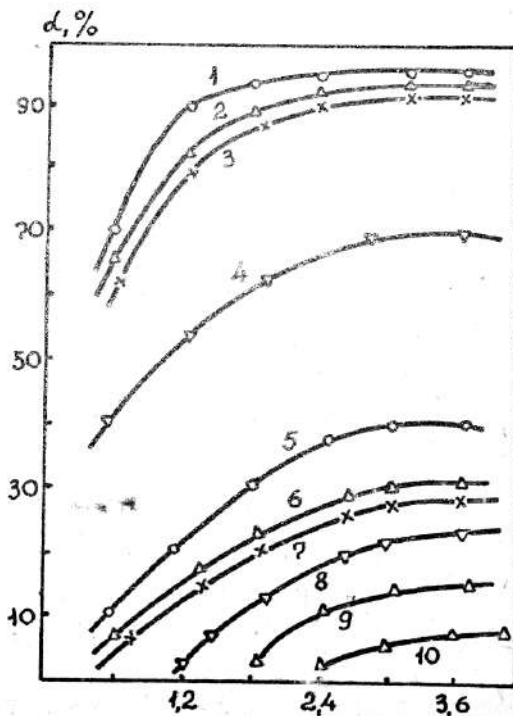


Рис. 4.46

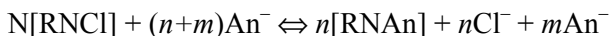
Влияние концентрации роданид-ионов на степень флотационного выделения (α) индия (1–8), галлия (9) и алюминия (10), собранных хлоридом цетилпиридиния (1–4, 9–10) и хлоридом додециламина (5–8) из 0,1 н. растворов соляной (о), серной (–Δ–), азотной (–х–) и бромистоводородной (–∇–) кислот

Оптимальные условия для флотационного выделения комплексных соединений индия создаются в области невысокой (0,01–0,1 г-экв/л) концентрации кислот в растворе. Снижение степени флотационного выделения индия с увеличением кислотности растворов связано с нарастанием содержания в них нейтральных кислотных комплексов (уступающих по своей флотационной способности анионным комплексам).

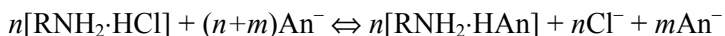
Вопрос о влиянии природы кислоты и собирателя на эффективность флотационного выделения комплексных соединений индия более сложен. Дело в том, что одновременное присутствие в растворах, подвергаемых флотационной обработке, различных по составу и зарядности роданидных комплексов индия,

свободных роданид-ионов, анионов и молекул кислоты приводит к их конкуренции за связывание поверхностно-активных ионов собирателей.

Как уже указывалось выше, по мнению большинства исследователей, изучавших закономерности флотационного выделения растворенных веществ, взаимодействие компонентов растворов с собирателем носит ионообменный характер. В соответствии с этим в исследуемых растворах имеют место следующие анионообменные реакции:



при использовании в качестве собирателей хлоридов четвертичных пиридиниевых или аммониевых оснований и



при использовании в качестве собирателей первичных алифатических аминов.

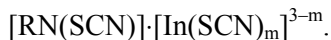
Сродство к данному катионному собирателю может быть охарактеризовано величиной ПР сублата, связанной в общем случае с изобарно-изотермическим потенциалом реакции уравнением изотермы.

Как было показано выше, сродство неорганических ионов к собирателю в первом приближении пропорционально изменению энтропии растворителя ΔS_{11} , имеющему место в результате гидратации ионов. При этом устойчивость ионной пары анион — поверхностно-активный катион возрастает по мере уменьшения константы ионизации соответствующего органического основания.

Сказанное подтверждается экспериментальными результатами [111], показывающими, что по своему конкурирующему действию на процесс флотационного выделения комплексных анионов индия из растворов с невысокой (0,01–0,1 г-экв/л) кислотностью кислотные остатки располагаются в ряд, находящийся в соответствии с величинами ΔS_{11} , а именно:



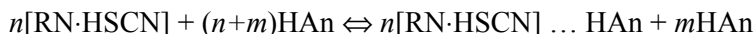
При использовании в качестве собирателей солей четвертичных оснований наблюдается резкое уменьшение степени выделения комплексных анионов индия из растворов хлорной и йодистоводородной кислот, анионы которых в соответствии со значениями ΔS_{11} наиболее полно связывают катионный собиратель в малорастворимый сублат типа $RNClO_4$ и RNJ . Из растворов остальных кислот индий, вероятнее всего, выделяется в виде малорастворимого сублата смешанного состава



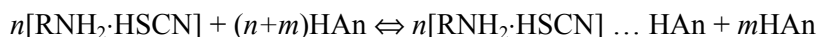
Для солей первичных алифатических аминов характерно образование малорастворимых соединений с анионами всех исследованных неорганических кислот (кроме фосфорной) и, как следствие этого, значительно меньшая эффективность выделения комплексных анионов индия по сравнению с солями четвертичных оснований.

Влияние природы анионов кислоты на флотационное выделение комплексов индия из растворов с высокой (0,5–2,0 г-экв/л) кислотностью не может быть объяснено лишь с помощью ионообменного механизма взаимодействия ионов коллигенда и собирателя. Имеющиеся в литературе [254] сведения о характере

взаимодействия кислот с длинноцепочечными аминами позволяют предположить, что это влияние связано с протеканием в сильнокислых растворах реакций присоединения



при использовании в качестве собирателей хлоридов четвертичных пиридиниевых или аммониевых оснований и



при использовании в качестве собирателей первичных алифатических аминов, где $\text{HAn} = \text{CH}_3\text{COOH}$, H_3PO_4 , HSCN , $[\text{H}_{m-3}\text{In}(\text{SCN})^{3-m}]$.

Если высказанное предположение верно, то должна существовать зависимость между флотационным извлечением кислотных комплексов индия и величиной pK_H конкурирующих кислот. Результаты исследований, представленные на рисунке 4.47, показывают, что такая зависимость действительно существует — отрицательное влияние кислот на извлечение комплексов индия возрастает по мере увеличения силы кислоты.

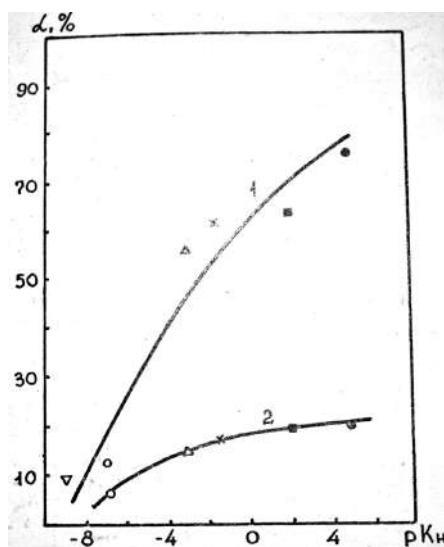


Рис. 4.47

Влияние величины pK_H соляной (∇), бромистоводородной (\circ), серной (Δ), азотной (\times), фосфорной (\blacksquare) и уксусной (\bullet) кислот на степень флотационного выделения (α) с помощью ХЦП (1) и АНП (2) роданидных комплексов индия из 2 н. растворов этих кислот

Очевидно, с увеличением силы кислоты понижается степень ионизации слабой роданистоводородной кислоты, в результате чего она занимает место во второй координационной сфере собирателя, вытесняя кислотный комплекс индия и образуя сублат типа $\text{RN} \cdot \text{HSCN} \dots \text{HSCN}$.

Кислоты более слабые, чем роданистоводородная (уксусная и фосфорная), сами конкурируют с кислотным комплексом индия во внешней координационной сфере собирателя, снижая тем самым степень его флотационного выделения.

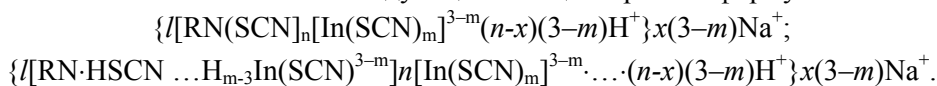
Тот факт, что соли четвертичных оснований являются более эффективными собирателями по сравнению с солями первичных алифатических аминов не только в слабо-, но и в сильнокислых средах, находится в соответствии с уменьшением нуклеофильности солей аминов [254], меняющейся в последовательности: четвертичные амины > третичные амины > вторичные амины > первичные амины.

Закономерности, аналогичные описанным выше, наблюдаются и при флотационном выделении комплексных анионов гексаметафосфата индия из растворов минеральных кислот различной концентрации.

Таким образом, эксперимент подтверждает предположение о том, что при флотационном выделении из слабокислых растворов (0,01–0,1 г-экв/л) смешанных комплексных анионов металлов подгруппы алюминия последние взаимодействуют с собирателем по ионообменному механизму, а в концентрированных растворах кислот (0,5–2,0 г-экв/л) — по типу реакции присоединения.

Индий в отличие от галлия и алюминия в концентрированных растворах некоторых минеральных кислот образует устойчивые флотоактивные комплексы с роданид-ионами. Это представляет практический интерес для разработки флотационных методов выделения малых количеств индия из промышленных растворов.

Учитывая, что частицы малорастворимых роданидных комплексов индия несут на своей поверхности отрицательный заряд (ξ -потенциал дисперсной фазы, в зависимости от условий получения комплексных соединений изменяется в пределах от –10 до –60 мВ), строение частиц сублата индия, образующихся в разбавленных и концентрированных растворах минеральных кислот, может быть соответственно описано следующими мицеллярными формулами:



Для получения роданидных комплексов индия, галлия и алюминия требуется значительный избыток ионов лиганда. Кроме того, металлы первого переходного ряда также образуют устойчивые роданидные комплексы, что должно затруднять селективное флотационное выделение элементов подгруппы алюминия из сложных по составу гидрометаллургических растворов.

Селективность флотационного выделения металлов подгруппы алюминия можно значительно повысить, если в качестве электроотрицательных лигандов использовать поли- и метафосфаты щелочных металлов. Так, проведенные исследования показали принципиальную возможность селективного флотационного выделения полифосфатных комплексов металлов подгруппы алюминия из слабокислых (pH = 3–7) и метафосфатных комплексов из кислых (pH < 1) растворов [255–256].

Оказалось (табл. 4.10, рис. 4.48), что в растворе существуют оптимальные мольные отношения между ионами извлекаемого металла, ионами электроотрицательного лиганда и катионного собирателя ($[Me^{z+}]:[An^m]:[Kat^+]$), при которых извлечение алюминия, галлия и индия максимально. Эти отношения не зависят от природы флотируемого металла и равны соответственно для ортофос-

фатов — 1:(1–40):5, для пирофосфатов — 1:(1–38):5, для триполифосфатов — 1:(1–35):5, для тетраметафосфатов (ТМФ) — 1:(1–3):5 и для гексаметафосфатов (ГМФ) — 1:1:3.

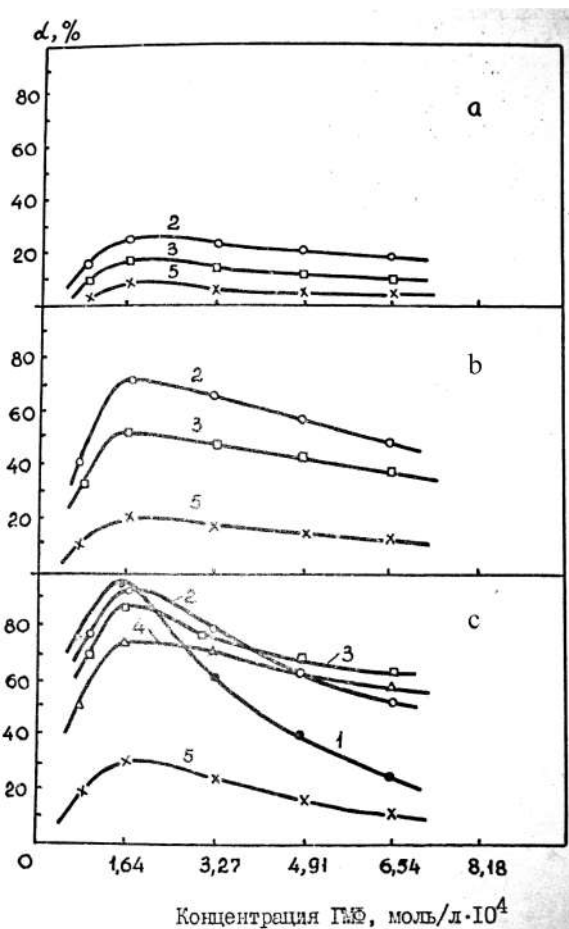


Рис. 4.48

Влияние концентрации ГМФ на степень флотационного выделения (α) с помощью ХЦП:

a — алюминия; *b* — галлия; *c* — индия из растворов с концентрацией серной кислоты, г-экв/л: 1 — 10^{-2} ; 2 — 10^{-1} ; 3 — 0,5; 4 — 1,0; 5 — 2,0.

При уменьшении в растворе относительной концентрации лигандов нарастает содержание катионных форм извлекаемых металлов и, как следствие этого, усиливается конкуренция «свободных» фосфатов с анионными комплексами алюминия, галлия и индия за связывание поверхностно-активных катионов собирателя, что так же, как и в случае нехватки комплексообразователя, снижает эффективность процесса флотационного выделения элементов подгруппы алюминия.

Таблица 4.10

Влияние концентрации и природы комплексообразователя на степень флотационного выделения (α) и коэффициент концентрирования (γ) индия с помощью ХЦП (концентрация флотируемых металлов в растворе — 10^{-4} г-ион/л, расход собирателя $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Комплексообразователь	Молярное отношение [металл]:[лиганд]	pH	α , %	γ
Ортофосфат натрия	1:0,5	6,0	37	15
	1:1		92	310
	1:20		92	310
	1:40		92	310
	1:50		85	180
Пирофосфат натрия	1:0,5	6,0	42	24
	1:1		93	330
	1:20		93	330
	1:38		93	330
	1:45		81	165
Триполифосфат натрия	1:0,5	6,0	43	23
	1:1		93	330
	1:20		92	320
	1:35		92	320
	1:40		82	160
Тетраметафосфат натрия	1:0,5	2,0	80	160
	1:1		91	300
	1:3		91	300
	1:4		82	170
	1:5		70	125
	1:6		62	89
	1:10		34	37

Большие значения максимально допустимых концентраций лигандов в оптимальных отношениях $[\text{Me}^{z+}]:[\text{Al}^{\text{m-}}]:[\text{Kat}^+]$ при переходе от метафосфатов к полифосфатам объясняются большей растворимостью образующихся в последнем случае соединений.

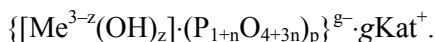
Выявленные оптимальные отношения компонентов в растворах остаются постоянными в широком интервале их кислотности (например, для метафосфатов от 10^{-7} до 2,0 г-экв/л, см. рис. 4.48).

Оптимальные условия для флотационного выделения с помощью катионных собирателей всех исследованных пирофосфатных комплексов галлия и индия имеют место в области значений $\text{pH} \geq 5$, а комплексов алюминия — при $\text{pH} \geq 6$, и совпадают с появлением в растворах гидроксокомплексов этих металлов $\text{Me}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Me}(\text{OH})_2^+$.

Практически полное выделение комплексных анионов металлов подгруппы алюминия совпадает с наличием в растворах основных форм алюминия, галлия и индия.

Совпадение области значений pH, оптимальной для флотационного выделения комплексных ионов металлов подгруппы алюминия, с областью существования многоядерных переходных форм этих металлов (от простых гидрати-

рованных катионов к соответствующим гидроксидам), а также необходимые минимальные значения отношения $[\text{Me}^{z+}]:[\text{An}^{m-}]$, меньшие или равные 1, наводят на мысль о флотируемости в оптимальной области значений pH преимущественно основных солей алюминия, галлия и индия, образующих в растворах полиядерные комплексы типа



Уменьшение величины pH растворов ниже области ее оптимальных значений приводит к увеличению содержания в растворе средних солей металлов (например, $\text{Me}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{MePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), что значительно снижает эффективность собирательного действия катионных ПАВ.

Для метафосфатов алюминия, галлия и индия характерно в первую очередь химическое взаимодействие с длинноцепочечными аминами, приводящее к образованию в кислых ($\text{pH} \approx 3$) растворах высокомолекулярных полиядерных соединений типа $[\text{Kat}_{p/2}\text{H}_{p/2-z}(\text{PO}_3)_p]^{z-} \cdot \text{Me}^z$.

На основании оптического исследования этих соединений [257] было установлено, что при образовании их в растворе формируются частицы сублатов коллоидной степени дисперсности, имеющие усредненный частичный вес $M \cong 10^{-8}$ и радиус $R \cong 65$ нм. При продувании раствора воздухом частицы сублата переходят на подвижную границу раздела фаз жидкость — газ и подвергаются коагуляции.

Флотируемые металлы закрепляются во внешней координационной сфере соединений, образующихся при взаимодействии собирателей с метафосфатами натрия, вероятнее всего, за счет их слабого межйонного взаимодействия с функциональными группами матрицы органического полимера. Вследствие этого относительная устойчивость и растворимость образующихся трехкомпонентных сублатов должна быть связана с величиной энергии гидратации ионов металлов, входящих в состав сублатов.

Высказанное предположение подтверждается экспериментальными данными [257], в соответствии с которыми при уменьшении радиуса иона флотируемого металла (от индия к алюминию) энергия гидратации катионов и растворимость образующихся трехкомпонентных сублатов (от цетилпиридиний гексаметафосфата индия к цетилпиридиний гексаметафосфату алюминия) увеличиваются, что в свою очередь снижает эффективность флотационного выделения металлов (рис. 4.48, 4.49).

При увеличении кислотности растворов взаимодействие катионов металлов с полиядерными анионами ослабевает вследствие подавления ионизации функциональных групп метафосфатов (рис. 4.49).

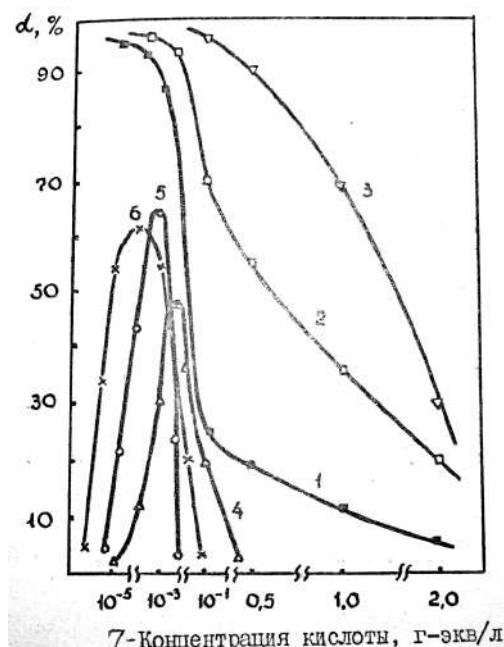


Рис. 4.49

Влияние концентрации серной кислоты на степень флотационного выделения (α) сублатов алюминия (1), галлия (2), индия (3), меди (4), железа II (5), кобальта (6), образующихся при взаимодействии этих металлов с ГМФ и ХЦП (мольное отношение $\text{Me}:\text{ГМФ}:\text{ХЦП} = 1:1:3$)

Сказанное выше подтверждают ИК-спектроскопические исследования, согласно которым ИК-спектр гексаметафосфата индия существенно отличается от спектра гексаметафосфата натрия, а именно:

1) имеет место смещение полос поглощения 1280, 1155, 970 см^{-1} и появление новых полос 1245, 1140, 1065, 948 см^{-1} ;

2) появляются полосы поглощения 1120, 1010, 925 см^{-1} , связанные с колебаниями (P—OH)-групп;

3) смещаются частоты деформационных колебаний фосфорной группы в области 600–400 см^{-1} .

Указанные изменения обусловлены ионным типом координации металла в соединении гексаметафосфата индия.

В ИК-спектре образца продукта взаимодействия ГМФ с АТМ наблюдаются следующие изменения по сравнению с исходными реагентами:

1) смещение полос поглощения 1280, 1100, 970, 565 см^{-1} ;

2) появление новых полос поглощения 1215, 1090, 920, 520 см^{-1} .

Изменения могут быть связаны с перераспределением электронной плотности внутри фосфоновой группы при замещении катионов натрия в ГМФ на «тяжелый» катион собирателя — октадецилтриметиламмония.

Наблюдающиеся изменения в ИК-спектре сублата, образующегося при взаимодействии индия, ГМФ и АТМ, можно рассматривать как результат элек-

тростатического взаимодействия названных реагентов. ИК-спектр сублата отличается от спектров бинарных соединений ГМФ с индием, а также ГМФ с АТМ, перераспределением интенсивностей полос поглощения колебаний фосфоновой группы, являющейся следствием изменения степени ионизации активных групп исходных компонентов при их переходе в состав сублата.

Наиболее вероятным представляется образование двухкомпонентного «каркаса» ГМФ и АТМ, в котором часть ионов натрия замещена на катион собирателя, а другая часть — на катионы металла. По данным химического анализа октадецилтриметиламмония гексаметафосфата индия молярное отношение исходных реагентов (Ме:ГМФ:АТМ) равняется 1:1:3.

На дифрактограмме сублата, образующегося при взаимодействии индия с ГМФ и АТМ, отсутствуют линии, характерные для свободных октадецилтриметиламмония (максимум полос поглощения в области 11,14; 15,92⁰) и гексаметафосфата натрия (6,46; 19,93⁰). Линии с максимумами поглощения в области 9,43; 10,54; 14,93⁰ следует отнести к образующемуся в результате взаимодействия исходных реагентов сублату [257].

С учетом результатов электрофоретических исследований, показавших, что частицы сублатов, образующихся в кислых растворах в результате химического взаимодействия метафосфатов с катионными ПАВ и ионами металлов подгруппы алюминия, заряжены отрицательно, строение частиц дисперсной фазы в общем виде может быть описано мицеллярными формулами типа



Исследования, проведенные в дальнейшем, показали принципиальную возможность селективного флотационного отделения полифосфатных комплексов металлов подгруппы алюминия от переходных металлов в слабокислых растворах с помощью катионных собирателей. Это обусловлено тем, что металлы первого переходного ряда (цинк, кобальт, никель, кадмий и др.) образуют аналогичные комплексные соединения с полифосфатами только при значениях рН, равных 11–13 (исключение составляют комплексы железа (III), флотация которых имеет место при тех же значениях рН, что и полифосфатов алюминия, галлия и индия).

Количественное отделение метафосфатных комплексов галлия и индия от переходных металлов методом флотации происходит в кислых (0,1–0,5 н. по кислоте) средах, что особенно важно при использовании флотации для выделения металлов подгруппы алюминия из сложных по составу и концентрированных кислых промышленных растворов.

4.6.3.2. Выделение металлов в виде хелатных комплексов

Известно [258–266], что металлы первого переходного ряда и подгруппы алюминия образуют в водных растворах комплексные соединения различной устойчивости и зарядности со многими органическими веществами (оксикислотами, фенолами, диаминами, дитиофосфатами, дитиокарбаматами, ксантогенатами и др.).

Например, взаимодействие катионов металлов с оксикислотами сопровождается преимущественно образованием комплексных анионов. В частности, ка-

Значения констант устойчивости K_u и произведений растворимости ПР (помечены звездочкой) комплексных соединений железа, кобальта, никеля, меди и цинка, образующихся при взаимодействии катионов этих металлов с некоторыми лигандами

Лиганд	Состав комплексного иона, соединения	Железо	Кобальт	Никель	Медь	Цинк
		pK_u или pPR	pK_u или pPR	pK_u или pPR	pK_u или pPR	pK_u или pPR
Этилен-диамин	$[Me(en)_2]^{2+}$	7,5 [264]	10,7 [262]	14,1 [262]	19,6 [263]	10,4 [264]
	$[Me(en)_3]^{2+}$	9,6 [264]	13,8 [262]	18,6 [262]	12,1	[437]
α, α' -дипиридил	$[Me(Dyp)_2]^{2+}$	9,2 [263]	11,4 [264]	14,0 [264]	14,2 [263]	9,8 [264]
	$[Me(Dyp)_3]^{2+}$	17,6 [263]	16,0 [264]	20,5 [264]	17,8 [263]	13,6 [264]
Винная кислота	$[Me(OH)Tr]^-$	—	10,2 [261]	10,8 [266]	12,4 [263]	7,6 [263]
Триоксиглутаровая кислота	$[Me(OH)Toq]^-$	—	—	—	7,3 [266]	—
Лимонная кислота	$[Me(OH)Cit]^{2-}$	8,6 [261]	7,9 [265]	13,3 [261]	16,3 [263]	10,9 [261]
Диэтилдитиокарбамат	$Me(ДЭК)_2$	—	—	—	21,2* [264]	16,1* [261]
Этилксантогенат	$Me(ЭКC)_2$	7,1* [260]	12,8* [260]	11,8* [260]	19,3* [260]	8,3* [260]
Диэтилдитиофосфат	$Me(ДФ)_2$	—	—	2,9* [265]	8,0* [260]	1,8* [260]

Примечание. В квадратных скобках даны источники, из которых приведены данные.

Ниже представлены результаты исследований закономерностей флотационного выделения и разделения металлов первого переходного ряда и подгруппы алюминия в виде хелатных комплексных соединений.

Проведенные нами исследования показали, что степень флотационного выделения и концентрирования малорастворимых хелатных комплексов металлов определяется количеством и природой вводимых в раствор реагентов — регулятора и собирателя, а также кислотностью раствора [112–116].

Так, флотационное выделение и концентрирование тартратов, триоксиглутаратов и цитратов кобальта и никеля возрастает в области значений pH, больших 8,0, и достигает максимума при значениях pH, равных 11,0–13,0 (рис. 4.50, табл. 4.12).

Что же касается тартрата, триоксиглутарата и цитрата железа и меди, то область значений pH, благоприятных для флотационного выделения и концентрирования, заметно шире и находится в пределах 6,0–12,0 (рис. 4.50 и 4.51, табл. 4.12). Эффективное флотационное выделение и концентрирование тартра-

та цинка происходит в области значений рН, равных 8,0–10,0, а триоксиглутарата и цитрата цинка — в области значений рН, равных 10,5–11,5 (рис. 4.51, табл. 4.12).

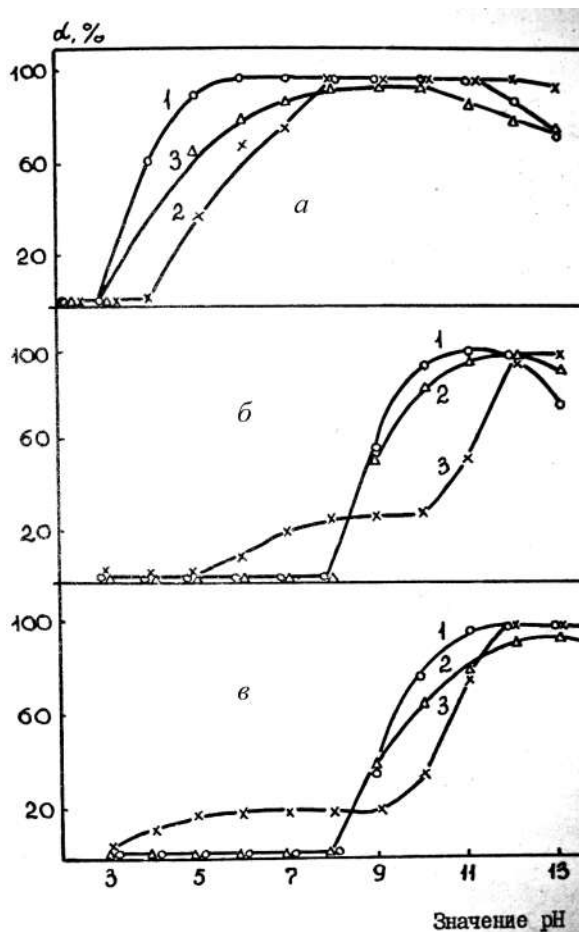


Рис. 4.50

Влияние концентрации ионов водорода (рН) на степень (α) флотационного выделения:

a — железа (II); *б* — кобальта; *в* — никеля с помощью ХЦП в форме комплексных анионов, образующихся при взаимодействии ионов этих металлов с винной (1), триоксиглутаровой (2) и лимонной (3) оксикислотами.

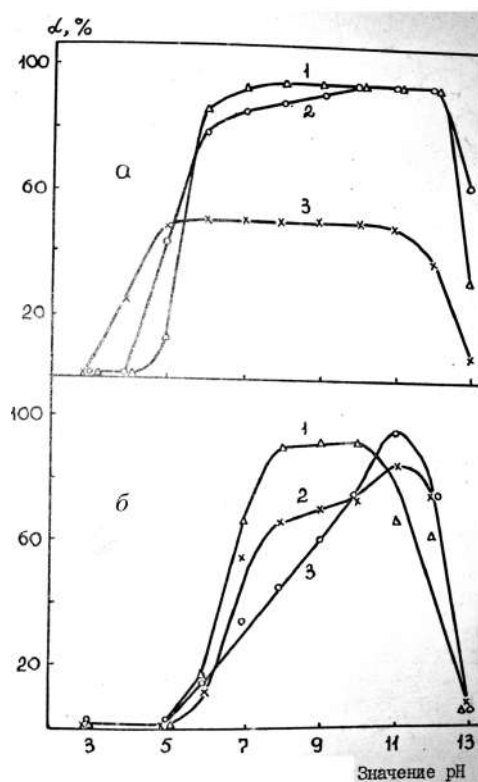


Рис. 4.51

Влияние концентрации ионов водорода (pH) на степень (α) флотационного выделения:

a — меди; *б* — цинка с помощью ХЦП в форме комплексных анионов, образующихся при взаимодействии ионов этих металлов с винной (1), триоксиглутаровой (2) и лимонной (3) оксикислотами.

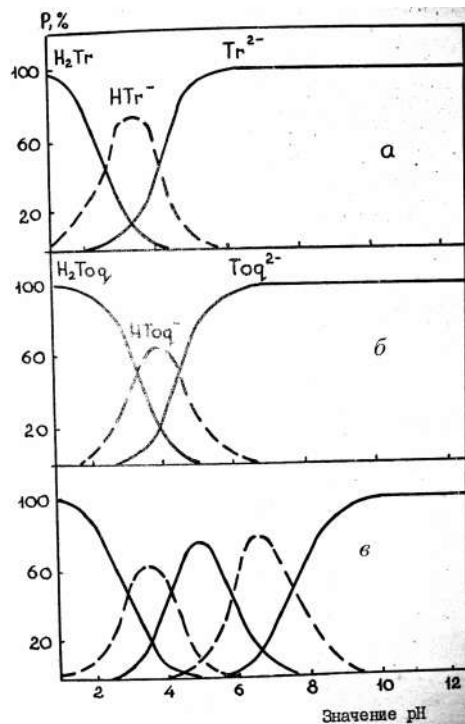


Рис. 4.52

Влияние концентрации ионов водорода (pH) на распределение (P) в растворе отдельных форм:

a — винной; *б* — триоксиглутаровой; *в* — лимонной оксикислот.

Флотационное выделение и концентрирование оксикислотных комплексов галлия и индия возрастает в области значений pH, равных 5,0–7,0, а оксикислотных комплексов алюминия — в области значений pH = 6,0–7,0.

Наличие указанных областей pH, оптимальных для флотационного выделения комплексных анионов металлов, связано с составом и зарядом гидроксо-комплексов металлов и оксикислот в растворе.

Таблица 4.12

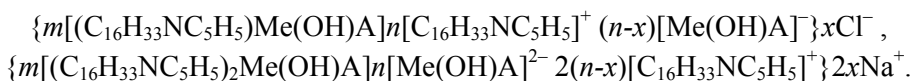
Влияние концентрации ионов водорода (рН) на значение коэффициентов концентрирования (γ) Fe, Co, Ni, Cu и Zn при их флотационном выделении в форме комплексных анионов, образованных катионами металлов и некоторыми лигандами

Лиганд	рН	γ				
		Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Винная кислота	5,0	95,0	0	0	0,6	0
	6,0	891,2	0	0	72,5	0,3
	7,0	361,0	0	0	506,5	16,0
	8,0	255,2	0	0	506,5	153,7
	9,0	881,0	8,4	5,6	507,0	72,8
	10,0	956,2	41,0	40,9	508,7	24,2
	11,0	931,0	256,4	363,5	776,0	4,1
	12,0	218,5	563,5	1138,5	509,7	2,1
	13,0	26,8	84,3	1138,5	7,7	0
Триокси-глутаровая кислота	5,0	5,5	0	0	7,5	0
	6,0	19,1	—	0	51,0	0,2
	7,0	21,0	0	0,1	88,7	7,2
	8,0	291,0	0	0,1	139,0	21,0
	9,0	2531,5	—	7,6	192,1	21,0
	10,0	2531,5	412,3	22,6	403,2	48,7
	11,0	7615,3	931,0	97,0	611,0	66,0
	12,0	7615,3	1138,5	495,4	802,5	147,0
	13,0	361,0	139,4	651,0	41,1	0
Лимонная кислота	5,0	46,5	0,3	1,3	9,9	0
	6,0	79,9	1,1	2,1	13,2	0,5
	7,0	198,7	4,3	2,2	14,4	1,1
	8,0	257,8	5,5	2,3	16,4	6,5
	9,0	3201,0	—	2,4	20,3	8,9
	10,0	614,3	0,2	6,1	14,6	14,6
	11,0	147,2	27,5	54,0	11,3	169,7
	12,0	137,8	931,0	1095,2	7,4	10,3
	13,0	26,0	192,1	856,4	0	0,1

Из сопоставления результатов, приведенных на рисунках 4.50–4.52, а также в таблице 4.12, следует, что флотационное выделение и концентрирование металлов возрастают по мере увеличения содержания в растворе основных форм металла и максимально ионизированных форм оксикислот.

Это обстоятельство, а также близость по величине констант устойчивости гидроксокомплексов металлов и их комплексов с оксикислотами позволяет сделать заключение о флотируемости катионоактивными собирателями преимущественно смешанных, прочных комплексных анионов типа $[\text{Me}(\text{OH})\text{A}]^-$, $[\text{Me}(\text{OH})\text{A}]^{2-}$, $[\text{Me}(\text{OH})_2\text{A}_2]^{3-}$, $[\text{Me}(\text{OH})\text{A}_2]^{2-}$ и др. (А — лиганд).

Комплексные анионы и катионные собиратели образуют флотоактивные коллоидные частицы, строение которых (например, для переходных металлов) может быть описано следующими формулами:



В случае флотационного выделения и концентрирования комплексных катионов, образованных α , α' -дипиридиллом или этилендиамином и медью, с помощью абитата натрия (АБН) оптимальные для флотации условия создаются в области значений pH, равных соответственно 8,0–11,0 и 9,0–11,0 (табл. 4.12).

Наличие указанных областей значений pH, оптимальных для флотационного выделения комплексных катионов, как и в случае флотационного выделения комплексных анионов, связано с формой существования в растворе компонентов раствора [116].

Из сопоставления результатов, приведенных на рисунке 4.53 и в таблице 4.13, следует, что флотационное выделение и концентрирование металлов возрастает по мере увеличения содержания в растворе малоионизированных форм α , α' -дипиридила и этилендиамина, сопровождающегося образованием прочных катионных комплексов типа $[MeA_2]^{2+}$, $[MeA_3]^{2+}$ и, как следствие этого, появления в нем флотоактивных коллоидных частиц, строение которых может быть описано формулами

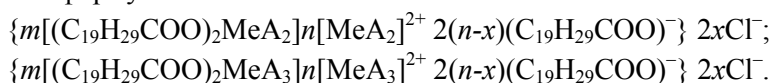


Таблица 4.13

Влияние концентрации ионов водорода (pH) на значение коэффициента концентрирования меди (γ) при флотационном выделении ее с помощью АБН в виде комплексных катионов $[Cu(Dyp)_2]^{2+}$, $[Cu(En)_2]^{2+}$ или нейтральных комплексных соединений $Cu(ДЭК)_2$, $Cu(ЭКС)_2$, $Cu(ДЭФ)_2$

pH	γ				
	$[Cu(Dyp)_2]^{2+}$	$[Cu(En)_2]^{2+}$	$Cu(ДЭК)_2$	$Cu(ЭКС)_2$	$Cu(ДЭФ)_2$
3,0	0	0	201,6	60,6	34,0
5,0	2,1	0	1001,0	210,4	39,2
7,0	7,3	0	801,0	396,0	148,5
8,0	41,0	9,0	—	—	—
9,0	52,4	15,4	608,1	87,8	660,0
11,0	14,3	13,4	131,2	3,0	168,6
12,0	0,8	6,5	77,8	0	—

Появление в растворе отрицательно заряженных гидроксокомплексов металлов (при pH = 12,0) уменьшает эффективность флотации.

В случае флотационного выделения нейтральных комплексных соединений — диэтилдитикарбамата, этилксантогената и дэтилдитиофосфата меди оптимальные условия для флотации создаются в областях значений pH, равных соответственно 5,0–9,0; 5,0–8,0; 7–10,0.

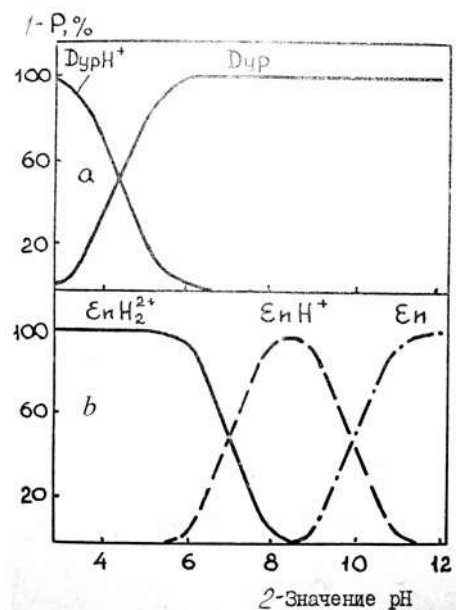


Рис. 4.53

Влияние концентрации ионов водорода (pH) на распределение (P) в растворе отдельных форм:

a — α , α' -дипиридила; *b* — этилендиамина.

По эффективности флотационного выделения нейтральные комплексные соединения меди можно расположить в ряд: диэтилдитиофосфат меди < этилксантогенат меди < диэтилдитиокарбамат меди, совпадающий с рядом уменьшения их растворимости ($PP_{Cu(ДЭФ)_2} = 1,0 \cdot 10^{-8}$; $PP_{Cu(ЭКС)_2} = 5,0 \cdot 10^{-20}$; $PP_{Cu(ДЭК)_2} = 5,5 \cdot 10^{-22}$) [260].

Невысокая эффективность флотационного выделения нейтральных комплексов меди из кислых и сильнощелочных растворов обусловлена, по-видимому, разрушением этих соединений.

Сложность состава флотоактивных комплексов заранее предполагает существование в растворе оптимальных мольных отношений [металл]:[лиганд], при которых флотационное извлечение и концентрирование металлов максимальны. Так, для комплексов металлов подгруппы алюминия с лимонной кислотой это соотношение находится в пределах 1:(0,1–0,3), со щавелевой кислотой — 1:(0,3–0,7), с пирокатехином — 1:(0,1–1,0), с пирогаллолом — 1:0,5.

При сдвиге указанных выше отношений в сторону меньших значений, т. е. при увеличении относительного количества лигандов, усиливается конкуренция между ними и флотируемыми комплексами, вследствие чего степень флотационного выделения алюминия, галлия и индия с помощью катионных собирателей уменьшается.

Влияние природы и концентрации лиганда на флотационное выделение переходных металлов в форме комплексных соединений на примере меди пока-

зано на рисунке 4.54. Из рисунка следует, что уменьшение в растворе отношения молярных концентраций меди $[Cu^{2+}]$ и лиганда $[A]$ от 1:0,5 до 1:3 в случае винной и триоксиглутаровой кислот не приводит к сколько-нибудь заметному изменению степени флотационного выделения меди α , а в случае лимонной кислоты существенно снижает ее. Особенно резкие изменения происходят при отношении $[Cu^{2+}]:[A] = 1:1$, т. е. в области образования цитрата меди [261].

Объяснить наблюдаемые явления можно тем, что после образования комплексных соединений в растворе дальнейшее повышение в нем концентрации оксикислот приводит к конкуренции их с комплексными анионами за собиратель. При этом конкурирующая способность лимонной кислоты выше конкурирующей способности других кислот ввиду наличия в составе ее молекул большего числа карбоксильных групп.

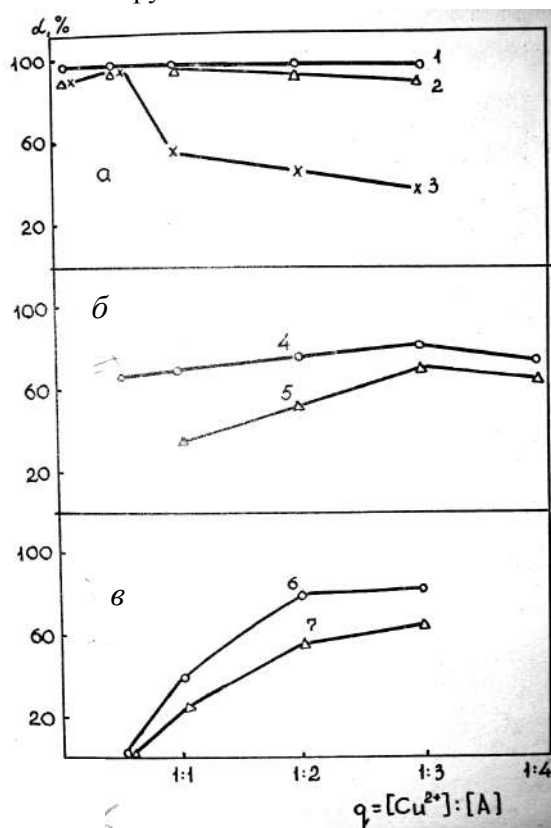


Рис. 4.54

Влияние расхода (q) винной (1), триоксиглутаровой (2) и лимонной (3) кислот, α, α' -дипиридила (4), этилендиамина (5), диэтилдитиокарбамата (6) и этилксантогената натрия (7) на степень (α) флотационного выделения из раствора ионов меди с помощью:

a — хлорида цетилпиридиния; $б$ — алкилбензилсульфоната натрия; $в$ — в отсутствие собирателя. Значение pH растворов: $a, б$ — 10,0; $в$ — 8,0.

В случае α , α' -дипиридила и этилендиамина уменьшение отношения $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{A}]$ в растворе от 1,0:0,5 до 1:4 приводит сначала к увеличению степени флотационного выделения меди α , а затем к ее снижению. Эффективное флотационное выделение меди происходит при отношении $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{A}] = 1:3$ [262].

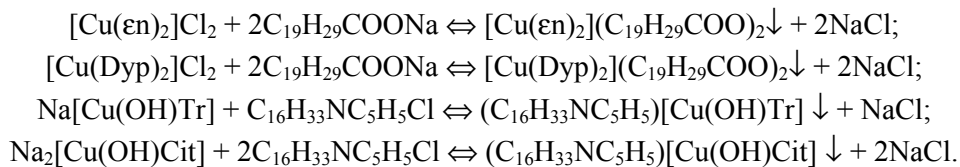
В случае диэтилдитиокарбамата и этилксантогената натрия уменьшение отношения $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{A}]$ в растворе от 1:0,5 до 1:3 приводит к увеличению степени флотационного выделения меди при отношении 1:2, 1:3, т. е. в области существования в объеме раствора устойчивых нейтральных комплексных соединений — диэтилдитиокарбамата и этилксантогената меди [260].

Таким образом, суммируя все изложенное выше, можно прийти к заключению, что наиболее эффективное флотационное выделение анионных, катионных или нейтральных комплексов металлов имеет место в том случае, когда они находятся в растворе в наиболее устойчивом состоянии.

Определение этих форм комплексных соединений с помощью расчетных методов позволяет охарактеризовать состав и строение частиц дисперсной фазы (сублата).

Ниже в качестве примера представлена часть результатов исследований [116], направленных на выяснение состава, строения и электроповерхностных свойств частиц сублата, образующихся при взаимодействии этилендиаминного ($[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$) и дипиридилового ($[\text{Cu}(\text{Dyp})_2]\text{Cl}_2$) комплексов меди с абиетатом натрия ($\text{NaAb}(\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COONa})$), а также тартрата ($\text{Na}[\text{Cu}(\text{OH})\text{Tr}]$) и цитрата ($\text{Na}[\text{Cu}(\text{OH})\text{Cit}]$) меди с помощью хлорида цетилпиридиния ХЦП ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl}$).

Проведенные исследования позволили предложить следующие схемы образования частиц сублата:



Справедливость приведенных схем образования частиц сублата подтверждается данными кондуктометрического титрования растворов этилендиаминного комплекса меди раствором NaAb и растворов тартрата и цитрата меди раствором хлорида цетилпиридиния (ХЦП), из которых следует, что излом на кривых кондуктометрического титрования этилендиамината меди NaAb и цитрата меди ХЦП соответствует молярному отношению $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ к NaAb и $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})\text{Cit}]$ к ХЦП, равному 1:2. Излом на кривой кондуктометрического титрования тартрата меди ХЦП соответствует молярному отношению $\text{Na}[\text{Cu}(\text{OH})\text{Tr}]$ к ХЦП, равному 1:1. Увеличение электропроводности раствора этилендиаминного комплекса меди при введении в него избытка NaAb является следствием увеличения в нем концентрации ионов натрия, а увеличение электропроводности растворов тартрата и цитрата меди при введении в них избытка ХЦП — следствием увеличения в них концентрации ионов хлора.

Анализ ИК-спектров продуктов, образующихся при взаимодействии ионов меди с этилендиамином и NaAb, а также с винной кислотой и ХЦП, показал следующее.

В ИК-спектре продукта, образующегося при взаимодействии ионов меди с этилендиамином, наблюдается понижение частот валентных (3400 см^{-1}) и повышение частот деформационных (1610 и 1480 см^{-1}) колебаний аминогруппы. Кроме того, появляются новые полосы поглощения в области колебаний металл — лиганд ($\nu = 530$ и 475 см^{-1}), что указывает на образование комплекса координационного типа.

В ИК-спектре продукта, образующегося при взаимодействии ионов меди с NaAb, следует отметить смещение полос поглощения карбоксилат-иона (1565 – 1610 см^{-1}), которое по своему характеру может быть связано в основном с заменой металла натрия на медь и, следовательно, изменением степени ионизации связи металл — кислород.

В ИК-спектре продукта, образующегося при взаимодействии ионов меди с этилендиамином и NaAb, сохраняются практически все характеристические полосы, отмеченные в ИК-спектрах этилендиаминного комплекса меди и NaAb. Наиболее вероятным представляется следующий характер взаимодействия: сначала образуется хелатный комплекс меди с этилендиамином, заряженный положительно, а затем ионный ассоциат этого комплекса с абьетат-ионом.

Известно [267], что в ИК-спектре винной кислоты характеристичными являются полосы, ответственные за колебание связей ($\nu_{\text{C=O}} = 1750\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{OH}} = 3420\text{ см}^{-1}$). В ИК-спектре продукта, образующегося при взаимодействии ионов меди с винной кислотой, исчезает полоса, характерная для колебаний карбонила, и появляется полоса карбоксилат-иона (1650 см^{-1}). Происходит снижение частот колебаний гидроксила функциональных групп винной кислоты либо за счет частичной их диссоциации в щелочной среде, либо за счет координации ионов меди.

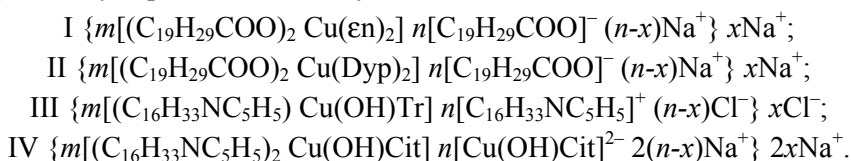
В ИК-спектре продукта, образующегося при взаимодействии ионов меди с винной кислотой и ХЦП, сохраняются практически все характеристические полосы, отмеченные в ИК-спектрах ХЦП и тартрата меди. Это подтверждает высказанную ранее мысль об образовании сначала координационного (хелатного) комплекса меди с винной кислотой, заряженного отрицательно, а затем ионного ассоциата этого комплекса с ионом цетилпиридиния.

Таким образом, сублаты, образующиеся при флотационном выделении ионов меди в форме этилендиамидных, дипиридиловых, тартратных и цитратных комплексов, собранных с помощью NaAb и ХЦП, можно рассматривать как ионные ассоциаты, обладающие, как показали специальные исследования, различной растворимостью и величиной электрокинетического потенциала (табл. 4.14).

Краткая коллоидно-химическая характеристика сублатов, образующихся при взаимодействии ионов меди с этилендиамином, α , α' -дипиридиллом, винной и лимонной кислотами, а также с NaAb и ХЦП

Сублат	Условное обозначение	ПР	ξ -потенциал, мВ
$[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COO})_2$	I	$1,7 \cdot 10^{-5}$	– 40
$[\text{Cu}(\text{Dyp})_2](\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COO})_2$	II	$6,0 \cdot 10^{-6}$	– 28
$(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5)[\text{Cu}(\text{OH})\text{Tr}]$	III	$2,2 \cdot 10^{-10}$	+ 20
$(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5)[\text{Cu}(\text{OH})\text{Cit}]$	IV	$1,3 \cdot 10^{-9}$	– 39

Сказанное не только объясняет различную эффективность флотационного выделения ионов меди в составе этих сублатов, но и позволяет предложить следующую схему строения мицелл сублатов:



Проведенные исследования, кроме того, дают основания утверждать, что использование в качестве регуляторов флотации некоторых органических комплексонов создает условия для разделения металлов в виде малорастворимых комплексных соединений.

Так, при использовании в качестве регуляторов флотации некоторых оксикислот и фенолов удастся достичь флотационного отделения металлов подгруппы алюминия от металлов первого переходного ряда в области значений $\text{pH} = 5,0\text{--}7,0$. Исключение из группы металлов первого переходного ряда составляют комплексы железа (III), флотация которых имеет место при тех же значениях pH , что и комплексов металлов подгруппы алюминия, а также частично комплексов меди, флотирующихся при значениях pH , равных $6,0\text{--}12,0$.

Можно также продемонстрировать возможности флотационного разделения близких по свойствам элементов, например, отделения меди от кобальта в виде тартратных комплексных соединений.

Исследуемые растворы содержали одновременно по $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л хлоридов меди, кобальта и $4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л винной кислоты. В качестве собирателя использовали ХЦП, который вводили в исследуемый раствор в количестве $4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Величину коэффициента селективности (K_{II}) рассчитывали по формуле $K_{II} = K_{P1}/K_{P2}$, где K_{P1} и K_{P2} — коэффициенты распределения соответственно меди и кобальта между пенной фракцией и раствором.

Исследования и расчеты, результаты которых частично представлены ниже, показали, что наиболее эффективное флотационное отделение меди от кобальта возможно для растворов, значение pH которых равно $7,0$:

pH	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
K_{II}	4,1	96,7	169,6	44,3	11,2	3,9	2,5

Отделение меди от кобальта при значении рН раствора, равном 7,0, объясняется существованием в растворе (при этом значении рН) устойчивых комплексных анионов-тарtratoв меди, которые образуют с собирателем флотоактивные коллоидные частицы, и отсутствием комплексных соединений кобальта [261, 263].

4.6.3.3. Выделение металлов с помощью фосфорорганических комплексонов

При выборе в качестве регуляторов флотации моно- и полимерных фосфорорганических комплексонов авторы [83] руководствовались тем, что хорошо известные и широко применяющиеся в различных областях науки и техники комплексоны типа полиэтиленполиаминкарбоновых кислот (этилендиаминтетрауксусная кислота — ЭДТУ, диэтилентриаминпентауксусная — ДТПУ и некоторые другие) образуют практически со всеми катионами металлов высокопрочные водорастворимые комплексы [268].

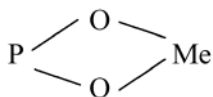
Фосфорорганические комплексоны обладают не только теми же комплексобразующими свойствами, что и их карбоксилсодержащие аналоги, но и целым рядом других особенностей [268–269]. К числу таких особенностей следует отнести прежде всего то, что поляризуемость Р–О связи в фосфоновой группе больше поляризуемости С–О связи в карбоксильной группе. Поэтому, с одной стороны, в фосфоновых соединениях возможен больший индукционный эффект, а с другой — им присуща большая нуклеофильность фосфоновой группировки. Существенным является также наличие в фосфоновой группировке двух гидроксильных групп, которые при последовательном реагировании проявляют различную электрофильность, что предполагает возможность участия в координации большего числа донорных атомов. На основании анализа специфики действия фосфорорганических комплексонов [268] можно сделать вывод о бетаиновой структуре фосфорорганических комплексонов с реализацией бетаинового протона за счет фосфоновой группы.

Сочетание в структуре фосфорорганических комплексонов высокоосновных бетаиновых атомов азота и двухосновных кислотных группировок обуславливает образование ими с ионами металлов комплексов разной степени протонизации. Это значительно расширяет диапазон значений рН, при которых существуют достаточно прочные фосфорорганические комплексы.

Изучение взаимодействия фосфорорганических комплексонов с катионами металлов различных групп периодической системы позволило выявить избирательность их действия. Например, этилендиаминодиуксусная-дифосфоновая кислота — ЭДУФ, образует устойчивые комплексы с легкогидролизующимися элементами — алюминием, галлием, индием и железом [270].

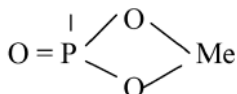
Обращает на себя внимание высокая прочность их водородных комплексов $[MeH_xL]$ (где L — анион ЭДУФ), превосходящая прочность соответствующих комплексов карбоксилсодержащих аналогов. Устойчивость нормального комплекса ЭДУФ с алюминием превышает таковую для комплекса алюминия с ЭДТУ. На основании изучения ИК-спектров продукта, образующегося при взаимодействии алюминия с ЭДУФ, было высказано предположение о том, что

повышенная прочность фосфорорганических комплексов по сравнению с карбоксильными связана с образованием дополнительных четырехчленных хелатных циклов типа

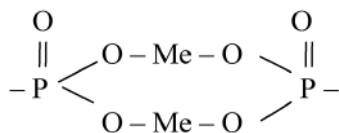


Алюминий, галлий и индий в слабокислых растворах (в растворах с $\text{pH} \approx 3\text{--}4$) подвержены гидролизу, сопровождающемуся образованием многоядерных гидроксокомплексов типа $\text{Me}_n(\text{OH})_m$, в которых OH-группы являются мостиковыми и могут занимать более половины из шести координационных мест у атомов металла [270]. Молекулы фосфорорганических комплексов, например, метилфосфоновой кислоты — МФК, могут занимать остающиеся координационные места у атомов алюминия, галлия и индия.

Вполне вероятно, что фосфоновые группировки также могут выполнять роль связывающих мостиков между различными атомами элементов подгруппы алюминия (координационные полимеры). В связи с этим на основании интерпретации ИК-спектров алюминия, галлия и индия с МФК было предположено, что комплексы в кислых растворах существуют в двух формах: мономерной



и полимерной (с образованием восьмичленного цикла)



Сведения, приведенные в работах [268–270], указывают на образование прочных соединений фосфорорганических комплексов с металлами подгруппы алюминия в широком диапазоне кислотности растворов.

При проведении опытов по флотационному выделению алюминия, галлия и индия с помощью фосфорорганических комплексов, представленных в таблице 4.15, в качестве объектов исследования использовали сульфатные растворы алюминия, галлия и индия, содержащие 10^{-3} г-иона металла на литр, кислоты $10^{-3}\text{--}2,0$ г-экв/л, додецилсульфоната натрия (ДСН) — $(0,5\text{--}6,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л [83].

Опыты показали, что большинство фосфорорганических комплексов образуют малорастворимые соединения с ионами индия, галлия и в меньшей степени алюминия.

Краткая характеристика фосфорорганических комплексонов
 $[Z-(CH_2-PO_3H_2)]$

Комплексон	Формула	Обозначение		Молекулярная масса	Расчетное содержание Р, %
		сокращенное	условное		
Этилендиаминдиметилфосфоновая кислота	$Z-NH-C_2H_4-NH-Z$	ЭДДФ	I	248	24,6
Этилендиаминтетрафосфоновая кислота	$Z_2-N-C_2H_4-N-Z_2$	ЭДТФ	II	440	29,1
Диэтилентриаминпентаметилфосфоновая кислота	$Z_2-N-C_2H_4-N-\underset{\substack{ \\ Z}}{C_2H_4}-N-Z_2$	ДТПФ	III	573	27,0
Триэтилентетраамингексаметилфосфоновая кислота	$Z_2-N-[C_2H_4-N]_2-\underset{\substack{ \\ Z}}{C_2H_4}-N-Z_2$	ТТГФ	IV	710	26,2
Полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновая кислота	$Z_2-N-[C_2H_4-N]_n-\underset{\substack{ \\ Z}}{C_2H_4}-N-Z_2$	ППМФ	V	531	27,6
Нитрилотриметилфосфоновая кислота	$N-Z_3$	НТМФ	VI	299	31,3
Оксиэтилендифосфоновая кислота	$H_3C-\underset{\substack{ \\ OH}}{C}-(PO_3H_2)_2$	ОЭДФ	VII	206	30,1
Поли-(N-аминоэтил)акриламид метилфосфоновая кислота	$[H_2\underset{\substack{ \\ C=O}}{C}-CH]_n$ $NH-C_2H_4-NH-Z$	ПААФ	VIII	—	14,9
Фосфорилированный продукт олигомера эпихлоргидрина	$(CH_2-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{ \\ Z}}{N})_m-(CH_2-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-O)_n$	ФПОЭ	IX	—	14,3

Предварительное изучение механизма взаимодействия комплексонов с металлами, а также анализ литературных данных показали, что ионы металлов взаимодействуют с метилфосфоновыми группами ($-CH_2-PO_3H_2$), а полнота осаждения индия, галлия и алюминия определяется в основном количеством этих групп в элементарном звене комплексона. Поэтому молекулярный процент метилфосфоновых групп в элементарном звене комплексона может служить

приемлемым критерием осадительной способности фосфорорганических реагентов (табл. 4.16).

Таблица 4.16

Влияние природы и концентрации фосфорорганических комплексонов на степень (%) осаждения металлов подгруппы алюминия из растворов, содержащих 0,01 г-экв/л H_2SO_4

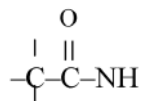
Металл	Ком- плексон	Содержание в ком- плексо-не групп ($-CH_2-PO_3H_2$), моль- ные %	Концентрация в растворе ком- плексона, %				
			0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Индий	I-V	77,4-87,3	53	89	99	99	99
	VI	95,3	77	99	99	99	99
	VII	80,0	48	71	*	*	*
	VIII	45,9	36	74	95	98	98
	IX	42,1	5	6	10	12	14
Галлий	I-V	77,4-87,3	42	64	65	67	69
	VI	95,3	3	37	48	48	50
	VII	80,0	*	*	*	*	*
	VIII	45,9	11	32	50	61	68
	IX	42,1	0	0	3	3	5
Алюминий	I-V	77,4-87,3	0	0	3	5	7

Примечание. Знак * показывает, что при добавлении фосфорорганического комплексона к раствору металла осадок не выпадает.

Наибольшей способностью образовывать малорастворимые соединения с катионами индия и галлия в кислых средах обладают комплексоны I-V, содержащие в своем составе α -аминометиленфосоновые группировки.

Наличие в молекуле комплексона VII наряду с фосфоновыми группами оксигрупп ($-OH$) приводит к снижению осадительных свойств комплексона, вследствие образования им с легкогидролизующими элементами в сильно-кислых средах высокопрочных водорастворимых комплексных соединений.

Введение в структуру комплексонов амидной группировки



(комплексон VIII) не сказывается существенно на их осадительных свойствах. Некоторое увеличение количества комплексона VIII (по сравнению с комплексонами I-VI), необходимое для наиболее полного осаждения металлов, объясняется уменьшением мольного процента метилфосоновых групп в элементарном звене поликомплексона. Наконец, присутствие в структуре комплексонов группировок простых эфиров $-CH-O-CH-$ (комплексон IX) практически полностью подавляет их осадительные свойства [83].

По своей способности к образованию малорастворимых соединений с комплексонами I-IX металлы подгруппы алюминия могут быть расположены в ряд индий > галлий > алюминий, существование которого связано со строением

электронных оболочек этих металлов. Дело в том, что сродство ионов металлов одинаковой зарядности к комплексонам в водных растворах снижается в первом приближении с уменьшением эффективного радиуса ионов, что, в свою очередь связано с воздействием ионов на внутреннюю структуру растворителя.

По мере увеличения концентрации серной кислоты в растворе связывание металлов в малорастворимые соединения уменьшается, что может быть объяснено подавлением в сильноокислых средах диссоциации функциональных групп комплексонов.

Повышение температуры растворов индия с 22 до 82°C практически не влияет на степень осаждения этого элемента с помощью фосфорорганических комплексонов, в то время как для галлия наблюдается увеличение степени осаждения.

Для комплексонов I–VI, хорошо зарекомендовавших себя в качестве осадителей ионов галлия и индия, была проведена оценка селективности их действия. Проведенные исследования показали, что ни один из комплексонов в кислых растворах, содержащих в 1 литре 0,1–2,0 г-иона цинка, железа (II), меди, никеля, кадмия, кобальта и хрома, не образует с этими металлами малорастворимых соединений. Присутствие в исследуемых растворах железа (III) препятствует избирательному осаждению индия и галлия, вызывает повышенный расход осадителей, поскольку железо (III) связывается в малорастворимые соединения в соизмеримых с галлием и индием количествах.

Наличие в кислых растворах ионов алюминия практически не влияет на осаждение индия и галлия, поскольку количественное осаждение этих катионов фосфорорганическими комплексонами имеет место лишь при концентрациях алюминия, равных или больших 10^{-2} г-ион/л.

Поскольку осадки, образующиеся при взаимодействии катионов индия и галлия с фосфорорганическими комплексонами, не обладают естественной флотируемостью, флотационное выделение их из растворов возможно только в присутствии каких-либо собирателей, выполняющих роль гидрофобизатора этих осадков.

Поскольку упомянутые выше осадки несут небольшой положительный заряд (возникающий, по-видимому, вследствие адсорбции на поверхности частиц осадка ионов водорода), для флотационного выделения осадков следует использовать анионные собиратели [83].

При взаимодействии алюминия, галлия и индия с рассматриваемыми комплексонами образуются соединения как постоянного, так и переменного составов. Последние зависят от природы и концентрации металла и комплексона, а также кислотности раствора. Например, ЭДТФ и алюминий при значении pH, равном 2,0, по мере увеличения концентрации комплексона и металла последовательно образуют соединения состава: Al(ЭДТФ)_6 , Al(ЭДТФ)_{12} , Al(ЭДТФ)_{18} ; ЭДТФ и галлий — Ga(ЭДТФ)_4 , Ga(ЭДТФ)_8 , Ga(ЭДТФ)_{12} ; ЭДТФ и индий — In(ЭДТФ)_6 , In(ЭДТФ)_4 (табл. 4.17).

Состав приведенных выше комплексных соединений, определяемый отношением равновесных концентраций $[\text{An}^-]$ и $[\text{Me}^{3+}]$ (где $[\text{An}^-]$ — концентрация комплексона, а $[\text{Me}^{3+}]$ — концентрация металла), при увеличении темпера-

туры остается неизменным, однако растворимость их уменьшается, причем в различной степени для алюминия, галлия и индия.

Таблица 4.17

Растворимость и состав продуктов, образующихся при взаимодействии металлов подгруппы алюминия с фосфорорганическими комплексами

Металл	Ком- плексон	Концентрация, (моль/л) 10 ⁴		Концен- трация H ₂ SO ₄ , г-экв/л	Мольное отношение [Me]:[ком- плексон]	Раствори- мость, (моль/л) 10 ⁸	
		металла	комплексона				
Алюминий	ЭДТФ	1,4–2,4 2,4–3,6 3,6	1,4–7,2 7,2–21,6 21,6	10 ⁻²	1:6 1:12 1:18	1,96 17,28 77,76	
		ППМФ	0,95 3,8		1:4	3,61	
		НТМФ	0,65 1,3		1:2	0,845	
	ЭДТФ	8,2 22	4,1 11	0,1 0,5	1:0,5 1:0,5	33,62 242,0	
		Галлий	ЭДТФ	1,9–2,8 2,8–4,4 4,4	10 ⁻²	1:4 1:8 1:12	6,08 19,32 89,76
ППМФ	1,1 1,1			1:1		1,21	
НТМФ	1,8–3,1 3,1–4,7 4,7			1:6 1:12 1:18		4,86 31,0 141,5	
	ЭДТФ		7,0 9,7	0,7 0,97	0,1 0,5	1:0,1 1:0,1	4,9 9,41
			Индий	ЭДТФ	0,6–1,6 1,6	10 ⁻²	1:6 1:4
ППМФ	0,3 0,3				1:1		0,084
НТМФ	0,44– 0,175 0,44	3,35–13,4 13,4		1:40 1:30	0,585 5,86		
	ЭДТФ	0,46 0,525		0,092 0,21	0,1 0,5	1:0,2 1:0,4	0,042 0,11

Результаты изучения растворимости комплексных соединений (табл. 4.17) хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при изучении закономерностей осаждения металлов подгруппы алюминия фосфорорганическими комплексами.

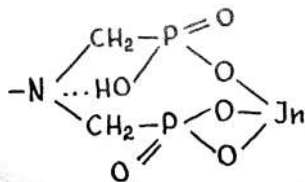
ИК-спектр соединения, образующегося при взаимодействии индия с ЭДТФ — этилендиаминтетрафосфоната индия, существенно отличается от ИК-спектра индивидуального ЭДТФ, что может быть результатом образования координационной связи между металлом и лигандом.

Отсутствие в ИК-спектре полос поглощения свободной $P=O$ -группы ($1100\text{--}1250\text{ см}^{-1}$) и появление широкого интенсивного поглощения в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об ионизированном состоянии фосфоновых групп комплексона ЭДТФ.

При отсутствии данных теоретического анализа модельного расчета колебательного спектра ЭДТФ можно говорить лишь об аналогии в спектральном проявлении колебаний двух фосфорнокислых групп ЭДТФ.

В соответствии с данными литературы [246] появление полос поглощения 1135, 1090, 1075, 950 см^{-1} в ИК-спектре образца этилендиаминтетрафосфоната индия связано с колебаниями частично ионизированной фосфоновой группировки ($-\text{PO}_3^{2-}$) и $[\text{P}(\text{OH})\text{O}_2^-]$; область спектральных проявлений колебаний третичного азота перекрывается поглощением фосфоновокислых групп.

Приведенные данные позволяют предположить следующий тип координации металла к ЭДТФ



Справедливость сделанного предположения подтверждается результатами химического анализа этилендиаминтетрафосфоната индия.

Из дифрактограмм следует, что этилендиаминтетрафосфонат индия характеризуется линиями поглощения, присущими индию (максимумы в области 8,96; 10,54; 14,93°) и ЭДТФ (максимумы в области 5,53; 10,95°). В то же время в них отсутствуют линии, характерные для свободной этилендиаминтетрафосфоновой кислоты, например линии с максимумом поглощения в области 18,54°. На дифрактограммах имеются линии поглощения в области 6,83 и 15,76°, которые следует приписать продукту, образующемуся при взаимодействии индия и ЭДТФ (поскольку они отсутствуют в дифрактограммах исходных реагентов).

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность использования фосфорорганических комплексонов, содержащих в своей структуре α -аминометиленфосфоновые группировки для селективного осаждения индия и в меньшей степени галлия из кислых растворов.

Состав и растворимость комплексных соединений, образующихся при взаимодействии металлов подгруппы алюминия с рассматриваемыми комплексонами, зависят от природы и концентрации как металла, так и комплексона, а также кислотности раствора.

Анализ ИК-спектров образцов соединений индия с фосфорорганическими комплексонами показал, что в данном случае образуются координационно-насыщенные соединения типа металл — лиганд (в отличие от образцов соединений индия с метафосфатами и длинноцепочечными аминами, в которых преобладает ионообменный характер взаимодействия ионов металлов с двухкомпонентным объемным «каркасом» — бинарным соединением ГМФ и АТМ).

Флотационное выделение малорастворимых соединений галлия и индия с фосфорорганическими комплексонами возможно в присутствии анионных собирателей — алкилсульфатов и алкиларилсульфонатов щелочных металлов.

ГЛАВА V. ФЛОТАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В основе рассмотренных в предыдущей главе процессов осадительной флотации лежат конденсационные методы образования труднорастворимых соединений. Использование этих методов в процессах флотации позволяет управлять дисперсностью образующихся гетерогенных систем и их агрегативной устойчивостью.

Обычно при осуществлении процессов флотационного выделения компонентов растворов в виде труднорастворимых соединений приходится иметь дело с высокодисперсными системами, которые образуются при смешении одного сравнительно высококонцентрированного вещества (поверхностно- или ин-поверхностно-активного осадителя) с очень разбавленным раствором другого вещества (коллигенда). Высокая концентрация первого вещества обеспечивает сильное пересыщение и большую скорость возникновения зародышей новой фазы, тогда как малая концентрация второго вещества ограничивает скорость роста образовавшихся зародышей вследствие медленности диффузии из разбавленного раствора.

Учитывая вышеизложенное, а также то обстоятельство, что метод флотации особенно эффективен и экономичен при выделении микроколичеств компонентов растворов, осадительную флотацию можно рассматривать как частный случай флотационного разделения высокодисперсных (микро- и ультрамикрогетерогенных) систем вообще.

Первые систематические исследования по флотации осадков коллоидной степени дисперсности, не обладающих естественной флотируемостью, были выполнены С. Г. Мокрушиным, Р. В. Швейкиной, Л. Д. Скрылевым и В. В. Пушкаревым [59–68]. Эти исследования продемонстрировали широкие возможности метода флотации при разделении высокодисперсных систем и положили начало его практическому использованию в химической технологии.

Установлено, что основными факторами, влияющими на процесс флотации коллоидов, являются концентрация дисперсной фазы, природа и концентрация собирателя, природа и концентрация органических и неорганических примесей, концентрация водородных ионов, температура растворителя, скорость продувания дисперсной системы воздухом и др.

Влияние указанных факторов на процесс флотационного разделения высокодисперсных систем крайне многообразно и проявляется в изменении степени дисперсности частиц и пузырьков воздуха; величины (а иногда и знака) заряда частиц дисперсной фазы и связанной с ним агрегативной устойчивости дисперсной системы; форм нахождения в растворе собирателя и его адсорбции на поверхности частиц и пузырьков воздуха; характера гетерокоагуляционного взаимодействия частиц дисперсной фазы с пузырьками воздуха в объеме раствора и в слое пены. Следует также учитывать влияние перечисленных факторов на процесс пенообразования и свойства поверхностных слоев пен.

В настоящее время хотя и накоплен значительный практический опыт по флотации тонкодиспергированных веществ, управление процессами флотации микрообъектов представляет собой сложную и до конца нерешенную проблему.

Материал, изложенный в этой главе, является результатом обобщения экспериментальных исследований по флотационному разделению фаз гидрозолей, эмульсий и биокolloидов, направленных на выявление основных физико-химических закономерностей процессов микрофлотации и принципов управления ими.

5.1. Коагуляционное и гетерокоагуляционное взаимодействие

Ранее (глава I) отмечалось, что элементарный акт флотации частиц коллоидной степени дисперсности можно рассматривать как разновидность гетерокоагуляции.

Достаточно простой моделью коагуляционных и гетерокоагуляционных взаимодействий являются тонкие пленки на поверхности взаимодействующих частиц.

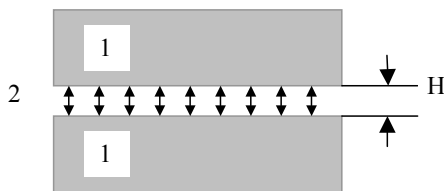


Рис. 5.1

Взаимодействие поверхностей через прослойку жидкости

На примере такой модели (рис. 5.1) можно рассмотреть свойства тонкой пленки, возникающей при сближении двух объемов фазы 1 в среде 2. Для простоты будем считать ограничивающие пленку поверхности плоскими и параллельными, а также будем помнить, что такая пленка толщиной H на краях соприкасается с макроскопическим объемом фазы 2. Подобную прослойку среды, разделяющую две одинаковые фазы, обычно называют двухсторонней симметричной пленкой. Утонышение такой пленки сопровождается перетеканием части среды из пленки (из зазора) в объемную фазу 2. Скорость утонышения, а следовательно, устойчивость пленки связаны с действием ряда факторов как термодинамических, определяющихся только толщиной прослойки среды, так и кинетических, являющихся функцией толщины прослойки и времени. Появление у тонкой пленки термодинамической устойчивости связано с перекрытием поверхностей разрыва фаз — тех переходных зон вблизи границы фаз 1 и 2 толщиной δ , в которых плотности свободной энергии и других экстенсивных величин изменяются от значений, отвечающих фазе 1, до значений, характерных для объема фазы 2. Если объемы фазы 1 находятся на большом (по сравнению с размерами переходных зон) расстоянии $H \gg 2\delta$, то свободная межфазная энергия двухсторонней пленки $G_{пл}$ в расчете на единицу ее поверхности равна удвоенному значению удельной межфазной энергии σ границы раздела фаз 1 и

2: $G_{\text{пл}} = 2\sigma$. Если же при сближении объемов фазы 1 пленка становится настолько тонкой, что ее толщина становится соизмеримой с линейным параметром переходной зоны δ (при $H < 2\delta$), то ее дальнейшее утоньшение сопровождается все большим перекрыванием переходных зон и связано с совершением работы ΔW . В изотермическом процессе совершаемая над пленкой работа запасается (аккумулируется) в виде избыточной свободной энергии пленки $\Delta G_F = \Delta W$. При $H < 2\sigma$ удельная свободная энергия пленки

$$G_F(H) = 2\sigma + \Delta G_F(H). \quad (5.1)$$

Изменение энергии системы при уменьшении толщины пленки может рассматриваться как результат действия в ней некоторого избыточного давления, названного Б. В. Дерягиным [271] расклинивающим давлением. Расклинивающее давление $\pi(H)$ — это то избыточное давление, которое необходимо приложить к поверхностям, ограничивающим тонкую пленку, чтобы ее толщина H оставалась постоянной или могла быть обратимо изменена в термодинамически равновесном процессе. Расклинивающее давление можно рассматривать как избыточное (по сравнению с объемами фаз 1 и 2) давление, действующее со стороны прослойки на ограничивающие ее поверхности и стремящееся раздвинуть (расклинить) их. Чтобы в равновесном процессе уменьшить толщину прослойки на величину dH , необходимо совершить работу, равную $dW = -\pi(H) dH$. Соответственно связь между расклинивающим давлением $\pi(H)$, энергией пленки и ее толщиной запишется в виде

$$\pi(H) = -\frac{\Delta G_F}{dH} = -\frac{d\Delta G_F(H)}{dH}. \quad (5.2)$$

Это соотношение аналогично по смыслу выражению $P = -\partial G/\partial V$, описывающему связь объемного давления, свободной энергии и объема фазы. Следовательно,

$$\Delta G_F = \int_{\infty}^H \pi(H) dH. \quad (5.3)$$

Поскольку свободная энергия Гиббса зависит также от состава раствора, давления и температуры, то $\pi(H)$ выражается частной производной при фиксированных значениях температуры, давления и химических потенциалов компонентов раствора μ_i . Самопроизвольному утоньшению пленки соответствуют отрицательные значения $\pi(H)$, утолщению — положительные.

В процессах микрофлотации рассматривается взаимодействие поверхностей различной природы — поверхности пузырька воздуха и флотируемых частиц (гидрозолей, суспензий, эмульсий, микроорганизмов и т. д.). При описании таких взаимодействий приходится иметь дело с двухсторонними асимметричными пленками и учитывать разновидности поверхностных сил в каждом конкретном случае. Кроме того, при описании гетерокоагуляционного взаимодействия в элементарном акте флотации появляются дополнительные сложности, связанные с формой частиц. В отличие от приведенной выше модели взаимо-

действия плоских поверхностей элементарный акт флотации включает в себя гетерокоагуляцию сферических частиц одной природы (пузырек воздуха) и сферических, палочкообразных, пластинчатых частиц другой природы. Поэтому описание гетерокоагуляции во флотационных системах должно проводиться с учетом радиусов кривизны взаимодействующих поверхностей.

Подробные процессы коагуляции и гетерокоагуляции рассматриваются в рамках отдельной области знаний — физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем. Ввиду ограниченности объема настоящей монографии здесь лишь достаточно кратко приводятся сведения о специфике гетерокоагуляционных взаимодействий во флотационных системах.

Поскольку расклинивающее давление может быть обусловлено факторами различной природы, принято говорить о различных составляющих этой величины. Каждой разновидности поверхностных сил соответствует определенная компонента расклинивающего давления.

В современном варианте теории гетерокоагуляции совместно рассматривается действие сил Лондона — Ван-дер-Ваальса, электростатических сил и сил структурного взаимодействия поверхностей с растворителем в тонких пленках.

5.1.1. Молекулярная составляющая

В условиях микрофлотации она обусловлена межмолекулярным притяжением частиц и пузырьков. Она обычно отрицательна, т. е. способствует сближению частиц и пузырьков и нарушению агрегативной устойчивости дисперсных систем. Силы межмолекулярного взаимодействия действуют между всеми атомами, ионами и молекулами и, как следствие, между любыми макроскопическими телами. При рассмотрении этих сил чаще всего ограничиваются важнейшими из них — дисперсионными, отражающими электродинамическое взаимодействие между нейтральными молекулами.

В приближении Х. Гамакера [272] макроскопические силы Ван-дер-Ваальса рассчитывают суммированием парных сил взаимодействия между всеми молекулами, т. е. используют принцип аддитивности молекулярного взаимодействия. Далее выполняют интегрирование по объему, включающему взаимодействующие молекулы. При этом учитывают геометрию рассматриваемой системы. В интересующем нас случае смачивающих пленок взаимодействие молекул воды в пленке выразится интегралом по толщине пленки. Точно такая же зависимость от H получается и при суммировании энергий взаимодействия молекул воды с молекулами частиц дисперсной фазы.

Если ширина зазора заметно превосходит молекулярные расстояния и не дисперсионные силы оказываются уже неощутимыми, то энергия взаимодействия $U(H)$ практически целиком определяется дисперсионными силами. Поэтому роль дисперсионных взаимодействий особенно существенна в дисперсных системах, где каждая частица представляет собой микрообъем конденсированной фазы, размеры которого велики по сравнению с молекулярными. В этом случае уже на заметных расстояниях (больших, чем молекулярные, но соизмеримых с размером самих частиц) может происходить частичная компенсация дисперсионного взаимодействия, т. е. частичное «насыщение» поверхностных сил. Это и

приводит к возникновению между частицами дисперсной фазы и пузырьками воздуха сил притяжения.

Для двух частиц, разделенных тонким плоским зазором толщиной H , энергия притяжения на единицу площади зазора U_{mol} описывается известным выражением [272]:

$$U_{mol}(H) = -\frac{A}{12\pi H^2}, \quad (5.4)$$

где константа Гамакера A определяется числом молекул в единице объема взаимодействующих фаз n , их поляризуемостью α_m и энергией ионизации $H\nu_0$ (ν_0 — собственная частота колебаний молекул):

$$\left(A = \frac{3}{4} \pi H \nu_0 \alpha_m^2 n^2 \right). \quad (5.5)$$

Дифференцирование выражения (5.4) по толщине зазора позволяет найти молекулярную составляющую расклинивающего давления, действующую между двумя конденсированными фазами, разделенными вакуумом:

$$\pi_{mol}(H) = -\frac{dU_{mol}}{dH} = -\frac{A}{6\pi H^3}. \quad (5.6)$$

Отрицательный знак расклинивающего давления свидетельствует о стремлении фаз к сближению под действием сил межмолекулярного притяжения.

Выражения (5.4) и (5.6) справедливы и для симметричной свободной пленки конденсированной фазы. Если толщины пленок (зазоров) становятся соизмеримы с $\lambda_0 = c/\nu_0$ (где c — скорость света), проявляется эффект так называемого «электромагнитного запаздывания», связанного с конечной скоростью распространения электромагнитных волн. Этот эффект в ряде случаев учитывается при расчете молекулярной составляющей.

При взаимодействии двух разных фаз константа Гамакера определяется поляризуемостью молекул и плотностью обеих фаз, причем

$$A_{12} \equiv (A_1 A_2)^{1/2}. \quad (5.7)$$

Для трехфазных систем, в которых все три фазы имеют значительные концентрации молекул, необходимо учитывать взаимодействие всех фаз друг с другом, т. е. использовать три константы Гамакера A_{ij} , где индексы относятся к соответствующим фазам. Уменьшение толщины прослойки приводит к сближению и увеличению взаимодействия фаз 1 и 3, а также перетеканию среды 2 из прослойки в объемную фазу. Отвечающие этому слагаемые должны входить в конечное выражение с отрицательным знаком. Одновременно утоньшение прослойки ведет к «отрыву» фазы 2 от фаз 1 и 3, из-за чего соответствующие слагаемые должны входить с положительным знаком. Аналогично этому качественному рассуждению более строгое рассмотрение показывает, что выражения для энергии взаимодействия U_{mol} и расклинивающего давления $\pi_{mol}(H)$ в этом случае имеют вид

$$U_{mol} = -\frac{A_{13}+A_{22}-A_{12}-A_{23}}{12 \pi H^2} = -\frac{A^*}{12 \pi H^2}; \quad (5.8)$$

$$\pi_{mol}(H) = -\frac{A_{13}+A_{22}-A_{12}-A_{23}}{6 \pi H^3} = -\frac{A^*}{6 \pi H^3}, \quad (5.9)$$

где величина A^* — сложная константа Гамакера.

Для симметричных пленок типа 1–2–1 выражения (5.8) и (5.9) принимают вид

$$U_{mol} = -\frac{A^*}{12 \pi H^2} = -\frac{A_{11}+A_{22}-2A_{12}}{12 \pi H^2}; \quad (5.10)$$

$$\pi_{mol}(H) = -\frac{A^*}{6 \pi H^3} = -\frac{A_{11}+A_{22}-2A_{12}}{6 \pi H^3}, \quad (5.11)$$

где сложная константа Гамакера

$$A^* = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}} \right)^2. \quad (5.12)$$

Таким образом, оказывается, что для симметричных пленок молекулярная составляющая расклинивающего давления отрицательна. Это соответствует стремлению к утоньшению прослойки среды, разделяющей одинаковые фазы. Вместе с тем важно подчеркнуть, что в таких системах величина сложной константы Гамакера тем ниже, чем ближе по природе взаимодействующие фазы — дисперсная фаза и дисперсионная среда. Если контактирующие фазы очень близки по химическому составу и строению, то величина A^* может падать до очень малых значений (порядка 10^{-20} Дж) и ниже. Последнее приводит к изменению природы устойчивости дисперсных систем.

Качественно тот же результат можно получить при более строгом рассмотрении межмолекулярных взаимодействий в дисперсных системах, основанном на макроскопической теории Е. М. Лифшица [273]. В отличие от микроскопической теории Х. Гамакера макроскопическая теория не содержит упрощенного предположения об аддитивности взаимодействий молекул, которое лежит в основе их суммирования. Взаимное влияние молекул в конденсированных фазах может изменять значения поляризуемости и энергий ионизации по сравнению с их величинами для изолированных молекул и приводит к неаддитивности молекулярных взаимодействий.

В основе макроскопической теории молекулярного взаимодействия конденсированных фаз лежат представления о существующих в них флуктуациях электромагнитного поля, которые выходят за пределы фаз и, взаимодействуя в зазоре между ними, создают силы межмолекулярного притяжения. Квантовый характер подобных флуктуаций приводит к тому, что основной вклад во взаимодействия вносят так называемые «нулевые» колебания, не зависящие от температуры (лишь при очень высоких температурах следует учитывать температурную природу флуктуаций).

Частотная характеристика флуктуаций электромагнитного поля может быть найдена из оптических свойств конденсированной фазы — из зависимости

от частоты ω коэффициентов истинного (не связанного с рассеянием света) поглощения света k_i в контактирующих фазах [274, 275].

Не излагая детально эту сложную физическую теорию, приведем лишь вытекающее из нее и часто используемое в литературе выражение для сложной константы Гамакера в самом общем случае двух фаз 1 и 3, разделенных пленкой фазы 2:

$$A^* = \frac{3H}{16} \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \frac{(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_3 + \varepsilon_2)} d\xi. \quad (5.13)$$

Выражение (5.13) согласуется с выражением (5.8). В этом выражении величины ε_i , являющиеся функцией переменной ξ , определяются зависимостями от частоты ω коэффициентов поглощения k_i соответствующих фаз:

$$\varepsilon_i = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{k_i(\omega) \leftrightarrow c}{(\omega^2 + \xi^2)} d\omega, \quad (5.14)$$

где c — скорость света. Заметим, что в пределе при $\xi = 0$ величины ε_i равны диэлектрическим проницаемостям соответствующих фаз. Для симметричной пленки ($\varepsilon_1 = \varepsilon_3$) в числитель выражения для A^* входит квадрат разности $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$, что согласуется с соотношением (5.10).

Энергия взаимодействия и величина расклинивающего давления, помимо расстояния между частицами и значения сложной константы Гамакера, определяются также размером и формой взаимодействующих частиц.

При взаимодействии двух сферических частиц одинаковой природы, разделенных тонкой прослойкой дисперсионной среды, их энергия притяжения описывается выражением

$$U_{mol} = -\frac{A^* R}{12 H}, \quad (5.15)$$

где R — радиус частиц.

При взаимодействии сферических частиц различной природы энергия молекулярных сил рассчитывается по уравнению

$$U_{mol} = -\frac{A^* R_1 R_2}{6 H (R_1 + R_2)}, \quad (5.16)$$

где R_1 и R_2 — усредненные радиусы взаимодействующих частиц.

Из вышеизложенного можно предположить, что молекулярная составляющая гетерокоагуляционного взаимодействия пузырьков воздуха и частиц в элементарном акте микрофлотации в общем случае должна оцениваться с помощью уравнений (5.8), (5.13) и (5.16). Анализ этих уравнений показывает, что знак силы молекулярного взаимодействия пузырьков воздуха и флотируемых частиц определяется преимущественно значениями комплексных диэлектрических постоянных. Очевидно, что при произвольных ε_1 , ε_2 и ε_3 величина интеграла в уравнении (5.13) может быть как положительной, так и отрицательной (в отличие от симметричных пленок, где эта величина всегда положительна).

В первом случае пузырьки воздуха и частицы должны испытывать притяжение, а во втором — отталкивание. При больших расстояниях зависимость π от H представляет знакпостоянную функцию (рис. 5.2а, б). По мере сближения взаимодействующих поверхностей возможна инверсия знака величины π_{mol} из-за различного изменения комплексной диэлектрической проницаемости жидкости в тонких слоях (рис. 5.2в, з, д).

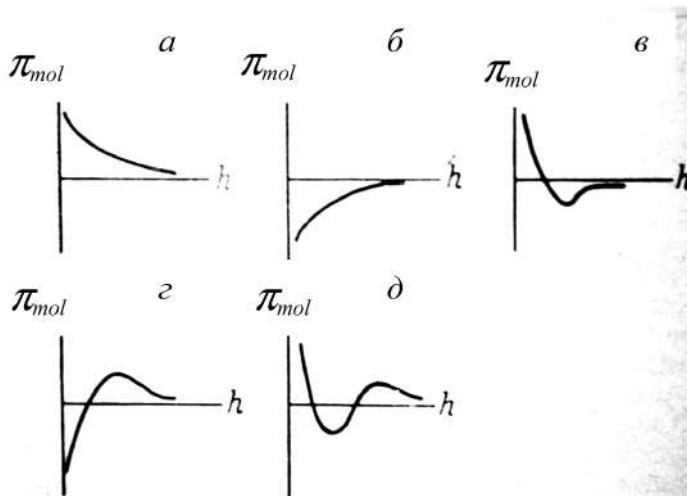


Рис. 5.2

Возможные зависимости молекулярной составляющей расклинивающего давления при взаимодействии двух разнородных частиц от расстояния между ними [276]

Вместе с тем эта общая картина межмолекулярного взаимодействия может быть конкретизирована применительно к флотационным системам. Прежде всего это касается учета специфики поверхности газового пузырька. По сравнению с энергией взаимодействия молекул воды с молекулами твердого тела (флотируемых частиц суспензий и гидрозолей) энергия взаимодействия с молекулами газа очень мала, поскольку их концентрация невелика и ею можно в первом приближении пренебречь. При этом процесс утоньшения пленки можно представить как перенос слоя пленки толщиной ΔH , граничащего с газом, на прилежащую водную протяженную поверхность, достаточно удаленную от частицы. Изменение энергии при таком виртуальном перемещении равно разности энергий этого слоя в пленке $G_f(H)$ и после переноса из нее $G_w(H)$.

В разности $(G_f - G_w)$ сокращается член, характеризующий взаимодействие соседних фаз со слоем воды толщиной ΔH . Разность эта равна разности энергий взаимодействия выделенного слоя толщиной ΔH с полупространством, заполненным в одном случае водой и в другом — веществом твердой частицы при расстоянии между ними H . Зависимость обоих слагаемых от H одинакова. Расчет показывает, что она выражается степенной функцией. Константа Гамакера при первом слагаемом A_{22} пропорциональна энергии парного взаимодействия молекул воды и твердого тела. Ввиду одинаковой зависимости двух состав-

ляющих молекулярного взаимодействия от H их можно объединить в одну сложную константу Гамакера $A^* = A_{22} - A_{12}$. Тогда выражение для молекулярной составляющей расклинивающего давления водной смачивающей пленки, разделяющей пузырек воздуха и частицу, будет иметь вид

$$\Pi_{mol}(H) = -\frac{A_{22} - A_{12}}{6 \pi H^3} = \frac{A^*}{6 \pi H^3}. \quad (5.17)$$

Если энергия взаимодействия молекул воды с молекулами частицы больше, чем энергия их взаимодействия между собой, т. е. $A_{12} > A_{22}$, то сложная константа Гамакера отрицательна, а расклинивающее давление положительно (рис. 5.2а). В этом случае молекулярное взаимодействие стабилизирует смачивающую пленку. Заметим, что $A_{12} \approx \sqrt{A_1 A_2}$, где A_1 — константа Гамакера для вещества частицы. Например, для кварца $A_1 = 5,47 \cdot 10^{-20}$ Дж, т. е. больше, чем константа Гамакера для воды $A_2 = 5,13 \cdot 10^{-20}$ Дж. Для подавляющего большинства минералов константа Гамакера еще выше, чем для кварца, так что молекулярные силы преимущественно стабилизируют смачивающую пленку. Исключением являются такие минералы, как уголь и тальк, а также капельки парафина и предельных углеводородов, для которых $A_{12} < A_{22}$ (рис. 5.2б). Примечательно, что для этих веществ характерна естественная флотуемость.

Однако составная константа Гамакера может изменить свой знак под влиянием адсорбции ПАВ — собирателей как на поверхности частицы, так и на поверхности пузырьков воздуха. Как показали расчеты [339], при приближении толщины пленки к толщине адсорбционного слоя ПАВ знак π_{mol} изменяется на противоположный. При больших толщинах величина π_{mol} положительна, при малых — отрицательна (инверсия знака величины Π_{mol}). Таким образом, зависимость $\pi_{mol}(H)$ представляет собой кривую с максимумом, характеризующим высоту барьера молекулярных сил отталкивания (рис. 5.2в, г, д). Максимум тем выше, чем толще адсорбционный слой.

Если принять во внимание, что при введении в систему значительных количеств собирателей последние адсорбируются как на поверхности пузырьков, так и на поверхности частиц, то варианты, изображенные на рисунках 5.2в, г, д, могут иметь место при изменении концентрации, природы собирателей, а также их ориентации на поверхности флотуемых частиц.

5.1.2. Электростатическая составляющая расклинивающего давления

В условиях флотации электростатическая составляющая обусловлена перекрытием ионных атмосфер двойных электрических слоев (ДЭС) на поверхностях «жидкость — газ» и «жидкость — флотуемая частица». Поверхность флотуемых частиц гидрозолей, микросуспензий, эмульсий и др. обычно заряжена. Поверхностный заряд возникает в результате преимущественного перехода ионов одного рода (знака) либо с поверхности в объем, либо из объема на поверхность. Первый процесс реализуется, если в результате диссоциации поверхность приобретает заряд, знак которого определяется природой ионогенной группы, а ионы противоположного знака (противоионы) распределяются на

некотором расстоянии, формируя диффузную атмосферу. Если ионогенные группы отсутствуют на поверхности, то заряд возникает в результате различной адсорбируемости ионов из раствора. Сильно адсорбируемые ионы (потенциал-определяющие ионы) оказываются на поверхности, а менее адсорбируемые (противоионы) формируют диффузную атмосферу.

Заряд диффузной атмосферы по абсолютной величине равен, а по знаку противоположен заряду поверхности. Так что ДЭС в целом представляет собой электронейтральную систему, порождающую электрическое поле, не выходящее за пределы двойного слоя. Ясно, что поверхностный заряд вызывает поступление к поверхности зарядов противоположного знака, что в конечном итоге приводит к установлению электронейтральности (возникновению электронейтрального равновесного ДЭС).

Согласно современной теории [143] слой противоионов состоит из двух частей (рис. 5.3). Одна часть находится в непосредственной близости к межфазной поверхности и образует слой Гельмгольца (адсорбционный или сжатый слой) толщиной δ не более диаметра гидратированных ионов, его составляющих. Другая часть противоионов находится за слоем Гельмгольца в диффузной части (диффузном слое Гуи с потенциалом Штерна (ψ_δ)), толщина λ которой может быть значительной и зависит от свойств и состава системы.

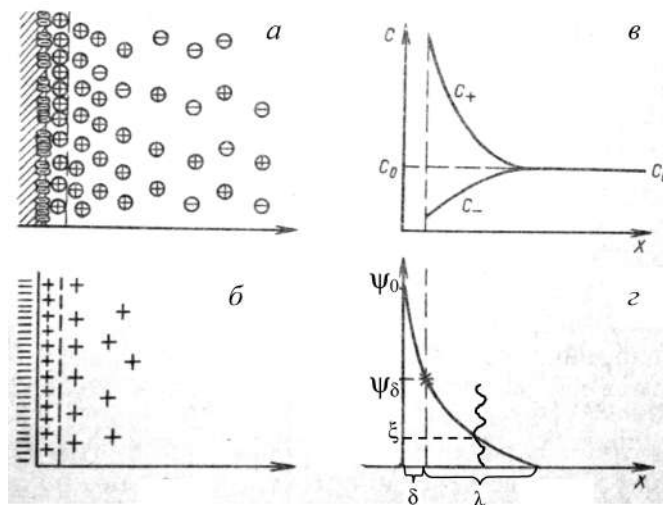


Рис. 5.3

Строение двойного электрического слоя:

а — распределение ионов; *б* — схематическое изображение избыточных ионов; *в* — концентрация (c) ионов на различных расстояниях (x) от поверхности; *г* — распределение потенциала (ψ_0 — поверхностный потенциал; ψ_δ — потенциал диффузной части ДЭС; ξ — электрокинетический дзета-потенциал; δ — толщина сжатой части ДЭС; λ — толщина диффузной части ДЭС).

Потенциал в слое Гельмгольца при увеличении расстояния x от слоя потенциалопределяющих ионов снижается до потенциала диффузного слоя линейно в соответствии с уравнением плоского конденсатора

$$q_s = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{\delta} \cdot \varphi_0, \quad (5.18)$$

где q_s — поверхностный заряд; φ_0 — поверхностный потенциал; δ — толщина адсорбционного слоя (слоя Гельмгольца); ϵ_0 — относительная диэлектрическая проницаемость; ϵ — электрическая постоянная, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Ионы в диффузной части ДЭС в поле действия поверхностного потенциала распределяются в результате теплового движения в соответствии с законом Больцмана. Исходя из этого концентрация ионов в диффузном слое на расстоянии x от границы раздела фаз представляется пропорциональной фактору Больцмана:

$$C_{x_i} = C_{o_i} e^{-W_x / RT}, \quad (5.19)$$

где C_{x_i} — концентрация ионов на расстоянии x от границы раздела фаз; C_{o_i} — концентрация ионов в объеме раствора (за пределами диффузного слоя); $W_x = zF\varphi_x$ — работа, необходимая для перемещения 1 моля ионов из объема раствора на расстояние x (здесь z — зарядность иона; F — число Фарадея; φ_x — потенциал на расстоянии x , который в граничных условиях изменяется от $\varphi_x = \varphi_\delta$ (потенциал диффузного слоя) при $x = \delta$ до $\varphi_x = 0$ при $x = \infty$).

Если расстояние x отсчитывать от начала диффузной части ДЭС, то

$$\varphi_x = \varphi_\delta e^{-\chi x}, \quad (5.20)$$

где $\chi = \frac{1}{\lambda}$ — величина, обратная толщине диффузной части ДЭС.

Из уравнения (5.20) следует, что потенциал в области диффузного слоя в зависимости от расстояния уменьшается по экспоненте.

Поскольку показатель экспоненты в уравнении (5.20) является безразмерной величиной, а x и δ измеряются в единицах длины, то χ должна выражаться в единицах обратной длины. При $x - \delta = \lambda = 1/\chi$ уравнение (5.20) переходит в соотношение

$$\varphi = \varphi_\delta e^{-1}. \quad (5.21)$$

Таким образом, за толщину диффузного слоя λ принято расстояние (рис. 5.3), на котором потенциал диффузного слоя снижается в e раз (т. е. в 2,718 ... раз).

Толщину диффузного слоя можно представить следующим выражением, показывающим зависимость λ от свойств раствора:

$$\lambda = \frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 RT}{2F^2 J}} = K \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 T}{\sum C_{0_i} z_i^2}}, \quad (5.22)$$

где F — число Фарадея; $J = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$ — ионная сила раствора, записанная в соответствии с теорией растворов электролитов Дебая — Гюккеля; K — коэффициент пропорциональности, включающий константы ϵ_0 , R и F .

Значения λ для сильно разбавленных растворов электролитов составляют десятки нанометров, т. е. намного превосходят размеры молекул и ионов в растворе. Например, для симметричного одновалентного электролита (типа KCl) при значениях $\epsilon = 81$, $T = 293$ К, $R = 8,3$ Дж/(моль К), $F = 9,64 \cdot 10^4$ Кл/моль при $C = 10^{-1}$, 10^{-3} и 10^{-5} моль/л будем иметь значения λ соответственно 1, 10 и 100 нм.

Толщина диффузного слоя в соответствии с уравнением (5.22) обратно пропорциональна заряду противоиона электролита. Введение в раствор противоионов с большим зарядом резко снижает λ . Повышение температуры, увеличивающее энергию теплового движения, способствует размыванию диффузного слоя и увеличению его толщины. Рост диэлектрической проницаемости ведет к увеличению диссоциации электролитов и толщины диффузного слоя.

Природа противоионов электролитов определяет характер их адсорбционного взаимодействия с поверхностью частиц. Закрепление противоионов в слое Гельмгольца может осуществляться как за счет кулоновского взаимодействия (физическая адсорбция), так и за счет химического взаимодействия противоионов с потенциалопределяющими ионами. Такая адсорбция зависит от химического сродства адсорбируемых ионов к поверхности, их способности образовывать недиссоциирующие поверхностные соединения. Большими адсорбционными потенциалами обладают многозарядные ионы (например, Al^{3+} , Th^{4+} и др.), а также органические ионы. Химически адсорбирующиеся ионы в сжатой части ДЭС иногда способны не только полностью скомпенсировать поверхностный потенциал, но и создать избыточный заряд со знаком заряда противоионов. Это явление называется перезарядкой.

Перезарядка приводит к смене противоионов в диффузном слое на ионы с зарядом другого знака. На рисунке 5.4 видно, что при перезарядке поверхностный потенциал ϕ_0 и потенциал диффузного слоя ϕ_δ имеют разные знаки. Формула (5.19) позволяет выразить распределение плотности заряда в диффузной атмосфере через распределение потенциала. Для I-I-зарядного электролита можно записать:

$$\rho(x) = F[C^+(x) - C^-(x)] = FC^{ei}[e^{\tilde{\phi}(x)} - e^{-\tilde{\phi}(x)}], \quad (5.23)$$

где F — число Фарадея; $C^{ei} = C_\infty^\pm$; $\tilde{\phi} = \frac{e\phi}{kT}$.

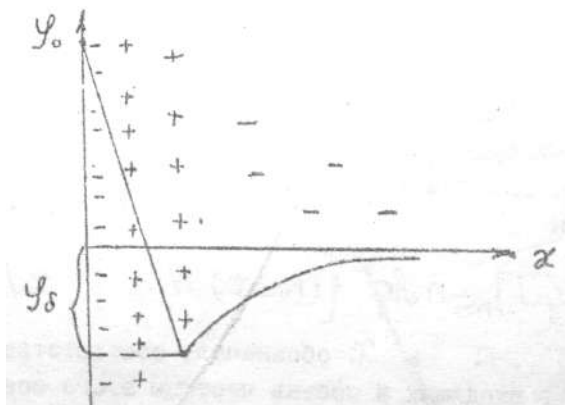


Рис. 5.4

Изменение ϕ -потенциала поверхности при ее перезарядке

Электрическое поле напряженностью E порождается электрическими зарядами. В дифференциальной форме эта связь, установленная Пуассоном, принимает вид

$$\epsilon \frac{\partial E}{\partial x} = 4\pi\rho(x), \quad (5.24)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость.

Математическую запись (5.24) можно упростить, если учесть одномерность системы, когда ρ и E зависят только от x . Как видно из уравнения (5.24), приращение напряженности поля E на отрезке Δx обусловлено распределением на нем зарядов $\rho(x)\Delta x$. Представляя $E(x)$ как градиент электрического потенциала

$$E(x) = -\frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad (5.25)$$

на основе выражений (5.23)–(5.25) получаем уравнение, определяющее распределение потенциала в диффузной части ДЭС (уравнение Пуассона — Больцмана):

$$\frac{d^2 \tilde{\phi}}{dx^2} = \chi^2 \text{sh } \tilde{\phi}(x), \quad (5.26)$$

где $\text{sh } \tilde{\phi} = (e^{+\tilde{\phi}} - e^{-\tilde{\phi}})/2$ — гиперболический синус;

$$\chi^2 = \frac{8\pi e^2 C^{ei} N_A}{\epsilon kT}, \quad (5.27)$$

где N_A — число Авогадро.

В теории ДЛФО [271] принято, что расклинивающее давление обусловлено только электростатическими силами, поэтому

$$d\Pi_{эл(H)} = \rho d\phi, \quad (5.28)$$

где ρ — объемная плотность заряда в ДЭС.

Наиболее точное описание распределения объемной плотности заряда в ДЭС дает теория Штерна. Для упрощения решения задачи предполагают, что при взаимодействии происходит деформация только диффузной части ДЭС, и поэтому можно воспользоваться теорией Гуи — Чепмена. Здесь мы для выводов ограничимся случаем, когда потенциал имеет малую величину и его изменение следует уравнению (5.20).

Если частицы находятся на расстоянии $h = 2x$, на котором они не взаимодействуют (рис. 5.5а), то их ДЭС не перекрываются и потенциалы падают практически до нуля. При сближении частиц происходит перекрытие их ДЭС и уравнение (5.20) может быть применено только в области, близкой к поверхности частиц (рис. 5.5б). Считают, что в середине расстояния между частицами в результате взаимодействия ДЭС потенциал принимает значение $2\varphi_x$.

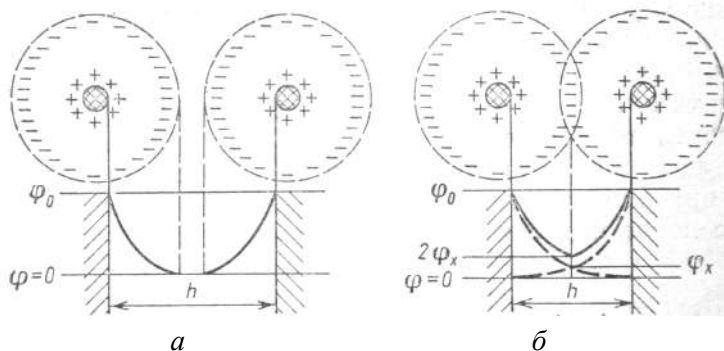


Рис. 5.5

Схема распределения электрического потенциала между двумя одноименно заряженными частицами (пластинами) при неперекрываемых (а) и перекрываемых (б) двойных электрических слоях

Таким образом, для определения расклинивающего давления интегрирование уравнения (5.28) необходимо провести в пределах падения потенциала при расталкивании частиц, т. е. от $2\varphi_x$ до нуля:

$$P_{эл} = \int_{2\varphi_x}^0 \rho d\varphi. \quad (5.29)$$

Сопоставляя уравнение Пуассона с соотношением Пуассона — Больцмана при условии малости потенциала

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon}; \quad \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \chi^2\varphi, \quad (5.30)$$

имеем

$$\rho = -\frac{\varepsilon\theta^2}{4\pi}\varphi. \quad (5.31)$$

Подставляя это выражение для ρ в (5.29), получим

$$\Pi = \int_0^{2\varphi_x} \frac{\varepsilon\chi^2}{4\pi} \varphi d\varphi = \frac{\varepsilon\chi^2}{2\pi} \varphi_x^2. \quad (5.32)$$

Учитывая уравнение (5.20) и что $h = 2x$, окончательно имеем зависимость расклинивающего давления от расстояния для низких потенциалов

$$\Pi_{эл} = \frac{\varepsilon\chi^2 \varphi_\delta^2}{2\pi} e^{-\chi h}. \quad (5.33)$$

Если провести подобный вывод для случая высоких потенциалов и больших расстояний между частицами, то уравнение расклинивающего давления примет следующий вид:

$$\Pi_{эл} = 64C_0RT\gamma^2 e^{-\chi h}, \quad (5.34)$$

где

$$\gamma = \frac{\exp\left(\frac{zF\varphi_\delta}{2RT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{zF\varphi_\delta}{2RT}\right) + 1}, \quad (5.35)$$

а потенциал в ДЭС падает в соответствии с уравнением

$$\varphi = \frac{4RT}{F} \gamma e^{-\chi x}. \quad (5.36)$$

Обращает на себя внимание тот факт, что расклинивающее давление при малых потенциалах (5.33) сильно зависит от его величины (пропорционально φ_δ^2), а с ростом потенциала эта зависимость становится менее заметной. При больших φ_δ величина потенциала перестает влиять на расклинивающее давление. Такое положение можно объяснить тем, что с ростом потенциала одновременно увеличивается притяжение противоионов к поверхности, заряд которой почти не меняется.

Для того чтобы получить энергию электростатического отталкивания частиц, интегрируем уравнение (5.28) после подстановки соотношения (5.33). Расстояние меняется от h до ∞ :

$$U_{эл} = \int_h^\infty \Pi_{эл} dh = \int_h^\infty \frac{\varepsilon\chi^2 \varphi_\delta^2}{2\pi} e^{-\chi h} dh = \frac{\varepsilon\chi^2 \varphi_\delta^2}{2\pi(-\chi)} \int_h^\infty e^{-\chi h} d(-\chi h). \quad (5.37)$$

Окончательно имеем

$$U_{эл}(H) = \frac{\varepsilon\chi \varphi_\delta^2}{2\pi} e^{-\chi h}. \quad (5.38)$$

Для случая больших величин потенциалов подобное интегрирование приводит к соотношению

$$U_{эл}(H) = \frac{64C_0RT}{\chi} \gamma^2 e^{-\chi h}. \quad (5.39)$$

Таким образом, энергия отталкивания, как и электростатическая составляющая расклинивающего давления, возрастает с уменьшением расстояния H между взаимодействующими поверхностями по экспоненциальному закону.

Характер электростатического взаимодействия сложнее, если знак зарядов поверхностей одинаков, но различны величины их потенциалов (соответственно φ_{δ_1} и φ_{δ_2}). Кроме того, при его оценке необходимо принимать во внимание кривизну поверхностей, которая также может различаться для частиц различной природы. Приближенное уравнение для энергии ионно-электростатического взаимодействия сферических частиц при произвольных потенциалах и радиусах кривизны их поверхностей дано в работе [276]. Вывод его основан на двух основных допущениях. Полагается, что потенциал каждой из частиц (φ_{δ_1} и φ_{δ_2}) достаточно мал, а их радиусы (R_1 и R_2) гораздо больше толщины диффузионного слоя. В этом случае

$$U_{эл} = \frac{\varepsilon R_1 R_2 (\varphi_{\delta_1}^2 + \varphi_{\delta_2}^2)}{4(R_1 + R_2)} \cdot \left\{ \frac{2\varphi_{\delta_1} \varphi_{\delta_2}}{\varphi_{\delta_1}^2 + \varphi_{\delta_2}^2} \ln \frac{[1 + \exp(-\chi H)]}{[1 - \exp(-\chi H)]} + \ln [1 - \exp(-2\chi H)] \right\}. \quad (5.40)$$

Из полученных уравнений следует, что на больших расстояниях взаимодействие двойных слоев экспоненциально убывает, а показатель экспоненты равен χH . При идентичности взаимодействующих тел и равенстве их потенциалов на всех расстояниях действуют силы отталкивания. Такая же картина наблюдается и при различной природе поверхностей при условии независимости зарядов одинакового знака от толщины слоя. Если условие постоянства задать для штерновских потенциалов ($\varphi_{\delta_1}, \varphi_{\delta_2} = \text{const}$) при совпадении их знаков, то отталкивание обнаруживается на сравнительно далеких расстояниях. На меньших расстояниях действуют молекулярные силы притяжения. Высота барьера определяется величиной меньшего из потенциалов и уменьшается с убыванием последнего [276]. Большой по величине потенциал оказывает существенное влияние лишь на радиус действия сил электростатического отталкивания. При противоположных знаках зарядов поверхностей следует ожидать только притяжения.

Некоторые из результатов расчета величин энергий электростатического отталкивания для различных постоянных значений φ_{δ_1} и φ_{δ_2} представлены на рисунке 5.6 [277]. При вычислениях авторы работы [277] использовали табулированные данные, приведенные в [278].

Следует отметить, что прямое измерение потенциала φ_{δ} представляет собой сложную задачу, так что о его величине обычно судят на основе экспериментального измерения ξ -потенциала (положение ξ -потенциала показано на рис. 5.3). Последний действительно близок к φ_{δ} , если поверхность достаточно гладкая и вязкость жидкости незначительно изменяется в приповерхностном слое. Для микронных частиц при слишком низких концентрациях электролитов можно

пренебречь поляризацией ДЭС и рассчитывать ξ -потенциал, по уравнению Смолуховского [149]⁴ на основе электрокинетических измерений:

$$\xi = \frac{4\pi}{\epsilon} U \mu \cdot 300^2, \quad (5.41)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость; $U = \frac{S}{tH}$ — электрофоретическая скорость частиц, см/с; S — путь, см, пройденный частицей за время t , с; $H = \frac{V}{300l}$ — средняя величина градиента потенциала (абсолютные электростатические единицы); l — расстояние между электродами, см; μ — вязкость исследуемого раствора, П.

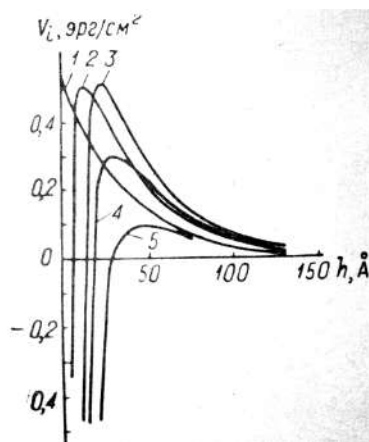


Рис. 5.6

Зависимость энергии ионно-электростатического взаимодействия двух пластин от расстояния между ними в 0,01 н в растворе I—I-валентного электролита при различных потенциалах ϕ_{δ_1} и ϕ_{δ_2} соответственно:

1 — 46, 1 и 46,1 мВ; 2 — 78,6 и 46,1 мВ; 3 — 153,6 и 46,1 мВ; 4 — 153,6 и 35,8 мВ; 5 — 153,6 и 20,5 мВ.

Механизм формирования ДЭС в присутствии ионогенных ПАВ на поверхности пузырьков воздуха (на границе «вода — воздух») изложен в предыдущих разделах (см. главу III). Адсорбция ПАВ определяет знак и величину поверхностного заряда, а соответствующую величину ϕ_{δ} -потенциала можно рассчитать на основе уравнения Пуассона — Больцмана, используя граничные условия,

⁴ Как известно, под ξ -потенциалом понимают потенциал, возникающий на плоскости скольжения при относительном движении дисперсной фазы и дисперсионной среды за счет отрыва части диффузионного слоя (рис. 5.3).

выражающие величину поверхностного заряда q_s через поток электрической индукции:

$$4\pi q_s = -\epsilon \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=0}. \quad (5.42)$$

Поскольку обоснованные представления о механизме формирования ДЭС на чистой поверхности воды до последнего времени отсутствовали, для измерения ее ξ -потенциала ограничивались измерением скорости электрофореза газовых пузырьков [276] и расчетом электрокинетического потенциала по уравнению Смолуховского (5.41). Измеренные ξ -потенциалы воды и водных растворов электролитов оказались отрицательными. При концентрации электролита $c^{ei} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л электрокинетический потенциал составляет $-75 \dots -80$ мВ и становится неизмеримо малым при концентрации электролита $c^{ei} = 2 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Очевидно, что падение потенциала по мере увеличения концентрации электролита обусловлено, как обычно, сжатием диффузной части ДЭС.

Измерение потенциала двойного диффузионного слоя в пенных пленках, стабилизированных ионогенными ПАВ, проведено в работах [279–281]. Исходя из равновесных толщин пенных пленок H_0 на основании теории ДЛФО рассчитаны значения φ_δ , которые, как и следовало ожидать, возрастают вплоть до насыщения поверхностных слоев при увеличении концентрации ПАВ (рис. 5.7).

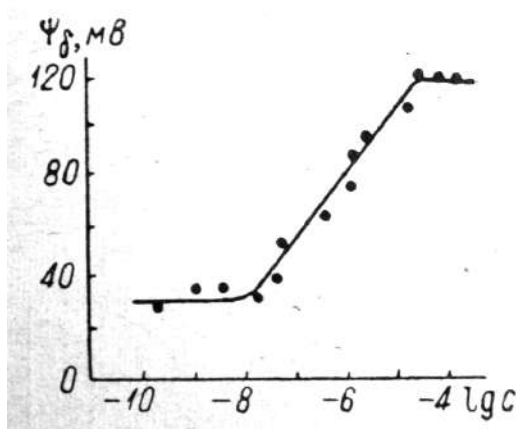


Рис. 5.7

Зависимость потенциала диффузной части двойного слоя в прослойке пены от концентрации Na-додецилсульфата-1 в растворе KCl при постоянной ионной силе $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л

Для пенных пленок, стабилизированных лауратом натрия [279], сапонином [279], полиглицолевым эфиром октилфенола [281], тетрадецилсульфатом натрия [281] и додецилсульфатом натрия [284], φ_δ соответственно составляет 50, 90, 35, 115 и 39 мВ.

Данные получены для условия, когда концентрация неорганического электролита настолько низкая, что равновесные толщины пленок превышают вели-

чину $6 \cdot 10^{-6}$ см, т. е. когда можно пренебречь молекулярной составляющей расклинивающего давления по сравнению с перепадом лапласовского давления в двухсторонней пенной пленке и определить значение Φ_8 .

Для ряда ПАВ на основе экспериментальных измерений равновесных толщин пенных пленок вычислены значения Φ_8 -потенциалов, соответствующие максимальной адсорбции ПАВ (рис. 5.7). Полученные результаты представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Значения Φ_8 -потенциала, соответствующие максимуму адсорбции некоторых ПАВ

ПАВ	$c \cdot 10^6$, моль/л	Φ_8 , мВ
Монодециловый эфир гексаоксиэтиленгликоля	12,0	54
Na-октадецилсульфат-1	60,0	150
Na-тетрадецилсульфат-1	32,0	115
Полиэтиленгликолевый эфир октилфенола, содержащий 20 этиленоксидных групп	4,6	36
Сукрозедододецилуретан	35,0	26
Цетилпиридиний хлорид	14,2	100

5.1.3. Структурная составляющая расклинивающего давления

Структурная составляющая обусловлена существованием вблизи гидрофильных поверхностей граничных слоев воды с измененной по сравнению с объемной водой структурой [282]. Доказательства этого получены методами ИК-спектроскопии, ЯМР, ЭПР, измерением вязкости в тонких кварцевых капиллярах и др. [339].

Поведение лиофилизированных дисперсных систем далеко не всегда полно описывается действием электростатических сил отталкивания и молекулярного притяжения. Общеизвестны факты высокой устойчивости дисперсных систем при низком или практически отсутствующем заряде поверхности [282–284]. Причиной столь высокой устойчивости чаще всего является сольватно-адсорбционный фактор стабилизации (в терминологии Б. В. Дерягина — структурная составляющая расклинивающего давления), обусловленный формированием на поверхности частиц граничных сольватных слоев молекул растворителя.

Вискозиметрическими исследованиями установлено, например, наличие гидратных оболочек на поверхности латексных частиц [285], эффективная толщина которых имеет порядок 10^{-8} м и зависит от ряда факторов — степени насыщения адсорбционных слоев стабилизатором, температуры, концентрации и природы электролита. Косвенным подтверждением наличия для таких систем сольватно-адсорбционного фактора устойчивости служат результаты исследований [284] по коагуляции латексов. При этом предполагается, что существенный вклад этого фактора в устойчивость латексных дисперсных систем обусловлен образованием водородных связей между эфирными и карбоксильными группировками с диполями воды.

Для оценки этого фактора стабилизации в обобщенную теорию ДЛФО, помимо электростатической и молекулярной составляющих сил взаимодейст-

вия, вводится третий член — структурная составляющая [282] и предлагается экспоненциальный закон изменения структурных сил $\Pi_c(H)$ в функции расстояния (H) между взаимодействующими поверхностями

$$\Pi_c(H) = K \exp\left(-\frac{H}{l}\right), \quad (5.43)$$

где K и $l > 0$ — некоторые константы.

Величину K связывают с ориентационной упорядоченностью дипольных молекул жидкости, а l — с соответствующей длиной корреляции. Однако эмпирические параметры K и l трудноопределимы для реальных дисперсных систем. Сложность их определения состоит в том, что для учета сольватной (структурной) составляющей необходимо определить толщину граничных слоев, а также выявить влияние заряда поверхности на константу K .

По нашему мнению [286], физико-химическая природа основных факторов агрегативной устойчивости лиофилизированных дисперсных систем может быть с наибольшей полнотой выявлена при исследовании кинетики их коагуляции в зависимости от интенсивности коагулирующего воздействия электролитов.

Известно, что, если отсутствует электростатический барьер отталкивания, константа скорости «быстрой» коагуляции (K_6) в соответствии с теорией Смолуховского [287] определяется как

$$K_6 = \frac{8 k T}{3 \eta}, \quad (5.44)$$

где k — константа Больцмана, η — вязкость раствора, Па·с.

При наличии потенциального барьера отталкивания ΔU константа скорости коагуляции K_m определяется как [286]

$$K_m = K_6 \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right), \quad (5.45)$$

где $\Delta U/(kT)$ — фактор замедления коагуляции.

Величина потенциального барьера ΔU , в общем случае, является суммой электростатических сил отталкивания, молекулярных сил притяжения и структурных (сольватных) сил отталкивания

$$\Delta U = \Delta U_{\text{мол}} + \Delta U_{\text{эл}} + \Delta U_{\text{сол}}. \quad (5.46)$$

Определить экспериментально $\Delta U_{\text{сол}}$ можно при условии отсутствия электростатического барьера отталкивания ($\Delta U_{\text{мол}} = \Delta U_{\text{эл}}$) за счет введения в дисперсную систему определенного количества электролита. В этом случае потенциальный барьер отталкивания дисперсных частиц определяется сольватной составляющей

$$\Delta U = \Delta U_{\text{сол}}.$$

Переписав (5.45) относительно ΔU с учетом (5.47), получим

$$\Delta U_{\text{сол}} = kT \ln(K_6/K_m). \quad (5.47)$$

При этом появляется возможность экспериментального определения потенциального барьера отталкивания, обусловленного действием сольватных (структурных) сил.

В качестве объекта исследования использовали полистирольный латекс, стабилизированный ионогенным (ПАВ) — олеатом натрия в количестве 0,175 моль на 1 кг латекса, а также неионогенными ПАВ — оксиэтилированными изookтилфенолами ОП-4 и ОП-7. Все опыты проведены при pH = 6,3–6,5, соответствующих достаточно высокой устойчивости латекса. Электролитом служил KCl.

Для оценки влияния электролита на электроповерхностные свойства частиц латекса каждая из систем подвергалась электрофоретическим исследованиям. В раствор KCl заданной концентрации вводили необходимое количество 3%-ного латекса и в течение 15 с интенсивно перемешивали на магнитной мешалке. Полученная таким образом дисперсия содержала 18 мг/л латекса. Раствор заливали в плоскопараллельную кварцевую ячейку для измерения электрокинетического ξ -потенциала методом микроэлектрофореза. Для расчета ξ фиксировали скорость движения не менее 20 видимых частиц с размером около 1,5 мкм и проводили соответствующую статистическую обработку результатов. Расчет проводили по уравнению Смолуховского (5.41).

Для изучения кинетики коагуляции латекса использовали нефелометрический метод. В раствор электролита, помещенный в термостатируемую измерительную ячейку прибора ЛМФ-69, вводили необходимое количество концентрированного латекса при непрерывном интенсивном перемешивании в течение 15 с. С момента ввода латекса фиксировали изменение оптической плотности во времени. Измерения, как правило, проводили не более 10 мин до установления постоянных величин оптической плотности, при длинах волн 450 и 540 нм.

Расчет экспериментальных констант скорости коагуляции проводили согласно уравнению, приведенному в [288],

$$K_m = \frac{1}{(v_0 \tau_{1/2})}, \quad (5.48)$$

где v_0 — начальное число частиц, $\text{част}/\text{м}^3$; $\tau_{1/2}$ — время половинной коагуляции, с.

Половинное время коагуляции $\tau_{1/2}$ определяли с использованием эмпирического уравнения Геллера для расчета среднего радиуса частиц «белых золь», что допустимо в начальный период коагуляции, когда идет взаимодействие разных частиц друг с другом [288]:

$$v_\Sigma = \frac{v_0}{1 + \frac{\tau}{\tau_{1/2}}}. \quad (5.49)$$

Учитывая, что число частиц

$$v = \frac{m}{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho}, \quad (5.50)$$

где m — масса дисперсной фазы, кг; ρ — плотность дисперсной фазы, кг/м³; $\tau_{1/2}$ определялась как котангенс угла наклона первоначального участка зависимости $(r_0^3/r^3 - 1)$ от τ , где r_0 — средний радиус частиц в момент времени $\tau = 0$.

В соответствии с теорией ДЛФО энергия электростатического отталкивания для двух сферических частиц при постоянных потенциалах поверхности, принимая, что $r_1 = r_2 = r$, $\phi_{01} = \phi_{02} = \xi$, может быть определена по уравнению, приведенному в [149],

$$U_{эл} = \frac{\epsilon r^2 \xi^2}{4r} \cdot \frac{\ln(1 + \exp^{-\chi h})}{(1 - \exp^{-\chi h}) + \ln(1 - \exp^{\chi h})}, \quad (5.51)$$

где χ — обратный радиус Дебая, м⁻¹; ϵ — диэлектрическая постоянная; r_1, r_2 — радиусы частиц, м; h — расстояние между частицами, м; ξ — электрокинетический потенциал, В.

Энергию молекулярного притяжения для двух сферических частиц равного радиуса, с учетом электромагнитного запаздывания, на расстояниях (h) между частицами менее $150 \cdot 10^{-10}$ м рассчитывали по уравнению [288]

$$U_{мол} = -\frac{A r}{12 h \cdot \frac{\lambda}{\lambda + 11,12 h}}, \quad (5.52)$$

где A — константа Гамакера, Дж; $\lambda = 10^{-7}$, м.

Энергию взаимодействия частиц при различной концентрации электролита в соответствии с теорией ДЛФО определяли как сумму электростатических сил отталкивания и молекулярных сил притяжения

$$U = U_{эл} + U_{мол}. \quad (5.53)$$

При определенной концентрации электролита, в условиях отсутствия электростатического барьера отталкивания, энергию структурной составляющей определяли по формулам (5.47), (5.48).

Результаты исследования влияния концентрации НПАВ и электролита на электрокинетический потенциал частиц латекса представлены на рисунке 5.8.

Данные для рисунка 5.8 определены без учета эффекта релаксации при числе параллельных измерений $n = 4$ с доверительным интервалом $\pm 2,7$ мВ, $\alpha = 0,95$. Как и ожидалось, концентрация неионогенного стабилизатора практически не влияет на электроповерхностные свойства частиц латекса. Однако увеличение концентрации электролита KCl приводит к падению отрицательного заряда поверхности частиц латекса, обусловленного влиянием анионного ПАВ — олеата натрия.

На рисунке 5.9 представлены результаты расчетов потенциальной энергии взаимодействия по уравнениям (5.51)–(5.53) для частиц полистирольного латекса, дополнительно стабилизированного ОП-4 или ОП-7 в количестве от 1,0 до 10,0 мкмоль/кг, при различных концентрациях электролита KCl (кривые 1–4).

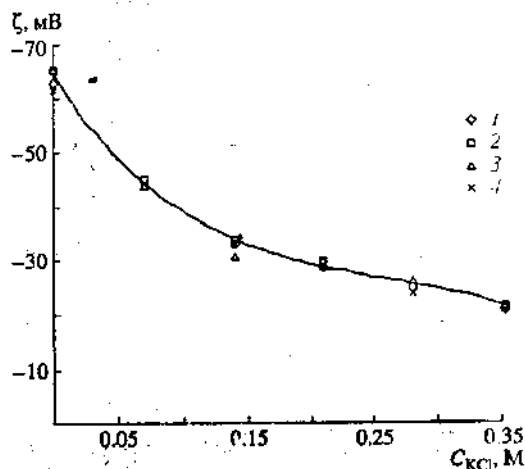


Рис. 5.8

Зависимость электрокинетического потенциала частиц латекса от концентрации электролита KCl при разном количестве НПАВ:

1 — без НПАВ; 2 — ОП-7 1,0 мкмоль/кг; 3 — ОП-7 7,5 мкмоль/кг; 4 — ОП-4 7,5 мкмоль/кг.

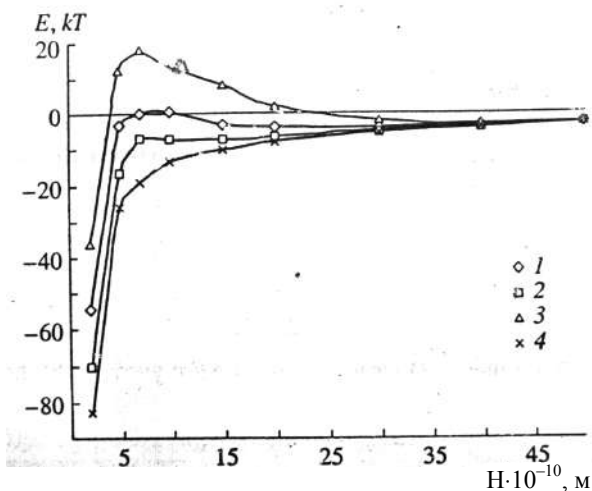


Рис. 5.9

Потенциальная энергия взаимодействия частиц латекса при концентрации KCl: 1 — 0,21 моль/л; 2 — 0,28 моль/л; 3 — 0,14 моль/л; 4 — 0,35 моль/л. Диапазон концентраций ОП-4 и ОП-7 от 1,0 до 10,0 мкмоль/кг латекса.

В качестве исходных данных для расчетов использовали $A = 1 \cdot 10^{-20}$ Дж, $r_0 = 90,0$ нм; значения ξ -потенциала взяты из рисунка 5.8. Путем варьирования параметров, входящих в уравнения (5.51)–(5.53) — константы Гамакера и ξ -потенциала, оценена возможная погрешность при определении электростатического барьера отталкивания. Рассматриваемый образец латекса независимо от количества дополнительно введенного НПАВ (в исследуемом диапазоне кон-

центраций) достигает состояния, близкого к отсутствию электростатического барьера отталкивания. При концентрации KCl 0,21 моль/л электрокинетический потенциал частиц латекса составляет $\xi = -29,5$ мВ, а величина барьера на кри-
 вых парного взаимодействия не превышает $1,2 kT$, при $A = 1 \cdot 10^{-20}$ Дж. При кон-
 центрации KCl 0,35 моль/л — $\xi = -20,5$ мВ, барьер электростатического оттал-
 кивания отсутствует при $A = 1 \cdot 10^{-20}$ Дж и не превышает $1,2 kT$ при $A = 0,5 \cdot 10^{-20}$
 Дж. При определении энергетического барьера, связанного с действием струк-
 турных сил по уравнениям (5.48) и (5.49), кинетика коагуляции полистирольно-
 го латекса при увеличении концентрации электролита KCl от 0,21 моль/л до
 0,35 моль/л практически не изменялась. Поэтому на рисунке 5.10 и в табли-
 це 5.2 приведены результаты экспериментов при концентрации электролита
 KCl 0,21 моль/л.

Кинетика коагуляции латекса представлена в виде зависимости $(r_0^3/r^3 - 1)$
 от τ на рисунке 5.10, где r_0 — первоначальный радиус. Первоначальный радиус
 частиц латекса, определенный методом Геллера, составлял $90 \pm 2,1$ нм при чис-
 ле параллельных измерений $n = 10$, $\alpha = 0,95$. Кривая 1 (рис. 5.10) представляет
 теоретическую зависимость изменения размера частиц от времени, рассчитан-
 ную исходя из константы «быстрой» коагуляции $K_6 = 1,073 \cdot 10^{-17}$ м³/с ($t = 20^\circ\text{C}$,
 $\eta = 1,005 \cdot 10^{-3}$ Па·с). Кривые 2–7 (рис. 5.10) описывают кинетику роста среднего
 радиуса частиц латекса без добавок НПАВ (кривая 2), в присутствии ОП-4
 (кривые 4–7) и ОП-7 (кривая 3). Константы скорости коагуляции и величины
 энергий сольватно-адсорбционного барьера, рассчитанные по уравнениям
 (5.48) и (5.49) на основании экспериментальных данных (число параллельных
 измерений $n = 6$, $\alpha = 0,95$), приведены в таблице 5.2.

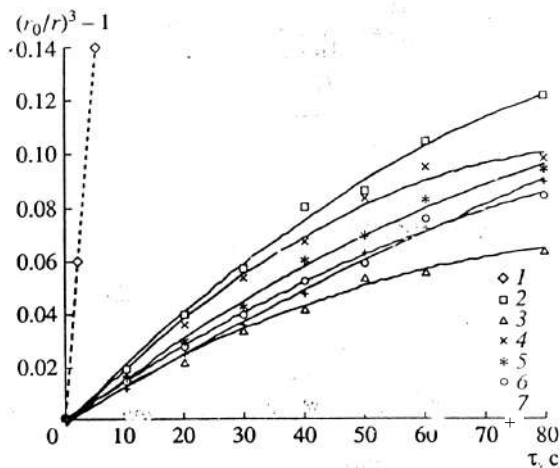


Рис. 5.10

Кинетика роста среднего радиуса частиц латекса:

1 — теоретическая зависимость; 2 — без НПАВ; 3 — ОП-7; 10 мкмоль/кг; 4 —
 ОП-4, 1,0 мкмоль/кг; 5 — ОП-4, 3 мкмоль/кг; 6 — ОП-4, 6 мкмоль/кг; 7 — ОП-
 4, 10 мкмоль/кг. Концентрация KCl 0,21 моль/л.

Таблица 5.2

Константы скорости коагуляции и энергии сольватно-адсорбционного барьера в зависимости от количества НПАВ

Количество НПАВ·10 ⁵ , моль/кг	ОП-4		ОП-7	
	$K_{\text{эсп}} \cdot 10^{19}, \text{ м}^3/\text{с}$	U, kT	$K_{\text{эсп}} \cdot 10^{19}, \text{ м}^3/\text{с}$	U, kT
Без НПАВ	6,82	2,75±0,1	6,82	2,75±0,1
0,1	6,39	2,82±0,05	6,08	2,87±0,05
0,35	5,85	2,91±0,08	5,45	2,98±0,07
0,5	5,08	3,05±0,05	4,78	3,11±0,05
0,75	4,69	3,13±0,08	4,50	3,17±0,05
1,0	4,33	3,21±0,05	3,99	3,30±0,1

Полученные величины энергий сольватно-адсорбционного барьера согласуются с их теоретической оценкой, приведенной в [282]. Так, согласно расчетам по уравнениям обобщенной теории ДЛФО, высота потенциального барьера структурных сил для частиц кварца $r = 0,1$ мкм составляет 30–40 kT при низком потенциале поверхности (≈ 25 мВ) и 8–40 kT в изоэлектрической точке.

Согласно современным теоретическим представлениям, в реальных системах локальное гидродинамическое взаимодействие препятствует достижению быстрого режима коагуляции, вследствие чего константу скорости «быстрой» коагуляции следует уменьшить вдвое [289]. В данной работе константу скорости «быстрой» коагуляции рассчитывали по уравнению (5.44). Если согласно [289] вдвое уменьшить константу медленной коагуляции $K_6 = 5,35 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$, то и тогда экспериментальная константа превышает теоретическую в 10–15 раз. В терминах энергии взаимодействия частиц дисперсий это означает, что барьер отталкивания составляет за счет сольватно-адсорбционного фактора дополнительно до 2,6 kT для латекса, стабилизированного НПАВ. По нашим первоначальным представлениям, разница между значениями энергии сольватного фактора исходного и стабилизированного латекса ожидалась выше. Высокое значение величины сольватного барьера для исходного латекса можно объяснить тем, что в условиях эксперимента при pH = 6,3–6,5 значительная часть, а именно 20–28% основного стабилизатора — олеата натрия, находится в недиссоциированной (неионогенной) форме. С учетом этого обстоятельства в устойчивость исходного латекса, даже в присутствии ионогенного ПАВ, значительную роль вносит сольватный фактор.

Согласно таблице 5.2, увеличение числа оксиэтилированных групп в молекуле неионогенного стабилизатора вызывает рост сольватного энергетического барьера, что согласуется с данными, приведенными в работе [290]. Это объясняется тем, что по мере увеличения числа оксиэтилированных групп растет гидрофильно-лиофильное соотношение молекул НПАВ, т. е. они становятся более гидрофильными.

Полученные результаты экспериментальных исследований не входят в противоречие с имеющимися в настоящее время представлениями о причинах

устойчивости полистирольных латексов. Действительно, как отмечается в ряде работ [283, 284, 291], основной причиной устойчивости является заряд поверхности. Вместе с тем прогнозируемое наличие структурных сил [283, 284] или структурно-механического барьера [292], проявляется особенно значительно в присутствии НПАВ и в условиях близости к изоэлектрическому состоянию.

Приведенные результаты кинетики коагуляции лиофилизированных дисперсных систем на примере полистирольного латекса показывают возможность определения сольватно-адсорбционной составляющей устойчивости и позволяют оценить стабилизационные свойства НПАВ.

5.1.4. Общая энергия взаимодействия

Суммируя все вышеизложенное, можно заключить, что при коагуляционном и гетерокоагуляционном взаимодействии должен существовать баланс сил отталкивания и притяжения, зависящий от расстояния между взаимодействующими поверхностями.

Этот баланс определяется уравнением (5.46). Учитывая, что в основном знак и величина ΔU определяются электростатическими силами отталкивания $\Delta U_{\text{эл}}$ и дисперсионными силами притяжения $\Delta U_{\text{мол}}$, уравнение (5.46) предстает в виде уравнения

$$U = \Delta U_{\text{эл}} + \Delta U_{\text{мол}}. \quad (5.54)$$

Имея отдельные выражения для энергии отталкивания и энергии притяжения частиц, простым сложением получим общую энергию взаимодействия между двумя поверхностями, приходящуюся на 1 см^2 площади. В случае малых потенциалов

$$U(h) = \frac{\varepsilon \chi \varphi_0^2}{2 \pi} \cdot e^{-\chi h} - \frac{A^*}{12 \pi H}. \quad (5.55)$$

При больших потенциалах и расстояниях между частицами:

$$U(h) = \frac{64 c_0 R T}{\chi} \gamma^2 \cdot e^{-\chi h} - \frac{A^*}{12 \pi H^2}. \quad (5.56)$$

В соответствии с теорией ДЛФО эти итоговые соотношения определяют поведение дисперсных систем. Их устойчивость или скорость коагуляции зависят от знака и величины общей потенциальной энергии взаимодействия частиц. Положительная энергия отталкивания $U(H)$ с увеличением расстояния уменьшается по экспоненциальному закону, а отрицательная энергия притяжения $U''(H)$ обратно пропорциональна квадрату расстояния (рис. 5.11). В результате на малых (при $H \rightarrow 0$, $U' \rightarrow \text{const}$, $U'' \rightarrow \infty$) и больших (экспонента убывает значительно медленнее, чем степенная функция) расстояниях между частицами преобладает энергия притяжения, а на средних расстояниях — энергия электростатического отталкивания. Первичный минимум соответствует непосредственному слипанию частиц; вторичный — их притяжению через прослойку среды (рис. 5.11). Максимум на промежуточных расстояниях характеризует потенциальный барьер, препятствующий слипанию частиц. Силы взаимодействия могут распространяться на расстояния до сотен нанометров.

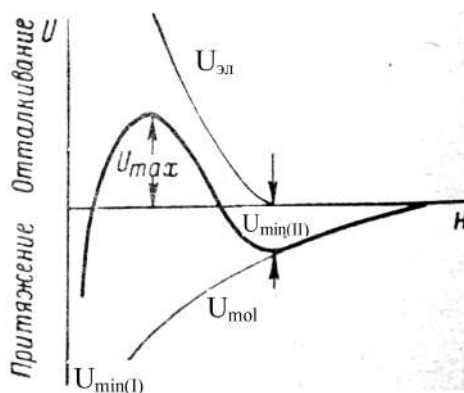


Рис. 5.11

Потенциальные кривые взаимодействия частиц

Различают три наиболее характерных вида потенциальных кривых, отвечающих определенным состояниям дисперсных систем (рис. 5.12).

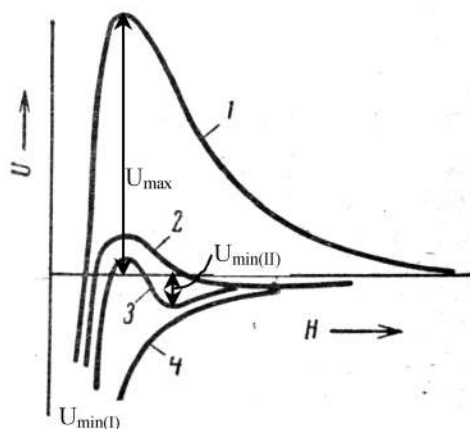


Рис. 5.12

Потенциальные кривые для дисперсных систем с разной степенью и характером устойчивости

Четвертая кривая на рисунке 5.12 отвечает такому состоянию дисперсной системы, когда на любом расстоянии H между частицами преобладают энергии притяжения над энергиями отталкивания. Не меняет этого соотношения и тепловое движение. В таком состоянии в дисперсных системах наблюдается быстрая коагуляция (или гетерокоагуляция) с образованием агрегатов частиц; в системах с жидкой или газообразной дисперсными фазами происходит коалесценция.

Первая и аналогичная ей вторая кривая имеют достаточно высокий потенциальный барьер U_{\max} , препятствующий коагуляции частиц, т. е. их сближению на малые расстояния H , в области которых преобладают молекулярные силы притяжения. Если высота энергетического барьера достаточно велика ($U_{\max} \gg kT$), т. е. намного больше тепловой энергии движения частиц ($1,5 kT$),

то вероятность коагуляции в таких условиях чрезвычайно мала и дисперсные системы обладают высокой агрегативной устойчивостью. В общем случае вероятность коагуляции в первичном минимуме, характеризуемом U_{\min} (I), определяется высотой энергетического барьера.

Наконец, третья кривая, на которой имеется высокий потенциальный барьер и вторичный минимум U_{\min} (II) характеризует такое состояние системы, когда агрегация частиц происходит на расстояниях H , соответствующих вторичному минимуму.

Частицы при этом не имеют непосредственного контакта благодаря наличию высокого потенциального барьера и разделены прослойкой среды. Очевидно, что такое состояние отвечает обратимости коагуляции, т. е. пептизации [149]. Пептизация возможна вследствие небольшой величины вторичного минимума, соизмеримого с энергией теплового движения частиц.

С учетом кривизны взаимодействующих поверхностей (радиуса частиц r) уравнения (5.55) и (5.56) энергии коагуляционного взаимодействия имеют вид

$$U(h) = \frac{\varepsilon r^2 \varphi_\delta^2}{4} \cdot \left\{ \ln \left[\frac{1 + \exp(-\chi h)}{1 - \exp(-\chi h)} \right] + \ln[1 - \exp(-\chi h)] \right\} - \frac{A^* r}{12h(\lambda + 11, 12h)}. \quad (5.57)$$

Уравнение (5.57) получено путем суммирования (5.52) и (5.53).

При рассмотрении гетерокоагуляционного взаимодействия, т. е. взаимодействия различных по природе и физико-химическим характеристикам частиц, должно учитываться еще большее количество параметров — потенциалы и размеры частиц первого (r_1, φ_{δ_1}) и второго (r_2, φ_{δ_2}) видов.

Энергия гетерокоагуляционного взаимодействия в зависимости от расстояния между частицами различной природы может быть рассчитана с помощью уравнения

$$U(h) = \frac{\varepsilon r_1 r_2 (\varphi_{\delta_1}^2 + \varphi_{\delta_2}^2)}{4(r_1 + r_2)} \cdot \left\{ \frac{2\varphi_{\delta_1} \varphi_{\delta_2}}{\varphi_{\delta_1}^2 + \varphi_{\delta_2}^2} \cdot \ln \left[\frac{1 + \exp(-\chi h)}{1 - \exp(-\chi h)} \right] + \ln[1 - \exp(-2\chi h)] \right\} - \frac{A^* r_1 r_2}{6h(r_1 + r_2)}. \quad (5.58)$$

Уравнение (5.58) получено путем суммирования (5.16) и (5.40). С учетом электромагнитного запаздывания молекулярная составляющая в уравнении (5.58) рассчитывается по уравнению (5.53).

Уравнение (5.58) было использовано нами в ряде работ по изучению кинетических закономерностей флотационного разделения различных коллоидных систем. Применительно к флотационным процессам гетерокоагуляционное взаимодействие рассматривалось между пузырьком воздуха и частицами дисперсной фазы коллоидных систем (гидрозолей, эмульсий и биокolloидов). Результаты этих исследований представлены в главе VI.

Здесь отметим лишь, что в ходе изучения закономерностей микрофлотации были получены все три вида потенциальных кривых (см. рис. 5.12). При этом

вид кривых потенциальных энергий взаимодействия пузырьков воздуха с коллоидными частицами определяется и регулируется введением во флотационную систему ПАВ-собирателей, органических полиэлектролитов-флокулянтов и неорганических электролитов.

5.2. Адсорбция собирателей на поверхности флотируемых частиц

5.2.1. Граница раздела фаз жидкость — твердое тело

Выбор собирателей для флотации частиц дисперсной фазы гидрозолей и суспензий во многом определяется механизмом адсорбции ПАВ-собирателей на поверхности частиц. Поскольку сведения о механизме и закономерностях адсорбции ПАВ на твердых поверхностях хотя и многочисленны [35, 163, 293, 294], но крайне противоречивы (ввиду чрезвычайно сильной зависимости их от природы сорбента и сорбтива), представлялось целесообразным рассмотреть основные закономерности адсорбции ПАВ-собирателей, находящих широкое практическое применение.

Ниже изложены результаты исследований, поставленных нами [77, 199, 200] в целях выяснения основных закономерностей адсорбции солянокислых солей алкилпиридиния и первичных алифатических аминов диоксидом кремния, а также алкиларилсульфонатов и алкилсульфатов оксидом железа. Характеристика оксидов приведена в таблице 5.3.

Таблица 5.3

Характеристика оксидов железа и кремния

Оксид	Удельная поверхность, м ² /г (БЭТ)	Насыпной вес, кг/м ³	Удельный объем, см ³ /г	Содержание, %
SiO ₂	51,9	334	3,5	SiO ₂ — 90,4; Al ₂ O ₃ — 9,4; F — 0,1
Fe ₂ O ₃	61,1	420	2,3	Fe ₂ O ₃ — 97,2; SO ₄ ²⁻ — 0,9; H ₂ O — 0,4

Эквивалентный размер частиц оксидов кремния и железа, определенный с помощью электронного микроскопа, составлял 0,15–0,43 мкм.

Проведенные измерения и расчеты показали, что ξ -потенциалы поверхностей оксидов, суспендированных в дистиллированной воде в количестве 0,1 г/л, равны соответственно для SiO₂ — 38,4 мВ, а для Fe₂O₃ — +10,2 мВ.

По результатам опытов, часть которых представлена на рисунке 5.13, можно сделать вывод о том, что кинетика адсорбции ПАВ на твердых адсорбентах описывается преимущественно уравнением, аналогичным уравнению реакции первого порядка:

$$\lg \frac{c_0}{c} = k\tau, \quad (5.59)$$

где c_0 — начальная концентрация ПАВ; c — концентрация ПАВ к моменту времени τ ; k — константа скорости адсорбции.

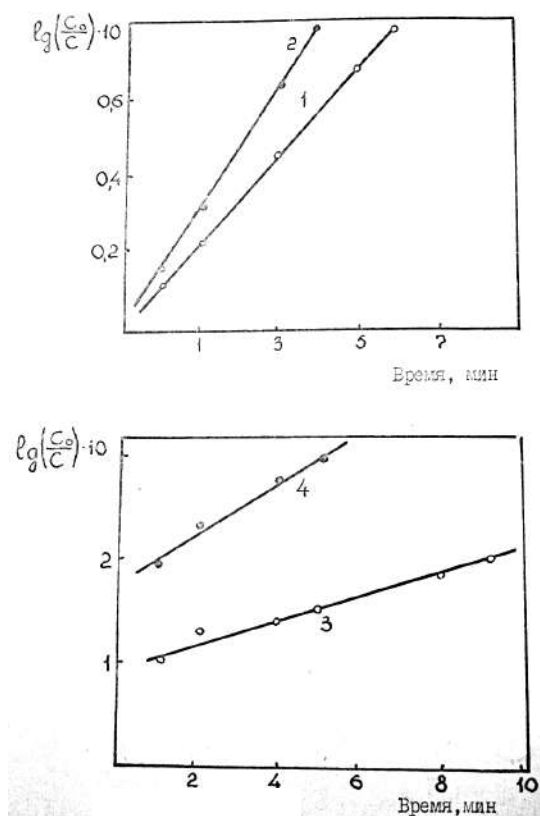


Рис. 5.13

Зависимость между величиной $\lg \frac{C_0}{C}$ и временем адсорбции солянокислых солей децил- (1), додецил- (2), тетрадецил- (3) и гексадецилпиридиния (4) поверхностью диоксида кремния

Значения констант скорости адсорбции солянокислых солей алкилпиридиния возрастают с увеличением числа метиленовых групп в их алкильной цепи и составляют в случае децилпиридиния $0,53 \cdot 10^{-3}$, додецилпиридиния — $0,83 \cdot 10^{-3}$, тетрадецилпиридиния — $0,95 \cdot 10^{-3}$, гексадецилпиридиния — $2,17 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Вид изотерм адсорбции определяется в первую очередь характером сил, регулирующих взаимодействие ПАВ с поверхностью адсорбентов. Изотерма адсорбции солянокислого додециламина диоксидом кремния (рис. 5.14) в исследуемом интервале концентраций достаточно хорошо (с достоверностью 0,95) описывается уравнением Ленгмюра (рис. 5.15).

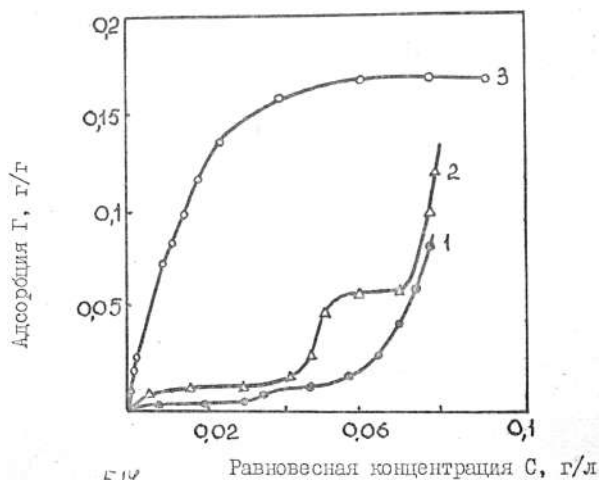


Рис. 5.14

Изотермы адсорбции:

1 — алкиларилсульфонатов (C_{12} – C_{14}); 2 — алкилсульфонатов (C_{12} – C_{14}) на Fe_2O_3 ; 3 — солянокислого додециламина на SiO_2

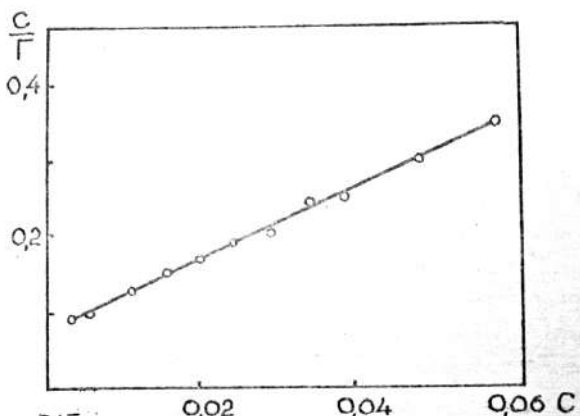


Рис. 5.15

Зависимость между c и c/G при адсорбции солянокислого додециламина на SiO_2

Величина удельной адсорбции солянокислого додециламина, соответствующая его максимальной адсорбции на поверхности диоксида кремния, определенная из экспериментальных данных, равняется $1,4 \cdot 10^{-9}$ моль/ cm^2 . Теоретические расчеты удельной адсорбции при условии, что адсорбированные молекулы солянокислого додециламина образуют на поверхности диоксида кремния плотноупакованный (насыщенный) монослой, приводят к величине удельной адсорбции, равной $1,2 \cdot 10^{-9}$ моль/ cm^2 .

Изотермы адсорбции солей алкилпиридиния диоксидом кремния, а также алкилсульфатов и алкиларилсульфонатов оксидом железа имеют сложный S-образный вид, что указывает на полимолекулярный характер адсорбции (рис. 5.14, 5.16, 5.17).

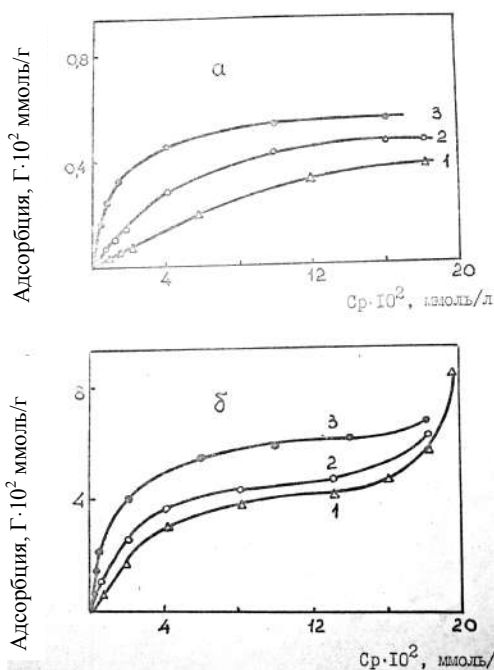


Рис. 5.16

Изотермы адсорбции солянокислых солей децил- (а) и додецилпиридиния (б) поверхностью диоксида кремния. Температура, °С:

1 — 30; 2 — 45; 3 — 60.

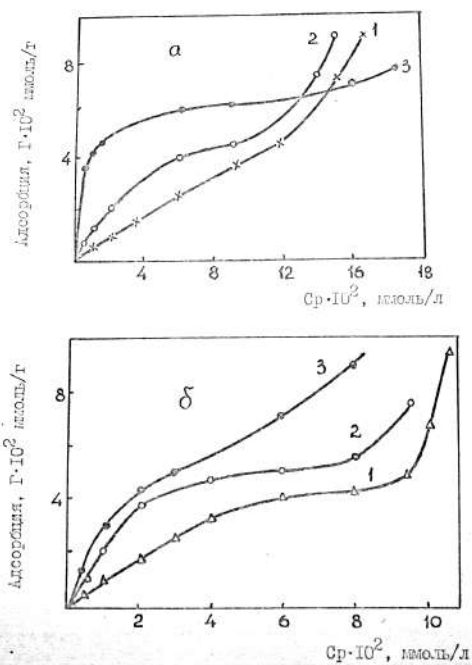


Рис. 5.17

Изотермы адсорбции солянокислых солей тетрадецил- (а) и гексадецилпиридиния (б) поверхностью диоксида кремния. Температура, °С:

1 — 30; 2 — 45; 3 — 60.

Первый адсорбционный слой образуется за счет сил электростатического характера, действующих между отрицательно заряженной поверхностью адсорбента — диоксида кремния и положительно заряженными полярными группами катионных ПАВ, а также между положительно заряженной поверхностью оксида железа и отрицательно заряженными полярными группами анионных ПАВ.

Сказанное подтверждается тем, что с изменением величины адсорбции сорбата на поверхности сорбента меняются величина и знак заряда поверхности сорбента (рис. 5.18), причем с усилением электростатического взаимодействия полярных групп ПАВ с поверхностью адсорбента перезарядка поверхности наступает в области меньших равновесных концентраций ПАВ.

При увеличении в растворе концентрации ПАВ возникает второй адсорбционный слой, в котором молекулы ориентированы углеводородными цепями к первому слою, а полярными группами — к водной среде. При этом равновесная концентрация ПАВ, соответствующая началу формирования второго адсорбционного слоя, совпадает с концентрацией, соответствующей перезарядке поверхности адсорбента (рис. 5.17–5.18).

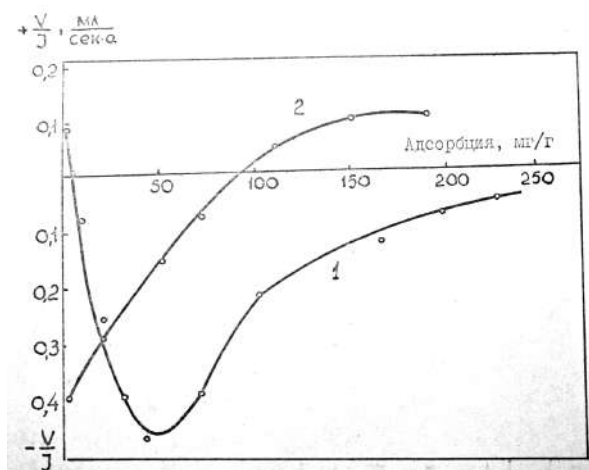


Рис. 5.18

Зависимость между величиной электроосмотического переноса V/J и адсорбцией: 1 — алкилсульфонатов (на 1 г Fe_2O_3); 2 — солей первичных алифатических аминов (на 1 г SiO_2).

С повышением температуры растворов ПАВ от 298 до 333 К вид изотерм адсорбции не меняется, хотя сама адсорбция несколько уменьшается.

Начальные участки изотерм адсорбции (см. рис. 5.16–5.17) описываются уравнением Ленгмюра. Численные значения величин Γ_{max} (найденных экспериментально по котангенсу угла наклона прямых, показывающих зависимость между величинами c_p/Γ и c_p), а также значения стандартных изменений свободной энергии Гиббса (ΔG°), энтальпии (ΔH°), энтропии (ΔS°) и констант адсорбции K_p солей алкилпиридиния поверхностью диоксида кремния приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4

Значения Γ_∞ , k_p , ΔH° , ΔG° и ΔS° при адсорбции солянокислых солей алкилпиридиния диоксидом кремния

Адсорбат	T , К	Γ_∞ , ммоль/кг	K_p , л/моль	ΔG° , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль·град)
$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{NCl}$	303	2,2	568,1	-33,5		43,9
	318	2,2	184,5	-31,8	-20,1	36,8
	333	2,2	48,0	-20,7		28,9
$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{NCl}$	303	35,7	814,0	-34,3		43,9
	318	36,2	239,0	-32,6	-20,9	36,8
	333	39,7	82,0	-31,4		31,4
$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{NCl}$	303	58,8	909,0	-34,7		41,4
	318	62,5	250,0	-32,6	-22,2	33,0
	333	62,5	129,0	-32,2		30,1
$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl}$	303	97,5	1185,0	-35,1		37,2
	318	95,2	705,0	-33,5	-23,8	30,1
	333	105,3	105,0	-32,6		26,4

Из таблицы следует, что уменьшение свободной энергии Гиббса при адсорбции ПАВ на поверхности твердой фазы возрастает по мере увеличения длины алкильной цепи молекул ПАВ. При этом работа адсорбции, приходящаяся на одну метиленовую группу, в зависимости от температурных условий колеблется в пределах 0,27–0,3 кДж/моль. Уменьшение свободной энергии Гиббса с удлинением алкильной цепи молекул ПАВ сопровождается возрастанием отрицательных значений энтальпии и убыванием положительных значений энтропии.

Сопоставление полученных стандартных значений свободной энергии Гиббса с аналогичными значениями, полученными при адсорбции растворенных в воде алкилпиридиния на бентоните и смешанных ферроцианидов металлов, а также алкилсульфатов и алкиларилсульфонатов на оксидах железа и алюминия, показывает, что диоксид кремния наряду с бентонитом и смешанными ферроцианидами металлов может быть рекомендован для адсорбции катионных ПАВ, в то время как оксиды железа и алюминия — для адсорбции анионных ПАВ.

Электростатический характер взаимодействия ионогенных ПАВ с поверхностью указанных адсорбентов подтверждается результатами исследований по влиянию концентрации водородных ионов на процесс адсорбции ПАВ (рис. 5.19, 5.20).

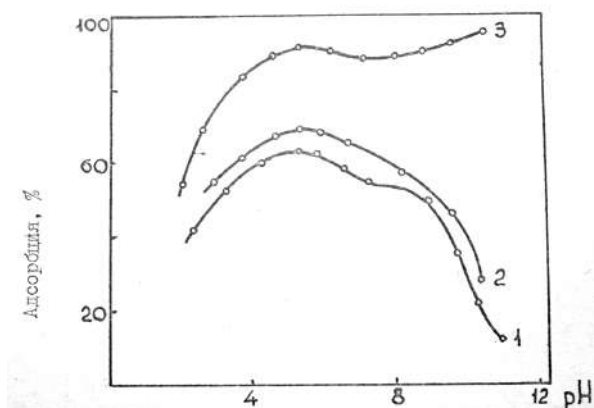


Рис. 5.19

Влияние концентрации водородных ионов на адсорбцию алкиларилсульфонатов (1), алкилсульфонатов (2) поверхностью оксида железа и солянокислого додециламина поверхностью диоксида кремния (3)

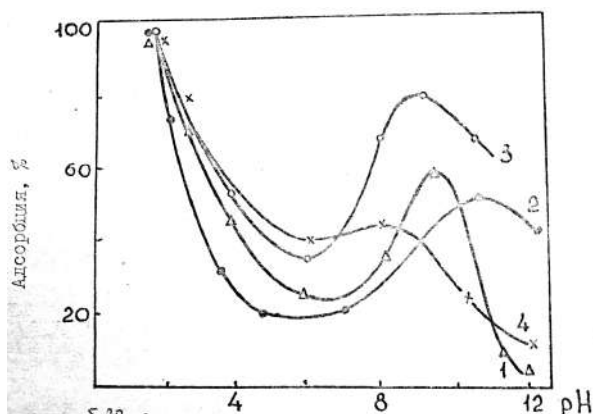


Рис. 5.20

Влияние концентрации водородных ионов на адсорбцию солянокислых солей децил- (1), додецил- (2), тетрадецил- (3) и гексадецилпиридиния (4) поверхностью диоксида кремния

Как видно из рисунка 5.19, адсорбция алкилсульфатов и алкиларилсульфонатов оксидом железа максимальна при значениях $\text{pH} = 5,3\text{--}5,5$. Адсорбция солянокислого додециламина диоксидом кремния при изменении значений pH раствора от 2,0 до 10,0 сначала быстро возрастает (до значения $\text{pH} = 5,3$), затем несколько уменьшается (до значения $\text{pH} = 7,5$), после чего вновь увеличивается. С изменением значений pH растворов солей алкилпиридиния их адсорбция возрастает при низких значениях pH и в области значений $\text{pH} = 8,0\text{--}10,0$ (см. рис. 5.20).

Влияние концентрации водородных ионов на адсорбцию ПАВ обусловлено как изменением величины и знака заряда поверхности сорбента, так и изменением степени ионизации полярных групп ПАВ. Так, например, уменьшение адсорбции ПАВ анионного типа на поверхности оксида железа в кислой среде может быть объяснено уменьшением степени ионизации полярных групп этих веществ ($-\text{SO}_3\text{Na}$ и $-\text{OSO}_3\text{Na}$), а в щелочной среде — перезарядкой поверхности оксида железа (рис. 5.21).

Возрастание величины адсорбции солянокислого додециламина на поверхности диоксида кремния при увеличении значения pH раствора от 2,0 до 5,3 обусловлено повышением величины отрицательного заряда поверхности сорбента. Снижение величины адсорбции солянокислого додециламина, имеющее место при увеличении значения pH раствора от 5,3 до 7,5, происходит, очевидно, за счет уменьшения степени диссоциации его ионогенных групп (NH_3Cl). Дополнительное увеличение адсорбции додециламина в щелочной среде происходит, по-видимому, в результате резкого снижения его растворимости, вызванного переходом молекул додециламина из ионизированного состояния в нейтральное [295].

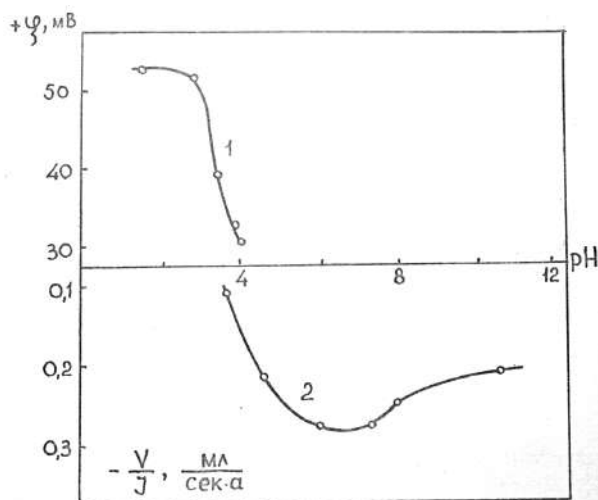


Рис. 5.21

Влияние концентрации водородных ионов на величину ξ -потенциала (1) и электроосмотического переноса (2) комплексов частиц коллоидной гидроокиси железа с алкиларилсульфонатами

Возрастание адсорбции солянокислых солей алкилпиридиния диоксидом кремния в сильноокислой среде обусловлено, по-видимому, протонированием азота полярной группировки ПАВ и, как следствие, усилением роли химического взаимодействия ПАВ с поверхностью адсорбента. С другой стороны, увеличение адсорбции при переходе к слабощелочным средам связано с возрастанием отрицательного заряда поверхности диоксида кремния вследствие усиления ионизации поверхностных групп адсорбента, обладающих слабокислотными свойствами и играющих решающую роль при адсорбции веществ, способных к донорно-акцепторному взаимодействию [295]. Уменьшение адсорбции при переходе к сильнощелочным средам вызвано, очевидно, превращением четвертичных солей алкилпиридиния в плохо адсорбирующиеся третичные амины [295].

Характер влияния электролитов (KCl, NaCl и LiCl) на адсорбцию ПАВ зависит как от природы сорбента, так и от природы сорбтива. Так, с введением в раствор солянокислого лауриламина небольших количеств электролитов адсорбция его поверхностью диоксида кремния сначала уменьшается, а затем при введении больших количеств практически не изменяется (рис. 5.22). Введение тех же электролитов в растворы натриевых солей алкилбензолсульфокислот и сульфированных высших жирных спиртов не оказывает заметного влияния на их адсорбцию оксидом железа.

По силе своего влияния на адсорбцию солянокислого лауриламина электролиты могут быть расположены в ряд, подобный ряду Гофмейстера: $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{LiCl}$. Последнее показывает, что влияние указанных электролитов на адсорбцию солянокислого лауриламина связано в основном с их лиотропными свойствами.

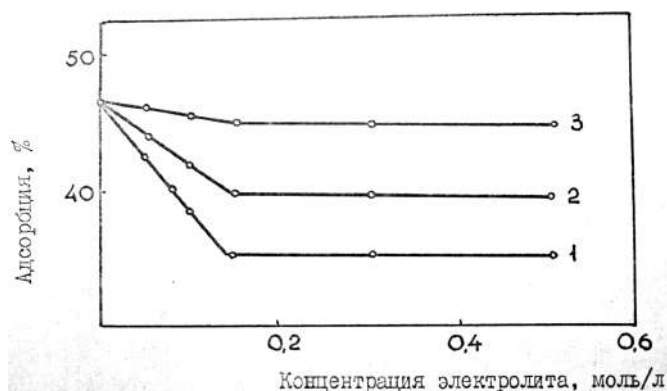


Рис. 5.22

Влияние электролитов на адсорбцию солянокислого додециламина поверхностью диоксида кремния:

1 — KCl, 2 — NaCl, 3 — LiCl.

5.2.2. Граница раздела фаз жидкость — жидкость

ПАВ оказывают сильное влияние на устойчивость эмульсий и эффективность флотационного разделения их фаз [118–123]. Существует мнение, что ПАВ в большинстве случаев ухудшают флотацию масляной фазы, причем катионные ПАВ в большей степени, чем анионные и неионогенные [296, 297].

Нами было установлено [121, 123], что введение в разбавленные эмульсии типа М/В небольших количеств некоторых катионных ПАВ и полиэлектролитов способствует интенсификации разделения их фаз методом флотации. При этом сила воздействия катионных ПАВ на процесс флотации тонкоэмульгированных органических веществ определяется как природой и компонентным составом граничащих жидких фаз, так и природой и концентрацией ПАВ.

Для выявления количественной связи между строением катионных ПАВ и их собирательной способностью по отношению к дисперсной фазе эмульсий необходимо установить меру термодинамического сродства ПАВ к границе раздела фаз жидкость — жидкость. Характерной особенностью рассматриваемых систем является возможность адсорбции ПАВ с обеих сторон границы раздела. В связи с этим понятие поверхностной активности перестает быть однозначным и возникает вопрос об ее оценке по отношению к каждой из граничащих жидких фаз.

Согласно известному правилу Дюкло — Траубе поверхностная активность соседних членов гомологического ряда ПАВ при адсорбции на границах раздела фаз жидкость — газ и жидкость — жидкость возрастает в 3,0–3,5 раза. В настоящее время существуют две различные тарктовки этого эмпирического правила.

По интерпретации Ленгмюра [155] правило Дюкло — Траубе является следствием возрастания дифференциальной свободной энергии адсорбции (работы адсорбции) на одну и ту же величину (инкремент работы адсорбции) при увеличении длины углеводородной цепи на каждую метиленовую группу. Лен-

гмюровская трактовка предполагает выполнение этого условия при наличии горизонтальной ориентации углеводородных цепей ПАВ на поверхности раздела фаз.

Имеется также мнение [173–175], что наличие инкремента адсорбции может быть и не связано с горизонтальной ориентацией углеводородных цепей в адсорбционном слое, а отражает вклад метиленовой группы в свободную энергию перехода молекулы ПАВ из одной фазы в другую.

В соответствии с представлениями о сольвофобных взаимодействиях в приближении модели полости [298], следуя которой длинноцепочечные соединения находятся в своеобразных «клетках», образованных водородными связями растворителя, свободная энергия распределения вещества между полярной (водной) и аполлярной (органической) фазами описывается уравнением

$$\Delta G_{(w,o)}^o \approx (a_w - a_o)_R + (a_w - a_o)_P + \frac{1}{V_A} \left[(b\mu_A^2)_w - (b\mu_A^2)_o \right] - (cV^{2/3})_P (\sigma_w - \sigma_o) - (cV^{2/3})_R (\sigma_w - \sigma_o), \quad (5.60)$$

где a , b и c — параметры, зависящие, в общем случае, от свойств как растворенного вещества, так и растворителя; μ_A — дипольный момент молекулы ПАВ; V_A — объем молекулы; σ_w и σ_o — поверхностные натяжения со стороны водной и органической фаз.

Второе, третье и четвертое слагаемые уравнения (5.60) характеризуют свободную энергию переноса полярной группы (P), а сумма первого и пятого членов — свободную энергию переноса углеводородного радикала (R) из одной фазы в другую.

Поскольку при адсорбции ПАВ на границе раздела фаз жидкость — жидкость полярная группа остается растворенной в воде, свободная энергия адсорбции описывается уравнением типа

$$\Delta G_{\text{адс}}^o \approx (a_w - a_o)_R - (cV^{2/3})_R (\sigma_w - \sigma_o). \quad (5.61)$$

Из уравнений (5.60) и (5.61) следует равенство инкрементов метиленовой группы в свободную энергию обоих процессов — адсорбции на границе раздела фаз жидкость–жидкость и распределения между этими фазами [300].

К сожалению, модельные расчеты работ адсорбции и распределения ПАВ между граничащими жидкими фазами весьма затруднены и ненадежны ввиду несовершенства физических моделей растворов и поверхностных слоев. Вместе с тем существует возможность термодинамической оценки этих величин исходя из экспериментальных исследований сольвофильно-сольвофобных взаимодействий ПАВ с различными по полярности растворителями.

Например, указанная задача может быть решена с помощью инкрементов сольватации метиленовой и полярной групп, найденных нами на основании анализа закономерностей мицеллообразования ПАВ в полярном и аполлярном растворителях [184, 185]. Результаты исследований, изложенные в главе II настоящей работы, позволяют заключить, что инкременты стандартного химического потенциала перехода метиленовой и полярной групп из полярного в апо-

лярный растворитель близки по величине соответствующим инкрементам потенциалов адсорбции на поверхности раздела жидких фаз и хорошо согласуются с литературными данными.

Наблюдаемое соответствие дает возможность использовать инкременты сольватационных взаимодействий отдельных фрагментов молекул ПАВ с различными по полярности растворителями для расчета ориентации (балансировки) молекул ПАВ в разбавленных адсорбционных слоях на границе раздела фаз жидкость — жидкость.

Действительно, согласно теории сольфобных взаимодействий при адсорбции молекулы ПАВ на поверхности раздела жидких фаз будет изменяться энергия взаимодействия той части молекулы ПАВ, которая перешла из одной фазы в другую (изменением поверхностного натяжения в результате адсорбции можно пренебречь, так как при $c \rightarrow 0$ и $\Delta\sigma \rightarrow 0$).

Тогда свободную энергию сольватационного взаимодействия дифильной молекулы ПАВ с водной фазой $\Delta G_{(w)}$ можно представить в виде

$$\Delta G_{(w)} = \Delta G_{P(w)} - n' \Delta G_{CH_2(w)}, \quad (5.62)$$

где $\Delta G_{P(w)}$ и $\Delta G_{CH_2(w)}$ — инкременты свободных энергий сольватационного взаимодействия полярной и метиленовой групп с водой; n' — количество метиленовых групп, втянутых в водную фазу под воздействием сольватации полярной группы.

Соответственно для свободной энергии сольватации молекулы ПАВ в органической фазе ΔG_o имеем

$$\Delta G_{(o)} = \Delta G_{CH_2(o)} (n - n'), \quad (5.63)$$

где $\Delta G_{CH_2(o)}$ — инкремент свободной энергии сольватационного взаимодействия метиленовой группы с аполярным или малополярным органическим растворителем; n — общее количество метиленовых групп в углеводородном радикале молекулы ПАВ; $(n - n')$ — количество метиленовых групп, втянутых в органическую фазу.

При установлении адсорбционного равновесия, т. е. когда $\Delta G_{(w)} = \Delta G_{(o)}$, получаем

$$\frac{\Delta G_{(w)}}{\Delta G_{(o)}} = \frac{\Delta G_{P(w)} - n' \cdot \Delta G_{CH_2(w)}}{\Delta G_{CH_2(o)} \cdot (n - n')} = 1. \quad (5.64)$$

Уравнение (5.64) позволяет, используя известные значения инкрементов $\Delta G_{P(w)}$, $\Delta G_{CH_2(w)}$ и $\Delta G_{CH_2(o)}$ (см. главу II), определить количество метиленовых групп молекулы ПАВ, втянутых в каждую из граничащих жидких фаз, и рассчитать баланс молекулярных масс $M_{(w)}/M_{(o)}$. Результаты проведенных нами расчетов представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5

Балансы молекулярных масс и энтропий сольватации хлоридов алкилпиридиния, адсорбированных на границе раздела фаз жидкость — жидкость при $T = 298^\circ\text{C}$

Система растворителей	Число метиленовых групп в молекуле ПАВ n_{CH_2}	Число метиленовых групп в водной фазе $n_{\text{CH}_2(w)}$	Число метиленовых групп в органической фазе $n_{\text{CH}_2(o)}$	Баланс молекулярных масс ПАВ $M_{(w)} / M_{(o)}$	Баланс энтропийных изменений сольватации ПАВ $\frac{\sum \Delta S_{(w)}^o}{\sum \Delta S_{(o)}^o}$
Гептан – вода	11	6,6	4,4	2,24	2,8
	13	6,3	6,7	1,54	1,9
	16	5,7	10,3	1,0	1,3
Четыреххлористый углерод — вода	11	6,7	4,3	2,3	2,5
	13	6,4	6,6	1,57	1,7
	16	6,0	10,0	1,05	1,1
Толуол — вода	11	6,9	4,1	3,0	2,1
	13	6,8	6,2	1,98	1,4
	16	6,6	9,4	1,15	1,0

Из таблицы следует, что увеличение длины углеводородного радикала способствует смещению (сдвигу) молекул ПАВ в сторону органической фазы. Такое изменение ориентации молекул ПАВ с удлинением углеводородной цепи вызвано увеличением числа сольвофобных взаимодействий в водной фазе и числа сольвофильных взаимодействий в органической фазе.

Обращает на себя особое внимание тот факт, что рассчитанные балансы молекулярных масс по своим величинам достаточно близки к значениям ГОС соответствующих гомологов ПАВ. Близость этих величин приводит к выводу, что ГОС может служить как мерой сольвофильно-сольвофобных свойств ПАВ, так и мерой их адсорбируемости, характеризуя ориентацию молекул ПАВ в разбавленных адсорбционных слоях на границе раздела граничащих жидких фаз. Кроме того, становится ясно, что трактовка правила Дюкло — Траубе с точки зрения теории сольвофобных взаимодействий ни в коей мере не противоречит ленгмюровской трактовке, а лишь дополняет и уточняет ее.

Выявленная нами связь между сольвофильно-сольвофобными свойствами и адсорбируемостью ПАВ на поверхности раздела граничащих жидких фаз дает основание полагать, что величины ГОС могут служить достаточно строгим термодинамическим критерием оценки влияния ПАВ на агрегативную устойчивость эмульсий.

Специально проведенные нами [301] экспериментальные исследования позволили выявить наличие интервалов ГОС ионогенных ПАВ, определяющих устойчивость прямых и обратных эмульсий, а также условия обращения их фаз.

Было установлено, что наиболее устойчивые прямые эмульсии (время их жизни $\tau = 30\text{--}60$ сут) образуются при использовании в качестве стабилизаторов

катионных ПАВ — хлоридов алкилпиридиния с величинами ГОС в пределах $0,9 < \text{ГОС} < 1,8$. При этом концентрация катионных ПАВ, соответствующая образованию устойчивых прямых эмульсий, повышается по мере увеличения значений ГОС homologов ПАВ в указанных пределах (рис. 5.23–5.24).

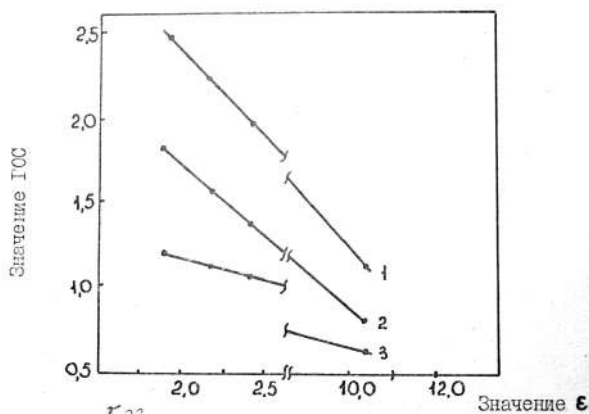


Рис. 5.23

Зависимость ГОС ПАВ от диэлектрической проницаемости ϵ растворителя при $T = 298 \text{ K}$ ПАВ:

1 — ундецилпиридиний хлорид; 2 — тридецилпиридиний хлорид; 3 — цетилпиридиний хлорид.

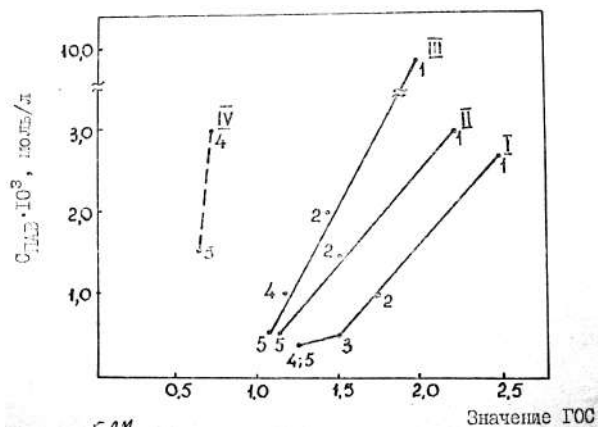


Рис. 5.24

Зависимость минимальной концентрации ПАВ, необходимой для образования устойчивой эмульсии М/В, от величины ГОС. Дисперсная фаза:

I — гептан; II — четыреххлористый углерод; III — толуол; IV — дихлорэтан. ПАВ: 1 — хлориды ундецил; 2 — тридецил; 3 — тетрадецил; 4 — пентадецил; 5 — гексадецилпиридиния.

С увеличением ГОС катионных ПАВ выше 1,8 небольшие их количества, введенные в эмульсии, не только не стабилизируют прямые эмульсии, но и вызывают прямо противоположный эффект — их разрушение. С уменьшением величин ГОС ниже 0,9 устойчивых прямых эмульсий, как правило, получить не

удается — в интервале значений ГОС = 0,65–0,9 обычно образуются малоустойчивые эмульсии обоих типов (прямые и обратные). Примером таких систем могут служить эмульсии, образующиеся при смешивании с водой дихлорэтана в присутствии хлоридов алкилпиридиния, содержащих в алкильной части молекулы 13–16 метиленовых групп (рис. 5.24). Наконец, при значениях ГОС катионных ПАВ ниже 0,65 образуются только обратные эмульсии.

Указанные интервалы ГОС ионогенных ПАВ, в пределах которых происходит образование различных типов эмульсий и обращение их фаз, близки к соответствующим интервалам ГОС неионогенных ПАВ, приведенных в [161–162]. Наличие этих интервалов вытекает из термодинамического анализа сольватационного взаимодействия гидрофобных и гидрофильных фрагментов молекул ПАВ с различными по полярности растворителями.

Вклады метиленовой и полярной групп в изменение энтальпии ($\Delta H_{\text{CH}_2}^\circ, \Delta H_p^\circ$) и энтропии ($\Delta S_{\text{CH}_2}^\circ, \Delta S_p^\circ$) ассоциации молекул ПАВ определяли из зависимостей полных термодинамических параметров мицеллообразования (ΔH° и ΔS°) от числа метиленовых групп в углеводородном радикале ПАВ (рис. 5.25–5.26). В свою очередь эти зависимости были получены на основании экспериментальных данных о влиянии температуры на величины критических концентраций мицеллообразования отдельных гомологов ПАВ в различных по природе и полярности растворителях (глава II).

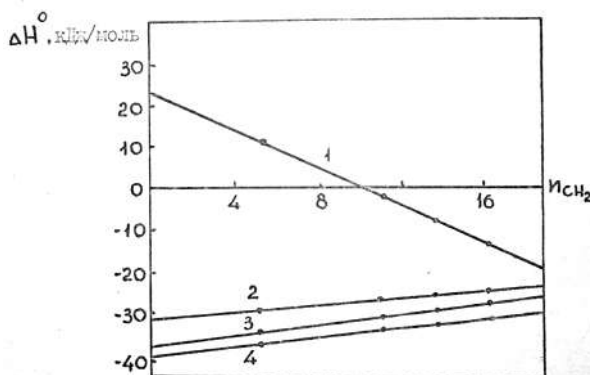


Рис. 5.25

Зависимость ΔH° мицеллообразования хлоридов алкилпиридиния от количества метиленовых групп в углеводородном радикале ПАВ при $T = 333 \text{ K}$:

1 — в воде; 2 — толуоле; 3 — четыреххлористом углероде; 4 — гептане.

Найденные величины инкрементов энтальпии и энтропии мицеллообразования полярной и метиленовой групп хлоридов алкилпиридиния представлены в таблице 5.6.

Различие в знаках энтальпий и энтропий ассоциации полярной и метиленовой групп свидетельствует о принципиально различном характере сольватационного взаимодействия дифильных фрагментов молекул ПАВ с различными по полярности растворителями. Кроме того, исходя из данных таблицы 5.6,

можно заключить, что энергетика сольватации молекул ПАВ определяется преимущественно энтропийным фактором.

Таблица 5.6

Вклады метиленовой и полярной групп хлоридов алкилпиридиния в стандартные изменения энтальпии и энтропии мицеллообразования

Растворитель	ΔH_p^o , кДж/моль	$\Delta H_{CH_2}^o$, кДж/моль	$\Delta S_p^o \cdot 10^3$, кДж/(моль·град)	$\Delta S_{CH_2}^o \cdot 10^3$, кДж/(моль·град)
Гептан	-45,0	0,96	-40,0	2,0
Четыреххлористый углерод	-44,0	1,0	-51,0	2,3
Толуол	-42,0	1,1	-60,0	2,8
Вода	25,0	-2,5	38,0	-2,0

В связи со сказанным для оценки устойчивости и обращения фаз эмульсий использовали баланс суммарных изменений энтропий сольватации молекул ПАВ при их адсорбции на границе раздела фаз жидкость — жидкость

$$\frac{\sum \Delta S_{(w)}^o}{\sum \Delta S_{(o)}^o}.$$

Расчет этих величин для различных гомологов осуществляли на основании экспериментально определенных значений n' , $\Delta S_{CH_2(w)}^o$, $\Delta S_{CH_2(o)}^o$ и $\Delta S_{p(w)}^o$, представленных в табл. 5.5 и 5.6 с помощью уравнения

$$\frac{\sum \Delta S_{(w)}^o}{\sum \Delta S_{(o)}^o} = \frac{\Delta S_{p(w)}^o - n' \cdot \Delta S_{CH_2(w)}^o}{\Delta S_{CH_2(o)}^o (n - n')} \quad (5.65)$$

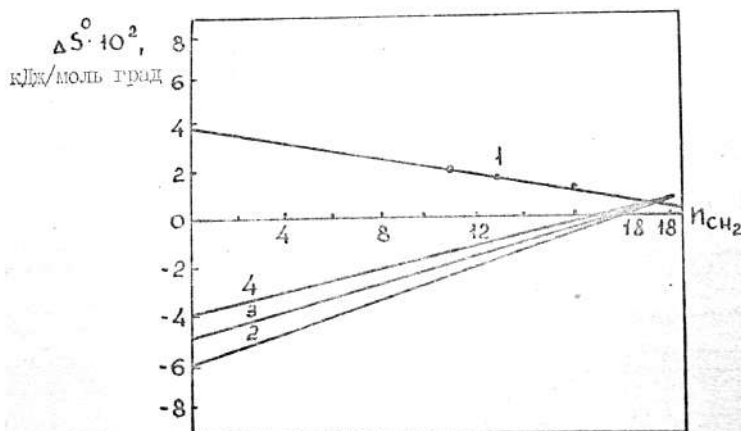


Рис. 5.26

Зависимость ΔS^o мицеллообразования хлоридов алкилпиридиния от количества метиленовых групп в углеводородном радикале ПАВ при $T = 333$ К в:

1 — воде; 2 — толуоле; 3 — четыреххлористом углероде; 4 — гептане.

Результаты расчетов, выполненных для стандартных условий, приведены в таблице 5.5.

Сопоставление величин $\frac{M_{(w)}}{M_{(o)}}$ и $\frac{\sum \Delta S_{(w)}^o}{\sum \Delta S_{(o)}^o}$ показывает, что при оптимальной балансировке молекул ПАВ на границе раздела фаз жидкость — жидкость (при соблюдении условий $\frac{M_{(w)}}{M_{(o)}} \cong \text{ГОС} \cong 1$) степень упорядоченности молекул воды в поверхностном слое превышает степень упорядоченности молекул органического растворителя $\left(\frac{\sum \Delta S_{(w)}^o}{\sum \Delta S_{(o)}^o} \geq 1 \right)$. Очевидно, что в этом случае указанные

термодинамические соотношения в совокупности соответствуют высокому поверхностному избытку ПАВ на границе раздела фаз и поверхностной прочности сольватно-адсорбционных слоев ПАВ со стороны водной фазы, а следовательно, определяют условия образования устойчивых прямых эмульсий.

По мере дальнейшего увеличения молекулярных масс ПАВ последние смещаются в сторону органической фазы ($\frac{M_{(w)}}{M_{(o)}} \cong \text{ГОС} < 1$), что в свою очередь

приводит к выравниванию изменений энтропий сольватационного взаимодействия ПАВ с граничащими растворителями. Наконец, выполнение термодинамического соотношения ($\frac{\sum \Delta S_{(w)}^o}{\sum \Delta S_{(o)}^o} = 1$) свидетельствует о том, что сольватно-

адсорбционные слои ПАВ со стороны водной и органической фаз имеют приблизительно одинаковую прочность, а следовательно, определяет условие обращения фаз эмульсий. Расчеты показывают, что такое соотношение выполняется при значениях ГОС ПАВ = 0,7–0,8.

Приведенный анализ термодинамических соотношений сольватационного взаимодействия ПАВ с различными по полярности растворителями позволяет объяснить практически все известные результаты экспериментальных исследований по влиянию ПАВ на состояние и флотацию дисперсной фазы.

5.3. Закономерности флотации частиц дисперсных фаз гидрозолей, эмульсий и биокolloидов

5.3.1. Особенности закрепления малых частиц на поверхности пузырька

Вероятность закрепления частицы определяется вероятностями прилипания частицы и сохранения ее на пузырьке, поскольку в общем случае возможен отрыв первоначально прилипшей частицы либо под действием силы тяжести, либо под влиянием сил инерции.

Эти силы пропорциональны объему частиц, т. е. велики для крупных частиц и невелики для мелких частиц. Этот тривиальный факт приводит к карди-

нальным следствиям при анализе роли размера частиц в механизме элементарного акта флотации. Силы отрыва для частицы размером 100 мкм в 10^6 раз больше, чем для частиц размером 1 мкм.

Поэтому для крупных частиц возможна лишь одна форма их закрепления — формирование трехфазного периметра смачивания, приводящее к отличающемуся от нуля краевому углу и способное противостоять большим силам отрыва. Подобную флотацию мы будем в дальнейшем именовать контактной. Для малых частиц наряду с контактной принципиально возможна и флотация бесконтактная, при которой частица закрепляется без образования периметра смачивания и краевого угла. Это возможно только под воздействием энергии линейного натяжения периметра смачивания, препятствующей его образованию, что впервые было рассмотрено Гиббсом.

Потенциальный барьер для процесса образования периметра смачивания детально рассмотрен в теории, изложенной в работе [302]. Авторами этой же работы были поставлены опыты, подтверждающие теорию и позволившие измерить линейное натяжение трехфазного периметра для ряда случаев.

Если для области сближения частицы с поверхностью пузырька справедлив интеграл

$$\int_{h_0}^{\infty} \pi(h) dh < 0, \quad (5.66)$$

где h_0 — наименьшая толщина водной прослойки, то будет обнаруживаться сила прилипания частицы к пузырьку. Она будет мала, и поэтому может обеспечить удержание только весьма малых частиц.

Поскольку электрические заряды пузырька и частицы обычно совпадают по знаку, возникающий барьер электростатических сил отталкивания может препятствовать сближению частиц на расстояние, при котором наступает закрепление. Этот фактор может не проявиться для крупных частиц, так как электростатический барьер преодолевается под действием значительных сил инерции и тяжести. Случай, когда заряды частицы и пузырька совпадают по знаку и достаточно велики, отображен на рисунке 5.27, кривая 1 (микрофлотация затруднена).

Авторы многих экспериментальных работ по флотации интерпретировали свои результаты как доказательство решающего влияния электростатической составляющей расклинивающего давления на процесс прилипания частиц к пузырьку.

Принимая во внимание влияние электролитов на строение ДЭС, описанное выше, можно предположить, что закрепление частиц на поверхности пузырьков возможно по двум механизмам. Первый из них базируется на непосредственном контакте частицы с пузырьком (рис. 5.27, кривая 2), когда концентрация электролита достаточна для того, чтобы обеспечить снижение электростатического барьера отталкивания до величин, соизмеримых с энергией теплового движения частиц ($U < 1,5 kT$). Тогда закрепление частиц происходит в первичном энергетическом минимуме всплывающего пузырька.

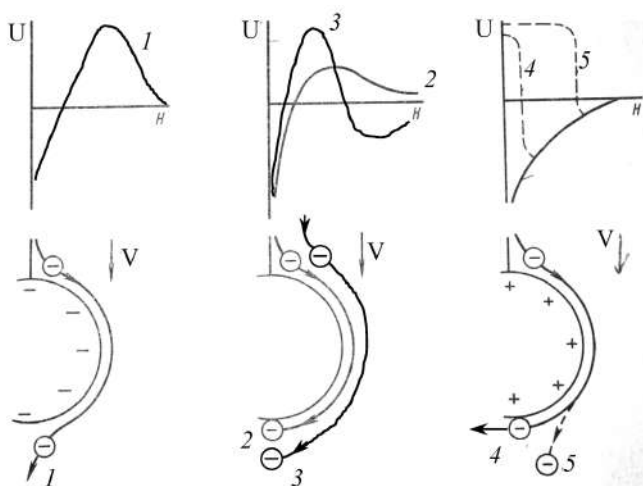


Рис. 5.27

Зависимость энергии взаимодействия частицы и пузырька U от расстояния H между их поверхностями и соответствующие предельные траектории частиц: 1 — одноименно заряженные поверхности частицы и пузырька; 2, 3 — нулевой заряд пузырька; 4, 5 — противоположно заряженные поверхности частицы и пузырька.

Другой механизм основан на закреплении частицы во вторичном энергетическом минимуме. Он возникает тогда, когда концентрация электролита не столь высока, чтобы в значительной степени снизить высоту электростатического барьера отталкивания, но достаточна для появления вторичного минимума вследствие сжатия ДЭС поверхности пузырька (рис. 5.27, кривая 3).

Вместе с тем следует помнить, что, несмотря на возможность закрепления малой частицы на поверхности пузырька, эта возможность не всегда может быть реализована из-за небольшой глубины как вторичного, так и первичного минимумов. Дело в том, что фиксация частицы на пузырьке может быть затруднена не только наличием электростатического барьера, но и неэлектростатическими факторами, препятствующими сближению поверхностей частицы и пузырька. Одним из таких факторов может быть наличие полимолекулярного гидратного слоя на взаимодействующих поверхностях, т. е. наличие структурной составляющей расклинивающего давления. Наиболее сильно структурная составляющая проявляется при взаимодействии частицы с пузырьком на расстояниях, соответствующих вторичному минимуму. Поэтому при сравнении описанных механизмов закрепления частицы на пузырьках следует отдать предпочтение первому механизму, т. е. фиксации частиц в первичном минимуме.

Наиболее эффективный и экономичный способ управления электростатической составляющей расклинивающего давления и, следовательно, флотированностью частиц малых размеров основан на использовании ионогенных ПАВ-собираателей. Эти реагенты при определенных концентрациях, адсорбируясь на поверхности частиц и пузырьков воздуха, способны не только снижать ξ -

потенциал поверхностей, но и избирательно перезаряжать одну из них, способствуя гетерокоагуляции. Кроме того, наличие в их составе гидрофобной структуры может в значительной степени снизить роль структурной (гидрофильной) составляющей расклинивающего давления.

На рисунке 5.27 схематически показан барьер, обусловленный структурной составляющей расклинивающего давления, для тех случаев, когда радиус действия меньше (кривая 4) или больше (кривая 5) толщины ДЭС. Одним из направлений обеспечения или улучшения флотируемости при наличии структурной составляющей является применение таких ПАВ, адсорбция которых гидрофобизирует поверхность частицы и либо уничтожает структурную составляющую расклинивающего давления, либо изменяет ее знак. Одновременно с этим ПАВ, имеющие в своем составе полярные группы с зарядом, прямо противоположным заряду флотируемых частиц, должны подавлять электростатический барьер отталкивания.

Существует также возможность флотации дисперсных частиц за счет стимулирования с помощью ПАВ электростатического притяжения поверхностей частицы и пузырька. Для этого необходимо, усиливая адсорбцию ПАВ, создать на поверхности пузырька высокий заряд, противоположный по знаку заряду частицы, что ведет к взаимодействию двойных слоев и появлению сил притяжения.

Если толщина ДЭС превышает толщину гидратного слоя, то за пределами действия неэлектростатических сил отталкивания будут действовать силы притяжения между противоположными по знаку зарядами частицы и пузырька. Таким образом, возникает агрегат «пузырек — частица», между поверхностями которых сохраняется зазор толщиной порядка протяженности барьера неэлектростатических сил отталкивания. Если увеличить радиус действия сил отталкивания при одной и той же толщине ДЭС, то потенциальная яма станет более мелкой. Желательно подбирать ПАВ таким образом, чтобы не только усиливалось электростатическое притяжение, но и одновременно ослаблялось отталкивание, обусловленное структурным фактором.

Если радиус действия электростатических сил притяжения превышает радиус действия неэлектростатических (структурного происхождения) сил отталкивания, то флотируемость частиц возможна (кривая 4, рис. 5.27). Если радиусы действия этих сил соизмеримы, то при наличии неэлектростатического барьера флотация оказывается невозможной (кривая 5, рис. 5.27).

Все изложенные выше механизмы флотации базируются на взаимодействии отдельных частиц дисперсной фазы с пузырьками воздуха. Наряду с таким подходом допускается возможность иного толкования экспериментальных результатов по микрофлотации. Действительно, при определенных концентрациях ПАВ-собирателей исчезновение электростатических сил отталкивания может обусловить интенсивную коагуляцию частиц в изoeлектрической точке. Возникающие при этом агрегаты частиц могут более интенсивно осаждаться на поверхности пузырьков, чем единичные частицы. При этом вероятность закрепления частиц на пузырьках возрастает за счет фиксации агрегатов как в первичном, так и во вторичном минимумах.

Приведенные в параграфе 5.2 результаты по адсорбции ПАВ показывают, что их адсорбируемость напрямую связана с электроповерхностными свойствами частиц твердой и жидкой фаз. При этом для каждого из ПАВ применительно к конкретной дисперсной системе существует оптимальная концентрация, соответствующая достижению изoeлектрического состояния поверхности частиц. Превышение этой концентрации может привести к перезарядке частиц, что в свою очередь вызовет вторичную стабилизацию частиц, пептизацию образовавшихся агрегатов и ухудшение процесса флотации.

Агрегация частиц дисперсной фазы и реализация процесса флотации по указанному механизму могут быть осуществлены также с помощью высокомолекулярных органических флокулянтов, обычно представляющих собой полиэлектролиты (ПЭ) различной природы (см. главу II). Флотация флокул, образованных при использовании высокомолекулярных полиэлектролитов, получила название «флотофлокуляция» [303].

Полимерные флокулянты в большинстве работ рассматриваются как лиофильные коллоиды. В результате сольватации полярных групп они растворяются в воде. Конфигурация полимерных цепей в растворах определяется характером функциональных групп, ионным составом раствора и величиной pH. При диссоциации функциональных групп углеводородная цепь выпрямляется вследствие их электростатического отталкивания и приобретает фибриллярную форму. В отсутствие электростатических сил отталкивания между полимерными сегментами действуют когезионные силы Ван-дер-Ваальса, а молекула приобретает глобулярную форму.

Предприняты попытки разработать теорию флокуляции [304], используя для оценки адсорбции полиэлектролитов на поверхности частиц малых размеров уравнение Ленгмюра и классическое уравнение коагуляции Смолуховского для флокуляции дисперсий. Из выведенного уравнения следует, что максимальная флокуляция возможна при перекрытии полиэлектролитом половины площади поверхности частиц. Однако полученные экспериментальные результаты обычно количественно отличаются от теоретических расчетов [304]. Обусловлено это, по-видимому, тем обстоятельством, что принятые за основу общеизвестные классические представления об адсорбции и коагуляции имеют лишь весьма отдаленную аналогию с реальными процессами в дисперсных системах с участием полиэлектролитов. Различия в механизмах адсорбционных взаимодействий ПАВ и ПЭ с частицами дисперсной фазы коллоидных систем проиллюстрированы на рисунке 5.28.

Из рисунка 5.28 видно, что механизм действия флокулянтов отличается от механизма воздействия на агрегативную устойчивость дисперсий ПАВ коренным образом. В отличие от монофункциональных ПАВ, макромолекулы ПЭ, благодаря большому количеству функциональных групп и большой молекулярной массе, взаимодействуют одновременно с несколькими коллоидными частицами, как бы связывая их «нитеями» или «мостиками».

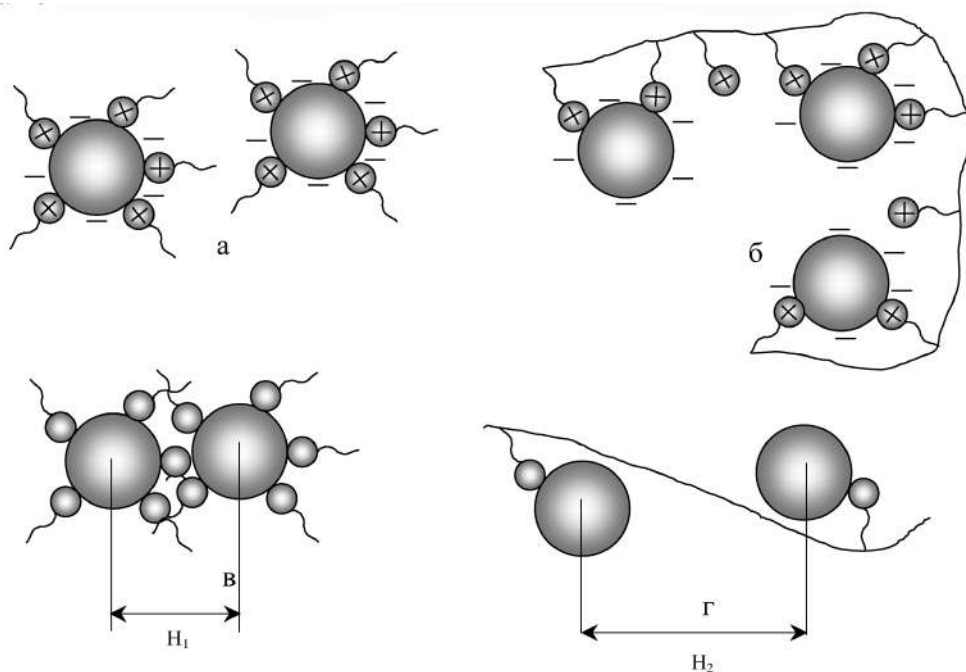


Рис. 5.28

Схемы адсорбции (а, б) и агрегации (в, г) частиц
для ПАВ (а, в) и ПЭ (б, г)

Согласно такой мостиковой модели флокуляция состоит, во-первых, в закреплении концов макромолекул на поверхности частиц и, во-вторых, в последующем закреплении простертых в глубину раствора сегментов молекул на вакантных участках соседних частиц.

Закрепление водорастворимых полимеров на поверхности частиц может происходить в результате электростатического взаимодействия ионогенных полимерных соединений с поверхностью частиц, несущих заряд поверхности противоположного знака; образования водородных связей, в котором участвуют атомы водорода групп $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и др., входящих в структуру флокулянта; химического взаимодействия функциональных групп полимеров с ионами, находящимися на поверхности частиц с образованием труднорастворимых соединений; образования координационных связей между активными группами флокулянта и ионами металла на поверхности минеральных частиц и возникновения сил межмолекулярного взаимодействия (сил Ван-дер-Ваальса). Часто адсорбционное закрепление макромолекул ПЭ на поверхности частиц может протекать по смешанному механизму.

В самом общем виде адсорбционное закрепление макромолекул на поверхности частиц характеризуется следующими закономерностями:

— катионные флокулянты закрепляются преимущественно на отрицательно заряженных частицах, а анионные — на положительно заряженных. Неионо-

генные флокулянты закрепляются преимущественно на незаряженных гидратированных участках поверхности, вызывая их гидрофобизацию;

— оптимальные условия флокуляции достигаются при дозах реагентов, обеспечивающих покрытие доступных участков поверхности частиц;

— перенасыщение поверхности частиц макромолекулами приводит к ухудшению флокуляции, поскольку в этом случае свободные концы макромолекул могут вторично адсорбироваться на первичных макромолекулах, вызывая гидрофилизацию поверхности агрегатов;

— между оптимальной дозой флокулянта и площадью, доступной для адсорбционного закрепления макромолекул, существует линейная зависимость.

Закономерности флокуляции подробно изложены в специальной литературе [303, 304]. Здесь нас интересуют лишь те вопросы, которые связаны непосредственно с эффективностью флотофлокуляции.

Анализируя рисунок 5.28, нетрудно заметить, что агрегация коллоидных частиц с помощью ПАВ осуществляется на расстояниях (H_1), значительно меньших по сравнению с расстояниями (H_2), обусловленными возникновением мостиковых связей ПЭ с частицами. В первом случае при использовании ПАВ достигается непосредственный контакт частиц и образование плотных агрегатов, состоящих из двух и большего количества частиц, которые могут закрепляться на поверхности пузырьков воздуха как в первичном, так и во вторичном минимумах (см. рис. 5.27). Во втором случае (при использовании ПЭ) образуются рыхлые, аморфные агрегаты частиц, размеры которых явно превышают радиусы действия сил электростатического и структурного отталкивания.

Очевидно, что флотация таких агрегатов частиц не может быть описана с помощью моделей, представленных на рисунке 5.27. При флотофлокуляции происходит образование агрегатов (хлопьев), состоящих из коллоидных частиц, макромолекул водорастворимых полимеров и пузырьков воздуха [9], разделенных значительными расстояниями.

Сущность флотофлокуляции заключается в адсорбционном закреплении макромолекул на поверхности твердых или жидких коллоидных частиц, образовании хлопьев и прилипании свободных сегментов макромолекул, находящихся в хлопьях, к пузырькам воздуха. Образующийся флотоагрегат имеет мозаичную структуру, и в нем каждая макромолекула связана с несколькими пузырьками, а каждый пузырек — с несколькими макромолекулами. Поскольку плотность таких флотоагрегатов меньше плотности воды, они всплывают, образуя на поверхности раствора флотопродукт. Во время всплывания происходит захват крупными флотоагрегатами свободных частиц и мелких флотоагрегатов — процесс, похожий на гравитационную коагуляцию.

Флотофлокуляция имеет некоторые преимущества перед обычной коллоидной флотацией — возможность флотации высокогидратированных частиц, а также меньший расход флотореагентов. Вместе с тем она имеет и недостатки — в первую очередь невысокая прочность флотоагрегатов. При продувании раствора воздухом первоначально образовавшиеся хлопья коллоидных частиц с высокомолекулярными соединениями склонны к разрушению. Это обстоятельство приводит, как правило, к пептизации и стабилизации коллоидных частиц

ПЭ при вторичном перераспределении макромолекул между частицами дисперсной фазы и, в итоге, к отсутствию флотируемости частиц.

Образование и разрушение флотоагрегатов может повторяться неоднократно, а конечный их размер зависит от соотношения скоростей обоих процессов. Основной причиной разрушения хлопьев в процессе флотации являются турбулентные пульсации и местные градиенты скорости. Разрушение агрегатов происходит преимущественно в местах соприкосновения коллоидных частиц и пузырьков воздуха.

Несмотря на эти недостатки, путем флотофлокуляции удалось достичь положительных результатов при извлечении из воды высокодисперсных минеральных частиц, дисперсной фазы эмульсий и биокolloидов. При всем различии механизмов гетерокоагуляционной флотации и флотофлокуляции, оба эти процесса имеют несомненную общность, связанную с электроповерхностными явлениями, протекающими в дисперсных системах и реализующимися в том и в другом процессах.

5.3.2. Электроповерхностные явления в процессах микрофлотации

Наличие взаимосвязи между закономерностями адсорбции ионогенных ПАВ-собирателей на поверхностях раздела фаз и их влиянием на устойчивость дисперсных систем, обусловленным изменением состояния поверхности и, прежде всего, изменением электроповерхностных свойств частиц дисперсной фазы, дает основание полагать, что электроповерхностные явления должны играть решающую роль в процессах флотации частиц малых размеров.

Ниже представлены результаты исследований, предпринятых в целях изучения влияния природы и концентрации собирателей на параметры флотации дисперсной фазы эмульсий, гидрозолей и биокolloидов.

Параллельно с изучением влияния ПАВ и ПЭ на флотационное разделение высокодисперсных систем исследовали их воздействие на величину ξ -потенциала частиц дисперсной фазы.

В качестве объектов исследования были выбраны гидрозоли смешанных ферроцианидов трехвалентного железа и меди, а также гидроокисей железа и алюминия; эмульсии растительных и минеральных масел, а также ароматических углеводородов, синтетических смол и латексов; биокolloиды, содержащие в качестве дисперсной фазы дрожжевые клетки вида *Candida* (*Utilis* и *Thropecalis*).

Использование в работе столь широкого круга различных по природе объектов исследования не случайно. Оно обусловлено, с одной стороны, стремлением выявить наиболее общие закономерности процесса флотационного разделения тонкодисперсных систем и уяснить специфические особенности поведения во флотационном процессе частиц различных по природе и дисперсности веществ, а с другой стороны, теми перспективами, которые открывает перед промышленностью флотационный метод выделения указанных веществ из технологических растворов и промышленных сточных вод.

Гидрозоли смешанных ферроцианидов меди и трехвалентного железа получали путем взаимодействия растворов железистосинеродистого калия с рас-

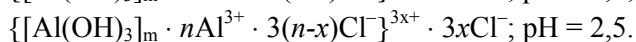
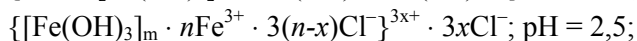
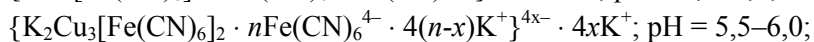
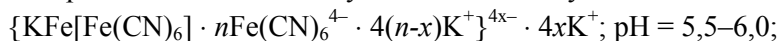
творами солей соответствующих тяжелых металлов. Необходимые для получения гидрозолей растворы готовили из химически чистых реактивов: $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Реагенты дозировались из расчета получения 0,1 г/л твердой фазы состава $KFe[Fe(CN)_6]$ и $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$. При получении золей смешанных ферроцианидов тяжелых металлов брался 50%-ный избыток железистосинеродистого калия. Пептизирующее действие железистосинеродистого калия связано с адсорбцией введенных в раствор ферроциани-ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ на поверхности частиц осадка. В результате адсорбции частицы осадка приобретают отрицательный заряд и переходят в золь, сохраняя свою индивидуальность [305]. Начиная с определенного избытка $K_4[Fe(CN)_6]$ золь коагулирует. Последнее объясняется, по-видимому, тем, что одновременно протекающие в системе процессы пептизации (влияние ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$) и коагуляции (влияние ионов K^+) выражены неодинаково в зависимости от избытка $K_4[Fe(CN)_6]$. При больших концентрациях $K_4[Fe(CN)_6]$ сказывается преобладающее действие ионов калия, что вызывает коагуляцию золя [305].

Золь гидроокиси алюминия (0,1 г/л) готовили путем осаждения хлористого алюминия концентрированным аммиаком с последующей пептизацией полученного осадка соляной кислотой [306].

Золь гидроокиси железа (0,1–0,15 г/л) получали путем вливания в кипящую воду 10%-ного раствора хлорного железа [306].

Все используемые в работе гидрозоли были устойчивы. Электронно-микроскопические и электронно-графические исследования золей показали, что они полидисперсны.

Размер частиц дисперсной фазы золей смешанных ферроцианидов железа и меди, определенный нами электронно-микроскопически, колебался в пределах 0,01–0,1 мк, гидроокисей железа — 0,01–0,02 мк, алюминия — 0,08–0,4 мк. Дисперсная фаза золей смешанных ферроцианидов обладает кристаллической структурой, а золей гидроокисей железа и алюминия — аморфной. Предполагаемое строение мицелл исследуемых золей следующее:



Электрофоретические исследования позволили установить, что частицы смешанных ферроцианидов меди и железа несут на своей поверхности отрицательный заряд, а их ξ -потенциал равен соответственно –75...77 мВ и –78...80 мВ. Частицы гидроокисей железа и алюминия заряжены положительно, а их ξ -потенциал равен соответственно +53–55 мВ и +48–50 мВ.

Объектами исследования при изучении закономерностей флотационного разделения фаз эмульсий служили поглотительное, антраценовое и растительные (подсолнечное, кокосовое, кукурузное) масла, мочевиноформальдегидная (карбамидная) смола марки КСМ-ОЗП и поливинилацетат.

Краткая характеристика антраценового и поглотительного масел (технических продуктов коксохимического производства) представлена в таблице 5.7.

Состав масел коксохимического производства

Масло	Содержание, вес, %			
	вода	фенолы	основания	нейтральная часть
Поглотительное	Следы	1,66	8,48	89,86
Антраценовое	1,8	1,54	0,75	95,91

Нейтральная часть поглотительного масла, как показал хроматографический анализ, представлена в основном (на 90%) ароматическими углеводородами (нафталином, α - и β -метилнафталином, диметилнафталином, ацетонафтенном) с температурой кипения от 200 до 300°C, а антраценового масла — углеводородами (антраценом, фенантроном, карбазолом, флуорентеном) с температурой кипения выше 300°C, содержание которых составляет 70% от доли нейтральной части.

Эмульсии растительных масел содержали в качестве дисперсной фазы в основном (свыше 98%) глицериды высших жирных кислот. При этом доля насыщенных и ненасыщенных глицеридов жирных кислот (от общего количества глицеридов) в подсолнечном масле составляла соответственно 9 и 91%, в кукурузном — 11 и 89% и в кокосовом — 89 и 11%.

Эмульгирование масляной фазы эмульсий осуществляли двумя способами: механическим с помощью размельчителя РТ-1 и ультразвуковым на установке типа УДЗН-1.

Размеры частиц дисперсной фазы эмульсий определяли с помощью микроскопа МБИ-6 (увеличение 700 раз), снабженного окуляр-микрометром. Для эмульсий поглотительного и антраценового масел размеры частиц составили 250–500 нм, для карбамидной смолы КСМ-ОЗП — 40–250 нм, для поливинилацетата — 100–200 нм, для растительных масел — 40–100 нм.

Специально проведенные электрофоретические исследования показали, что частицы всех исследованных эмульсий имели отрицательный знак электрокинетического потенциала. При этом ξ -потенциал частиц поглотительного масла равнялся — 52 мВ, антраценового — 33 мВ, подсолнечного — 38 мВ, частиц карбамидной смолы — 15–20 мВ.

Все исследованные эмульсии были достаточно устойчивы. Скорость коалесценции и расслаивания эмульгированных в воде масел невелика (процесс длится десятки часов, а в некоторых случаях — несколько месяцев). Наибольшей устойчивостью обладали эмульсии растительных масел.

В качестве биокolloидов были выбраны дрожжи вида *Candida*, относящиеся к сапрофитным грибам-микромикетам и культивируемые с помощью микробиологических методов. Дрожжи включены в класс высших сумчатых грибов-аскомицетов (*Ascomycetes*) [307]. Это одноклеточные организмы, размножающиеся вегетативно — почкованием (например, сахаромикеты) и делением (шизосахаромикеты). При выращивании в жидкой среде дрожжи могут образовывать пленку на поверхности или расти в глубине среды, вызывая в последнем случае брожение углеводов.

В работе были использованы две разновидности дрожжей вида *Candida* — *Candida Utilis* (пылевидная культура) и *Candida Thropekalis* (ветвистая культура). Размер, форма и частичная концентрация дрожжевых клеток определялись с помощью биологического микроскопа МБИ-11, снабженного камерой Горяева. Выращивание дрожжей осуществляли на синтетической питательной среде Ридера, содержащей 20 г/л сахарозы, 3 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,7 г/л MgSO_4 , 0,5 г/л NaCl , 0,4 г/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 1 г/л KH_2PO_4 . pH среды составляла 4,6–4,8. Форма клеток дрожжей *Candida Utilis* была сферической, овальной; их диаметр составлял 3,5–5,5 мкм. Форма клеток дрожжей *Candida Thropekalis* была палочкообразной, причем продольные размеры клеток находились в пределах от 5,2 до 25 мкм, а поперечные — в пределах 5,5–7,5 мкм.

Электрофоретические исследования показали, что дрожжевые клетки несут на своей поверхности небольшой по величине (25–35 мВ) и, как правило, отрицательный заряд.

5.3.2.1. Влияние природы и концентрации собирателя

Исследования, проведенные по флотационному разделению фаз эмульсий, показали, что введение в эмульсии катионных ПАВ резко меняет флотационную активность дисперсной фазы эмульсий независимо от ее природы, в результате чего она приобретает способность флотироваться. Положительное влияние катионных ПАВ на флотацию масел связано с адсорбцией молекул ПАВ на поверхности раздела фаз, приводящей к уменьшению отрицательного заряда поверхности капель эмульсии. Эффективность флотационного выделения дисперсной фазы эмульсий в большой степени зависит от природы и концентрации катионных ПАВ (рис. 5.29, 5.30).

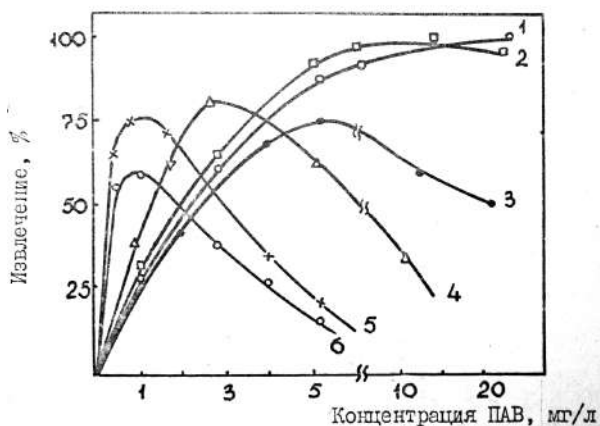


Рис. 5.29

Влияние концентрации хлоридов первичных алкилфатических аминов на флотационное извлечение дисперсной фазы эмульсий антраценового масла:

1 — бутил, 2 — октил, 3 — децил, 4 — лаурил, 5 — гексадецил, 6 — октадециламинохлорид.

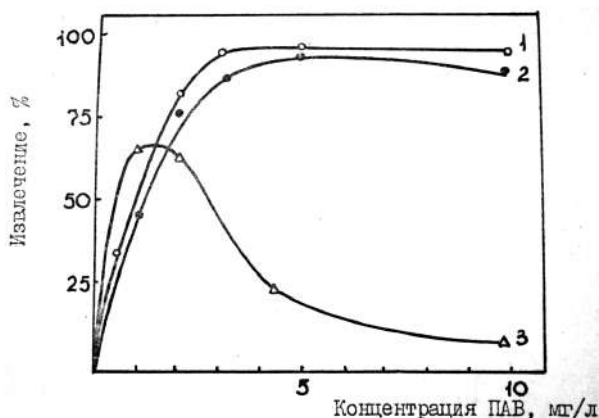


Рис. 5.30

Влияние концентрации хлоридов пиридиниевых оснований на флотационное извлечение дисперсной фазы эмульсий антраценового масла:

1 — ундецил, 2 — тридецил, 3 — цетилпиридинийхлорид.

С увеличением длины углеводородного радикала (от C_7 до C_{11}) эффективность действия солей четырехзамещенных пиридиниевых и аммониевых оснований увеличивается, что связано с усилением их поверхностно-активных свойств, а следовательно, и с увеличением адсорбции на поверхности капель эмульсии.

Начиная с C_{13} кривые зависимости выделения дисперсной фазы эмульсий от концентрации ПАВ имеют максимум. Это объясняется тем, что высшие гомологи солей четвертичных оснований (начиная с C_{13}) при достаточно высокой концентрации их в растворе вызывают стабилизацию эмульсий. При этом стабилизирующее действие высших гомологов возрастает по мере увеличения длины углеводородного радикала и становится преобладающим у гомологов с числом метиленовых групп, большим 16 (больше C_{16}).

Аналогичные зависимости эффективности действия ПАВ на флотационное разделение эмульсий имеют место и для других гомологических рядов ПАВ, а также для других различных по природе эмульсий. Сопоставление результатов собственных исследований по флотационному разделению фаз эмульсий, а также результатов исследований других авторов с экспериментально определенными величинами ГОС катионных ПАВ (см. главу II) дает основание утверждать, что наиболее сильное положительное влияние на процесс флотации оказывают, независимо от природы полярной группы, катионные ПАВ, имеющие значения ГОС в пределах от 1,1 до 3,2. Из солей четвертичных оснований такими значениями обладают гомологи, содержащие в алкильной части молекулы от 11 до 16 углеродных атомов; из солей первичных и вторичных алифатических аминов — соответственно 8–11 и 8–12 гомологи.

Выше значения ГОС, равного 3,2, резко возрастает количество ПАВ, необходимое для создания оптимальных условий флотации, вследствие недостаточно высокой поверхностной активности низших гомологов ПАВ в водной фазе. Ниже значения ГОС, равного 1,1, начинают проявляться эмульгирующие свой-

ства ПАВ, осложняющие гетерокоагуляционное взаимодействие капель масла и пузырьков воздуха в элементарном акте флотации.

Влияние, оказываемое на эмульсии катионными ПАВ, определяется изменением величины и знака заряда капель эмульсий. Справедливость сказанного подтверждается результатами электрофоретических исследований (рис. 5.31). Так, введение в эмульсии гомологов катионных ПАВ с ГОС = 1,1–2,8 сопровождается уменьшением отрицательного заряда капель масла. В то же время введение гомологов с ГОС, меньшим 1,1, приводит к резкому изменению не только величины, но и знака заряда капель масляной фазы.

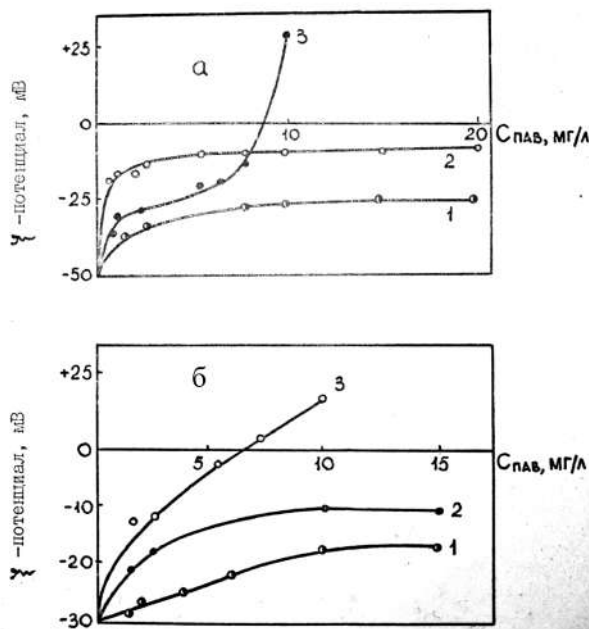


Рис. 5.31

Влияние концентрации хлоридов пиридиниевых оснований на величину и знак ξ -потенциала капель эмульсии поглотительного (а) и антраценового (б) масел:

1 — ундецил; 2 — тридецил; 3 — гексадецилпиридинийхлорид.

Воздействие ПАВ на величину и знак заряда капель эмульсий связано с распределением ПАВ между граничащими жидкими фазами и, следовательно, с различной адсорбируемостью ПАВ на жидко-жидкостной подложке со стороны водной и органической фаз. Таким образом, ГОС является некоторой интегральной характеристикой системы «вода — ПАВ — масло», которая может служить критерием собирательной способности ПАВ по отношению к дисперсной фазе эмульсий.

При подборе катионных ПАВ для интенсификации процесса флотационного разделения фаз эмульсий должно приниматься во внимание влияние природы органической и водной фаз на величину ГОС. Наиболее сильное влияние на величину ГОС оказывают температура, полярность эмульгированного органи-

ческого соединения, а также электролитный состав и значение рН дисперсионной среды.

Особо следует выделить взаимосвязь природы и свойств масляной фазы с оптимальными значениями величин ГОС катионных собирателей. Так, с возрастанием полярности масляной фазы, параметра растворимости Гильденбранда и температуры оптимальные величины ГОС катионных собирателей смещаются в сторону более низких значений, что объясняется повышением коэффициента распределения ПАВ между граничащими жидкими (органической и водной) фазами.

Характер влияния природы и концентрации ПАВ на эффективность флотационного разделения фаз гидрозолей и микродисперсий твердых частиц во многом сходен с их влиянием на флотацию дисперсной фазы эмульсий (рис. 5.32). В качестве наиболее важных закономерностей, вытекающих из исследований взаимодействия ПАВ с твердыми частицами дисперсных систем в процессе флотации, необходимо указать следующие.

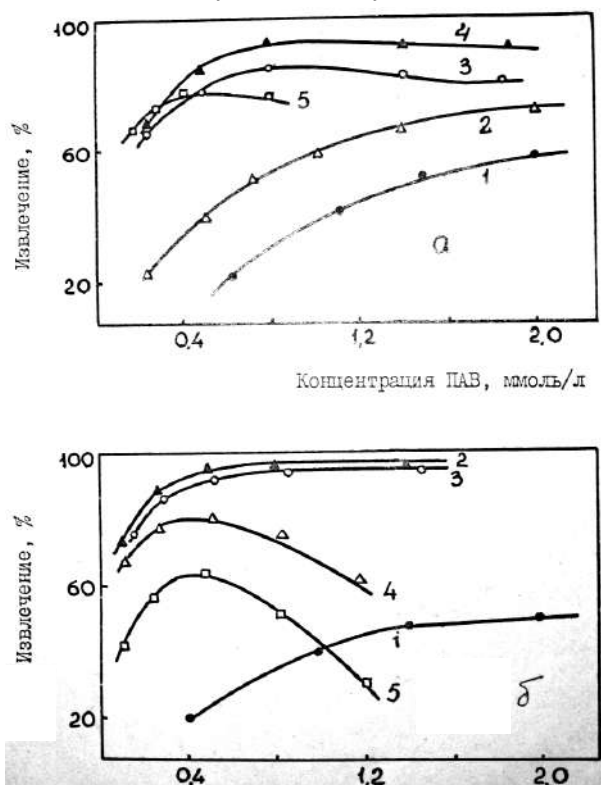


Рис. 5.32

Влияние концентрации хлоридов октил- (1), ундецил- (2), додецил- (3), гексадецил- (4) и октадециламина (5) на степень флотационного извлечения коллоидно-растворенных смешанных ферроцианидов железа (а) и меди (б)

При увеличении количества углеродных атомов в алкильной части молекул анионоактивных собирателей (в случае флотации положительно заряжен-

ных частиц дисперсной фазы) или катионоактивных собирателей (в случае отрицательно заряженных частиц) их концентрация, необходимая для создания оптимальных условий флотационного разделения фаз дисперсий, резко уменьшается.

Вполне естественно, что подобное влияние длины углеводородного радикала на флотационное разделение дисперсий связано с аналогичным влиянием на величины их порогов коагуляции [308].

Начиная с определенного числа атомов углерода в алкильной цепи собирателей (обычно выше C_{10} – C_{14}) при их избыточно высоких концентрациях происходит подавление флотации. Анализ выявленных закономерностей позволяет заключить, что основной причиной подавления флотации частиц малых размеров высшими гомологами собирателей (при их повышенном содержании в растворе) является увеличение энергии электростатического отталкивания частиц дисперсной фазы и пузырьков воздуха в результате адсорбции собирателей на их поверхностях.

По мере увеличения длины углеводородного радикала и уменьшения ионизации полярной группировки собирателей зоны их собирательной и депрессивной способностей сближаются, а в некоторых случаях перекрывают друг друга. В результате этого высшие гомологи многих ПАВ не проявляют ярко выраженной собирательной способности.

С уменьшением коэффициента гидрофильности p (т. е. с увеличением гидрофобности гомологического ряда ПАВ) концентрация собирателя, соответствующая оптимальным условиям флотации, понижается. Одновременно с этим нарастает депрессивное действие собирателей, проявляющееся в сближении концентрационных областей коагуляции и пептизации дисперсных систем.

Учитывая достаточно строго выраженный характер влияния строения и природы ПАВ-собирателей на эффективность флотации частиц микродисперсий и гидрозолей, можно предполагать, что величина ГОС окажется и в этом случае наиболее удачной характеристикой выбора собирателей для флотационного разделения указанных систем.

Действительно, анализ описанных выше закономерностей показал, что оптимальные условия для флотации частиц гидрозолей и микродисперсий создаются с помощью ионогенных собирателей, имеющих ГОС в большинстве случаев в пределах от 2,85 до 0,85. Выше значения ГОС, равного 2,85, возрастает количество собирателя, которое необходимо ввести для наиболее полного извлечения тонкодисперсных частиц, что влечет за собой увеличение пенообразования и снижение концентрирования (коэффициент концентрирования γ). Ниже значения ГОС, равного 0,85, процесс флотации становится малоэффективным вследствие «конкуренции» молекул собирателя с частицами дисперсной фазы за обладание вакантными местами на поверхности пузырьков воздуха и стабилизации дисперсной системы за счет перезарядки поверхности частиц (см. рис. 5.18, 5.21).

Установление более конкретного значения величины ГОС собирателя при прогнозировании оптимальных условий флотационного разделения фаз гидрозолей может быть осуществлено на основании специальных исследований ад-

сорбционного взаимодействия ПАВ-собирателей с поверхностью твердой фазы. При этом решающее значение приобретает вопрос о прочности закрепления реагентов-собирателей на поверхности твердой фазы, т. е. о выяснении роли физической и химической адсорбции в каждом отдельном случае. Возможные виды химического взаимодействия сорбата и сорбтива в процессах адсорбции описаны в [309, 310].

Применительно к флотационным процессам роль химического взаимодействия поверхности минералов с водными растворами реагентов-собирателей показана в [54, 55, 294, 311]. Учитывая современные представления о хемосорбции, в соответствии с которыми она сопровождается образованием на поверхности твердой фазы новых по составу химических соединений, прочность закрепления реагентов-собирателей на поверхности коллоидных частиц может быть оценена исходя из сведений о произведении растворимости (ПР) собирателей с потенциалопределяющими ионами твердой фазы.

Принимая за основу этот подход, предложенный впервые И. А. Каковским [54, 55] и одобренный впоследствии другими авторами [312], естественно полагать, что принципы подбора собирателей, разработанные нами для флотационного выделения веществ ионно-молекулярной степени дисперсности (глава IV), могут быть использованы в полной мере для прогнозирования собирательной способности ПАВ при флотационном разделении гидрозолей и дисперсий твердых частиц.

При осуществлении такого прогнозирования решающее значение приобретает достаточно надежное знание физико-химических величин ΔS_{II} ($\Delta S_{II}'$), характеризующих изменение растворителя при гидратации потенциалопределяющих ионов твердой фазы, и $pK_{и}$, характеризующей ионизацию полярной группировки собирателей.

Не останавливаясь на выводе основных положений термодинамического анализа величин ПР различных классов собирателей с гидратированными неорганическими ионами, достаточно подробно изложенных в главе IV, приведем лишь часть результатов исследований, показывающих аналогию между принципами подбора ПАВ-собирателей для флотационного извлечения веществ ионно-молекулярной и коллоидной степени дисперсности одинаковой природы.

Так, приведенные на рисунке 5.33 результаты исследований по влиянию ГОС собирателей на флотационное извлечение ферроцианид-ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и дисперсной фазы золей смешанных ферроцианидов тяжелых металлов, стабилизированной ферроцианид-ионами, показывают, что величины ГОС катионных собирателей, соответствующие оптимальным условиям флотации как в том, так и в другом случае, колеблются в пределах от 1,2 до 2,85. Близкие значения величин ГОС собирателей свидетельствуют о схожести физико- и коллоидно-химических процессов, лежащих в основе осадительной флотации и флотации суспендированных частиц.

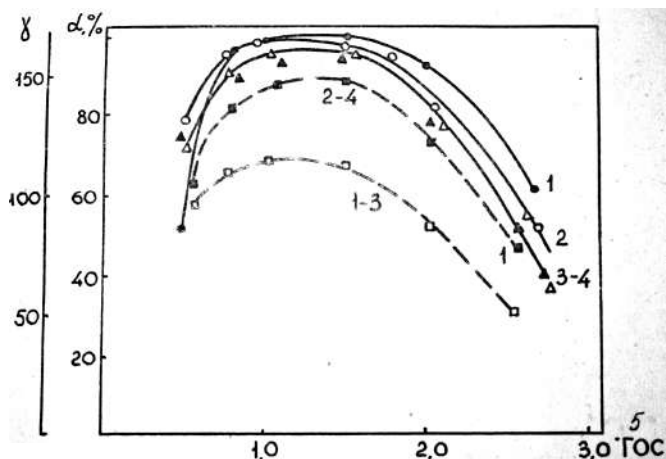


Рис. 5.33

Влияние ГОС хлоридов четвертичных аммониевых оснований (1, 3) и первичных алифатических аминов (2, 4) на степень флотационного извлечения α (сплошные линии) и концентрирования γ (пунктирные линии) коллоидных смешанных ферроцианидов меди и железа (1, 2) и ферроцианид-ионов (3, 4)

Аналогия между флотационным извлечением частиц коллигенда ионно-молекулярной и коллоидной степени дисперсности была обнаружена также при изучении вида зависимости флотационного извлечения коллигенда от концентрации собирателя. Исследования показали, что зависимость между максимальной степенью извлечения дисперсной фазы золей и концентрацией в золях собирателей хорошо описывается уравнением

$$y = \frac{C}{C+B} \cdot a, \quad (5.67)$$

где y — количество дисперсной фазы золя, %, которое переходит в пену при концентрации собирателя в золе, равной C , %; a — максимальное количество коллигенда коллоидной степени дисперсности, %, которое может быть извлечено в процессе флотации (т. е. $a = 100\%$); B — константа, зависящая от скорости продувания золя воздухом, температуры, pH золя, а также компонентного состава среды.

Приведенное уравнение (5.67) близко по своему физическому смыслу уравнению Ленгмюра, описывающему зависимость между концентрацией собирателя и степенью флотационного извлечения частиц коллигенда ионно-молекулярной степени дисперсности.

С учетом указанных аналогий можно сформулировать основные принципы подбора собирателей для флотационного извлечения частиц коллигенда коллоидной степени дисперсности на основе термодинамического анализа величин ПР сублатов.

Сродство собирателей к поверхности частиц дисперсной фазы гидрозолей и микродисперсий определяется в первую очередь природой потенциалоопределяющих ионов и пропорционально, в первом приближении, измене-

нию энтропии воды (ΔS_{II}) на поверхности раздела фаз твердое тело — жидкость, имеющему место при гидратации потенциалопределяющих ионов. С увеличением отрицательной гидратации потенциалопределяющих ионов ($\Delta S_{II} > 0$) сродство собирателя к поверхности твердой фазы возрастает, а с увеличением положительной гидратации ($\Delta S_{II} < 0$) — ослабевает.

Собирательная способность ПАВ определяется константой ионизации соответствующих им органических кислот и оснований. С уменьшением константы ионизации вклад полярной группы собирателя $\Delta G_{P\pm}$ в свободную энергию образования нового по составу поверхностного соединения возрастает (т. е. увеличивается прочность адсорбционного закрепления собирателя на поверхности твердой фазы). Так, например, собирательная способность катионных ПАВ с одинаковым числом атомов углерода в алкильной части молекулы изменяется в такой последовательности: первичный > вторичный > четвертичный амин. В такой же последовательности, связанной с pK_{II} указанных ПАВ, изменяются и пороги коагуляции отрицательно заряженных зольей [315]. Образование нового по составу поверхностного соединения возможно лишь в том случае, когда стехиометрическая смесь потенциалопределяющих ионов поверхности твердой фазы и ионов собирателя находится в области отрицательной гидратации. Анализ возможностей образования таких соединений подробно дан в главе IV.

Влияние высокомолекулярных органических полиэлектролитов на процесс флотационного разделения высокодисперсных систем пока не поддается термодинамическому прогнозированию. Вместе с тем их действие на флотацию частиц малых размеров во многом сходно с действием простых, монофункциональных ПАВ.

В качестве примера на рисунке 5.34 показано влияние на флотационное разделение фаз разбавленных эмульсий растительных масел катионоактивных монофункциональных ПАВ и полиэлектролитов, содержащих в своем составе одинаковые по природе гетероциклические группировки.

Из сопоставления результатов исследований, приведенных на рисунке, следует, что как те, так и другие органические соединения способствуют флотации дисперсной фазы эмульсий, причем сила их положительного воздействия на процесс флотации зависит в первую очередь от природы гетероцикла. По своему положительному влиянию на процесс флотации соли четырехзамещенных гетероциклических оснований располагаются в ряд: соли алкилпиколия > соли алкиламмония > соли алкилпиридиния > соли алкилизохинолиния. Существование указанного ряда легко объяснить, если учесть, что в такой же последовательности увеличивается способность указанных солей к гидролизу.

Необходимо, однако, учитывать, что вследствие особенностей строения высокомолекулярных полиэлектролитов механизм их действия на флотацию частиц дисперсной фазы отличается от механизма действия обычных ПАВ.

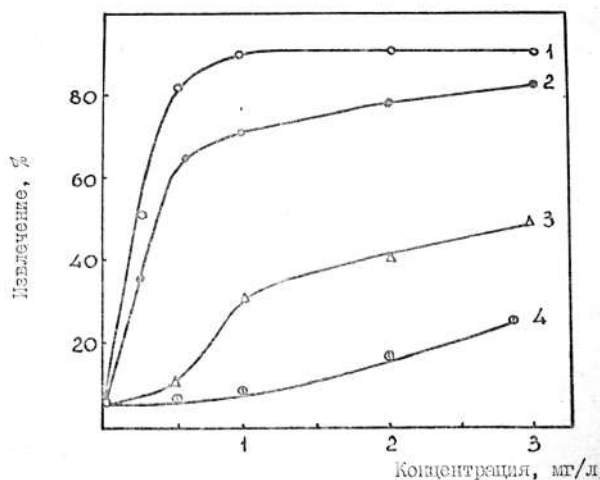


Рис. 5.34

Влияние концентрации хлоридов поли-4-винил-N-бензил- γ -пиколиния (1), поли-4-винил-N-бензилтриметиламмония (2), поли-4-винил-N-бензилизохинолиния (3) и поли-4-винил-N-бензилхинолиния (4) на флотационное извлечение дисперсной фазы эмульсий подсолнечного масла. Время флотации 7 мин, значение pH эмульсии 4,5

При введении в коллоидные системы полиэлектролитов наряду с уменьшением поверхностного заряда коллоидных частиц и их гидрофобизацией имеет место образование «мостиковых связей» полимерных цепей полиэлектролитов с коллоидными частицами (флокуляция). Образующиеся в результате флокуляции рыхлые, аморфные по строению агрегаты хорошо выделяются из растворов отстаиванием, однако значительно хуже флотируются, что объясняется, по-видимому, неблагоприятным механическим воздействием на них гидродинамической обстановки во флотационном аппарате, нарушающей «мостиковые связи» и приводящей к частичной пептизации дисперсной фазы золей.

В связи со сказанным становится ясным, что извлечение частиц дисперсной фазы с помощью полиэлектролитов должно осуществляться при «мягких» гидродинамических режимах во флотационном аппарате, т. е. при невысокой скорости продувки воздуха или при использовании напорной флотации.

Эффективность флотации микроорганизмов также может быть увеличена за счет некоторых поверхностно-активных веществ (ПАВ), способствующих их дегидратации и коагуляции. Ниже представлены результаты исследований, предпринятых в целях изучения влияния различных типов (катионных, амфотерных и неионогенных) ПАВ на флотационное извлечение и концентрирование дрожжевых клеток.

Механизм положительного влияния ПАВ на эффективность данного технологического процесса сложен и многообразен. С одной стороны, ПАВ выполняют роль флотореагента-собираателя частиц микроорганизмов, которая заключается в адсорбции ПАВ на поверхности частиц, ее гидрофобизации и улучшении, а следовательно, условий прилипания частиц к пузырькам воздуха.

С другой стороны, концентрируясь вместе с частицами микроорганизмов на поверхности технологического раствора, ПАВ выполняют роль флокулянта частиц микроорганизмов во флотослое.

В целом лучшими собирательными и флокулирующими свойствами обладают соли четвертичных оснований (рис. 5.35). Достаточно сказать, что с их помощью удастся добиться увеличения концентрирования почти в десять раз (при 20-минутной флотационной обработке суспензий дрожжей с добавками реагентов коэффициент концентрирования γ составляет 170, в то время как без добавок лишь 15–20). По своему положительному влиянию на концентрирование дрожжевых клеток далее за четвертичными аммонийными солями следуют соли первичных алифатических аминов, вещества белковой природы и, наконец, неионогенные ПАВ. Существование указанной последовательности, как показали дополнительно проведенные исследования, объясняется различием в адсорбции ПАВ на поверхности частиц дрожжевой суспензии. По мере перехода от катионоактивных к неионогенным ПАВ падает прочность их закрепления на поверхности частиц, что обусловлено снижением электростатического характера взаимодействия функциональных групп ПАВ с отрицательно заряженной поверхностью частиц.

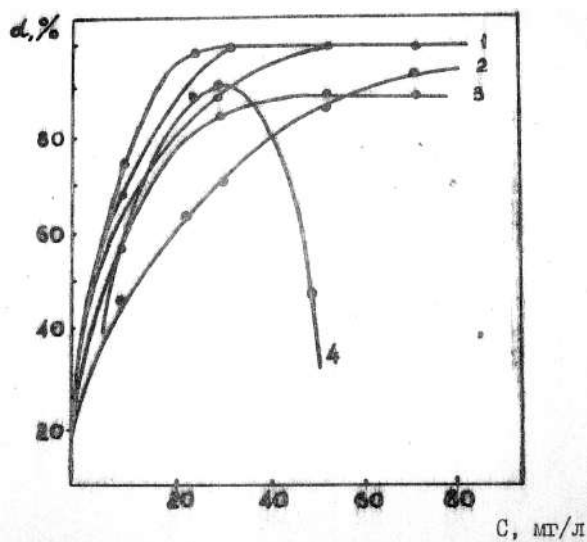


Рис. 5.35

Влияние концентрации (C) собирателей:

1 — солей четвертичных оснований; 2 — ОП-7; 3 — АНП; 4 — ПОЭ на степень флотационного выделения (α) дрожжевых клеток.

Особый интерес для технологии флотационного концентрирования микроорганизмов представляет использование в качестве собирателей высокомолекулярных веществ белковой природы, например желатина, водных вытяжек дрожжевых плазмоллизатов (ВВДП) и водных вытяжек активного ила (ВВАИ). Преимущество метода микрофлотации с помощью этих реагентов состоит в том, что они не оказывают отрицательного влияния на качество биологической

среды и технологического продукта. Наиболее перспективными для практического использования являются реагенты типа ВВДП и ВВАИ, причем учитывается возможность их получения непосредственно на существующих производствах, несложная технология их синтеза и аппаратурного оформления, небольшие затраты на обслуживание технологического процесса [131, 132].

ВВДП и ВВАИ получали путем термоллиза соответственно кормовых дрожжей и активного ила и экстракции выделенных веществ горячей водой. Экстракты содержали до 50% белка, различные витамины, микроэлементы и жизненно необходимые для микроорганизмов аминокислоты.

Часть результатов исследований, представленных на рисунке 5.36, дает возможность судить о влиянии веществ белковой природы на флотацию дрожжей. Из рисунка видно, что степень флотационного выделения дрожжевых клеток при их использовании возрастает с 15–25 до 96–98%. При этом количество белковых веществ, позволяющих повысить эффективность процесса, крайне незначительно и составляет 1,5–2,0 г на 2–3 кг абсолютно сухих дрожжей.

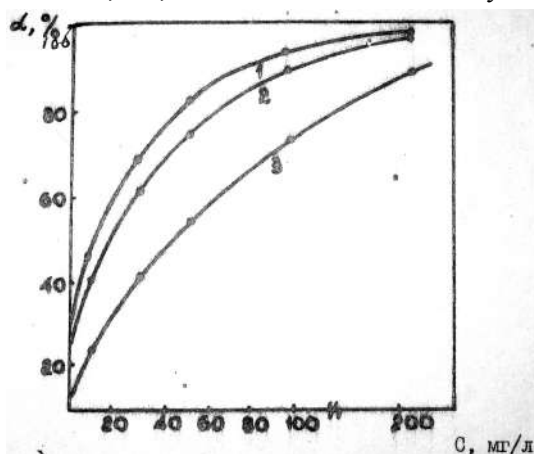


Рис. 5.36

Влияние концентрации (C) веществ белковой природы:

1 — желатин; 2 — ВВДП; 3 — ВВАИ на степень флотационного выделения (α) дрожжей *Candida Utilis*.

Положительное влияние веществ белковой природы, содержащихся в ВВДП и ВВАИ, объясняется их адсорбцией на поверхности дрожжевых клеток, приводящей в свою очередь к их гидрофобизации и коагуляции в объеме суспензии и на подвижной границе раздела фаз жидкость — газ. Адсорбция белков на поверхности дрожжевых клеток обусловлена электростатическим взаимодействием положительно заряженных функциональных групп белков с отрицательно заряженной поверхностью клеток.

5.3.2.2. Влияние концентрации ионов водорода

Концентрация водородных ионов является одним из основных факторов, влияющих на процесс флотационного разделения дисперсных систем. Оптимальное значение pH флотации зависит как от природы дисперсной фазы, так и

от природы используемых флотореагентов. Последнее объясняется тем, что концентрация водородных ионов оказывает значительное влияние не только на величину и знак заряда поверхности флотируемых частиц, но и на степень диссоциации функциональных групп молекул флотореагентов (собирателей, флокулянтов, регуляторов).

В связи со сказанным различные по природе флотореагенты могут при определенных значениях pH вызывать как понижение, так и повышение устойчивости дисперсных систем. Так, установлено, что в присутствии некоторых высокомолекулярных смолистых веществ эмульсии растительных и минерального масел устойчивы в области значений pH от 1,9 до 2,3, но быстро расслаиваются при более высоких значениях pH. В работе [313] описана зависимость эмульгирующей способности растворов желатина от величины pH на примере эмульсий парафинового масла и показано, что минимальная устойчивость эмульсий соответствует изоэлектрической точке желатина. В работах [163, 314] показано, что некоторые ПАВ, в частности белки, оказывают очень сильное влияние на электрофоретическую подвижность диспергированных в воде веществ и что уже при концентрации их порядка 0,01 г/л частицы диспергированного вещества приобретают электрофоретическую подвижность самих ПАВ.

Принимая во внимание результаты этих исследований, логично предположить, что максимум флотационного извлечения частиц дисперсной фазы коллоидных систем соответствует изоэлектрическому состоянию комплексов частиц дисперсной фазы и собирателя. В целях проверки этого предположения были поставлены специальные опыты.

Результаты исследований по флотации частиц гидрозолей (рис. 5.37) показывают, что наиболее сухие, концентрированные по твердому веществу флотационные пены образуются в области значений pH, соответствующей минимальной величине заряда, а следовательно, и гидратации адсорбционных комплексов коллоидных частиц с собирателем. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с результатами исследований по флотации гидрозолей сульфидов свинца и кадмия с помощью желатина [315], показавшим, что оптимальные условия перехода комплексов коллоидных частиц с собирателем на подвижную границу раздела фаз гидрозоль — газ создаются вблизи изоэлектрической точки желатина.

Образование электронейтральных комплексов собирателя с частицами дисперсной фазы определяется механизмом адсорбции ПАВ-собираателей на поверхности частиц. Сопоставление результатов исследований влияния концентрации ионов водорода на флотационное разделение твердых дисперсий и адсорбции собирателей на поверхности твердой фазы позволяет заключить, что между этими процессами существует тесная взаимосвязь. Возможности для флотации дисперсной фазы создаются, как правило, в области значений pH, соответствующей наиболее сильному электростатическому взаимодействию ионизированных форм собирателей с противоположно заряженной твердой поверхностью.

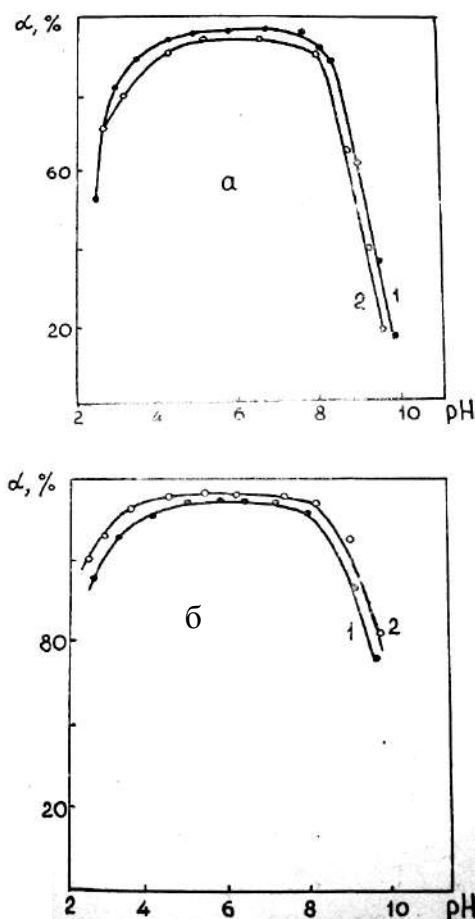


Рис. 5.37

Влияние концентрации водородных ионов на степень флотационного извлечения α :

а — гидроокиси железа, собранной алкиларилсульфонатами (1) и алкилсульфонатами (2); *б* — смешанного ферроцианида железа, собранного солянокислым додециламином (1) и ацетатом амина канифоли (2).

Подтверждением высказанных положений служат также результаты исследований по флотационному разделению фаз разбавленных эмульсий типа М/В.

Как видно из рисунка 5.38, в отсутствие ПАВ наибольшее флотационное извлечение дисперсной фазы эмульсий достигается в кислой среде в области значений pH, соответствующей изоэлектрическому состоянию капель масляной фазы (при pH = 1,0–3,5 в случае эмульсий поглотительного и антраценового масел, при pH = 2,0–5,0 — для эмульсий карбамидной смолы, при pH = 3,0–5,0 — для эмульсий поливинилацетата и при pH = 2,5–3,0 — для эмульсий растительных масел). Введение в эмульсии небольших количеств катионных ПАВ приводит к снижению агрегативной устойчивости эмульсий в широкой области значений pH, сдвигает изоэлектрическую точку дисперсной фазы эмульсий в

щелочную сторону, а следовательно, расширяет пределы оптимальных значений рН для флотационного выделения эмульгированных веществ (рис. 5.39).

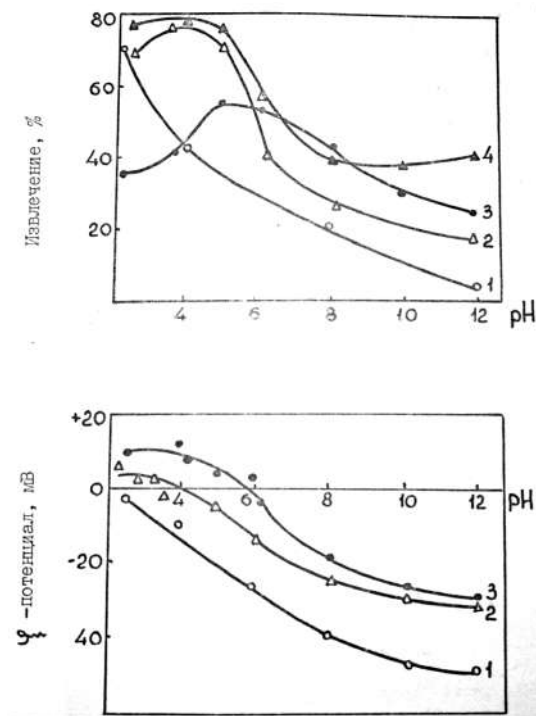


Рис. 5.38

Влияние концентрации водородных ионов на флотационное извлечение дисперсной фазы (а) и ζ -потенциал эмульсий (б) поглотительного (1), антраценового (2) масел, поливинилацетата (3) и карбамидной смолы (4)

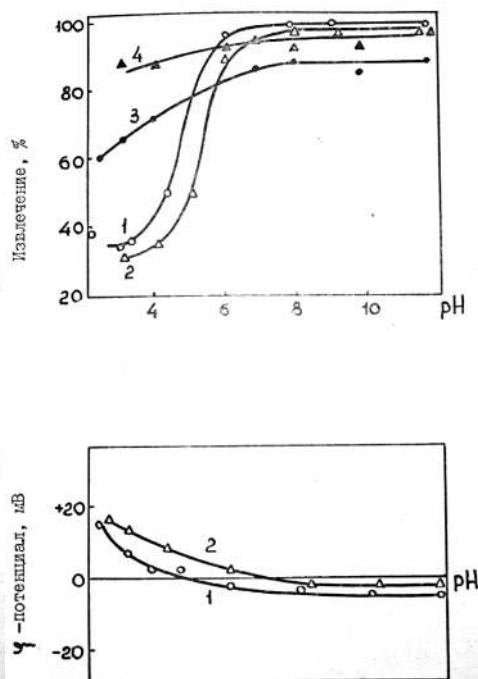


Рис. 5.39

Влияние концентрации водородных ионов на флотационное извлечение дисперсной фазы (а) и ζ -потенциал эмульсий (б) поглотительного (1), антраценового (2) масел, поливинилацетата (3) и карбамидной смолы (4), содержащих в качестве добавок катионные ПАВ с оптимальным значением ГОС. Концентрация ПАВ 1–5 г/л

Это позволяет использовать катионные ПАВ с учетом их природы в качестве интенсификаторов процесса флотации эмульгированных углеводородов в нейтральной и слабощелочной средах. Так, соли сильноионизированных четырехзамещенных гетероциклических и аммониевых оснований могут быть использованы в качестве собирателей в щелочных средах вплоть до значений $\text{pH} = 11,0\text{--}12,0$. Соли первичных и вторичных алифатических аминов, являясь солями сравнительно слабых оснований, оказываются эффективными собирателями дисперсной фазы эмульсий при значениях pH , не превышающих $8,0\text{--}9,0$.

В целом области значений pH , соответствующие наибольшей собирательной способности ПАВ по отношению к дисперсной фазе коллоидных и микро-

гетерогенных систем, совпадают со значениями рН, при которых ПАВ находятся в ионизированном состоянии и определяются их коэффициентами гидрофильности ρ (или, другими словами, величинами ρK_d полярных группировок).

При флотации микроорганизмов область значений рН, в которой проявляются собирательные свойства различных по природе ПАВ, соответствует максимальному нахождению последних в катионоактивной форме. Так, четвертичные аммонийные соли, ведущие себя в водных растворах как соли сильных оснований, находятся в катионоактивной форме и проявляют собирательные свойства в широкой области значений рН. В отличие от них положительное влияние на флотацию микроорганизмов солей первичных алифатических аминов резко снижается при увеличении значений рН сточных вод выше 4,0. Последнее объясняется тем, что при увеличении значений рН понижается диссоциация солей первичных алифатических аминов, представляющих собой соли сравнительно слабых оснований.

Собирательная способность белковых веществ (желатин, ВВДП, ВВАИ) связана с их амфотерностью. Находясь в катионной форме при значениях рН, меньших их изоэлектрической точки, т. е. меньше 4,8–4,9, белки компенсируют отрицательный заряд микроорганизмов и способствуют их флотации. Будучи в анионной форме при значениях рН, больших изоэлектрической точки, белки слабо взаимодействуют с поверхностью клеток и не оказывают сколько-нибудь существенного влияния на их флотацию.

Наконец, наличие оптимальной области значений рН в кислой среде для неионогенных ПАВ с оксиэтиленовой цепью (ОП-7, ПОЭ) объясняется тем, что эти ПАВ при определенной кислотности образуют оксониевые соединения, ведущие себя как катионоактивные вещества. Выше определенных значений рН, больших 3,0 для ПОЭ и 7,0 для ОП-7, последние постепенно теряют собирательные свойства, переходя в незаряженную форму, а в более щелочной среде образуя отрицательно заряженные продукты гидролиза.

В качестве примера в таблице 5.8 приведены данные о влиянии концентрации водородных ионов в среде выращивания на извлечение дрожжевых клеток с помощью ВВДП [316].

Таблица 5.8

Влияние концентрации водородных ионов среды выращивания на их флотационное выделение с помощью ВВДП

рН среды выращивания дрожжей	Степень флотационного выделения дрожжей, %		рН среды выращивания дрожжей	Степень флотационного выделения дрожжей, %	
	Candida Utilis	Candida Thropicalis		Candida Utilis	Candida Thropicalis
4,0	95	97	5,0	93	95
4,4	95	97	5,2	90	92
4,8	95	97	6,0	85	87

Как следует из таблицы, оптимальная область значений рН, соответствующая максимальному выделению дрожжей с помощью ВВДП, лежит в пределах 4,0–4,8 и совпадает с областью значений рН, в которой дрожжи обладают

отрицательным зарядом с максимальной способностью к наращиванию биомассы. При значениях pH, больших 5,0, степень выделения дрожжей снижается, что связано с амфотерными свойствами белков, используемых в качестве активаторов флотации.

Проведение процесса флотации с помощью ВВДП в оптимальных условиях позволяет не только добиться значительно большего извлечения дрожжевых клеток из производственных субстратов, но и повысить их концентрирование в пенном слое (коэффициент концентрирования возрастает в 8–10 раз по сравнению с безреагентным методом флотации).

5.3.2.3. Влияние природы и концентрации неорганических электролитов

Экспериментальные данные о влиянии концентрации электролитов на процесс флотационного выделения коллоидных частиц [25, 317–319] свидетельствуют о том, что это влияние обусловлено их воздействием на электроповерхностные свойства флотируемых частиц и на степень диссоциации ионогенных групп собирателей.

Немаловажное значение имеет и природа электролитов. Так, изучение влияния неорганических электролитов на кинетику флотационного извлечения тонкоэмульгированных масел [319] показало, что положительное влияние электролитов возрастает в ряду $\text{NaNO}_3 < \text{NaCl} < \text{CaCl}_2 < \text{AlCl}_3$. Исследования, представленные в [126], показали, что некоторые микроорганизмы (такие как *Escherichia coli*, *Schizosacharomycet* и др.) быстрее и полнее концентрируются в пене в присутствии хлорида натрия. Фосфаты и карбонаты также способствуют отделению клеток, но не в такой степени, как хлорид натрия, а бикарбонаты, сульфаты, нитриты, бромиды и иодиды вообще не влияют на процесс флотации.

Ниже изложены результаты части собственных исследований, проведенных в целях изучения основных закономерностей флотации частиц малых размеров из растворов, содержащих в качестве примесей неорганические электролиты [121, 131–132, 319].

На рисунках 5.40, 5.41 показано влияние неорганических электролитов на процесс флотационного разделения фаз эмульсий антраценового и поглотительного масел, карбамидной смолы и поливинилацетата. Исследования проводили как в отсутствие, так и в присутствии в растворе катионных ПАВ — солей четвертичных аммониевых и гетероциклических оснований и солей первичных алифатических аминов, являющихся, как было показано выше, эффективными собирателями дисперсной фазы эмульсий. Введение электролитов в эмульсии осуществляли непосредственно перед флотационной обработкой при непрерывном перемешивании в течение 2–3 мин.

Как видно из рисунка 5.40, в отсутствие катионных ПАВ электролиты оказывают положительное влияние на процесс флотации частиц масел в основном за счет снижения отрицательного электрического заряда их поверхности. По своей коагулирующей способности и положительному влиянию на флотацию масляных частиц катионы, входящие в состав электролитов, могут быть расположены в следующий ряд: $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Особенно сильное положительное влияние в нейтральной и слабощелочной средах оказывают

соли с легкогидролизуемыми многозарядными катионами — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Последнее связано с протеканием в растворах процессов взаимной коагуляции отрицательно заряженных частиц масел с противоположно заряженными гидроксидами алюминия и железа [378], образующимися при гидролизе вышеуказанных солей, а также процессов «захвата» малых по размерам капель масел коагуляционными структурами гелей гидроксидов.

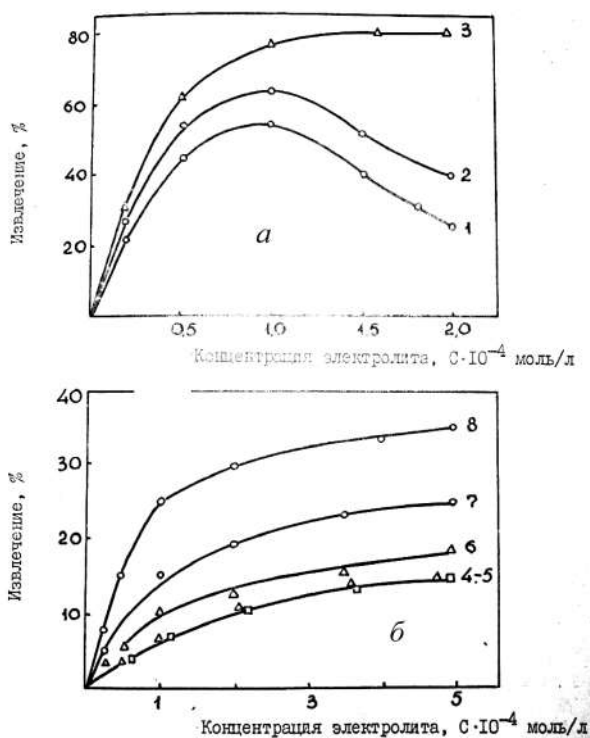


Рис. 5.40

Влияние электролитов на флотационное извлечение дисперсной фазы эмульсий карбамидной смолы (а) и антраценового масла (б). Электролиты:

1 — FeCl_3 ; 2 — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 3 — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 4 — NaCl ; 5 — KCl ; 6 — NH_4Cl ; 7 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 8 — NH_4CNS .

В случае флотации дисперсной фазы эмульсий с помощью катионных ПАВ влияние электролитов проявляется преимущественно в понижении величины ККМ ПАВ и подавлении активирующего воздействия ПАВ на процесс флотации масел (рис. 5.41).

При этом особенно сильное влияние на процесс флотации оказывает анионный состав дисперсионной среды. Как видно из рисунков, подавление активирующего воздействия катионных ПАВ на процесс флотации масел усиливается по мере увеличения зарядности и уменьшения гидратации неорганических анионов. Отмеченная особенность легко объяснима, если учесть, что указанные факторы повышают вероятность связывания катионных ПАВ с неорганическими анионами в малорастворимые соединения, понижая тем самым долю флото-

активных ионизированных форм собирателя в растворе. Особенно сильное депрессирующее влияние на собирательную способность катионных ПАВ оказывают анионы $\text{Fe(CN)}_6^{4-} \gg \text{CNS}^- > \text{CN}^-$, а наиболее подверженными этому влиянию оказываются слабо ионизированные катионные собиратели с низким коэффициентом гидрофильности ρ .

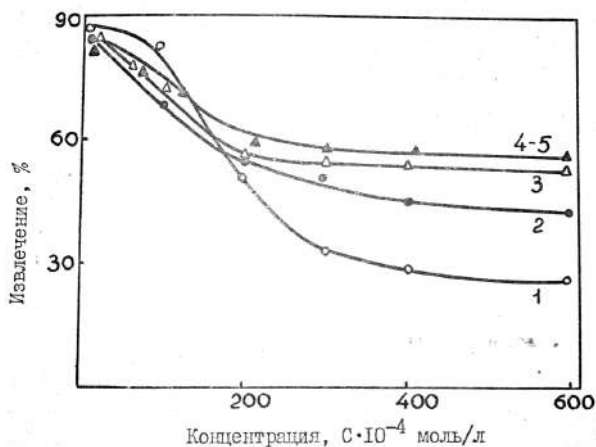


Рис. 5.41

Влияние электролитов на флотационное извлечение дисперсной фазы эмульсии антраценового масла с помощью солянокислого додециламина. Электролиты: 1 — NH_4CNS ; 2 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 3 — KCl ; 4 — NaCl ; 5 — NH_4Cl .

Выявленные закономерности позволили выделить классы катионных ПАВ, сохраняющих высокую собирательную способность по отношению к дисперсной фазе эмульсий в широкой области значений pH (в том числе и в щелочной) и при различном электролитном составе дисперсионной среды. Такими собирателями оказались высокоионизированные катионные ПАВ — соли четырехзамещенных аммониевых и гетероциклических оснований с высоким коэффициентом гидрофильности ρ , содержащие в алкильной части молекулы 11–15 углеродных атомов (для водных растворов собирателей) и 16–18 углеродных атомов (для спиртовых растворов собирателей).

Изменение концентрации неорганических электролитов в растворе может привести к появлению трех зон: устойчивости, коагуляции и пептизации. Явления такого рода, наблюдающиеся при взаимодействии лиофобных коллоидов с неорганическими электролитами, известны как «неправильные ряды» коллоидных растворов. Таким образом, в зависимости от концентрации в растворе электролиты могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на процесс флотации. В ряде случаев, при высоких концентрациях электролитов в растворе, последние, осуществляя перезарядку поверхности частиц дисперсий, могут принципиально повлиять на выбор соответствующих флотореагентов-собирателей.

5.4. Флотация компонентов растворов на коллоидных носителях

Коллоидные сорбенты широко используются в процессах водоподготовки, очистки промышленных и бытовых сточных вод от токсичных компонентов. Флотационный метод обезвреживания водных растворов предполагает введение в них некоторых количеств сорбирующего компоненты носителя (коллоидного сорбента), соответствующего собирателя, и последующее удаление частиц сорбента вместе с сорбированными соединениями на всплывающих пузырьках воздуха.

В роли таких носителей могут выступать различные труднорастворимые соединения — сульфиды, карбонаты некоторых металлов, смешанные ферри- и ферроцианиды, гетерополикислоты (ГПК), оксигидраты металлов, а также природные и синтетические алюмосиликаты. Ниже приведены результаты некоторых, наиболее интересных в практическом отношении исследований.

5.4.1. Флотация на оксигидратных коллекторах

Оксигидратный осадок — изменчивый объект; он «живет» с самого момента своего возникновения. Явление старения, свойственное в той или иной мере всем свежееобразованным в растворе осадкам [320], нагляднее всего проявляется именно у оксигидратов. Старение — процесс самопроизвольный, при заданной системе и температуре он зависит только от времени. При старении осадка можно наблюдать уменьшение его объема, улучшение фильтрационных свойств; со временем исчезает его студневидная консистенция [321–322]. Некоторые свойства осадка изменяются не так очевидно, но это изменение прослеживается специальными методами; со временем осажденная твердая фаза приобретает структурную упорядоченность (на рентгенограммах возникают определенные и характерные линии).

Старение оксигидратных осадков приводит к изменению таких свойств, как каталитическая активность, сорбционная и пептизационная способность, агрегативная устойчивость зольей оксигидратов.

Очевидно, что этот процесс затрагивает изменение, перестройку, упорядоченность глубинных структур вещества. Удовлетворительно объяснить старение можно только на молекулярном уровне, а это объяснение, в свою очередь, должно опираться на определенную модель строения нерастворимого осадка. Наиболее явственно эта связь видна в химии оксигидратов. Строение коллоидных частиц гидрозолей этого типа, а также стадии их старения описаны выше (см. пункт 4.6.1).

С точки зрения сорбционной способности наибольший интерес вызывают промежуточные в процессе старения формы оксигидратов, представляющие собой гидроксоаквакомплексы.

Очистка сточных вод от ионов металлов с использованием сорбции микрокомпонентов оксигидратами с последующим отделением твердой фазы от водной часто не дает удовлетворительных результатов. Вследствие легкой пептизируемости некоторой доли осадка существующие методы выделения сорбента

осаждением или фильтрованием не обеспечивают необходимых коэффициентов очистки, так как оставшаяся в дисперсионной среде коллоидная часть гидратированных окислов несет на себе значительную часть ионов металлов. Стремление избежать указанных трудностей увеличением времени отстаивания экономически не оправдывается; в этом случае возрастают габариты аппаратов.

Значительно быстрее (в течение нескольких минут) и полнее коллоидные частицы гидроокисей металлов с сорбированными микрокомпонентами извлекаются из растворов с помощью микрофлотации. Уже первые исследования в этом направлении показали, что пенная флотация имеет несомненные преимущества по сравнению с осаждением [24]. Сопоставляя результаты извлечения многовалентных изотопов из растворов флотацией и соосаждением с использованием в качестве коллектора микрокомпонентов гидроокиси железа и пенообразователя желатина (табл. 5.9), можно сделать вывод, что скорость процесса флотации и степень извлечения изотопов этим методом значительно выше, чем при простом соосаждении. Скоагулированная гидроокись извлекается при флотации так же полно, как и коллоидно-растворенная.

Таблица 5.9

**Извлечение радиоактивных изотопов из растворов флотацией
и соосаждением с гидроокисью железа**

Изотоп	рН	Флотация			Соосаждение	
		Степень извлечения, %	Количество влаги, уносимой пеной, %	Время флотации, мин	Степень извлечения после 1 ч отстаивания, %	Степень извлечения после 1 сут отстаивания, %
¹⁴⁴ Ce	9,0	99	0,7	3	72	93
¹⁰⁶ Ru	6,5	96	0,5	2	70	91
⁹⁵ Nb	9,0	98	0,7	3	96	97
⁹⁵ Zr	9,0	97	0,7	3	94	99

Изучение эффекта очистки радиоактивных растворов от многовалентных изотопов иттрия, церия и рутения сорбцией их коллоидными гидратированными окислами железа (III) и марганца (IV) с последующим выносом твердой фазы пеной желатина и использованием метода продувания растворов диспергированным воздухом показывает, что степень дезактивации зависит от величины рН исходного раствора [24]. Зависимость степени извлечения этих изотопов в пенный продукт от величины рН раствора (рис. 5.42–5.45) идентична подобной зависимости при сорбции их из водных растворов в статических условиях. В области рН начала гидролиза железа (III) извлечение минимальное, с повышением рН степень извлечения изотопов в пенную фракцию скачкообразно возрастает (рис. 5.44 и 5.45). Церий и иттрий, начиная с рН = 5,5–6,0 и выше, практически полностью извлекаются из раствора (98–99%). Рутений с изменением рН ведет себя иначе. После достижения максимальной величины (90% при рН = 5,0) перехода в пенную фракцию степень извлечения рутения с даль-

нейшим увеличением содержания гидроксильных ионов в растворе начинает падать.

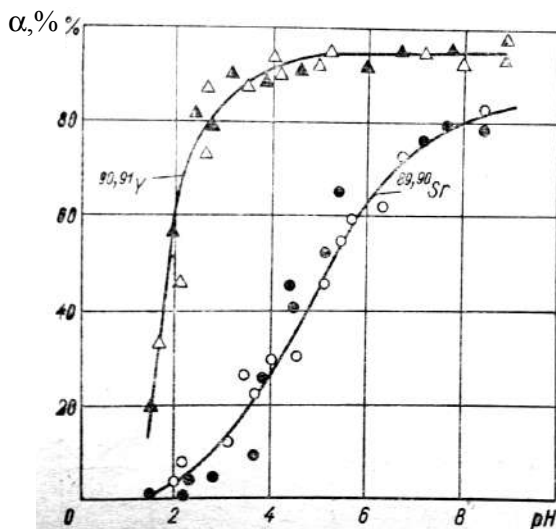


Рис. 5.42

Влияние величины pH исходного раствора на степень извлечения (α) $^{89,90}\text{Sr}$ и $^{90,91}\text{Y}$ с помощью флотации коллоидной двуокиси марганца (50 мг/л):

○ — ^{89}Sr ; ● — ^{90}Sr ; △ — ^{90}Y ; ▲ — ^{91}Y .

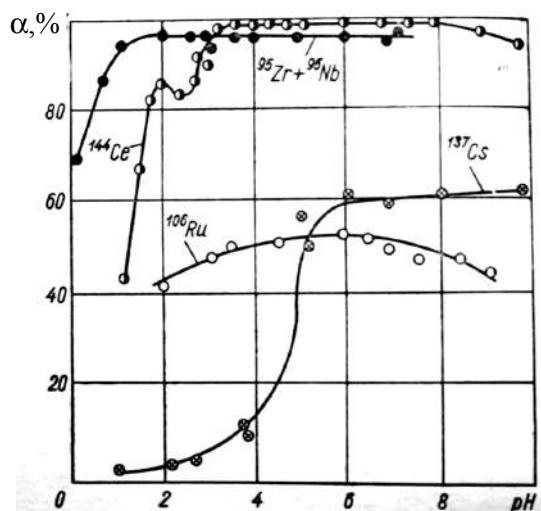


Рис. 5.43

Влияние величины pH исходного раствора на степень извлечения (α) ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{144}Ce , $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ с помощью флотации коллоидной двуокиси марганца (50 мг/л)

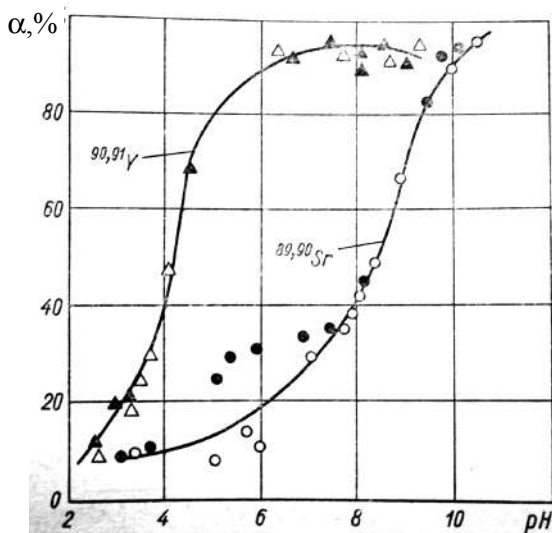


Рис. 5.44

Влияние величины pH исходного раствора на степень извлечения (α) $^{89,90}\text{Sr}$ и $^{90,91}\text{Y}$ с помощью флотации коллоидной гидроокиси железа (50 мг/л):
 ○ — ^{89}Sr ; ● — ^{90}Sr ; △ — ^{90}Y ; ▲ — ^{91}Y .

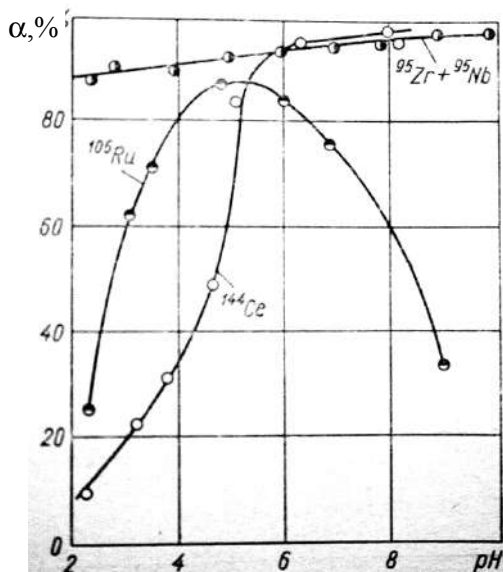


Рис. 5.45

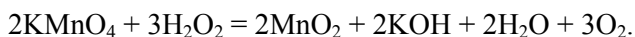
Влияние величины pH исходного раствора на степень извлечения (α) ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{144}Ce , $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ с помощью флотации коллоидной гидроокиси железа (50 мг/л)

Равным образом ведут себя радиоактивные изотопы и при очистке растворов флотацией с использованием в качестве коллектора коллоидной гидратиро-

ванной двуокиси марганца (IV) (см. рис. 5.42 и 5.43). При $\text{pH} \approx 6,0$ из раствора удаляется 97–99% иттрия, а при $\text{pH} \approx 3,5$ — 99% и более церия.

В статических условиях при $\text{pH} = 3\text{--}7$ рутений больше извлекается осадком двуокиси марганца из раствора (80–88%), чем выносится с пеной (45–55%). В процессе пенообразования вместе с сорбированным рутением осадок непрерывно соприкасается с кислородом воздуха, что может изменять валентность рутения.

Вероятно, в связи с этим изменяется форма нахождения рутения как в осадке, так и в растворе, а также его сродство к сорбенту. Состояние рутения в твердой и жидкой фазах также обусловлено влиянием кислорода, полученного при образовании коллоидного раствора двуокиси марганца по реакции



Цирконий и ниобий извлекаются несколько полнее из раствора гидратированной двуокиси марганца (98,0–99,5%), чем из раствора гидроокиси железа (90–97%). Степень их извлечения, начиная с $\text{pH} = 3$ для гидроокиси железа и $\text{pH} = 1$ для гидратированной двуокиси марганца, практически не зависит от изменения реакции среды (см. рис. 5.43 и 5.45).

Цирконий, ниобий, иттрий, рутений и церий в условиях нахождения их в радиоколлоидном состоянии одинаково полно извлекаются как из растворов, содержащих только микрокомпоненты, так и из тех же растворов с добавлением хлорида, сульфата и нитрата натрия до 60 г/л. Однако содержание каждой упомянутой соли более 10 г/л приводит к заметному увеличению объема влаги, уносимой пеной, и эффект концентрирования резко снижается.

Повторные операции флотации повышают степень очистки растворов от изотопов. Так, после двух последовательных продуваний воздуха с добавлением каждый раз 50 мг/л двуокиси марганца коэффициент очистки в нейтральной среде для иттрия, циркония, ниобия и церия увеличивается до 1700–5000.

Ниже описываются результаты исследований флотационного извлечения из водных растворов ^{106}Ru с оксигидратами железа и алюминия [323]. В качестве собирателей были использованы катионоактивные поверхностно-активные вещества (ПАВ) — четвертичные соли аммония (ЧСА): 1) алкилтриметиламмонийхлорид (АТМ) $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$, где $n = 10\text{--}16$, средний молекулярный вес — 278 г; 2) алкилбензилдиметиламмонийхлорид (АБДМ) $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)]\text{Cl}$, где $n = 10\text{--}16$, средний молекулярный вес 355 г.

В экспериментах использовали азотнокислый рутений, который четырехмесячной выдержкой в 3 М азотной кислоте был переведен в форму нитрозокомплексов [324].

Объем исходного раствора составлял 100 мл, концентрация ^{106}Ru в нем равнялась 1,5–2,0 мкюри/л. Скорость продувания диспергированного воздуха 0,1–0,2 л/мин. Анализ на ^{106}Ru проводился радиометрическим методом на установке малого фона (УМФ-1500).

Поскольку катионные ПАВ в водных растворах диссоциированы на положительно заряженный жирный радикал и ион хлора, а поверхность оксигидратов при pH выше 7,0 имеет суммарный отрицательный заряд, то для более пол-

ного взаимодействия ЧСА и изучаемых коллекторов все опыты проводились в щелочной среде.

Как известно [325], в растворах существует большое многообразие физико-химических форм рутения. Поэтому для перевода ^{106}Ru в какую-либо определенную стабильную форму исходный раствор предварительно обрабатывали окислителем H_2O_2 при температуре $80\text{--}90^\circ\text{C}$ [326]. Опыты проводили как с добавками перекиси водорода, так и без нее.

Влияние концентрации носителя на степень извлечения ($\alpha, \%$) ^{106}Ru в пенную фракцию показано на рисунке 5.46. Из рассмотрения экспериментальных данных следует, что сначала при повышении содержания в растворе оксигидратов степень извлечения в пену микроколичеств рутения увеличивается, затем проходит через максимум и с дальнейшим ростом количества носителя падает. Данное обстоятельство объясняется тем, что в опытах использовалось постоянное количество собирателя ($\text{АТМ} = 100 \text{ мг/л}$, $\text{АБДМ} = 75 \text{ мг/л}$), и при повышении содержания носителя, имеющегося в растворе, флотореагента просто не хватало для выноса всей массы коллектора в пенный слой. В этом случае при увеличении концентрации в растворе ЧСА степень перехода в пену ^{106}Ru вновь повышается.

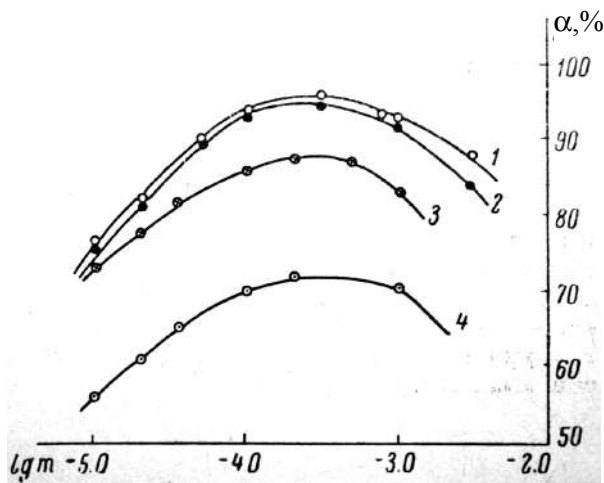


Рис. 5.46

Влияние массы коллектора, моль/л, на степень извлечения ^{106}Ru в пену при использовании алкилтриметиламмонийхлорида:

$\text{pH} = 9,0\text{--}9,5$; 1 — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в присутствии H_2O_2 ; 2 — $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 3 — $\text{Al}(\text{OH})_3$ в присутствии H_2O_2 ; 4 — $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Добавки перекиси водорода несколько увеличивают флотационное выделение рутения. Как показали данные электрофореза, в присутствии окислителя в растворе рутений находится в основном в электронейтральных формах. В этом случае даже без носителя он может быть сфлотирован в данных условиях на 80% с применением АТМ и на 60% — с АБДМ. Следовательно, в присутствии H_2O_2 микрокомпонент извлекается как сорбцией на оксигидратах, так и

просто флотацией с ЧСА. Поэтому суммарная степень выделения ^{106}Ru из раствора в этом случае выше.

Величины максимальной степени извлечения рутения с использованными оксигидратами сведены в таблице 5.10.

Таблица 5.10

Извлечение из водных растворов ^{106}Ru с оксигидратами алюминия и железа методом микрофлотации

Коллектор	Собиратель	Концентрация коллектора, моль/л	α , %
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	АТМ	0,0003*	96,4
		0,0003	94,3
	АБДМ	0,001*	96,8
		0,001	76,0
$\text{Al}(\text{OH})_3$	АТМ	0,0002*	87,2
		0,0002	72,2
	АБДМ	0,0001*	76,8
		0,0001	67,1

Примечание. * — в системе присутствует перекись водорода.

Следует отметить, что при использовании ЧСА для флотации в щелочных средах степень извлечения ^{106}Ru значительно выше, чем в случае применения желатина. Так, при $\text{pH} = 9,0$ вынос микроколичеств рутения с помощью флотации коллоидной гидроокиси железа не превышает 40%, если в качестве собирателя используется желатин [24].

В случае сорбции радиоактивных микрокомпонентов твердофазными коллекторами взаимодействие их описывается распределением Генри [10]. Если при всех прочих равных условиях в системе изменяется только масса коллектора, то между коэффициентом распределения изотопа ϵ и удельным содержанием массы сорбента в системе должна наблюдаться линейная зависимость

$$\epsilon = Km, \quad (5.68)$$

где K — константа.

Логарифмическая линеаризация уравнения (5.68)

$$\lg \epsilon = \lg K + \lg m \quad (5.69)$$

может служить характерным мерилем неоднородности сорбата. Если угловой коэффициент в данной зависимости равен единице, то сорбат состоит из совершенно одинаковых частиц. Если же сорбат представлен по-разному сорбирующимися частицами, то угловой коэффициент становится меньше единицы. Это означает, что параметр K в уравнении (5.70) не постоянен, а имеет дополнительную самостоятельную связь с массой коллектора m [327].

На рисунке 5.47 представлена зависимость $\lg \epsilon$ от $\lg m$ при использовании в качестве собирателя АТМ. Величина угловых коэффициентов везде меньше единицы, причем в случае применения оксигидрата алюминия угловой коэффициент значительно меньше, чем для оксигидрата железа. Аналогичные данные получаются и при использовании АБДМ. Таким образом, ^{106}Ru даже при предварительной обработке раствора окислителем представлен набором сортов частиц, которые сорбируются оксигидратными коллекторами по-разному.

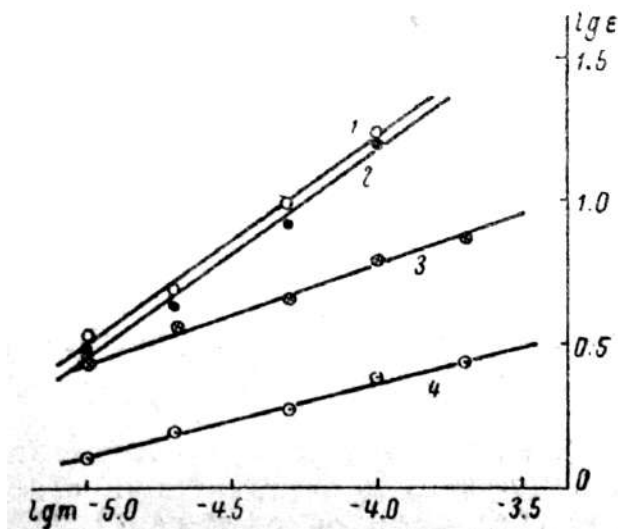


Рис. 5.47

Зависимость коэффициента распределения ^{106}Ru между пеной и раствором от массы коллектора, моль/л при использовании алкилтриметиламмонийхлорида: pH = 9,0–9,5; 1 — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в присутствии H_2O_2 ; 2 — $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 3 — $\text{Al}(\text{OH})_3$ в присутствии H_2O_2 ; 4 — $\text{Al}(\text{OH})_3$.

5.4.2. Флотация на гетерополикислотных сорбентах

Гетерополисоединения (ГПС, поликислоты и их соли) принадлежат к особому классу комплексных соединений, которые образуются в растворах и могут быть выделены из них в твердом состоянии. Отличительная особенность ГПС — содержание крупного комплексного аниона, сформированного из оксоанионов, по крайней мере, двух различных элементов [328]. Так, при смешивании молибдатов и фосфатов в кислых растворах образуется гетерополикислота (ГПК) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Число атомов молибдена, приходящихся на один атом фосфора, равно 12. Комплексные соединения такого типа объединяют под названием насыщенных ГПС. Отношение 1:12 является верхней границей, которая нарушается только в исключительных случаях. Существует целый ряд ненасыщенных ГПС, где это отношение равно 1:11, 1:10, 1:9, 1:8, 1:7, 1:6 и т. д. Продукты 12-, 9- и 6-го рядов наиболее многочисленны [329].

Преобладающие по числу атомы молибдена в гетерополианионах относятся к лигандным атомам и вместе с атомами кислорода образуют лиганды комплексов. Атомы другого вида называют центральными или комплексобразующими атомами. В образовании ГПС участвуют разнообразные элементы. Комплексообразователями являются положительные ионы с радиусом от 0,015 до 0,102 нм, чаще всего содержащие P^{5+} , Si^{4+} . Лигандами служат ионы кислорода и координированные ими высшие кислотообразующие окислы Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+} . В состав лигандов анионных комплексов чаще всего входят атомы одного металла, например вольфрама в $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

Существуют соединения, в координационной сфере которых могут совместно присутствовать атомы двух или даже трех элементов. Такие разнолигандные комплексы называют смешанными. Наиболее подробно изучены смешанные соединения с центральными атомами P, Si, Fs, Ge и В, содержащие одновременно молибден и вольфрам, молибден и ванадий. Во всех соединениях общее число атомов металлов, приходящихся на один центральный атом, равно 12 [330].

ГПС могут содержать как один, так и два комплексообразующих атома. Комплексы, в состав которых входит один гетероатом, называют мономерными, как, например, $\text{Rb}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. ГПС с двумя центральными атомами образуют группу димерных комплексов. Комплексообразователями в таких соединениях могут быть атомы одного и того же металла, атомы различных металлов, а также атомы металла и металлоида. Так, $\text{K}_3\text{Co}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ содержит два атома кобальта. О существовании комплексов с тремя и более гетероатомами достоверных сведений нет. Димерные комплексы объединяют под названием полиядерных ГПС [331].

Формирование ГПС связано со способностью ионов молибдена, вольфрама и ванадия, входящих в координационную сферу комплексов, в водных растворах образовывать многочисленные полимерные структуры, так называемые изополисоединения (ИПС), состав которых зависит от pH среды и концентрации металла в растворе. В отличие от ГПС изополисоединения сформированы из оксоанионов одного элемента, например молибдена в случае октамолибдата $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Орбитали атомов кислорода и металлов (Me) в таких структурах перекрываются с образованием укороченных π -связей ($\text{Me} = 0$). В присутствии комплексообразующего агента полимерные анионы ИПС группируются вокруг центрального атома с перестройкой их первоначальной структуры, так как при прочих равных условиях состав изополисоединений, находящихся в растворе в свободном состоянии, отличается от их состава в координационной сфере гетерополианиона (ГПА) [332].

В зависимости от кислотности водной фазы и концентрации входящих в структуру ГПА элементов промежуточные продукты при образовании даже одного и того же комплекса могут быть различными. Так, в диапазоне pH от 1,5 до 0,45 образование 12-молибдофосфата происходит через стадию формирования ненасыщенного комплекса $\text{P}:\text{Mo} = 1:9$. В интервале pH от 6,0 до 1,5 образование $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ осуществляется взаимодействием $\text{HMo}_6\text{O}_{21}^{5-}$ с фосфат-ионами.

Основным структурным элементом, из которого построены кристаллические ИПС и ГПС, являются октаэдрические группы MeO_6 . Атомы металла находятся в центре октаэдров, атомы кислорода — в их вершинах. Для изображения структуры полисоединений используют обычно идеальный октаэдр, хотя, судя по подробным рентгеноструктурным данным, такие октаэдры искажены. Строение аниона октамолибдата $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, состоящего из восьми октаэдров MoO_6 , показано на рисунке 5.48. Сложнее построены гетерокомплексы. Здесь следует указать на существование нескольких типов структур [333].

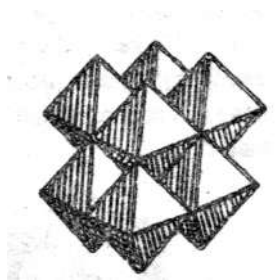


Рис. 5.48

Строение октамолибдат-иона $\text{Mo}_3\text{O}_{26}^{4-}$ (один октаэдр MoO_6 полностью заслонен семью октаэдрами)

Наиболее известна структура Кеггина. Строение комплексного аниона кеггиновского типа $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ можно представить в виде совокупности 12 октаэдров WO_6 (рис. 5.49). Октаэдры в анионе сгруппированы в четыре триплета W_3O_{10} (по три октаэдра в каждом триplete). Триплеты, объединяясь по вершинам и ребрам, образуют тетраэдрическую плоскость, которая занята атомом фосфора. В соответствии с такой схемой строения формулу аниона HPW можно записать в виде $\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4^{3-}$.

Для структуры Кеггина характерна кубическая пространственная сетка. Двенадцать атомов металла расположены в середине ребер куба, образуя сферу (рис. 5.50). Структура Кеггина впервые получена на основе рентгеноструктурного анализа 12-вольфрамофосфорной кислоты. Комплекс имеет состав пентагидрата $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

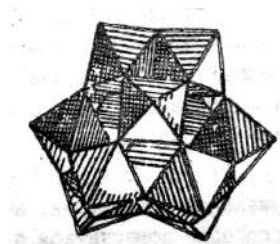


Рис. 5.49

Упаковка комплексных анионов кеггиновского типа в виде отдельных октаэдров MoO_6

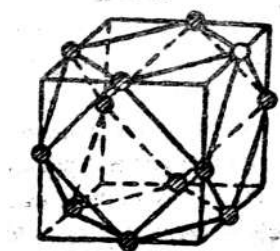


Рис. 5.50

Расположение атомов вольфрама в комплексном анионе $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$

Из-за сильного электростатического отталкивания атомы металла в комплексе смещены от центра октаэдров, давая искаженные структуры с характерными укороченными связями $\text{Me}=\text{O}$, что обуславливает взаимодействие сразу нескольких октаэдров. В целом структура Кеггина характеризуется наличием 12 укороченных связей $\text{Me}=\text{O}$, 12 почти линейных связей $\text{Me}-\text{O}$ и 12 мостиковых связей $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$. Наибольшие расстояния наблюдаются $\text{Me}=\text{O}$ ($\approx 0,22-0,23$ нм) и между атомом металла и атомом кислорода, который связывает три атома металла и центральный атом. Длина последней связи зависит от размера центрального атома. Наименьшее расстояние $\text{Me}-\text{O}$ ($\approx 0,17$ нм). Самая короткая связь находится в транс-положении к самой длинной.

Изображение структуры комплексного аниона в виде идеальных октаэдров не учитывает различия в размерах атомов металла и кислорода, что может привести к неправильному представлению о существовании больших пустот внутри аниона. Структуру аниона более рационально представлять в виде плотно упакованных шаров из атомов кислорода как наиболее крупных сферических частиц (рис. 5.51).

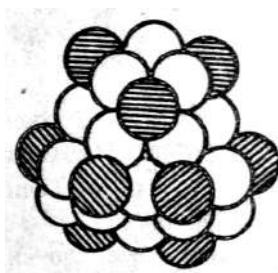


Рис. 5.51

Строение комплексных анионов кеггиновского типа в виде плотно упакованных шаров. Заштрихованные кружки — концевые атомы кислорода

Общая формула насыщенного аниона кеггиновского типа может быть записана в виде $\text{X}^{n+}\text{Me}_{12}\text{O}_{40}^{n-6}$, где X — тетраэдрически координированный атом с зарядом n^+ . Все гетероатомы, входящие в состав комплексов указанного строения, имеют небольшой радиус и благодаря этому способны поместиться в центре тетраэдра из атомов кислорода. Структуру Кеггина имеют такие устойчивые соединения, как $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Структура анионов в солях аналогична структуре анионов в пентагидратах ГПК. Атомы цезия, например в $\text{CsPW}_{12}\text{O}_{40}$, занимают положения, которые в кислотах занимают три из пяти молекул воды.

Структура комплексов может быть основана на октаэдрическом окружении центрального атома. Структуру можно представить как фрагмент гипотетического высокосимметричного (симметрия Oh) гетерополианиона $\text{X}^{n+\text{Me}}_{18}\text{O}^{n-4}_{38}$, образованного присоединением по всем 12 ребрам центрального октаэдра XO_6 12 октаэдров MeO_6 .

ГПС насыщенного типа с октаэдрическим расположением атомов кислорода вокруг центрального атома неизвестны. Единственным примером является

сверхнасыщенный комплекс $\text{MnV}_{13}\text{O}^{9-}_{39}$, причем 13-й октаэдр VO_6 удален от Mn^{4+} намного дальше, чем остальные.

Распространенной группой ГПС с октаэдрическим окружением центрального атома являются ненасыщенные молибденовые и вольфрамовые соединения 6-го ряда ($\text{Me}:\text{X} = 6:1$) $\text{X}^{n+}\text{Me}_6\text{O}_{24}^{(12-n)-}$, где X^{n+} : Te^{6+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и др. Родственен этим комплексам димерный ион $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{8-}$. Анион образован из двух анионов 6-го ряда $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}^{9-}$, из которых удалены два октаэдра MoO_6 .

Известным типом структуры ГПС является структура Декстера — Сильвертона, полученная на основе рентгеноструктурного исследования аммонийной соли молибдоцериевой кислоты 12-го ряда $(\text{NH}_4)_2\text{H}_6(\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Помимо Ce^{4+} в образовании комплексов может участвовать Th^{4+} . На основании большого заряда и большого ионного радиуса комплексообразующих элементов можно предполагать, что структура молибден- и вольфрамосодержащего аниона, имеющего формулу $\text{X}^{n+}\text{Me}_{12}\text{O}_{42}^{(12-n)-}$, отлична от структуры кеггиновского типа.

Каркас аниона построен из шести пар искаженных октаэдров MeO_6 , причем атомы кислорода образуют икосаэдр вокруг атома церия. Каждая пара октаэдров имеет общую грань, и в каждом октаэдре два атома кислорода находятся на расстоянии 0,168 нм. Остальные связи $\text{Me}-\text{O}$ более длинные (0,228 и 0,198 нм), причем один атом кислорода не участвует в образовании связи с церием, а является мостиковым $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$ между двумя спаренными октаэдрами MeO_6 .

В целом для структуры Декстера — Сильвертона характерно икосаэдрическое окружение центрального атома и впервые наблюдаемое в структуре ИПС и ГПС попарное совмещение октаэдров MeO_6 по граням.

ГПС, особенно свободным кислотам, присуща ярко выраженная способность к кристаллизации. В кристаллах нет прямой связи между комплексными анионами. Упаковка осуществляется за счет водородных связей и катионов.

Сведения, полученные из спектров ЭПР ГПС, как и данные рентгеноструктурного анализа, свидетельствуют в пользу кубической пространственной упаковки анионов. Вследствие больших размеров анионов ($\approx 1,4$ нм по внешней сфере) внутри каркаса следует ожидать наличия пустот, в которых могут помещаться не только различные катионы, но и даже отдельные молекулы [334].

Все гетерополикислоты ГПК принадлежат к числу многоосновных сильных кислот. Константы кислотной диссоциации имеют порядок от 10^{-1} до 10^{-3} . Физико-химические свойства растворов ГПК определяются большой молекулярной массой комплексных анионов и высоким значением их зарядов.

Основность ГПК может быть установлена исходя из координационного числа центрального атома. Для P^{5+} характерным является координационное число 4, для Ce^{4+} — 6. Отсюда $\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ и $\text{H}_8\text{Ce}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$ соответственно трех- и восьмиосновна. В некоторых случаях при определении основности ГПК приходится допускать возможность координации элементами молекул воды.

Гетерополианионы в водных растворах устойчивы в определенном диапазоне pH. Образование и разложение комплексов связано с процессами полимеризации оксоанионов металлов, входящих в их координационную сферу.

В целом комплексы устойчивы в кислой области рН растворов, где степень полимеризации лигандообразующих элементов максимальна. При сильном разбавлении растворов ГПС, а также при добавлении к ним щелочей и избытка концентрированных кислот комплексы распадаются [335].

Устойчивость ГПА к снижению концентрации ионов водорода в растворах возрастает с увеличением ионного радиуса центрального атома и для молибденсодержащих соединений со структурой Кеггина изменяется в ряду $\text{Si} > (\text{Zr}, \text{Ti}) > \text{Ce} > \text{P} > \text{As}$. Вольфрамовые аналоги, как правило, более прочны, чем комплексы молибдена, хотя условия образования и свойства их близки.

Так, полярографическими исследованиями установлено, что $\text{PmO}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ образуется лишь при $\text{pH} < 2$; в пределах $2 < \text{pH} < 5$ существует ненасыщенный 11-молибдофосфат, который при $\text{pH} > 6$ переходит в $(\text{PO}_4)_2(\text{MoO}_3)_5^{6-}$. Насыщенная $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ в водном растворе устойчива уже в более щелочной области ($\text{pH} < 4,5$).

Наиболее распространенные ГПК по снижению устойчивости к действию щелочей образуют ряд $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} < \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} < \text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} < \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} < \text{H}_6\text{BW}_{12}\text{O}_{40} < \text{H}_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$. Устойчивость ГПС с октаэдрическим окружением центрального атома, имеющих общую формулу $\text{XMe}_{12}\text{O}_{42}^{8-}$ ($\text{X} — \text{Ce}, \text{Th}$), выше, чем у ГПС с кеггиновской структурой.

Разложение комплексных анионов в водных растворах может происходить за счет процессов их гидролиза. Степень гидролитического разложения, как правило, невелика в концентрированных растворах и растет по мере их разбавления.

Устойчивость ГПА к добавкам минеральных кислот зависит от природы комплексного аниона и вводимой кислоты, а также от условий синтеза разлагаемого комплекса.

Количественно устойчивость комплекса в растворе оценивают по константе нестойкости ($K_{\text{нест}}$), которую определяют из известных схем образования и разложения анионов. Чаще всего рассчитывают тотальные $K_{\text{нест}}$ ГПА, соответствующие полному распаду комплекса на свободный центральный ион и лиганды. Однако на самом деле разложение комплексных анионов протекает ступенчато, подобно диссоциации многоосновных кислот.

Устойчивость анионов может быть представлена такой последовательностью: $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} < \text{H}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}^{6-} < \text{CoMo}_6\text{O}_{21}^{3-} < \text{FeMo}_6\text{O}_{21}^{3-} < \text{AlMo}_6\text{O}_{21}^{3-} < \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-} < \text{PTiMo}_{12}$.

Наименьшей прочностью в водных растворах обладают ИПС молибдена. При переходе к ГПС прочность анионов возрастает. Устойчивость ненасыщенных комплексов определяется природой центрального атома. Так, в рассматриваемом ряду соединения 6-го ряда $\text{CoMo}_6\text{O}_{21}^{3-}$, $\text{FeMo}_6\text{O}_{21}^{3-}$ и $\text{AlMo}_6\text{O}_{21}^{3-}$ менее прочны, чем $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, и в то же время превышают устойчивость комплекса $\text{H}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$.

Наиболее полно изучены сорбционные процессы радионуклидов и редких металлов с участием кристаллических гетеросолей 12-го ряда: NH_4PMo , NH_4PW , NH_4SiMo , NH_4SiW и др. Сорбцию радионуклидов солями ГПК в стати-

ческих условиях проводили как методом соосаждения, так и с использованием заранее приготовленных осадков (метод отдельных навесок) [328].

Доказана возможность эффективного разделения следовых количеств ионов щелочных металлов на NH_4PMo . Для сравнения параллельно исследованы сорбционные свойства сульфокатионита «Дауэкс-50». Коэффициент распределения для цезия при сорбции на NH_4PMo почти в 100 раз выше, чем на сульфокатионите «Дауэкс-50». При прочих равных условиях сорбция катионов щелочных металлов на NH_4PMo увеличивается с уменьшением радиуса гидратированного иона. Эта же зависимость характерна и для сульфокатионитов. Высокая селективность NH_4PMo в отношении Cs^+ и Rb^+ обусловлена особенностями кристаллической структуры осадков.

По увеличению степени сорбции одновалентные катионы образуют ряд $\text{Cs}^+ > \text{Tl}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Ag}^+ > \text{K}^+ > \text{H}_3\text{O}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Основным недостатком NH_4PMo является его нестабильность в сильноокислых средах. Так, уже в 6 М HNO_3 осадок сильно разрушается. В противоположность этому NH_4PW проявляет устойчивость и не изменяет своей структуры в более кислой среде.

По сравнению со щелочными катионами сорбция многовалентных ионов зависит от pH раствора. Последние слабо обмениваются в кислых растворах. В диапазоне pH от 2,5 до 5,0 эффективность сорбции резко возрастает. Из ионов многовалентных металлов изучена сорбция стронция, иттрия, титана, тория, урана, нептуния, циркония, ниобия, рутения, селена, теллура. Сорбционные процессы с участием ионов многовалентных металлов и солей ГПК отличаются сложностью. Многозарядные ионы склонны в водных растворах к гидролизу и могут образовывать многочисленные комплексные соединения с анионами различных кислот.

Кроме NH_4PMo и NH_4PW исследованы сорбционные свойства солей ГПК на основе германия, пиридина, таллия, цезия и хинина. Однако каких-либо принципиальных различий в сорбционных процессах не обнаружено.

Сорбционные возможности солей ИПК менее известны. Установлено, что сорбция щелочных и щелочноземельных металлов полимолибдатом аммония подчиняется закономерностям катионного обмена. Обменная емкость соли ИПК в отношении K^+ в 40 раз выше, чем в отношении Li^+ , и увеличивается с ростом ионного радиуса сорбата. По увеличении степени сорбции катионы щелочных и щелочноземельных металлов образуют ряды $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. Состав соли ИПК соответствует формуле $(\text{NH}_4)_2\text{H}_6\text{Mo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Последний период развития исследований в области ИПК и ГПК характеризуется увеличением числа синтезируемых соединений с большим разнообразием входящих в их состав элементов. Это обстоятельство, с одной стороны, обуславливает широкие сорбционные возможности солей ИПК и ГПК, с другой — трудности при выборе наиболее эффективных коллекторов в процессе концентрирования и разделения редких металлов.

Определенную информацию о направлении процессов в рассматриваемых сорбционных системах дают представления, вытекающие из реакций образований ГПК в водных растворах. Все неорганические ионы по способности к образованию ГПК делят на три группы. К первой группе относят ионы, которые мо-

гут обмениваться с катионами малорастворимых солей ГПК. Вторую группу составляют ионы, способные выступать в качестве центральных атомов в ГПК. В третью группу включены ионы, образующие координационную сферу ГПК [328]. Однако деление ионов на три группы является достаточно условным, поскольку не охватывает все возможные реакции взаимодействия сорбата и сорбента, а некоторые ионы можно отнести одновременно к нескольким группам.

Количественная оценка реализации реакций комплексообразования и ионного обмена может быть осуществлена с помощью величины ионного потенциала концентрируемого элемента Z/r (Z — заряд иона, r — его радиус). За точку отсчета принята величина ионного потенциала 3,5. Элементы, ионные потенциалы которых превышают это значение, взаимодействуют с солями поликислот за счет реакции комплексообразования. Если величина ионного потенциала меньше 3,5, устойчивых комплексов концентрируемых ионов с анионами поликислот не образуется. В этом случае причиной сорбционного взаимодействия являются реакции обмена.

В рамках концепции о влиянии величины ионного потенциала концентрируемого элемента на реакции сорбционного взаимодействия с учетом обобщения экспериментальных данных по извлечению микро- и макроколичеств ионов с помощью солей ПК и фосфор- и кремнийсодержащих солей ПК молибдена и вольфрама предложена следующая схема по выбору типа оптимального коллатора для концентрирования неорганических ионов [328].

Концентрируемый ион с ионным потенциалом	Рекомендуемая поликислота
катионы $> 3,5$	ИПК и ГПК
катионы $< 3,5$	ГПК
анионы $< 3,5$	ИПК

Целесообразность применения ГПК и ИПК при концентрировании ионов подтверждается результатами исследований, представленными на рисунках 5.52 и 5.53.

Сорбат и сорбент взаимодействуют по реакции комплексообразования ($Z/r > 3,5$) — рисунок 5.52.

Извлекаемый ион координирует мономерные оксоанионы переходных металлов, образуя структуру Декстера — Сильвертона с октаэдрическим окружением центрального атома, устойчивость которой в водных растворах превышает устойчивость ГПК фосфора и кремния, построенных в соответствии со структурой Кеггина, где центральный атом находится в центре тетраэдра из лигандообразующих частиц. Из-за сходства структур для формирования комплексов концентрируемого с тетраэдрическим окружением центрального атома не требуется разложения исходных ПК и ГПК до неполимеризованных соединений. Извлечение иона происходит в умеренно кислых средах, где ИПК, а также ГПК фосфора и кремния частично деполимеризованы, комплексы концентрируемого металла с продуктами деполимеризации обладают наибольшей устойчивостью. Однако ИПК концентрируют ион в более кислых средах, чем ГПК.

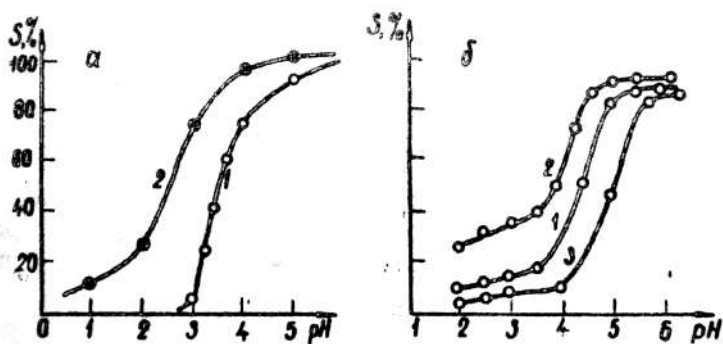


Рис. 5.52

Сорбция скандия солями поликислот (а) и гетерополикислот (б) в зависимости от pH раствора, концентрация скандия $2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; концентрация ПК 10^{-4} – 10^{-5} моль/л:

а — НМо (1), НВ (2); б — НРВ (1), НРМо (2), НсиВ (3).

Сорбат и сорбент взаимодействуют по реакции ионного обмена ($Z/r < 3,5$, рис. 5.53). Возникновение зарядов на поверхности комплексных анионов ГПК и ИПК происходит за счет того, что молибден или вольфрам, взаимодействуя с водой, координирует OH^- -ионы с образованием связи $\text{Me} \dots \text{OH}^-$. Заряд OH^- -ионов компенсируется способными к обмену H_3O^+ -ионами. При переходе от коллекторов на основе ПК к соединениям на основе ГПК сорбционная емкость осадков растет, так как в этом же направлении увеличивается число активных ионообменных центров.

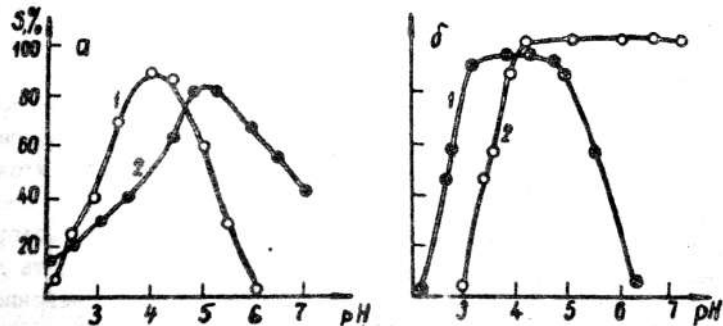


Рис. 5.53

Сорбция ^{89}Sr (а), ^{91}Y (б) солями поликислот в зависимости от pH раствора. Концентрация радионуклидов $(18-37) \cdot 10^4$ Бк/л; концентрация ПК 10^{-3} – 10^{-4} моль/л:

а — НМо (1); НВ (2); б — НРВ (1), НРМо (2).

Полимерные структуры, продукты взаимодействия концентрируемых ионов с полианионами ПК и ГПК в присутствии катионных ПАВ образуют труднорастворимые соединения, построенные по типу ионных ассоциатов. Степень извлечения ионов зависит от строения ПАВ.

Большое влияние на прочность соединения оказывают стерические факторы. Установлено, что присутствие в составе катиона ПАВ ароматических углеводородов уменьшает степень соосаждения неорганических ионов, так как из-за стерического эффекта снижается прочность продуктов реакции осаждения. Так, при концентрировании тория соосаждением с помощью поликислот молибдена и алкилтриметиламмонийхлорида (АТМ) или алкилбензилдиметиламмонийхлорида (АБДМ) из-за стерического эффекта при замене в молекуле ПАВ CH_3 -группы на $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ -группы снижается коэффициент распределения металла между осадком и раствором в соответствии с величиной, близкой к константе Тафта. В качестве осадителей поликислот целесообразно применение реагентов с большой длиной алкильной цепи. Всякое разветвление структуры молекул ПАВ (например, введение ароматических группировок) уменьшает сорбционные возможности осадков.

Как правило, гетерополимолибдаты высокомолекулярных органических катионов нерастворимы в воде. Поэтому при добавлении в качестве собирателя АТМ в раствор, содержащий фосфорномолибденовую кислоту (ФМК), последняя переходит в форму гидрофобного осадка и извлекается флотацией. Практика флотации гидрофобных осадков показывает, что для полного извлечения коллигенда требуется стехиометрическое количество собирателя. В случае флотации ФМК расход катионного собирателя зависит от основности гетерополикислоты. На рисунке 5.54 приведена зависимость степени флотационного извлечения ФМК в пенный слой от мольного отношения собирателя и коллигенда в растворе. Из рисунка видно, что с увеличением кислотности водной фазы стехиометрическое соотношение АТМ и ФМК в растворе уменьшается от 7 до 3.

Полученные данные [232–233, 336–337] находятся в соответствии с представлением о неравноценности ионов водорода в составе гетерополикислот [237], согласно которому в процессе диссоциации ФМК, кроме «сильной» кислотной функции, отвечающей отщеплению трех ионов водорода, указанная гетерополикислота характеризуется наличием «слабой» кислотной функции, отвечающей отщеплению остальных четырех ионов водорода. По-видимому, слабая кислотная функция ФМК характерна только для определенных значений кислотности среды ($\text{pH} = 3,5\text{--}4,5$). Здесь гетерополикислота флотируется преимущественно в форме $\text{АТМ}_7\text{ФМК}$, причем появление точки излома при мольном отношении собирателя и коллигенда, равном 3 (рис. 5.54, кривая 2), указывает на то, что вначале нейтрализуются ионы водорода, отвечающие сильной кислотности, после чего происходит нейтрализация ионов водорода, отвечающих слабой кислотности. Для более кислых сред ($\text{pH} = 2,0\text{--}3,5$) слабая кислотная функция нехарактерна. Здесь ФМК флотируется преимущественно в форме $\text{АТМ}_3\text{Н}_4\text{ФМК}$.

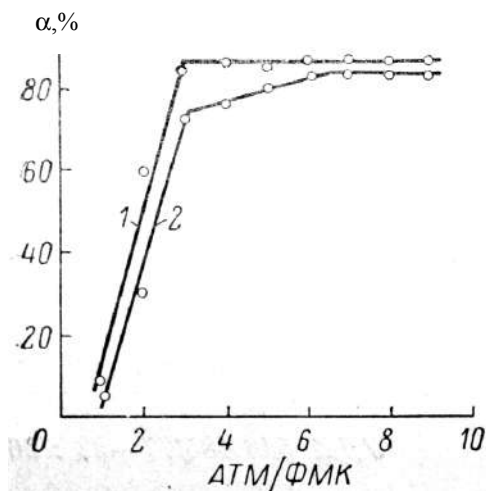


Рис. 5.54

Зависимость степени флотационного извлечения α , %, фосфорномолибденовой кислоты (260 мг/л) с помощью АТМ от мольного отношения АТМ/ФМК в растворе. Значение pH раствора:

1 — 2,1; 2 — 4,5.

Следует отметить, что в целях экономии собирателя флотацию ФМК целесообразнее вести в форме $\text{АТМ}_3\text{Н}_4\text{ФМК}$. При этом требуемое относительное количество собирателя сокращается более чем в 2 раза.

Существование вышеуказанных флотоактивных форм ФМК подтверждается кинетическими данными (рис. 5.55). Представленные на рисунке зависимости степени флотационного извлечения ФМК от времени продувания через раствор диспергированного воздуха получены при постоянном мольном отношении АТМ и ФМК в растворе, равном 7, и различных значениях pH среды. В интервале значений pH среды, где гетерополиокислота флотируется в форме $\text{АТМ}_7\text{ФМК}$, извлечение ФМК в пенный слой осуществлялось за небольшой промежуток времени (кривая 1). В области значений pH, где флотоактивной формой ФМК является $\text{АТМ}_3\text{Н}_4\text{ФМК}$, в растворе содержится избыток собирателя, вследствие чего гидрофобный осадок пептизируется. Макромолекулы АТМ ориентируются вокруг ядра коллоидных частиц таким образом, что их полярная часть погружена в воду. Поверхность коллоидных частиц гидрофилизуется, и они теряют флотоактивность (кривая 5, нижний горизонтальный участок). Однако по мере пропускания через раствор диспергированного воздуха избыточное количество собирателя вследствие его большего сродства к газообразной фазе выводится в пенный слой. При этом коллоидные частицы коагулируют с образованием флотоактивного осадка (кривая 5, верхний горизонтальный участок на рис. 5.55). В более кислых средах ($\text{pH} < 2$) ввиду интенсивного пенообразования и возрастания скорости перехода АТМ в пену время извлечения ФМК падает (кривые 3, 4).

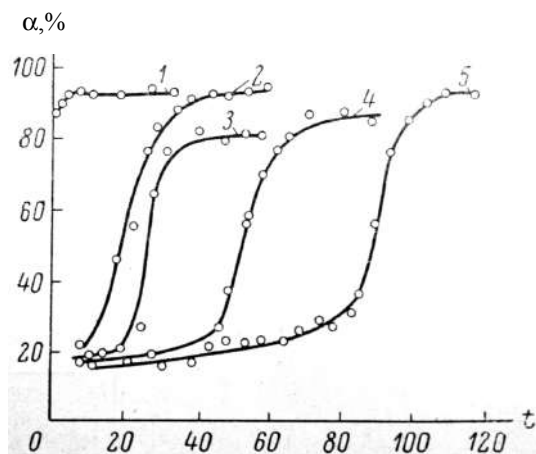


Рис. 5.55

Зависимость степени флотационного извлечения α , %, фосфорномолибденовой кислоты (260 мг/л) от времени продувания раствора t (мин).

Значение pH раствора:

1 — 3,9; 2 — 3,3; 3 — 1,4; 4 — 1,6; 5 — 2,3.

Влияние величины pH среды на процесс флотации ФМК показано на рисунке 5.56. При возрастании концентрации водородных ионов идет процесс подавления электролитической диссоциации ФМК, в результате чего преобладающей формой существования коллиганда в растворе становится молекулярная форма, флотоактивность которой значительно ниже, чем ионной (кривая 1, левая ниспадающая ветвь на рис. 5.50). Одновременно идет процесс увеличения степени извлечения АТМ в пенный слой (кривая 3). В отсутствие в растворе ФМК (кривая 2) вынос АТМ в пену значительно хуже, чем в ее присутствии (кривая 3), что обусловлено лучшей флотируемостью собирателя, связанного в прочное соединение с коллигеном, чем находящегося в свободном виде.

Снижение степени извлечения ФМК в менее кислой области (кривая 1, правая ниспадающая ветвь на рис. 5.56) объясняется распадом ФМК на составляющие ее ионы MoO_4^{2-} и H_2PO_4^- , флотоактивность которых незначительна.

Возможность использования ГПК в качестве коллекторов ионов металлов в процессах микрофлотации может быть продемонстрирована на примере концентрирования растворов радиоактивного ^{137}Cs путем сорбции его аммониевой солью фосфорновольфрамовой кислоты (ФВК) с последующей флотацией твердой фазы. Данный метод в отличие от фильтрования и отстаивания позволяет выделять из раствора не только сформировавшиеся осадки, но и коллоиды.

Аммониевую соль ФВК получали путем взаимодействия фосфорновольфрамовой кислоты с азотнокислым аммонием. Использовали алкилтриметиламмонийхлорид $[(\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}]\text{Cl}$, $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n=10-16$), который добавляли к раствору ^{137}Cs после введения в него аммониевой соли ФВК.

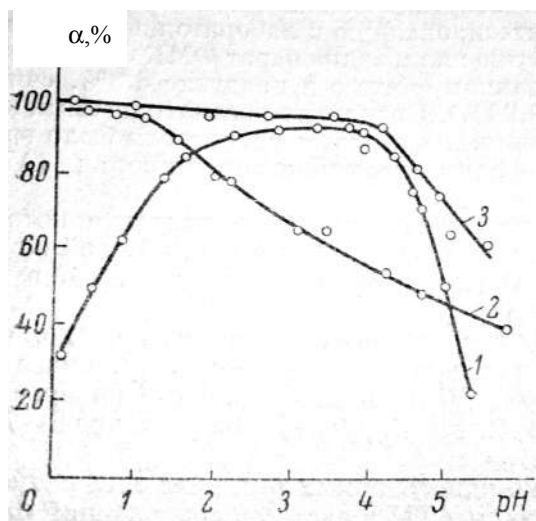


Рис. 5.56

Влияние pH среды на флотационное извлечение фосфорномолибденовой кислоты (260 мг/л) с помощью АТМ (28 мг/л):

1 — ФМК; 2 — АТМ в отсутствие ФМК; 3 — АТМ в присутствии ФМК.

Влияние концентрации ФВК на параметры флотационного извлечения ^{137}Cs показано на рисунке 5.57. Исследования проводили таким образом, что одновременно с увеличением концентрации ФВК пропорционально увеличивали концентрацию ПАВ в растворе.

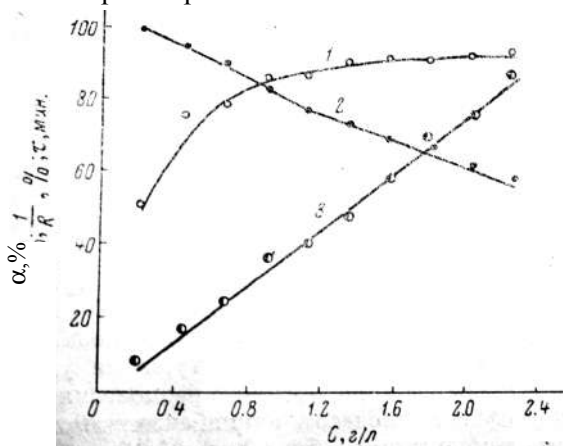


Рис. 5.57

Зависимость параметров флотационного извлечения ^{137}Cs от концентрации фосфорновольфрамовой кислоты в растворе, pH = 5,7:

1 — степень извлечения ^{137}Cs в пенный слой (α); 2 — степень изменения объема продуваемого раствора (R_v); 3 — время извлечения ^{137}Cs в пенный слой (τ).

Так, например, при возрастании содержания ФВК в растворе с 200 мг/л до 400 мг/л расход собирателя увеличивали с 75 до 150 мг/л. Как следует из ри-

сунка 5.55, с ростом концентрации ФВК в растворе степень извлечения ^{137}Cs в пенный слой закономерно увеличивается и при содержании гетерополикислоты 1,2–1,8 г/л достигает максимума. Одновременно увеличивается объем пенного продукта и время извлечения микрокомпонента. При больших концентрациях ФВК, а равно и собирателя в растворе, исследуемые параметры достигают значительных величин, что в конечном счете неблагоприятно отражается на эффективности процесса концентрирования радиоактивного изотопа.

В связи с этим представляло интерес выяснить, насколько оправданно пропорциональное увеличение расхода собирателя с ростом содержания ФВК в растворе. Для этого, выбрав оптимальную концентрацию гетерополикислоты, равную 1,6 г/л, изучали влияние концентрации собирателя на извлечение микрокомпонента (рис. 5.58). Оказалось, что тот же эффект концентрирования ($\approx 95\%$) можно достигнуть при расходе собирателя 200 мг/л, т. е. в 8 раз меньшем, чем в первом случае. При этом существенно сокращается как время извлечения микрокомпонента, так и объем пенного продукта.

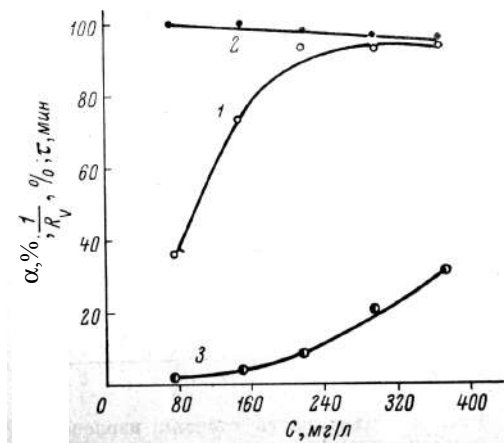


Рис. 5.58

Влияние концентрации собирателя на параметры извлечения ^{137}Cs в пенный слой, $\text{pH} = 5,7$; $C_{\text{ФВК}} = 1,6$ г/л:

1 — степень извлечения ^{137}Cs в пенный слой (α); 2 — степень изменения объема продуваемого раствора (R_v); 3 — время извлечения ^{137}Cs в пенный слой (τ).

На рисунке 5.59 приведена зависимость степени извлечения ^{137}Cs в пенный слой от величины pH раствора. В диапазоне pH от 0 до 7 степень извлечения микрокомпонента постоянна и достигает $\approx 95\%$. В более кислых средах на процесс ионного обмена начинают оказывать конкурирующее влияние ионы водорода, и степень извлечения микрокомпонента резко падает. Уменьшение эффективности процесса концентрирования в нейтральной области pH объясняется распадом гетерополикислоты на составляющие ее H_2PO_4^- - и WO_4^{2-} -ионы.

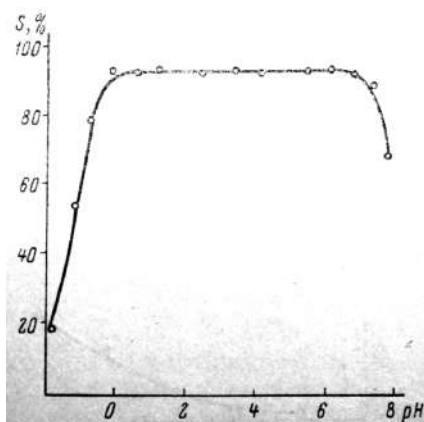


Рис. 5.59

Зависимость степени флотационного извлечения ^{137}Cs от величины pH раствора, $C_{\text{ФВК}} = 1,6 \text{ г/л}$, $C_{\text{ПАВ}} = 200 \text{ мг/л}$

Влияние электролитов на степень извлечения ^{137}Cs в пенный слой исследовали на примере солей NaNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (рис. 5.60).

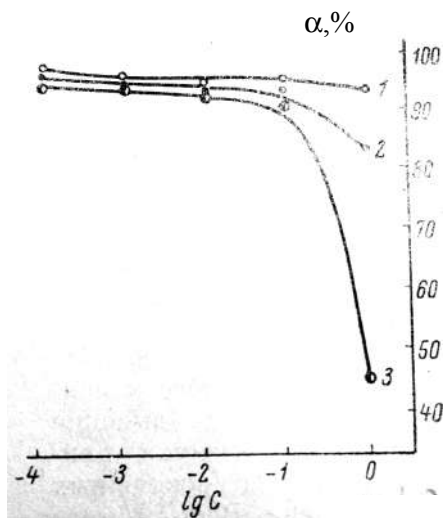


Рис. 5.60

Влияние концентрации солей в растворе на степень извлечения ^{137}Cs в пенный слой, pH = 1,0:

1 — NaNO_3 ; 2 — $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; 3 — $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

В интервале концентраций указанных электролитов от 10^{-4} до 10^{-1} М существенного изменения в извлечении микрокомпонента не происходит. Уменьшение степени извлечения ^{137}Cs , наблюдаемое при введении в раствор значительных количеств солей (более 10^{-1} М), вызвано конкуренцией, происходящей между ионами натрия, магния, алюминия и цезия при внедрении их в осадок аммониевой соли ФВК. По степени подавления извлечения микрокомпонента исследованные катионы образуют ряд $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+}$.

5.4.3. Флотация на алюмосиликатных сорбентах

По особенностям строения, химическому составу, физико-химическим свойствам можно выделить три большие группы природных сорбентов [338–340]: дисперсные кремнеземы, слоистые и слоисто-ленточные силикаты, карбонатные силикаты (цеолиты).

В сочетании с коагулянтами и флокулянтами эти природные сорбенты дают хорошие результаты при очистке воды от цветных и тяжелых металлов и радиоактивных веществ, фосфатов, ПАВ, эмульгированных веществ, микроорганизмов.

Из указанных природных сорбентов наибольший интерес для микрофлотационных процессов очистки природных и сточных вод представляют слоистые и слоисто-ленточные силикаты.

По особенностям пористой структуры слоистые и слоисто-ленточные железомagneзиевые силикаты можно разделить на три типа [340]: слоистые силикаты с расширяющейся структурной ячейкой (основные представители — монтмориллонит и вермикулит), слоистые силикаты с жесткой структурной ячейкой (каолинит, гидрослюда, глауконит, пиррофиллит, тальк), слоисто-ленточные силикаты (пальгорскит и сепиолит). В таблице 5.11 приведены физико-химические характеристики отдельных представителей слоистых и слоисто-ленточных силикатов: емкость E катионного обмена при pH 7, теплота смачивания водой дегидратированных при 200° образцов Q , удельная поверхность s , определенная по адсорбции паров гексана и воды с использованием молекулярных площадок соответственно 0,5 и 0,108 нм², предельный v_s и суммарный $v\%$ объем вторичных пор, размер частиц d по данным электронной микроскопии. Анализ этих характеристик будет проведен параллельно с обсуждением особенностей строения различных слоистых и слоисто-ленточных силикатов.

Таблица 5.11

**Физико-химические характеристики слоистых
и слоисто-ленточных силикатов**

Сорбент	E , мг- экв/л	Q , Дж/г	Гексан		Вода		V_{Σ} , см ³ /г	d , мкм
			S , м ² /г	V_s , см ³ /г	S , м ² /г	V_s , см ³ /г		
Монтмориллонит пыжевский черкасский	1,00	149	36	0,05	428	0,37	0,12	0,05–0,5
	0,71	101	60	0,07	311	0,30	0,13	0,05–0,3
Вермикулит ковдорский	1,60	194	14	0,03	471	0,18	—	1,5–2
Каолинит: глуховецкий глуховский	0,01	5,5	10	—	11	0,04	—	1–1,5
	0,25	40	60	0,17	94	0,23	0,36	0,02–0,5
Гидрослюда черкасская	0,26	59	125	0,25	157	0,25	—	0,05–0,1
Глауконит карачевский	0,14	—	54	0,07	112	0,13	—	—
Пальгорскит черкасский	0,24	156	153	0,29	302	0,45	0,48	0,01–0,2

Слоистые силикаты с расширяющейся структурной ячейкой — монтмориллонит и вермикулит — состоят из трехслойных пакетов, в которых одна сетка $Al-Fe-Mg$ -октаэдров сочленяется с двумя сетками кремнекислородных тетраэдров (рис. 5.61). В минералогической литературе такой тип структур называют структурой 2:1 (между двумя сетками тетраэдров заключена одна сетка октаэдров). Толщина трехслойного пакета вермикулита составляет 0,92 нм, монтмориллонита 0,94 нм.

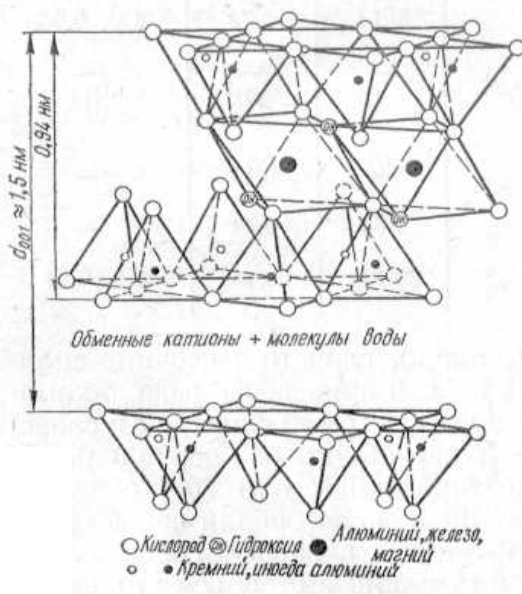


Рис. 5.61

Схематическое изображение структуры монтмориллонита

Монтмориллонит является диоктаэдрическим образованием, т. е. в идеальном случае из каждой трех октаэдрических позиций в его структуре две заняты трехвалентными катионами (преимущественно ионами Al^{3+}), одна позиция вакантная. Вермикулит относится к триоктаэдрической разновидности слоистых силикатов — каждая октаэдрическая позиция в его структуре занята двухвалентными катионами (в частности, катионами Mg^{2+}).

Второе отличие структуры монтмориллонита от вермикулита заключается в характере изоморфных замещений. В структуре монтмориллонита наблюдается преимущественный изоморфизм $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ в октаэдрической сетке. В то же время в структуре вермикулита изоморфные замещения наблюдаются в основном в тетраэдрических сетках $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$. Возникающий отрицательный заряд в обоих случаях уравнивается гидратированными (в обычных условиях) обменными катионами, расположенными в межпакетных промежутках. Поскольку у вермикулита источник отрицательного заряда слоя (пакета) расположен ближе к поверхности, то энергия взаимодействия обменных катионов с его элементарными пакетами будет выше, чем в случае монтмориллонита, а

возможности для изменения толщины межпакетных промежутков — соответственно ниже.

Наконец, третье существенное различие структур монтмориллонита и вермикулита состоит в том, что количество изоморфных замещений у них различно. В тетраэдрической сетке вермикулита отношение $Al:Si$ обычно колеблется в пределах от 1:2 до 1:3. Это обуславливает емкость катионного обмена сорбента, равную 2–1,4 мг-экв/г. Количество изоморфных замещений в структуре монтмориллонита заметно меньше — в тетраэдрической сетке отношение $Al:Si \approx 1:(15-0)$, в октаэдрической сетке отношение $Mg:Al \approx 1:(4-5)$ [215, 216]. Емкость катионного обмена монтмориллонита из различных месторождений обычно колеблется в пределах 1,2–,7 мг-экв/г.

Изоморфизм в тетраэдрической сетке, с одной стороны, и большой заряд слоя, с другой, приводят к более высокой энергии взаимодействия между обменными катионами и отрицательно заряженными пакетами вермикулита по сравнению с монтмориллонитом [340]. В результате при адсорбции водяного пара в межпакетных промежутках вермикулита адсорбируется только два, а в межпакетных промежутках монтмориллонита — четыре молекулярных слоя воды [340]. О количестве адсорбирующихся слоев молекул различных веществ в межпакетных промежутках слоистых силикатов с набухающей структурной ячейкой можно легко судить по изменению первого базального отражения d_{001} на рентгенограммах (по изменению параметра c ячейки).

Кроме воды, в межслоевом пространстве монтмориллонита и вермикулита адсорбируются и другие полярные вещества — спирты, кетоны, амины, нитрилы; углеводороды адсорбируются только на внешней поверхности кристаллов этих сорбентов. Поскольку внешняя поверхность монтмориллонита ($30-70 \text{ м}^2/\text{г}$) и вермикулита ($3-0 \text{ м}^2/\text{г}$) составляет лишь небольшую часть их геометрической поверхности ($\sim 750 \text{ м}^2/\text{г}$), адсорбционная емкость слоистых силикатов с расширяющейся структурной ячейкой по отношению к углеводородам намного ниже, чем по отношению, например, к воде (см. табл. 5.11).

При адсорбции паров полярных веществ структурная ячейка обсуждаемых сорбентов увеличивается вдоль оси c на 0,3–1,4 нм. Таким образом, межпакетные промежутки этих минералов можно рассматривать как пластинчатые микropоры, размеры которых изменяются в процессе адсорбции. Объем пластинчатых микropор при максимальном насыщении сорбентов парами воды намного больше объема переходных вторичных пор, образованных зазорами между контактирующими частицами. Этот вывод вытекает из сопоставления суммарного объема вторичных пор $v\%$ пыжевского и черкасского монтмориллонита с предельными сорбционными объемами сорбентов v_s по парам воды (см. табл. 5.11). В межслоевых промежутках монтмориллонита, обладающего по сравнению с вермикулитом более лабильной решеткой, адсорбируются не только полярные вещества с молекулами обычных размеров, но и макромолекулы — полиоксиэтилен, поливиниловый спирт, белки и др. Наконец, при замачивании монтмориллонита с Na^+ - и Li^+ -катионами в обменном комплексе водой он самопроизвольно диспергируется до элементарных пакетов толщиной

0,94 нм. Расстояния между пакетами в зависимости от концентрации дисперсий могут составлять 3–3 нм [338].

Таким образом, большая часть геометрической поверхности минерала становится фактически внешней поверхностью, легко доступной для адсорбирующихся из водных растворов молекул. Вот почему На-монтмориллонит является эффективным сорбентом для очистки сточных вод от растворенных органических веществ.

В работе [339] отмечено, что монтмориллонит (бентонит) и другие алюмосиликаты могут быть использованы при очистке высокоцветных и маломутных вод, когда применение сернокислого алюминия и других коагулянтов, особенно в зимнее время, становится неэффективным. Глинистые минералы вводят в воду для улучшения процесса хлопьеобразования. Это позволяет сократить время образования хлопьев на 30–80% и уменьшает расход сернокислого алюминия. В Венгрии и Австрии разработан метод осветления питьевых и сточных вод от дисперсных примесей, включающий последовательную обработку воды монтмориллонитом или другими слоистыми силикатами в натриевой форме (0,01–0,3 г/л) и высокомолекулярными флокулянтами в количестве 0,3–0,8 мг/л [339]. Как следует из практических результатов, к недостаткам использования глинистых природных материалов следует отнести слишком высокие расходы реагентов-замутнителей (в большинстве случаев 300–00 мг/л), большие эксплуатационные трудности при их применении, необходимость создания громоздкого реагентного хозяйства. Эти недостатки, как показано в работах [341–344], могут быть устранены путем модификации природных алюмосиликатов типа монтмориллонита некоторыми неорганическими и органическими соединениями, придающими реагентам дополнительные полифункциональные свойства, положительно влияющие на качество очистки воды, за счет увеличения удельной поверхности и сорбционной активности дисперсной фазы.

В ходе синтеза [341–344] направленно регулировались сорбционные, электроповерхностные, реологические и гидрофильно-олеофильные свойства природных алюмосиликатов. В качестве модификаторов, регулирующих свойства реагента, использовались в определенных соотношениях кальцинированная сода и органические соединения, содержащие в своем составе карбоксильные и эфирные группировки. Синтез осуществляли в лабораторных и промышленных условиях в фиксированном диапазоне температур при непрерывном перемешивании и истирании природного монтмориллонита в присутствии модификаторов. Синтезированный реагент является полифункциональным и служит одновременно сорбентом токсичных компонентов воды (ионов металлов и некоторых органических соединений), соосадителем органических коллоидов и частиц дисперсной фазы коагулянтов, инициатором процессов гетерокоагуляции, флокуляции и гидролиза коагулянтов различной природы.

Важной особенностью применения реагента является стадия затворения перед введением в обрабатываемую воду. Суспензия с массовым содержанием твердой фазы ~ 5% выстаивается в течение суток в целях получения активного, коллоидной степени дисперсности продукта. Как известно, в монтмориллонитовых минералах межпакетные связи чрезвычайно слабы, так что вода может

внедряться между слоями, которые набухают до такой степени, что оказываются коллоидно диспергированными в среде набухания. Предварительные исследования показали, что размеры слоев модифицированных природных алюмосиликатов группы монтмориллонита составляют от 200 до 250 Å. Удельная поверхность коллоидных суспензий монтмориллонита составляет примерно 800 м²/г. Поверхность частиц дисперсной фазы заряжена отрицательно, что подтверждается проведенными нами электрофоретическими исследованиями, в ходе которых выяснено, что в зависимости от способа модификации ξ -потенциал изменяется в пределах от –30 мВ до –70 мВ.

Коллоидный модифицированный монтмориллонит, дозируемый в обрабатываемую воду, представляет собой достаточно густую гелеобразную дисперсию, проявляющую тиксотропные свойства. После суточного набухания в затворных баках вязкость коллоидной дисперсии с концентрацией дисперсной фазы 4,9% составляла 2,1–2,3 сП. Образование тиксотропной гелеобразной структуры в дисперсиях монтмориллонита можно рассматривать как соединение ребер одних слоев с плоскими поверхностями других слоев с образованием трехмерной решетчатой системы. Эти структуры разрушаются в различной степени при перемешивании системы, но образуются снова практически мгновенно, когда перемешивание прекращается. Последнее свойство коллоидных дисперсий монтмориллонита оказывается особенно ценным при коагуляционной очистке воды из-за возможности укрупнения хлопьев загрязнений воды и коагулянтов путем включения их в трехмерные структуры реагента.

Далее из большого количества лабораторных образцов был выбран реагент «Экозоль-401», выпускаемый в настоящее время в промышленном масштабе. Реагент имеет гигиенический сертификат, позволяющий использовать его в целях подготовки питьевой воды. Помимо лабораторных исследований, он прошел ряд промышленных испытаний на фильтровальных станциях и зарекомендовал себя как реагент, способный устранить недостатки существующих технологий.

Систематические исследования в период с 1994-го по 1999-й г. в полупромышленном масштабе на фильтровальной станции «Маяк» г. Полевского показали, что реагент «Экозоль-401» улучшает качество кондиционирования воды в те периоды года, когда действующая технология не позволяет получить воду, соответствующую стандартам СанПиН. На первом этапе были проведены сравнительные испытания базовой и предлагаемой технологии обработки воды. По базовой технологии коагуляционная очистка воды на ф/с «Маяк» осуществлялась с помощью сульфата алюминия и полиакриламида; по предлагаемой технологии обработка воды производилась с помощью сульфата алюминия и реагента «Экозоль-401».

Некоторые сравнительные данные по качеству очистки воды представлены в таблице 5.12.

Как видно из приведенных в таблице 5.12 результатов, базовый вариант технологии, применяемой в настоящее время на станции, значительно уступает технологии, включающей применение модифицированного твердофазного монтмориллонита и позволяющей выполнить все указанные требования СанПиН.

Обращает на себя внимание резкое снижение мутности и остаточного содержания железа и алюминия в воде, обработанной коагулянтom совместно с реагентом «Экозоль-401», по сравнению с базовым вариантом.

Таблица 5.12

**Сравнительные результаты по обработке воды
по базовой и новой технологиям**

Вариант технологии	Доза реагентов, мг/л		Параметры кондиционирования				Примечания
	коаг.	флок.	Цветность град.	Мутность, мг/л	Fe (общ), мг/л	Al (ост), мг/л	
Необработанная вода	—	—	90	7,2 — 9,4	1,85		08.07.94 Летний период, высокая цветность
Базовый	28,0	0,2	25	1,3 — 2,4	0,28	0,72	
Новый	28,0	9,5	10	< 0,5	0,15	0,20	
Необработанная вода	—	—	50	2,6 — 2,9	0,90		02.12.94 Зимний период, низкая температура воды
Базовый	17,3	0,1	10	0,5 — 1,2	0,13	0,29	
Новый	17,3	9,3	10	< 0,5	0,11	0,09	
Необработанная вода	—	—	80	19,5–24,0	3,50		09.05.96 Паводок, высокие значения цветности и мутности, низкая щелочность
Базовый	17,4	0,2	20	0,7 — 1,5	0,25	0,91	
Новый	17,4	3,7	15	0,7–1,1	0,24	0,30	

Снижение остаточного содержания растворимых форм железа, алюминия и их соединений с органической составляющей загрязнителей обусловлено адсорбцией положительно заряженных соединений на поверхности частиц коллоидного твердофазного реагента.

При исследовании влияния исходной концентрации железа (III) на его флотационное извлечение при обработке модельных растворов реагентом «Экозоль-401» начальная концентрация ионов металла варьировалась в пределах 2–12 мг/л, а концентрация твердофазного реагента — в пределах от 10 до 50 мг/л. Водородный показатель во всех опытах был равен 5,0.

Результаты проведенных исследований представлены на рисунке 5.62. Из рисунка видно, что независимо от исходной концентрации металла наиболее эффективная доза «Экозоля-401», соответствующая предельной адсорбции ионов железа (III), составляет 20 мг/л.

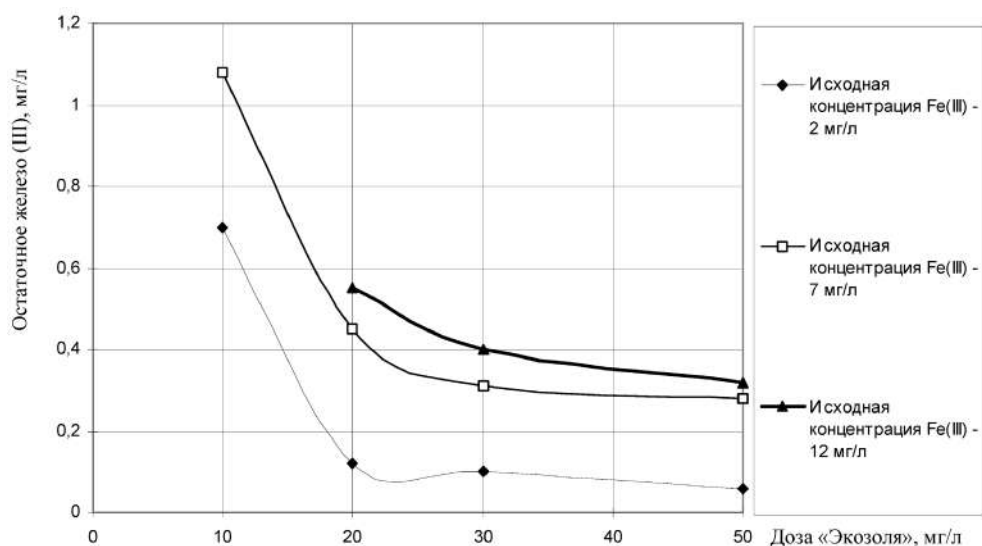


Рис. 5.62

Зависимость остаточной концентрации Fe (III) от дозы реагента «Экозоль401» и исходного содержания металла

Дальнейшее увеличение концентрации твердофазного реагента не дает дополнительного снятия остаточной концентрации металла. Увеличение водородного показателя с 5,0 до 7,0 приводило к резкому уменьшению остаточной концентрации железа (III) при одной и той же дозе реагента «Экозоль-401» (рис. 5.63). Подобные зависимости получены и для двухвалентного железа, но остаточные концентрации металла после адсорбции оказались несколько выше.

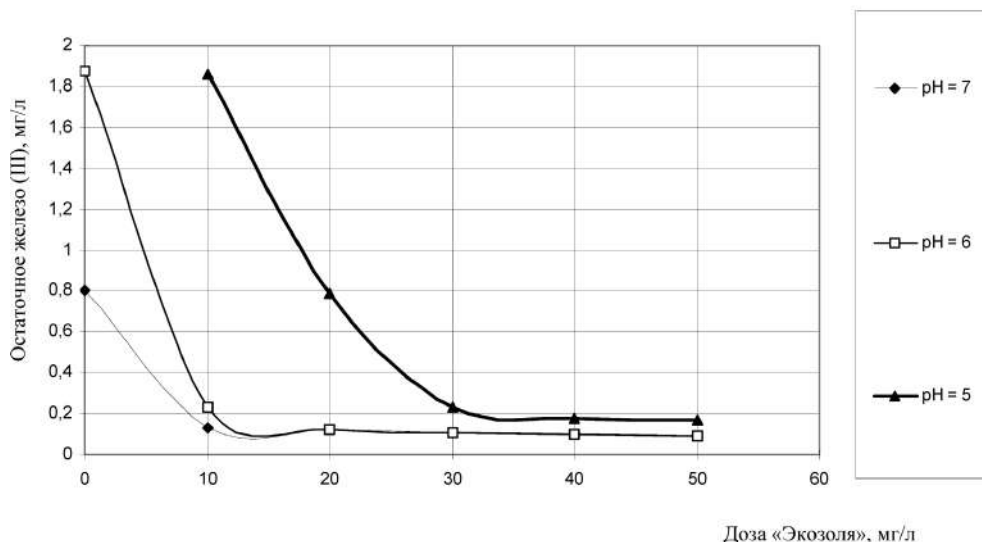


Рис. 5.63

Зависимость остаточной концентрации железа (III) от дозы реагента «Экозоль-401» и pH. Концентрация железа — 5,2 мг/л

Исследование влияния солевого фона (введение в модельный раствор хлорида натрия) и жесткости (введения хлорида кальция) показало схожее действие двух электролитов на флотационное выделение железа из модельных растворов: при увеличении содержания электролита растет эффективность выделения железа твердофазным реагентом.

При изучении флотации алюминия из модельных растворов основной задачей было изучение влияния количества модификатора, содержащегося в реагенте, на его флотационную способность (рис. 5.64).

Проведено сравнение реагентов, содержащих 0, 2, 4 и 10% модификатора от массы алюмосиликата. Методика эксперимента была той же, как и в случае изучения сорбции железа (II, III). Полученные результаты свидетельствуют о том, что количество модификатора влияет на флотацию алюминия из раствора. Флотационные характеристики реагента улучшаются с увеличением процентного содержания модификатора.

Полученные экспериментальные результаты можно объяснить исходя из свойств поверхности коллоидного твердофазного реагента и форм нахождения металлов в растворе.

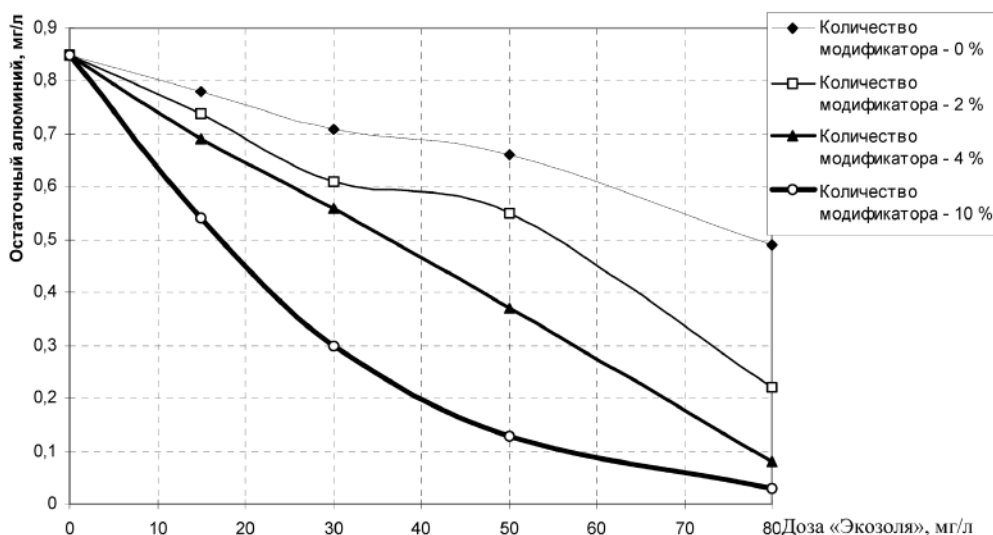


Рис. 5.64

Изменение остаточной концентрации алюминия в растворе в зависимости от дозы реагента «Экозоль-401» при различном содержании модификатора в реагенте, %

Так, при увеличении значения pH от 5,0 до 7,0 происходит увеличение количества основных форм металлов $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, что в свою очередь приводит к их более прочному закреплению на отрицательно заряженных участках поверхности коллоидного монтмориллонита по сравнению с простыми гидратированными катионами. Учитывая, что поверхность алюмосиликата активирована карбоксильными и эфирными группами, можно предполагать, что наряду с обычной физической адсорбцией имеет место хемосорбция

основных соединений железа и алюминия с образованием на поверхности частиц реагента малорастворимых соединений. Параллельно возможно протекание процессов взаимной коагуляции положительно заряженных золь гидроксидов железа и алюминия, образующихся в этой области значений pH, с отрицательно заряженными частицами реагента.

В ходе исследований было установлено, что введение на стадии образования фазы гидроксида железа и алюминия твердофазного высокодисперсного реагента «Экозоль-401» способствует агрегации частиц и росту хлопьев. Особенно важен этот эффект при совместном использовании реагента «Экозоль-401» со средними солями алюминия, для которых стадия зародышеобразования является лимитирующей в процессе хлопьеобразования. Было выяснено, что при использовании реагента «Экозоль» совместно с сульфатом алюминия интенсифицируется процесс образования первичных частиц гидроксида алюминия (в том числе и при низких температурах) за счет адсорбции ионов алюминия на поверхности дисперсной фазы реагента (рис. 5.65).

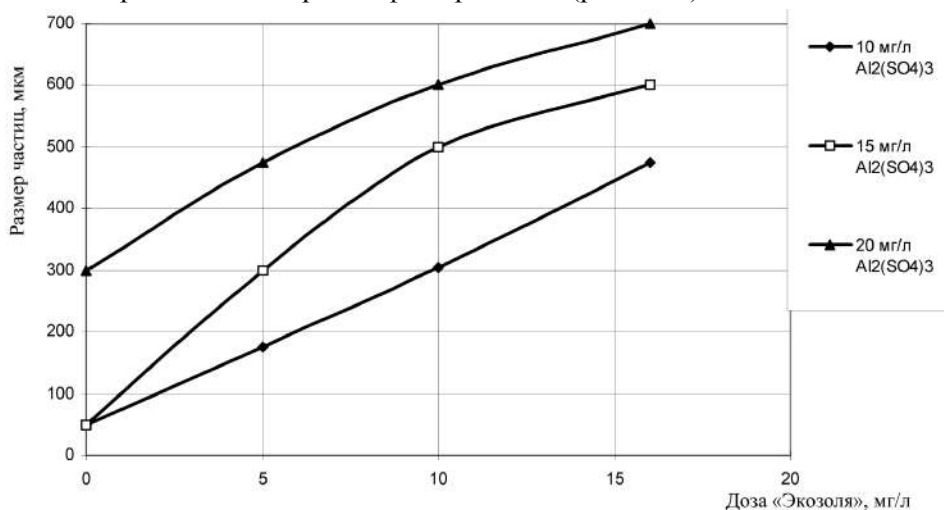


Рис. 5.65

Влияние дозы реагента «Экозоль-401» на средний размер частиц, образующихся в процессе гидролиза сульфата алюминия

Добавка к сульфату алюминия реагента «Экозоль-401» при очистке промышленных сточных вод (ПСВ) увеличивает скорость флотации гидроксидной фазы и снижает содержание железа и алюминия до величин 0,03–0,05 и 0,1–0,15 мг/л соответственно, что в 2–4 раза ниже, чем при использовании только коагулянта. Повышение эффективности очистки ПСВ при использовании твердофазного алюмосиликата «Экозоль-401» обусловлено несколькими причинами. Реагент является полифункциональным и служит одновременно сорбентом токсичных компонентов (положительно заряженных органических соединений и катионов металлов), а также соосадителем органических коллоидов и частиц дисперсной фазы. Параллельно с процессами сорбции и соосаждения активно протекают процессы взаимной коагуляции частиц реагента с частицами дисперсной фазы.

Таблица 5.13

Характеристики исходного и очищенного стока

Показатель	Норматив	Поверхностный сток г. Екатеринбург (лабораторные данные)				Промышленно-дождевой сток ОАО «Уралмаш»			
		Исходный сток	Безреагентное осветление	Реагентное осветление	Фильтрование	Безреагентное осветление	Реагентное осветление	Фильтрование	Фильтрование
pH	6,5–8,5*, 1000*	7,2–8,3 80–500	7,2–8,3 —	7,2–8,3 80–500	7,2–8,3 —	7,0–8,5 100–800	7,0–8,5 100–800	7,0–8,5 100–800	7,0–8,5 100–800
Взвешенные вещества, мг/л	5*	1500–2500	100–200	5–8	<0,4	20–80	5–10	0,4–1	—
Нефтепродукты, мг/л	0,05**	4–60	2–10	0,1–0,15	<0,05	1,5–8	0,15–0,2	0,03–0,08	—
ХПК, мг О/л	15*	40–120	40–50	10–15	10	20–50	10–15	10–15	10–15
Fe (общ), мг/л	—	4–50	3–30	0,1–0,2	0,05	0,7–4,0	—	0,04–0,1	—
Медь, мг/л	0,001**	0,3–1,6	0,2–0,5	<0,05	—	—	—	<0,05	—
Никель, мг/л	0,01**	0,5–0,9	0,14	<0,05	—	—	—	<0,05	—
Цинк, мг/л	0,01**	2,0–2,7	0,5	0,03–0,04	—	—	—	<0,05	—
Свинец, мг/л	0,1**	До 0,6	0,1	0,015–0,02	—	—	—	<0,01	—
Кадмий, мг/л	0,005**	До 0,02	0,01	<0,003	<0,003	—	—	0,001–0,002	—
Хром, мг/л	0,007**	0,1–0,15	—	<0,005	—	—	—	—	—
Марганец, мг/л	0,01**	0,2–0,27	—	0,008–0,011	—	—	—	—	—
Титан, мг/л	0,6**	0,05–0,07	—	<0,003	—	—	—	—	—

Примечания. * Требования к воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения; ** ПДК водных объектов рыбохозяйственного назначения.

Особенно эффективным для очистки ПСВ оказалось применение «Экозоль-401» в паре с катионным флокулянт ВПК-402. С увеличением дозы «Экозоль-401» до 60 мг/л возрастает светопропускание осветленной воды до 98%, снижается содержание взвешенных веществ до 5–8 мг/л и железа в отфильтрованной воде до 0,12–0,15 мг/л.

Влияние ВПК-402 сказывается на увеличении скорости коагуляции и флотации взвеси. Наличие твердой фазы реагента «Экозоль-401» ликвидирует основной недостаток водорастворимых флокулянтов — явление перестабильзации дисперсной системы под действием избыточного количества флокулянта. Данный факт позволяет разрабатывать технологии очистки, обладающие повышенной устойчивостью к колебаниям качественных и количественных характеристик стока. Оптимальное соотношение доз «Экозоль-401» и ВПК-402 составляет 1:0,025.

В таблице 5.13 приведены результаты очистки ПСВ с содержанием реагентов: «Экозоль-401» 40–60 мг/л, ВПК-402 1,0–1,5 мг/л.

ГЛАВА VI. КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ МИКРОФЛОТАЦИИ

6.1. Механизмы микрофлотации

В литературе [24, 29–30, 347–350] кинетика флотации довольно часто рассматривается на основе детерминистических соображений, аналогий с химическими реакциями и, наконец, чисто эмпирически. В последнее время сделаны попытки привлечь аппарат математической статистики и теории, связанные с вероятностным характером флотации частиц, для построения статистических уравнений кинетики. Модели флотации, как правило, основываются на различных допущениях и отличаются друг от друга видом математического уравнения, описывающего скорость протекания процесса, — это и обыкновенные дифференциальные уравнения, и уравнения в частных производных (первого или более высокого порядка) с однородной или распределенной константой скорости флотации.

Наиболее подробно в литературе освещен вопрос о кинетике флотации инерционных частиц [347–350], т. е. частиц грубой степени дисперсности. Первые кинетические модели флотации инерционных частиц возникли при попытках аппроксимировать опытные данные исходя из общих положений химической кинетики. Для описания флотационного процесса было предложено уравнение [347]

$$\alpha = 1 - e^{-\kappa t}, \quad (6.1)$$

где α — степень извлечения; κ — константа скорости флотации.

Уравнение (6.1), аналогичное уравнению реакции первого порядка, выведено на основании статистической оценки вероятности минерализации пузырьков воздуха. Единственным параметром в уравнении является некий феноменологический коэффициент (константа скорости) « κ », который определяет интенсивность процесса и зависит от условий его ведения. Для физической интерпретации « κ » было предложено [347] соотношение

$$\kappa = W_1 \cdot W_2, \quad (6.2)$$

где W_1 — вероятность столкновения частицы с пузырьком; W_2 — вероятность ее закрепления на пузырьке. Однако подобная трактовка не совсем удачна прежде всего потому, что понятие столкновения частицы с пузырьком довольно неопределенно. По существу, посредством (6.2) совершается переход от одного феноменологического параметра « κ » к двум другим не менее неопределенным параметрам W_1 и W_2 .

Анализ возможности применения уравнения (6.1) был сделан в работах [349–350] и показал, что оно далеко не во всех случаях достаточно строго описывает кинетику процесса. Высказанные соображения подтверждаются экспериментальными данными [350], показавшими, что порядок уравнения (6.1) может изменяться в зависимости от условий ведения процесса, принимая значения, отличные от единицы. Кроме того, неоднородность частиц и их коагуля-

ционное взаимодействие между собой часто изменяют константу скорости « κ » в ходе процесса.

Вопрос о возможности использования уравнения (6.1) для описания процессов флотации веществ ионно-молекулярной и коллоидной степени дисперсности представляется еще более проблематичным, поскольку механизм флотации растворенных веществ отличен от механизма флотации частиц грубой степени дисперсности.

Авторы [24], исследовавшие кинетику флотационного выделения неионогенных ПАВ, предприняли попытку связать скорость флотации этих веществ с изменением поверхностного натяжения раствора. Приняв в качестве исходного кинетического уравнения

$$\alpha \Gamma = \kappa \cdot \Gamma \cdot dt, \quad (6.3)$$

где Γ — количество флотоагрегатов, адсорбированных на поверхности пузырьков в данный момент времени t , κ — коэффициент пропорциональности, и решая его совместно с уравнением Гиббса, они пришли к уравнению

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\kappa \cdot t - \ln \left[\frac{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)}{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_{C_0}} \right], \quad (6.4)$$

где C — концентрация вещества в растворе; C_0 — исходная концентрация вещества; σ — поверхностное натяжение.

Существенным недостатком уравнения (6.4) является то, что оно справедливо лишь для равновесных флотационных процессов, т. е. процессов, протекающих в условиях, обеспечивающих формирование на поверхности пузырьков воздуха равновесного адсорбционного слоя флотируемого ПАВ, что, конечно, далеко не всегда имеет место. С определенными экспериментальными и расчетными трудностями (ввиду небольшой концентрации флотируемых ПАВ) связано и точное определение величины $\ln [(\frac{\partial \sigma}{\partial C}) / (\frac{\partial \sigma}{\partial C})_{C_0}]$.

Нетрудно заметить, что по своему виду уравнение (6.4) близко к виду уравнения (6.1) и становится идентичным ему при малости второго члена $\ln [(\frac{\partial \sigma}{\partial C}) / (\frac{\partial \sigma}{\partial C})_{C_0}]$. Для решения вопроса о его применимости при описании процессов пенной сепарации растворенных веществ ионно-молекулярной степени дисперсности и значимости его членов необходимо проведение анализа кинетических закономерностей адсорбции ионов коллигенда и собирателя на подвижной границе раздела фаз раствор — газ.

Еще большие трудности возникают при разработке кинетических моделей флотации частиц коллоидной степени дисперсности. В ряде работ [94–95, 195–197] экспериментально установлено, что процесс флотации тонкодисперсных частиц (дисперсной фазы гидрозолей, эмульсий, микроорганизмов и коллоид-

ных сублатов) может быть описан с помощью уравнения, аналогичного уравнению химической реакции первого порядка.

Вместе с тем в некоторых случаях [351] процессы флотации частиц малых размеров более надежно описываются уравнением, аналогичным уравнению реакции второго порядка.

Вышеуказанные работы базировались на формальном использовании положений химической кинетики и, следовательно, не позволяли уяснить механизм взаимодействия частиц дисперсной фазы с пузырьками воздуха, достаточно строго обосновать порядок кинетического уравнения флотации, разработать кинетические модели процесса.

В зависимости от конкретных физико-химических условий крупность частиц сублата при «ионной флотации» изменяется от молекулярной до нескольких микрометров. Можно выделить три основных механизма осаждения частиц сублата на поверхность всплывающего пузырька [8,9].

1. Если сублат представляет собой ионную пару или растворимый комплекс коллигенда с ПАВ, то имеет место адсорбционный механизм осаждения. При этом интенсивность извлечения будет зависеть от адсорбционной активности сублата.

2. Если крупность частиц сублата лежит в пределах 10^{-3} – 10^{-1} мкм, то будет иметь место диффузионное осаждение частиц сублата на поверхность пузырька в поле поверхностных сил. Интенсивность извлечения в этом случае определяется коэффициентом диффузии частиц и характером поверхностных сил.

3. Если размер частиц лежит в пределах от 0,1 мкм до нескольких микрометров, то имеет место безынерционное (гидродинамическое) осаждение. При этом интенсивность процесса определяется гидродинамическими параметрами флотационной системы и балансом поверхностных сил, обеспечивающих прилипание частиц к поверхности пузырька.

Для последних двух случаев характерна возможность агрегирования частиц, что оказывает положительное влияние на интенсивность флотации.

Адсорбционный механизм. При рассмотрении этого механизма центральным становится вопрос о динамической адсорбционной емкости пузырька λ . В первом приближении

$$\lambda = 4\pi R^2 \Gamma, \quad (6.5)$$

где Γ — равновесное значение адсорбции на неподвижной поверхности; R — радиус пузырька.

Для начальной стадии процесса, когда концентрации коллигенда и собирателя (ПАВ) достаточно велики, можно принять Γ , равной предельной адсорбции Γ_{∞} , и нетрудно показать, что

$$C = C_0(1 - K_{\infty}t), \quad (6.6)$$

где C — концентрация коллигенда в момент времени t ; C_0 — начальная концентрация; K_{∞} — константа скорости флотации, соответствующая предельно нагруженным пузырькам при адсорбционном механизме флотации:

$$K_{\infty} = \frac{3 Q \Gamma_{\infty}}{R S H C_o}, \quad (6.7)$$

где Q — расход газа или скорость барботажа воздуха; S — горизонтальное сечение аппарата; H — высота столба жидкости в аппарате.

Учитывая, что извлечение коллигенда при флотации

$$\varepsilon \approx 1 - \frac{C}{C_o}, \quad (6.8)$$

из выражений (6.6) и (6.8) следует

$$t_{\infty}(\varepsilon) = \frac{\varepsilon}{K_{\infty}}, \quad (6.9)$$

где $t(\varepsilon)$ — время, необходимое для извлечения ε , а $t_{\infty}(\varepsilon)$ — минимально возможное значение $t(\varepsilon)$ при адсорбционном механизме флотации.

Гетерокоагуляционные (диффузионный и безынерционный) механизмы. Теоретическое описание процесса флотации частиц сублата, как и любых других частиц малых размеров, в отсутствие энергетического барьера возможно на основе изучения траектории движения частиц вблизи поверхности всплывающего пузырька воздуха и оценки эффективности захвата частиц пузырьками E с учетом гидродинамической составляющей [353–358].

Процесс сближения частицы с поверхностью пузырька претерпевает качественные изменения при переходе от больших (по сравнению с размером частицы) расстояний между их поверхностями к малым. Поток жидкости обтекает поверхность пузырька, линии тока жидкости искривляются, и в той или иной мере в это движение жидкости вовлекается частица.

Достаточно крупная частица под действием инерционных сил движется почти прямолинейно вплоть до столкновения с поверхностью пузырька, которое осуществляется, если $\delta < R + a$ (где R — радиус пузырька, a — радиус частицы, рис. 6.1). Чем меньше частицы и чем меньше ее плотность отличается от плотности среды, тем меньше действующие на нее силы инерции. Тогда ее траектория все в большей степени совпадает с линией тока жидкости. Таким образом, при одном и том же прицельном расстоянии δ крупные частицы движутся практически по прямой линии (линия 1), тогда как траектории мелких частиц практически совпадают с соответствующими линиями тока жидкости (линия 2), причем по мере уменьшения размера частицы смещаются от линии 1 к линии 2.

При этом возможность их столкновения с пузырьком воздуха уменьшается.

Отклонение траектории малых частиц от прямолинейного пути к поверхности пузырька обусловлено гидродинамическим воздействием, которое естественно называть дальним. Пузырек искривляет линии тока жидкости и тем самым искривляет траектории малых частиц, т. е. действует на них через поле скоростей жидкости. В случае крупных частиц инерционные силы значительно превышают силы дальнего гидродинамического взаимодействия, которые поэтому слабо проявляются. В случае же малых частиц инерционные силы малы по сравнению с силами дальнего гидродинамического взаимодействия [353,

358]. Таким образом, процесс сближения крупных частиц с пузырьком обеспечивается инерционными силами, а в случае малых частиц этот процесс протекает безынерционно.

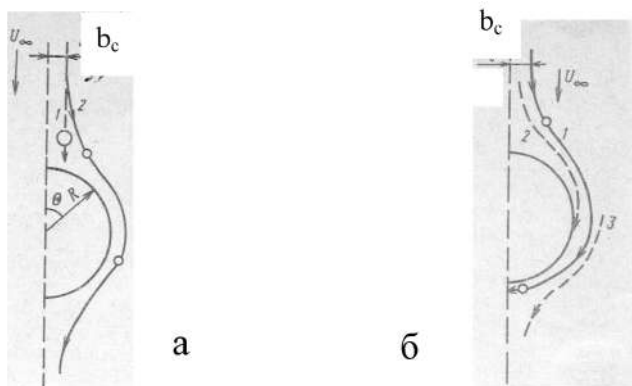


Рис. 6.1

Траектория частиц:

a — влияние инерции частиц на их траектории в окрестности всплывающего пузырька при одном и том же прицельном расстоянии δ : 1 — траектория большой (инерционной) частицы; 2 — траектория малой (безынерционной) частицы; *б* — предельная траектория частиц (кривая 1) и траектория частицы при $\delta < \delta_c$ (кривая 2) и $\delta > \delta_c$ (кривая 3).

Наряду с дальним гидродинамическим взаимодействием, при котором траектория безынерционного движения частицы совпадает с линией тока жидкости, существует гидродинамическое взаимодействие на расстояниях порядка радиуса частицы. Последнее приводит к отклонению траекторий частиц от соответствующих линий тока жидкости. Это взаимодействие естественно называть ближним гидродинамическим взаимодействием. В работе [356] показано, что как дальнее, так и ближнее гидродинамические взаимодействия в основном препятствуют соприкосновению частиц с пузырьком.

В связи с этим возникает вопрос о природе сил, прижимающих малую частицу к поверхности пузырька и обеспечивающих утоньшение пленки в течение малого времени. Однако этот вопрос снимается, если учесть действие молекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил притяжения, возрастающих с уменьшением расстояния быстрее, чем вязкое сопротивление пленки.

Утоньшение пленки при толщинах больше эффективного радиуса действия поверхностных сил осуществляется под действием прижимной гидродинамической силы. Выше экваториальной плоскости линии тока жидкости приближаются к поверхности пузырька. Это означает, что радиальная составляющая скорости жидкости в этом случае направлена к поверхности пузырька. Так как в зоне ближнего гидродинамического взаимодействия движение частицы к поверхности затруднено, радиальная составляющая скорости жидкости больше, чем радиальная составляющая скорости частицы, а при малых толщинах зазора и соответственно большом вязком сопротивлении — значительно больше. В ре-

зультате радиальное течение жидкости, замедлившей сближение частицы с пузырьком, прижимает ее к поверхности пузырька. В первом приближении эту гидродинамическую силу можно оценить по Стоксу, подставив в формулу радиус частицы и разность между локальными значениями скоростей жидкости и частицы.

Суммируя изложенное, можно сказать, что утоньшение межфазной пленки в случае крупных частиц осуществляется в результате инерционного удара, а в случае малых частиц — в результате проявления прижимной гидродинамической силы. Это является еще одним существенным отличием, характерным для флотации малых частиц.

Процесс сближения частиц с поверхностью пузырька можно описать количественно на основе представления об эффективности их столкновения (захвата частиц пузырьком воздуха) E в соответствии с уравнением (4.16):

$$E = \frac{\delta_c^2}{R^2}. \quad (6.10)$$

Частицы, движущиеся по линии тока с прицельным расстоянием меньше δ_c , оседают на поверхность пузырька (рис. 6.2, кривые 2 и 3), а с прицельным расстоянием больше δ_c уносятся потоком. Как видно из рисунка 6.2, вычисление E по существу сводится к расчету «предельной траектории» (кривая 1) и соответствующего прицельного расстояния δ_c .

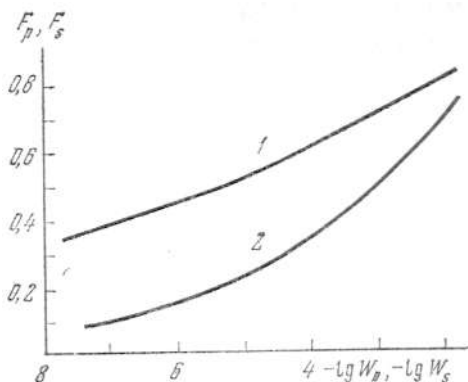


Рис. 6.2

Универсальные функции:

1 — $F_s(W_s)$; 2 — $F_p(W_p)$.

Течение жидкости в окрестности всплывающего пузырька носит потенциальный характер, если движение его поверхности не заторможено ПАВ и критерий Рейнольдса $Re \gg 1$. При $Re < 1$ течение жидкости приобретает вязкий характер, а движение поверхности пузырька обычно полностью затормаживается адсорбционным слоем ПАВ. В отличие от потенциального режима такой режим всплывания пузырька принято называть стоковским.

Диффузионный механизм. Процесс извлечения частиц сублата для этого случая в отсутствие энергетического барьера отталкивания согласно [353] определяется константой скорости

$$K_D = \frac{3 Q E_D}{4 R S}, \quad (6.11)$$

где R — радиус пузырька; Q — расход воздуха; S — горизонтальное сечение аппарата; E — эффективность захвата частиц пузырьком воздуха.

В соответствии с (6.10) величина E определяется исходя из δ_c — максимального радиуса в бесконечности трубки тока набегающего на пузырек потока жидкости, все частицы из которого оседают на поверхности пузырька (индекс D относится к диффузионному механизму).

Если пузырек достаточно мал и всплывает в стоксовском режиме ($Re < 1$), то его поверхность практически полностью заторможена адсорбционным слоем ПАВ. В этом случае, полагая, что поверхностные силы обеспечивают надежное прилипание частиц к пузырьку, получаем [353]

$$E_{S,D} = \frac{3}{2 \Gamma(4/3)} \left(\frac{D^2 \pi^2}{3 R_s^2 U_s^2} \right)^{1/3}, \quad (6.12)$$

где индекс S относится к стоксовскому режиму всплывания пузырька; $\Gamma(4/3) \cong 0,893$ — гамма-функция; U — скорость всплывания пузырька; D — коэффициент диффузии, определяемый согласно Эйнштейну, выражением:

$$D = \frac{k T}{6 \pi a \mu}, \quad (6.13)$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура; a — радиус условно сферической частицы сублата; μ — динамическая вязкость жидкости.

Учитывая, что скорость всплывания пузырька с заторможенной поверхностью при $Re < 1$

$$U_s = \frac{2 g R_s^2 \rho}{9 \mu}, \quad (6.14)$$

где g — ускорение свободного падения; ρ — плотность жидкости, на основании (6.12)–(6.14) получаем

$$E_{S,D} = 0,96 \left(\frac{k T}{R_s^3 \rho g a} \right)^{2/3}. \quad (6.15)$$

После подстановки в (6.15) значений k , g и ρ в единицах СИ:

$$E_{S,D} = 1,2 \cdot 10^{-18} \left(\frac{T}{a R_s^3} \right)^{2/3}, \quad (6.16)$$

$$K_{S,D} = 0,9 \cdot 10^{-18} \frac{Q T^{2/3}}{R_s^3 S a^{2/3}}. \quad (6.17)$$

Если предположить, что основная часть поверхности пузырьков, всплывающих в потенциальном режиме ($Re \gg 1$, $R > 300$ мкм), не заторможена адсорбционным слоем ПАВ, то эффективность захвата примет вид [353]

$$E_{P,D} = 4 \left(\frac{2 D}{\pi U_P R_P} \right)^{1/2}, \quad (6.18)$$

где индекс «P» означает потенциальный режим всплывания пузырька.

Подставляя в выражение (6.18)

$$U_P = \frac{g \rho R_P^2}{9 \mu}, \quad (6.19)$$

получаем

$$E_{P,D} = 2,2 \left(\frac{k T}{R_P^3 g \rho a} \right)^{1/2}. \quad (6.20)$$

После подстановки постоянных (в единицах СИ) получаем

$$E_{P,D} = 8,26 \cdot 10^{-14} \left(\frac{T}{R_P^3 a} \right)^{1/2} \quad (6.21)$$

и

$$K_{P,D} = 6,2 \cdot 10^{-14} \left(\frac{Q T^{1/2}}{S R_P^{5/2} a^{1/2}} \right). \quad (6.22)$$

Безынерционный (гидродинамический) механизм. В работе [9] показано, что константа скорости флотации для этого случая выражается по аналогии с уравнением (6.11). Тогда

$$E_{S,h} = \frac{3 a^2}{2 R_S^2} F_S(W_S); \quad (6.23)$$

$$E_{P,h} = 3 \frac{a}{R_P} F_P(W_P), \quad (6.24)$$

где индекс h относится к безынерционному механизму, а $F_S(W_S)$ и $F_P(W_P)$ — универсальные функции, аргументы которых

$$W_S = \frac{2 A R_S^2}{27 U_S \pi \mu a^4}; \quad (6.25)$$

$$W_P = \frac{4 A R_P}{27 U_P \pi \mu a^3}, \quad (6.26)$$

где A — константа Гамакера для системы «частица — жидкость — газ». Функции $F_S(W_S)$ и $F_P(W_P)$ представлены графически на рисунке 6.2.

Аппроксимируя $F_S(W_S)$ и $F_P(W_P)$ степенной функцией (с ошибкой не менее 10%) и подставляя U_S и U_P из выражений (6.14) и (6.19), а также вводя постоянные ρ и μ , получаем

$$E_{S,h} \approx 0,46 \frac{a^{1,4}}{R_S^2} A^{1/6}; \quad (6.27)$$

$$E_{P,h} \approx 2,33 \frac{a^{0,8}}{R_P} A^{1/15}; \quad (6.28)$$

$$K_{S,h} = 0,345 \frac{Q a^{1/4} A^{1/6}}{S R_S^3}; \quad (6.29)$$

$$K_{P,h} = 1,75 \frac{Q a^{0,8} A^{1/15}}{S R_P^2}. \quad (6.30)$$

Сравнение эффективности различных механизмов флотации частиц сублата приведено в работе [8]. Приняв за основное кинетическое уравнение для диффузионного и безынерционного механизмов флотации

$$t_{D(\varepsilon)} = \frac{1}{K_D} \ln \frac{1}{1-\varepsilon} \quad (6.31)$$

и сопоставляя его с кинетическим уравнением (6.9), для адсорбционного механизма можно получить

$$\frac{t_{D(\varepsilon)}}{t_{\infty(\varepsilon)}} = \frac{K_{\infty}}{K_D} \left(\frac{1}{\varepsilon} \ln \frac{1}{1-\varepsilon} \right). \quad (6.32)$$

На рисунке 6.3 графически представлены отношения $t_{D,h(\varepsilon)}/t_{\infty(\varepsilon)}$ для стоксовских ($Re < 1$) и потенциальных ($Re \gg 1$) режимов всплывания пузырьков. В расчетах приняты следующие значения величин: $\varepsilon = 0,95$ (практический интерес представляют значения в интервале 0,9–0,99); $A = 10^{-20}$ Дж ($5 \cdot 10^{-21} < A < 5 \cdot 10^{-20}$); $T = 300$ К; $R_S = 10^{-2}$ см; $R_P = 5 \cdot 10^{-2}$ см; $\Gamma_{\infty} = 10^{-10}$ моль/см²; $H = 100$ см (судя по экспериментальным данным, приведенным в главе III, высота столба жидкости 100 см является достаточной для установления адсорбционного равновесия).

Результаты расчетов и экспериментальных исследований позволяют сделать следующие заключения. Для стоксовского режима всплывания пузырьков при равных C_0 интенсивность извлечения броуновских частиц несколько выше, чем безынерционных. При потенциальном же режиме немного быстрее извлекаются безынерционные частицы. Скорость диффузионной флотации примерно одинакова для обоих режимов всплывания пузырьков, а безынерционной — при стоксовском режиме на 1,0–1,5 порядка выше, чем при потенциальном режиме. При диффузионном механизме быстрее извлекаются более мелкие частицы сублата, а при безынерционном — более крупные.

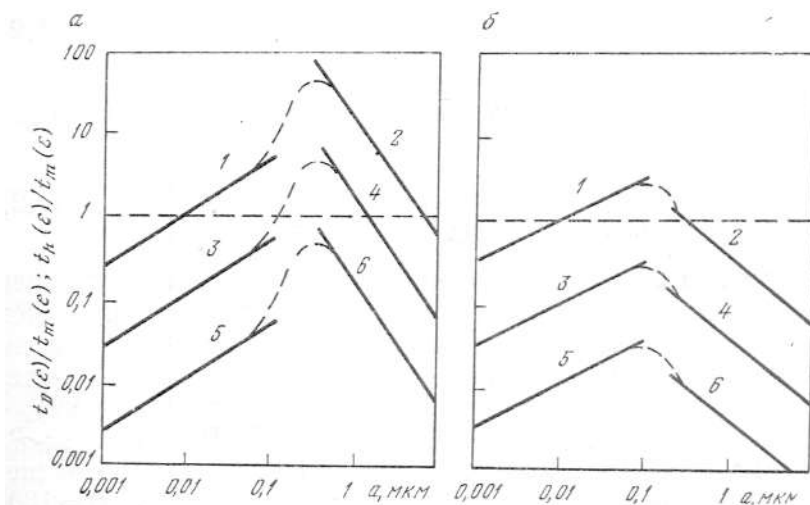


Рис. 6.3

Влияние размера частиц сублата на отношения $t_{D(\epsilon)}/t_{\infty(\epsilon)}$ (1, 3, 5) и $t_{h(\epsilon)}/t_{\infty(\epsilon)}$ (2, 4, 6) при стоксовском (а) и потенциальном (б) режимах всплывания пузырьков и различных исходных концентрациях коллигенда, моль/л:
 1, 2 — 10^{-5} ; 3, 4 — 10^{-4} ; 5, 6 — 10^{-3} .

Основной вывод, который вытекает из полученных результатов, заключается в том, что существует некоторое граничное значение C_0 исходной концентрации коллигенда C_0 . Оно характеризуется тем, что при $C_0 > C_0'$ интенсивность флотации сублата в виде частиц осадка выше, чем в виде броуновских частиц. Судя по данным рисунка 6.2, C_0' равна примерно 10^{-4} моль/л для стоксовского режима всплывания пузырьков и 10^{-5} моль/л — для потенциального режима. Сделанные выводы подтверждаются результатами экспериментальных исследований [8, 9], однако они требуют существенных дополнений и уточнений.

6.2. Кинетические модели микрофлотации

Адсорбционно-пузырьковые процессы. Анализ закономерностей адсорбции ПАВ на подвижной границе раздела фаз раствор — газ [75–76, 195–197] позволил установить вид кинетического уравнения процесса пенного выделения указанных веществ из разбавленных водных растворов.

Очевидно, что скорость изменения концентрации ПАВ в растворе (при условии квазистационарности процесса) должна описываться уравнением

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{\theta S_n}{h S_K} \cdot \Gamma_{\tau_o}, \quad (6.33)$$

где θ — коэффициент пропорциональности; S_n — суммарная поверхность пузырьков воздуха; h — высота раствора во флотационной колонке; S_K — площадь поперечного сечения колонки; Γ_{τ_o} — количество ПАВ, адсорбируемое единичной поверхностью пузырьков за время их нахождения в растворе τ_o .

Уравнение (6.33) показывает, что скорость выделения ПАВ прямо пропорциональна удельной поверхности пузырьков воздуха $S_{yo} = \frac{S_n}{h S_\kappa}$ и удельной адсорбции ПАВ на границе раздела фаз раствор — газ.

Решая совместно уравнения (3.63) и (6.33), получаем

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{\theta S_n}{h S_\kappa} \cdot \Gamma_{\max} \left[1 - e^{\left(\frac{\beta C}{\Gamma_{\max}} - \alpha \right) \tau_o} \right]. \quad (6.34)$$

Так как время контакта фаз $\tau_o = \frac{h}{\bar{\omega}_o}$ ($\bar{\omega}_o$ — средняя скорость всплывания пузырьков воздуха), то уравнение (6.34) может быть представлено в виде

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{\theta S_n}{h S_\kappa} \cdot \Gamma_{\max} \left[1 - e^{\left(\frac{\beta C}{\Gamma_{\max}} - \alpha \right) \frac{h}{\bar{\omega}_o}} \right]. \quad (6.35)$$

Разлагая $e^{\left(\frac{\beta C}{\Gamma_{\max}} - \alpha \right) \frac{h}{\bar{\omega}_o}}$ в ряд Тейлора и ограничиваясь первыми двумя членами разложения ввиду малости последующих членов, получаем

$$e^{\left(\frac{\beta C}{\Gamma_{\max}} - \alpha \right) \frac{h}{\bar{\omega}_o}} \approx 1 - \left(\frac{\beta C}{\Gamma_{\max}} - \alpha \right) \frac{h}{\bar{\omega}_o}. \quad (6.36)$$

Совместное решение уравнений (6.35) и (6.36) дает

$$-\frac{dC}{dt} = \theta \cdot \frac{h}{\bar{\omega}_o} \cdot S_{yo} (\beta C - \alpha \Gamma_{\max}). \quad (6.37)$$

Принимая, что величины θ , h , $\bar{\omega}_o$ и S_{yo} остаются практически неизменными в ходе процесса, кинетическое уравнение пенного выделения ПАВ приобретает вид

$$-\frac{dC}{dt} = K_o (\beta C - \alpha \Gamma_{\max}) S_{yo}, \quad (6.38)$$

где K_o — константа, характеризующая гидродинамическую обстановку процесса; Γ_{\max} — предельная адсорбция ПАВ на поверхности раздела фаз раствор — газ; β и α — коэффициенты соответственно адсорбции и десорбции.

Необходимо отметить, что коэффициенты α и β относятся к нестационарной поверхности, длительность существования которой характеризуется средним временем жизни пузырька в пене.

Из уравнения (6.38) следует, что характер зависимости между количеством выделенного ПАВ и временем процесса определяется соотношением скоростей адсорбции и десорбции вещества на подвижной поверхности раздела фаз раствор — газ [7].

При значительном преобладании актов адсорбции над актами десорбции величиной $\alpha \cdot \Gamma_{\max}$ можно пренебречь ввиду малости коэффициента α . Тогда скорость процесса пенного выделения ПАВ в первом приближении описывается уравнением

$$-\frac{dC}{dt} = K_o \cdot \beta \cdot C \cdot S_{yo}, \quad (6.39)$$

аналогичным уравнению гетерогенной реакции первого порядка.

Подобное кинетическое уравнение может быть получено также для случая пенного выделения ионов неорганических электролитов на поверхности всплывающих пузырьков воздуха, стабилизированной ионогенными ПАВ [195–197].

Для удобства обсчета экспериментальных результатов по кинетике адсорбционно-пузырьковых процессов уравнение (6.39) обычно используют в виде

$$\lg (100-x) = 2 \frac{K}{2,3} t, \quad (6.40)$$

где x — количество вещества, %, выделенное за время t ; K — константа скорости флотации, представляющая собой произведение $K_o \cdot \beta \cdot S_{y\text{д}}$.

Коагуляционно-пузырьковые процессы. Рассмотрение молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем показывает [359], что, несмотря на все качественное своеобразие, коллоидные системы в отношении именно этих свойств принципиально не отличаются от молекулярных растворов.

Исходя из этих соображений, логично предположить, что концентрирование коллоидных частиц на подвижной границе раздела раствор — газ во многом по своей сути сходно с процессом адсорбции молекулярно-растворенных веществ. Очевидно, что как в том, так и в другом случае скорость перехода частиц на границу раздела фаз определяется градиентом концентраций частиц в объеме раствора и на поверхности раздела, возникающим за счет диффузии частиц.

На основании проведенных исследований [360, 371], кинетика перехода коллоидных частиц на поверхность всплывающих пузырьков воздуха может быть описана уравнением

$$\ln \frac{\Gamma_{\infty}}{\Gamma_{\infty} - \Gamma_{\tau}} = -K_1 t, \quad (6.41)$$

где Γ_{∞} — максимальная емкость поверхности пузырьков по извлекаемому веществу; Γ_{τ} — количество вещества, перешедшее на границу раздела фаз к моменту времени τ ; K_1 — коэффициент пропорциональности.

Тогда вполне естественно, что скорость перехода коллоидных частиц на поверхность раздела фаз раствор — газ в процессе флотации в общем случае пропорциональна концентрации частиц в растворе и свободной (не занятой частицами) поверхности пузырьков воздуха

$$\frac{d\Gamma}{dt} = K_1 C \left(1 - \frac{\Gamma_{\tau}}{\Gamma_{\infty}} \right). \quad (6.42)$$

Количественное описание взаимодействия коллоидных частиц друг с другом и с поверхностями раздела фаз принципиально возможно на основе современного учения о поверхностных силах и сводится к определению потенциальной энергии системы или к установлению баланса действующих в ней сил. Особенно важное значение для процессов флотации имеет обобщенная теория коагуляции, гетерокоагуляции и адагуляции [361–363], в которой рассмотрены случаи «несимметричного» взаимодействия заряженных поверхностей.

Рассматривая далее элементарный акт флотации (фиксацию частиц на поверхности пузырьков воздуха) по схеме гетерокоагуляции, предложенной в работах [353–358], и используя подход, принятый при описании процессов гетерокоагуляции в физике аэрозолей [359], в соответствии с которым в кинетическое уравнение вводится величина энергетического барьера отталкивания U , запишем

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = K_1 \cdot C \left(1 - \frac{\Gamma_\tau}{\Gamma_\infty} \right) e^{-\frac{U}{RT}}. \quad (6.43)$$

Уравнение (6.43) является кинетическим аналогом уравнения Ленгмюра, учитывающим энергетические затруднения, связанные с фиксацией частиц на поверхности пузырьков воздуха.

Поскольку в большинстве практических случаев $\Gamma_\tau \ll \Gamma_\infty$, уравнение (6.43) приобретает вид

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = K_1 \cdot C \cdot e^{-\frac{U}{RT}}. \quad (6.44)$$

Интегрируя уравнение (6.44) от $\tau = 0$ до $\tau = \tau_0$, где τ_0 — время всплывания пузырька воздуха в растворе (время контакта фаз), получаем

$$\Gamma_{\tau_0} = K_1 \cdot C \cdot \tau \cdot e^{-\frac{U}{RT}}, \quad (6.45)$$

где Γ_{τ_0} — количество коллоидно-растворенного вещества, захватываемого единичной поверхностью пузырьков за время τ_0 .

Очевидно, что скорость изменения концентрации коллоидно-растворенного вещества в растворе в процессе флотации (при условии его квазистационарности) должна описываться уравнением, идентичным уравнению (6.33):

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{\theta \cdot S_n}{h \cdot S_k} \cdot \Gamma_{\tau_0}. \quad (6.46)$$

Так как время контакта фаз $\tau_0 = \frac{h}{\bar{\omega}_0}$ ($\bar{\omega}_0$ — средняя скорость всплывания пузырьков воздуха), то из уравнений (6.45) и (6.46) следует

$$-\frac{dC}{dt} = \theta \cdot K_1 \cdot \frac{h}{\bar{\omega}_0} \cdot C \cdot e^{-\frac{U}{RT}} \cdot S_{y\phi}. \quad (6.47)$$

Принимая величины h и $\bar{\omega}_0$ за постоянные, выражение (6.47) можно представить в виде уравнения, аналогичного гетерогенной реакции первого порядка:

$$-\frac{dC}{dt} = K_0 \cdot C \cdot e^{\frac{U}{RT}} \cdot S_{yo}, \quad (6.48)$$

где K_0 — предэкспонента, характеризующая скорость флотации в отсутствие энергетического барьера ($U = 0$) и зависящая лишь от гидродинамических условий процесса; $e^{\frac{U}{RT}}$ — фактор замедления скорости флотации.

Анализ величины энергетического барьера отталкивания и вида потенциальных кривых энергий взаимодействия поверхностей обычно производится на основе теории ДЛФО (см. главу V).

В своем классическом варианте теория ДЛФО рассматривает процесс коагуляции как результат совместного действия молекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил притяжения и электростатических сил отталкивания. В зависимости от баланса этих сил в тонкой прослойке жидкости между сближающимися телами возникает либо положительное расклинивающее давление, препятствующее их соединению, либо отрицательное, приводящее к утончению прослойки и образованию контакта между частицами.

Приняв за основу положения теории ДЛФО, можно предварительно оценить возможные случаи взаимодействия частиц дисперсной фазы с поверхностью пузырьков воздуха в элементарном акте флотации по схеме гетерокоагуляции [367, 371]. Вид типичных кривых потенциальной энергии для различных механизмов гетерокоагуляции показан на рисунке 6.4.

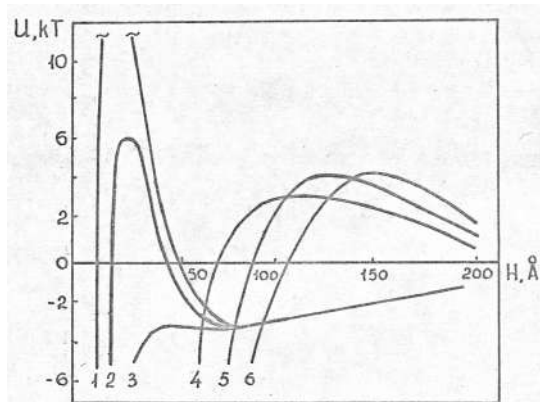


Рис. 6.4

Зависимость суммарной величины потенциальной энергии ионно-электростатического и межмолекулярного взаимодействия частиц диоксида титана и пузырьков воздуха (U) от расстояния между ними (H):

1 — $\psi_{\delta 2} = 9$ мВ; 2 — $\psi_{\delta 2} = 7$ мВ; 3 — $\psi_{\delta 2} = 4$ мВ (при концентрации электролита $KCl = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\psi_{\delta 1} = 60$ мВ, $R_2 = 4,0 \cdot 10^{-7}$ м); 4 — $\psi_{\delta 1} = 60$ мВ; 5 — $\psi_{\delta 1} = 80$ мВ; 6 — $\psi_{\delta 1} = 100$ мВ (при концентрации электролита $KCl = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\psi_{\delta 2} = 4$ мВ, $R_2 = 4,0 \cdot 10^{-7}$ м).

Очевидно, если высота энергетического барьера невелика, частица приближается к поверхности пузырька за счет кинетической энергии до наименьшего возможного расстояния, определяемого глубиной первичного (ближнего) минимума. Элементарный акт флотации происходит, таким образом, в результате ближнего взаимодействия частицы с пузырьком (кривая 3 на рис. 6.4). Закрепление частицы непосредственно на поверхности пузырька должно протекать необратимо, поскольку глубина первичного минимума ($U_{\min(I)}$) много больше kT .

Для флотационного процесса в отсутствие энергетического барьера ($U = 0$) кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{dC}{dt} = K_o \cdot C \cdot S_{yo}, \quad (6.49)$$

что свидетельствует о зависимости скорости флотации лишь от гидродинамических условий процесса и удельной поверхности раздела фаз.

Если высота барьера достаточно велика ($U \gg kT$) (кривая 2 на рис. 6.4), скорость процесса флотации лимитируется высотой энергетического барьера, и кинетическое уравнение флотации применимо в виде уравнения (6.48).

При этом, если $U \gg kT$, флотация частиц коллоидной степени дисперсности, обусловленная их фиксацией в ближнем энергетическом минимуме, становится практически неосуществимой.

Наконец, если на кривых потенциальной энергии взаимодействия имеется вторичный минимум $U_{\min(II)}$ (кривая 1 на рис. 6.4) и его глубина оказывается достаточно большой, то можно предположить, что независимо от высоты барьера происходит так называемое дальнейшее взаимодействие частиц с пузырьком воздуха, сопровождающееся фиксацией частиц на расстояниях, соответствующих вторичному минимуму.

Основное различие, связанное с ближним и дальним взаимодействием, выражается в небольшой глубине вторичного минимума (обычно $1,5 < U < 10kT$) [149] и заключается в том, что агрегаты «пузырек воздуха — частица», образованные при дальнем взаимодействии, могут сравнительно легко распадаться.

Следует отметить, что взаимодействие частиц различной природы на больших расстояниях привлекает в последнее время все большее внимание исследователей. Интерес к этому вопросу объясняется тем, что фиксация частиц во вторичном минимуме может приводить при достаточно высокой концентрации дисперсной фазы к образованию структурированных систем. Идея структурирования на основе дальнего взаимодействия, выдвинутая еще Х. Фрейндлихом и И. Ленгмюром [359] до появления теории ДЛФО, была развита и количественно обоснована И. Ф. Ефремовым [149] на базе этой теории.

Расчеты [149] показывают, что с увеличением числа частиц в агрегате глубина вторичного минимума увеличивается, способствуя таким образом протеканию коллективных взаимодействий. Установлено также, что во многих случаях образуются периодические коллоидные структуры (ПКС), обладающие дальним порядком и представляющие собой квазикристаллические образования. Существование таких структур обусловлено сдвигом равновесия (точнее,

квазиравновесия) в сторону образования агрегатов из микрообъектов, фиксированных на далеких расстояниях.

Агрегация частиц в поверхностных слоях пены, образующейся в процессе пенного выделения дисперсной фазы гидрозолей, была впервые обнаружена Н. Ф. Ермоленко [53] и названа поверхностной (ламинарной) коагуляцией. Исходя из представлений, развитых И. Ф. Ефремовым, можно полагать, что такая агрегация в ряде случаев обусловлена коллективным взаимодействием частиц при их фиксации в дальнем минимуме.

Приняв, что лимитирующей стадией процесса (при $U \gg kT$ и $U_{\min(II)} > kT$) является ламинарная коагуляция частиц в дальнем минимуме, происходящая вследствие резкого увеличения их концентрации вблизи пузырьков воздуха, и что процесс коагуляции частиц следует уравнению Смолуховского, согласно которому скорость коагуляции пропорциональна квадрату частичной концентрации, в первом приближении имеем

$$W = K_1 \cdot \Gamma_{\tau_0}^2 \quad (6.50)$$

или с учетом уравнения (6.42):

$$W = K_1 \cdot \Gamma_{\infty}^2 \left(1 - e^{-K_2 C \tau_0}\right)^2, \quad (6.51)$$

где K_1 и K_2 — коэффициенты пропорциональности.

Тогда концентрация частиц в растворе в процессе флотации изменяется в соответствии с уравнением

$$-\frac{dC}{dt} = \theta \cdot S_{y\partial} \cdot W. \quad (6.52)$$

Совместное решение уравнений (6.51) и (6.52) приводит к уравнению

$$-\frac{dC}{dt} = \theta \cdot K_1 \cdot S_{y\partial} \cdot \Gamma_{\infty}^2 \left(1 - e^{-K_2 C \tau_0}\right)^2. \quad (6.53)$$

Проведя соответствующие преобразования, подобные описанным выше, и приняв постоянными Γ_{∞} , h и ϖ_o , получаем

$$-\frac{dC}{dt} = K \cdot C^2 \cdot S_{y\partial}. \quad (6.54)$$

Уравнение (6.54) при условии неизменности $S_{y\partial}$ в процессе флотации представляет собой кинетический аналог гетерогенной химической реакции второго порядка и в интегральной форме имеет вид

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o} = Kt, \quad (6.55)$$

где C_o — концентрация частиц флотируемого вещества в начальный момент времени.

Из изложенного выше следует, что различия в порядке кинетического уравнения обусловлены механизмом взаимодействия частиц флотируемого вещества с поверхностью пузырьков воздуха. Прочная (необратимая) фиксация в первичном минимуме предполагает первый порядок кинетического уравнения

флотации. Непрочная (обратимая) фиксация частиц во вторичном минимуме становится достаточно эффективной лишь при коллективном взаимодействии частиц друг с другом на далеких расстояниях от поверхности пузырька воздуха. Наиболее вероятный случай такой агрегации частиц сводится к парному взаимодействию (коагуляции в ее классическом варианте) частиц, а кинетика флотации в этом случае описывается уравнением второго порядка. Можно предположить, исходя из основных положений теории дальнего взаимодействия, что для достаточно прочной фиксации частиц во вторичном минимуме в некоторых случаях необходимо образование агрегатов из большего (нежели двух) количества частиц. По-видимому, именно этим обусловлен высокий (выше второго) порядок кинетического уравнения флотации малых по размеру частиц полидисперсных шламов [3]. Очевидно, что порядок коллективного взаимодействия, приводящего к достаточно прочному закреплению частиц на далеких расстояниях, определяется глубиной вторичного минимума ($U_{\min(II)}$).

Рассмотрение основных особенностей и свойств периодических коллоидных структур [149] дает также основание считать, что наибольшей склонностью к флотации в дальнем минимуме должны обладать анизотропные частицы.

Кинетические уравнения флотации безынерционных частиц крупностью от нескольких десятых долей микрометра до нескольких десятков микрометров в отсутствие энергетического барьера отталкивания, с учетом уравнений (6.29) и (6.49), принимают вид для стоксовского режима всплывания пузырька

$$-\frac{dC}{dt} = 0,345 \frac{A^{1/6} Q a^{1/4}}{S R_s^3} C, \quad (6.56)$$

где A — константа Гамакера; R и a — соответственно радиусы пузырька и частицы (индекс S относится к стоксовскому режиму).

Для потенциального режима всплывания пузырька в отсутствие энергетического барьера кинетическое уравнение флотации безынерционных частиц с учетом уравнений (6.30) и (6.49) имеет вид

$$-\frac{dC}{dt} = 1,75 \frac{A^{1/15} Q a^{0,8}}{S R_p^2} C, \quad (6.57)$$

где индекс p относится к потенциальному режиму.

Из уравнений (6.56) и (6.57) следует, что, хотя абсолютная величина эффективности захвата безынерционных частиц пузырьками воздуха $E_{S,p}$ и константа скорости флотации $K_{S,p}$ очень слабо зависят от константы Гамакера (значения A лежат в пределах от 10^{-24} до 10^{-19} Дж), все же флотация таких частиц возможна при $A < 0$, т. е. в том случае, если дисперсионные силы направлены в сторону от поверхности пузырька. Таким образом, знак величины A имеет определяющее значение для флотации безынерционных частиц.

Рассматривая кинетику флотации безынерционных частиц, необходимо отдельно остановиться на поведении в гидродинамическом поле всплывающего пузырька субмикронных частиц. По мере уменьшения радиуса безынерционных частиц и перехода их в область субмикронных размеров эти частицы приобретают способность к интенсивной броуновской диффузии.

Эффективность захвата броуновских частиц пузырьком может быть определена на основании решения уравнения для конвективной диффузии частиц к сферическому препятствию в поле сил взаимодействия частиц с пузырьком. Тогда с учетом уравнений (6.17) и (6.49) кинетическое уравнение флотации субмикронных частиц в стоковом режиме в отсутствие энергетического барьера принимает вид

$$-\frac{dC}{dt} = 0,9 \cdot 10^{-18} \frac{T^{2/3} Q}{SR_s^3 a^{2/3}} C. \quad (6.58)$$

Для частиц этих размеров в потенциальном режиме всплывания пузырька в отсутствие барьера отталкивания, с учетом уравнений (6.22) и (6.49), кинетическое уравнение флотации имеет вид

$$-\frac{dC}{dt} = 6,2 \cdot 10^{-14} \frac{T^{1/2} Q}{SR_p^{5/2} a^{1/2}} C. \quad (6.59)$$

Из уравнений (6.58) и (6.59) следует, что эффективность захвата и скорость флотации растут с уменьшением радиуса частиц в субмикронной области. Действительно, это соответствует положениям молекулярно-кинетической теории, согласно которой скорость переноса субмикронных частиц определяется исключительно коэффициентом диффузии.

Сделанные выводы экспериментально подтверждены в работах [361–362]. Однако на практике этот случай, т. е. флотация субмикронных частиц в отсутствие энергетического барьера, реализуется очень редко вследствие возрастания некомпенсированности молекулярных сил поверхности по мере увеличения радиуса ее кривизны. Другими словами, при флотации частиц субмикронных размеров практически всегда имеет место наличие энергетического барьера, обусловленного электростатическими и сольватно-структурными силами отталкивания. Вполне естественно, что влияние этих сил усиливается по мере уменьшения размера частиц, а скорость флотации практически полностью определяется величиной энергетического барьера. С учетом фактора замедления наиболее характерным для флотации субмикронных частиц являются кинетические уравнения

$$-\frac{dC}{dt} = 0,9 \cdot 10^{-18} \frac{T^{2/3} Q}{SR_s^3 a^{2/3}} Ce^{-\frac{U}{kT}}; \quad (6.60)$$

$$-\frac{dC}{dt} = 6,2 \cdot 10^{-14} \frac{T^{1/2} Q}{SR_p^{5/2} a^{1/2}} Ce^{-\frac{U}{kT}}. \quad (6.61)$$

Соответственно, для безынерционных частиц при наличии энергетического барьера кинетические уравнения (6.56) и (6.57) преобразуются в следующие:

$$-\frac{dC}{dt} = 0,345 \cdot \frac{A^{1/6} Q a^{1/4}}{SR_s^3} Ce^{-\frac{U}{kT}}; \quad (6.62)$$

$$-\frac{dC}{dt} = 1,75 \frac{A^{1/5} Q a^{0,8}}{S R_p^2} C e^{-\frac{U}{kT}}. \quad (6.63)$$

При этом для безынерционных частиц, так же как и для субмикронных частиц, роль энергетического барьера отталкивания и, следовательно, фактора замедления в кинетическом уравнении возрастает по мере уменьшения размера частиц. Для частиц, выходящих за эти пределы, т. е. имеющих размеры инерционных осадков, роль энергетического барьера отталкивания становится менее заметной и практически сводится к нулю при размерах частиц, равных нескольким десяткам микрометров.

Такие частицы, как было показано выше, образуются преимущественно в результате коагуляции первичных частиц. Агрегация (коагуляция) первичных частиц становится возможной при соответствующих условиях — определенных концентрациях собирателя и электролитов, подавляющих электростатические и структурно-сольватные силы отталкивания. В работе [363] рассмотрено влияние агрегирования на элементарный акт флотации в рамках допущений о жесткости, сферической форме агрегата и малости его радиуса a^* по сравнению с R . При этих упрощающих предположениях скорость флотации можно описывать уравнениями типа (6.56)–(6.63), заменив в них радиус частицы a на радиус агрегата a^* . Тогда получаются следующие оценки для интенсивности процесса осаждения частиц на пузырек в результате агрегирования применительно к стоковскому и потенциальному режимам:

$$E_s^* / E_s \approx (a^* / a)^2; \quad (6.64)$$

$$E_p^* / E_p \approx a^* / a. \quad (6.65)$$

В то же время в уравнения (6.62) и (6.63) должна быть введена существенная поправка, учитывающая скорость коагуляции частиц в объеме раствора, протекающей одновременно с флотацией:

$$\frac{dC}{dt} = -0,345 \frac{A^{1/6} Q a^{1/4}}{S R_s^3} C - K_k C^2; \quad (6.66)$$

$$\frac{dC}{dt} = -1,75 \frac{A^{1/5} Q a^{0,8}}{S R_p^2} C - K_k C^2. \quad (6.67)$$

Эти уравнения описывают кинетику изменения концентрации первичных частиц как в результате флотации, так и вследствие коагуляции. В тех случаях, когда коагуляция протекает достаточно быстро, лимитирующим суммарную скорость процесса оказывается первый член правой части уравнений, а кинетика описывается уравнением первого порядка. Если же коагуляция протекает достаточно медленно, то общий порядок кинетического уравнения занимает промежуточное положение между первым и вторым, приближаясь ко второму. Наконец, если при флотации имеются энергетические затруднения, то уравнения (6.66) и (6.67) полностью переходят в уравнения второго порядка, когда суммарная скорость процесса определяется вторым членом.

Коагуляция первичных частиц тогда протекает во вторичном энергетическом минимуме, причем тем интенсивнее, чем больше глубина минимума и удельная поверхность пузырьков воздуха.

6.3. Экспериментальная проверка кинетических моделей

Адсорбционно-пузырьковые процессы. Опыты [73–74, 94–95] (см. рис. 6.5–6.6) показали, что кинетика пенного выделения ПАВ удовлетворительно (с достоверностью 0,95) описывается уравнением (6.40). Из рисунков видно, что между величинами $\lg(100 - x)$ и временем t существует линейная зависимость. Изменение угла наклона прямых, характеризующих зависимость между $\lg(100 - x)$ и t , обусловлено тем, что, начиная с некоторого момента времени (соответствующего определенной концентрации ПАВ в растворе), происходит значительное уменьшение устойчивости поверхности раздела фаз в пене, приводящее в свою очередь к изменению соотношения динамических коэффициентов адсорбции β и десорбции α .

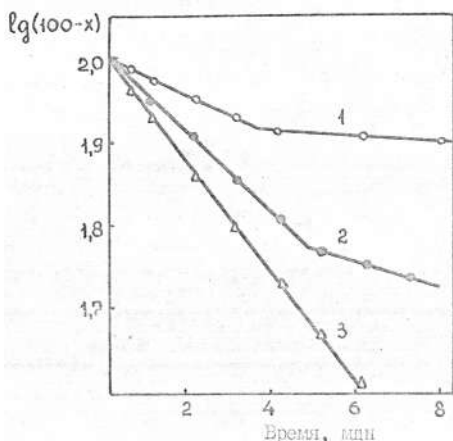


Рис. 6.5

Зависимость между величиной $\lg(100 - x)$ и временем пенного извлечения хлоридов алкилпиридиния из их растворов с концентрацией 0,5 ммоль/л:

1 — хлорид тридецилпиридиния; 2 — хлорид пентадецилпиридиния; 3 — хлорид гексадецилпиридиния.

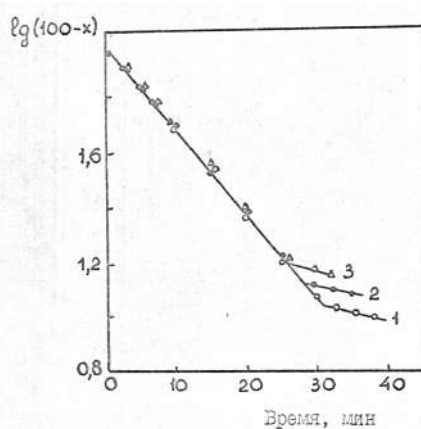


Рис. 6.6

Зависимость между величиной $\lg(100 - x)$ и временем пенного извлечения желатина из его растворов: 1 — концентрация желатина 180 мг/л; 2 — 160 мг/л; 3 — 100 мг/л.

Таким образом, промежуток времени t , в течение которого осуществляется пенное выделение ПАВ из разбавленных водных растворов, захватывает по меньшей мере две концентрационные области ПАВ, резко отличающиеся друг от друга скоростями разрушения и синерезиса пен, образующихся при продувании растворов ПАВ воздухом.

Первая из них, соответствующая начальной концентрации ПАВ в растворе, характеризуется достаточно высокой прочностью поверхностных слоев ПАВ, медленным разрушением и синерезисом пены. По истечении некоторого промежутка времени (вторая концентрационная область) концентрация ПАВ в растворе становится явно недостаточной для образования прочных поверхностных слоев, вследствие чего все большая часть пузырьков воздуха подвергается разрушению при выходе из раствора, а вещество возвращается обратно в раствор.

Если вышеизложенные рассуждения верны, то должна существовать прямая связь между константами скоростей пенного выделения ПАВ на первом (K_1) и втором (K_2) этапах процесса и структурной устойчивостью поверхностных слоев ПАВ на границе раздела фаз раствор — газ. Сопоставление результатов исследований кинетических закономерностей пенного выделения ПАВ и процессов, протекающих в пенах, показывает, что такая связь действительно существует. По мере возрастания структурной устойчивости пены сокращается второй концентрационный участок кинетических кривых и увеличиваются значения констант K_1 и K_2 .

Указанные изменения, например, имеют место при увеличении числа метиленовых групп в алкильной части молекул ПАВ (рис. 6.5). Наглядно они проявляются также при использовании в качестве стабилизаторов поверхности раздела фаз раствор — газ веществ, способных к образованию прочных гелеобразных пленок, в частности веществ белковой природы.

Выявленные закономерности позволяют наметить пути регулирования кинетики процесса пенного выделения ПАВ из разбавленных водных растворов, предполагающие использование добавок веществ, повышающих структурную устойчивость пены. Так, скорость процесса пенного выделения алкилсульфатов и алкиларилсульфонатов значительно возрастает при введении в раствор некоторых высших гомологов жирных кислот, а солей четырехзамещенных аммониевых и пиридиниевых оснований — при введении в раствор белковых веществ. Природа и концентрация добавки определяются с учетом особенностей адсорбции ПАВ на поверхности раздела фаз из их бинарных растворов.

В заключение необходимо обратить внимание, что согласно уравнениям (6.38) и (6.39) скорость процесса пенного выделения растворенных веществ может быть повышена за счет увеличения удельной поверхности раздела фаз $S_{уд}$. Наиболее легко регулируемым параметром, с помощью которого достигается увеличение $S_{уд}$, является скорость продувки раствора воздухом.

Коагуляционно-пузырьковые процессы. Вид кривых потенциальных энергий взаимодействия флотируемых частиц с пузырьками воздуха определяли в соответствии с уравнением (5.54), без учета структурной составляющей U_s .

Энергию молекулярных сил притяжения $U_{мол}$ вычисляли по уравнению (5.16), применимому к случаю взаимодействия двух сфер, радиусы которых R_1 и R_2 — соответственно усредненные радиусы пузырька и частицы (A^* — сложная постоянная Гамакера, рассчитываемая по методике, описанной в [276]).

Энергию электростатического взаимодействия $U_{эл}$ при постоянных потенциалах поверхностей пузырька и частицы определяли по уравнению (5.58).

Значения штерновских потенциалов поверхности пузырьков воздуха, стабилизированной ионогенными ПАВ ($\varphi_{\delta 1}$), принимали по данным исследований [276], рассчитанным исходя из равновесных толщин пенных пленок. Диапазоны вводимой в расчеты переменной ($\varphi_{\delta 1}$) были достаточно широки и в зависимости от концентрации и природы ионогенных ПАВ-собирателей, а также от величины pH раствора и концентрации в нем электролитов варьировались в пределах от $\pm(10-150)$ мВ.

В качестве ПАВ-собирателей использовали алкилсульфаты и соли четвертичных оснований, для которых был известен характер изменения $\varphi_{\delta 2}$ — потенциала в зависимости от указанных выше факторов.

Величины $\varphi_{\delta 2}$ частиц дисперсной фазы в первом приближении принимали равными их электрокинетическим ξ -потенциалам (вследствие малости величин ξ и достаточно высокой ионной силы раствора [276]). ξ -потенциалы частиц дисперсной фазы определяли электрофоретически. Знак и величину потенциалов $\varphi_{\delta 1}$ и $\varphi_{\delta 2}$ варьировали путем введения собирателей в дисперсные системы непосредственно перед процессом флотации в количестве от $0,5 \cdot 10^{-5}$ до $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Величину обратного дебаевского радиуса экранирования χ пузырьков воздуха и частиц дисперсной фазы регулировали с помощью индифферентного электролита KCl, концентрация которого в растворе составляла $4 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Усредненный радиус пузырьков воздуха R_1 находили из кривых распределения пузырьков воздуха по размерам. Согласно рисунку 6.7 форма таких кривых подобна форме кривой нормального распределения.

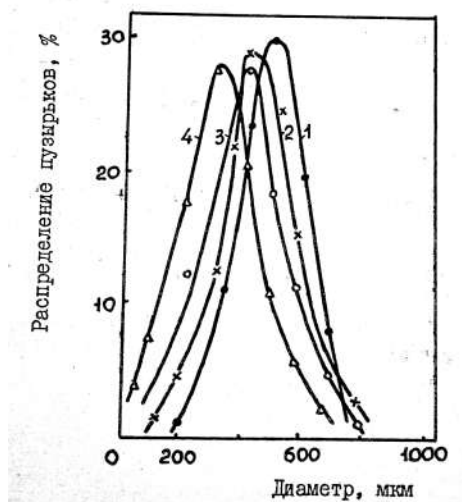


Рис. 6.7

Влияние концентрации хлорида цетилпиридиния на распределение по размерам пузырьков воздуха, диспергированных в растворе с помощью фильтра Шотта № 4.

Концентрация ПАВ: 1 — 2; 2 — 5; 3 — 30; 4 — 60 мг/л.

При этом диаметр пузырьков воздуха, генерируемых в растворах ПАВ с помощью пористой пластинки (фильтра Шотта), заметно меньше диаметра пузырьков, генерируемых в дистиллированной воде, и убывает с ростом концентрации растворов ПАВ. В наших опытах величина R_1 в зависимости от природы и концентрации ПАВ находилась в пределах от 300 до 400 мкм.

Необходимую для расчетов величину среднего размера частиц дисперсной фазы R_2 находили в большинстве случаев (при изучении флотации дисперсной фазы эмульсий, микробиологических суспензий и гидрозолей) с помощью микрофотографических и электронномикроскопических исследований, а также с помощью метода светорассеяния.

Проведенные расчеты позволили выявить характер кривых потенциальной энергии гетерокоагуляционного взаимодействия частиц дисперсной фазы с пузырьками воздуха для различных значений $\varphi_{\delta 1}$, $\varphi_{\delta 2}$, R_1 , R_2 и (см. рис. 6.4, 6.10).

Проанализировав энергетические кривые, можно выявить ряд общих закономерностей. Прежде всего, при взаимодействии одноименно заряженных поверхностей частиц дисперсной фазы и пузырьков воздуха высота энергетического барьера отталкивания определяется меньшим по величине потенциалом, как правило, $\varphi_{\delta 2}$ частиц дисперсной фазы. При этом больший по величине потенциал $\varphi_{\delta 1}$ пузырьков воздуха оказывает существенное влияние лишь на радиус действия сил ионно-электростатического отталкивания. Соотношение потенциалов $\varphi_{\delta 1}$ и $\varphi_{\delta 2}$ зависит в первую очередь от концентрации в растворе собирателя.

Форма энергетических кривых гетерокоагуляционного взаимодействия частиц малых размеров с поверхностью пузырьков воздуха зависит также от размера частиц. По мере увеличения размера частиц одновременно возрастают как величина энергетического барьера, так и глубина вторичного энергетического минимума.

Не менее важное значение для энергетики гетерокоагуляции имеет ионная сила раствора. Увеличение концентрации индифферентного электролита может приводить (в зависимости от соотношения потенциалов $\varphi_{\delta 1}$ и $\varphi_{\delta 2}$) как к снижению (или исчезновению) энергетического барьера отталкивания, так и к увеличению глубины дальнего минимума.

Выявленные зависимости гетерокоагуляции от физико-химических параметров флотационной системы позволили объяснить форму кинетических кривых флотации, а также подтвердили предположение, что вид кинетического уравнения флотации частиц малых размеров определяется характером гетерокоагуляционного взаимодействия частиц с пузырьками воздуха.

Некоторые результаты исследований кинетических закономерностей флотации представлены на рисунках 6.8–6.10.

Из рисунка 6.8 видно, что при флотации частиц диоксида титана с помощью хлоридов алкилбензилдиметиламмония (АБДМ), содержащих в алкильной части молекулы 19–20 углеродных атомов, в присутствии сравнительно небольших ($2,2 \cdot 10^{-5}$ – $8,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) количеств собирателей процесс перехода частиц дисперсной фазы на подвижную границу раздела фаз раствор — газ описывается уравнением первого порядка (6.48) или (6.49).

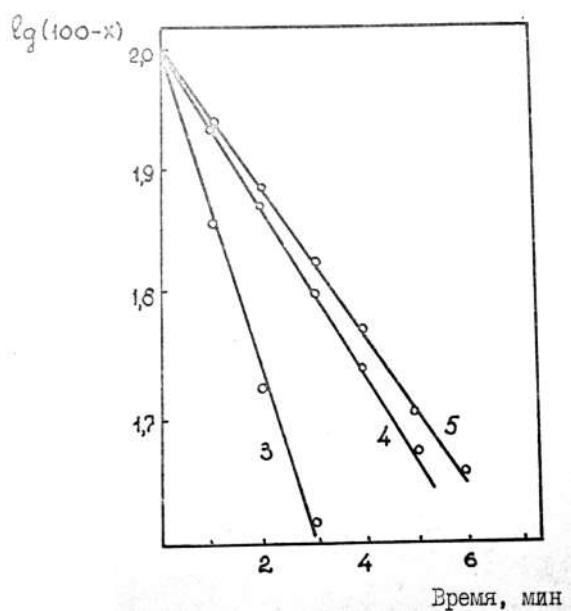


Рис. 6.8

Зависимость между величиной $\lg(100-x)$ и временем флотации частиц диоксида титана с помощью АБДМ:

1 — $\psi_{\delta 2} = 4$ мВ (при концентрации электролита KCl = $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\psi_{\delta 1} = 60$ мВ, $R_2 = 4,0 \cdot 10^{-7}$ м); 2 — $\psi_{\delta 1} = 60$ мВ; 3 — $\psi_{\delta 1} = 80$ мВ.

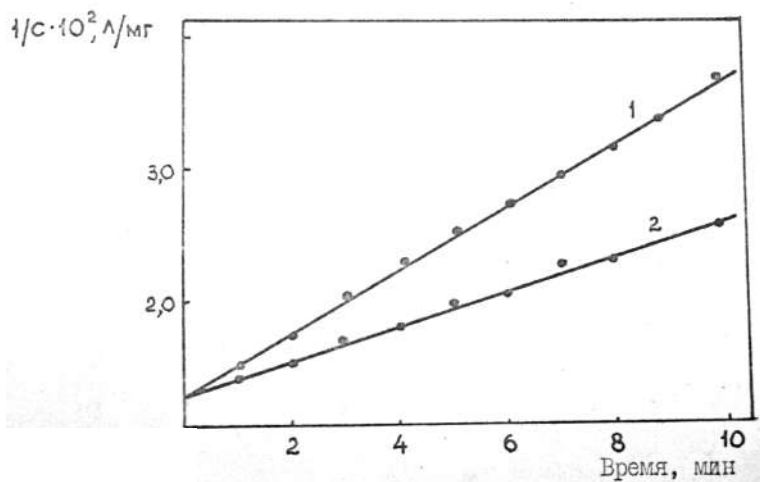


Рис. 6.9

Зависимость между величиной обратной концентрации $1/C$ диоксида титана и временем флотации частиц с помощью АБДМ:

1 — $\psi_{\delta 2} = 9$ мВ; 2 — $\psi_{\delta 2} = 7$ мВ.

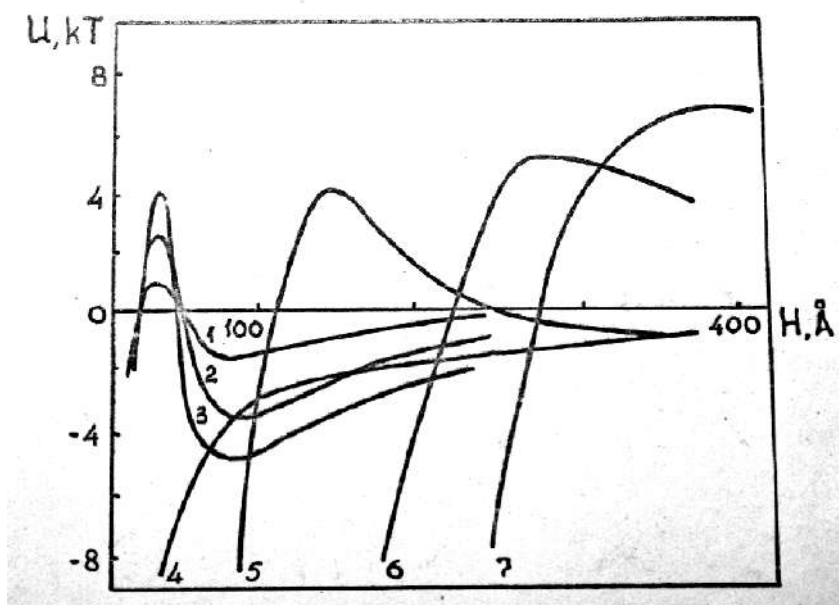


Рис. 6.10

Зависимость суммарной величины потенциальной энергии ионно-электростатического и межмолекулярного взаимодействия частиц диоксида титана и пузырьков воздуха (U) от расстояния между ними (H):

1 — $R_2 = 2,0 \cdot 10^{-7}$ м; 2 — $R_2 = 4,0 \cdot 10^{-7}$ м; 3 — $R_2 = 6,0 \cdot 10^{-7}$ м (при концентрации электролита KCl = $4,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\psi_{\delta 1} = 60$ мВ, $\psi_{\delta 2} = 4$ мВ); 4 — $C_{KCl} = 4,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 5 — $C_{KCl} = 4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 6 — $C_{KCl} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 7 — $C_{KCl} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (при $\psi_{\delta 1} = 100$ мВ, $\psi_{\delta 2} = 4$ мВ, $R_2 = 4,0 \cdot 10^{-7}$ м).

Аналогичный вид кинетического уравнения имеет место при флотации дисперсной фазы эмульсий в отсутствие собирателя или при введении в эмульсии небольших ($0,57 \cdot 10^{-5}$ – $2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) количеств собирателя — хлорида октадецилтриметиламмония (ОДТМ), а также при флотационном выделении дрожжевых клеток из синтетической среды Ридера с помощью додецилсульфоната натрия (ДДСН), введенного в раствор в количестве, не превышающем $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Энергетика гетерокоагуляции в указанных концентрационных областях собирателей характеризуется для частиц диоксида титана кривыми 3–6 (см. рис. 6.4).

По мере увеличения концентрации собирателей в указанных пределах скорость процесса флотации возрастает, а высота энергетического барьера, обусловленная силами электростатического отталкивания, снижается вследствие уменьшения потенциала частиц $\psi_{\delta 2}$.

Наконец, при определенной концентрации собирателей ($2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л ОДТМ для случая флотации дисперсной фазы эмульсий, $0,46 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДДСН для случая флотации дисперсной фазы биокolloидов) скорость процесса стано-

вится максимальной, а кинетическое уравнение (6.48) переходит в уравнение (6.49) в силу выполнения условий ($U = 0$, $K = K_0$) — (кривая 3, рис. 6.4).

Подобным же образом сказывается на скорости флотации увеличение в растворе концентрации электролитов (кривые 4–7, рис. 6.10). Их положительное влияние связано в основном с уменьшением толщины диффузной части двойного электрического слоя на поверхности пузырьков воздуха и, как следствие этого, с уменьшением или исчезновением энергетического барьера. Так, для части диоксида титана, флотируемой с помощью АБДМ, выполнение условий $U = 0$, $K = K_0$ и применимость уравнения (6.49) для описания кинетики процесса имеет место при концентрации индифферентного электролита KCl, равной $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л (кривая 4, рис. 6.10).

Сопоставление энергетических условий флотации частиц дисперсной фазы при различных концентрациях собирателя делает возможным оценку величины энергетического барьера с помощью уравнения

$$K = K_0 \cdot \exp \left(-\frac{U}{RT} \right). \quad (6.68)$$

Результаты расчетов представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1

Экспериментальные и расчетные значения величин U для процесса флотации дисперсной фазы эмульсий с помощью ОДТМ

Концентрация ПАВ–ОДТМ, моль/л	ξ , мВ	$K \cdot 10^3$, с^{-1}	$K_0 \cdot 10^3$, с^{-1}	U эксперим.		U расчетн.	
				10^{20} Дж	КТ	10^{20} Дж	КТ
0	–30	0,33	3,30	0,928	2,32	–	–
$0,57 \cdot 10^{-5}$	–15	0,42	–	0,836	2,09	1,2	3,0
$1,73 \cdot 10^{-5}$	–10	2,66	–	0,096	0,24	0,16	0,4
$2,30 \cdot 10^{-5}$	+ 6	3,30	–	0	0	0	0

Как видно из таблицы, рассчитанные на основании теории ДЛФО и экспериментально определенные значения U находятся в удовлетворительном соответствии. Это говорит о возможности применения рассмотренной кинетической модели для описания процессов флотации частиц малых размеров с небольшим по величине ξ -потенциалом (для сенсibilизированных коллоидных систем).

Увеличение количества собирателя в растворе выше определенного предела может привести не только к изменению формы кинетических кривых флотации, но и к изменению порядка кинетического уравнения, описывающего флотационный процесс.

Так, флотация частиц диоксида титана при концентрации собирателя АБДМ, превышающей $2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, дисперсной фазы эмульсий при концентрации ОДТМ, равной $8,6 \cdot 10^{-5}$ – $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, дрожжевых клеток при концентрации ДДСМ, равной $3 \cdot 10^{-2}$ – $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, тартрата меди с помощью ЦПХ, концентрация которого превышала $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, описывается уравнением (6.55), аналогичным уравнению гетерогенной реакции второго порядка.

Энергетические условия гетерокоагуляции для этих случаев соответствуют потенциальным кривым 1–2 на рисунке 6.4 и 1–3 на рисунке 6.10.

Различия в порядке кинетических уравнений, описывающих флотацию частиц при сравнительно небольших и избыточных количествах собирателя, вызваны изменением ξ -потенциала частиц дисперсной фазы. С увеличением концентрации собирателя в растворе выше указанных пределов величина ξ -потенциала частиц возрастает, что в свою очередь приводит к увеличению высоты энергетического барьера и к снижению вероятности непосредственного контакта частиц с пузырьками воздуха.

Флотация в этом случае становится осуществимой лишь при наличии вторичного минимума $U_{\min(II)}$, возникновение которого возможно при достаточно высокой концентрации в растворе индифферентного электролита. При увеличении концентрации электролита в растворе создаются условия для поверхностной коагуляции частиц дисперсной фазы на некотором расстоянии от поверхности пузырьков воздуха, соответствующем дальнему минимуму.

Так, представленные на рисунке 6.9 кинетические закономерности флотации, описываемые уравнением второго порядка (6.55), соблюдаются при следующих концентрациях индифферентного электролита KCl: $1,0 \cdot 10^{-2}$ – $4,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (для флотации диоксида титана); $3,0 \cdot 10^{-4}$ – $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л (для флотации дисперсной фазы эмульсий); $3,0 \cdot 10^{-2}$ – $7,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (для флотации дрожжевых клеток); $1,0 \cdot 10^{-3}$ – $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (для флотации сублатов, образующихся при взаимодействии тартрата меди с ЦПХ).

Дальнейшее увеличение концентрации электролита (при наличии избытка собирателя в растворе) может привести к полному исчезновению энергетического барьера, в результате чего каждое столкновение частиц с пузырьками воздуха сопровождается их непосредственным контактом, что отвечает порогу быстрой коагуляции. Вполне естественно, что кинетика флотации для этого случая описывается уравнением первого порядка.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать заключение, что результаты экспериментальных исследований по кинетике флотации частиц малых размеров могут быть удовлетворительно объяснены с помощью теории ДЛФО, а разработанные кинетические модели использованы для описания процессов флотационного разделения микро- и ультрамикрорегетерогенных систем.

Кроме того, различия в механизмах гетероадагуляции, связанные с фиксацией частиц в первичном и вторичном энергетических минимумах, предполагают различные пути интенсификации процессов флотации. Очевидно, что в отсутствие достаточно глубокого вторичного минимума эффективность флотации может быть повышена за счет снижения высоты энергетического барьера с помощью приемов, используемых при нейтрализационной или концентрационной коагуляции. При наличии вторичного минимума и достаточно большой величины энергетического барьера гетероадагуляции процесс флотации может быть интенсифицирован за счет введения в раствор специальных добавок органических или неорганических веществ, обладающих склонностью к гелеобра-

зованию и способствующих дополнительному сцеплению частиц на некотором расстоянии от поверхности пузырьков воздуха. В качестве таких веществ, как показали проведенные нами исследования, могут служить флокулянты, протеины, гидроксиды алюминия и железа, оксиды кремния и поликислоты.

6.4. Роль сольватационных взаимодействий в процессах микрофлотации

6.4.1. Критерии избирательности смачивания частиц малых размеров

В гетерогенных системах различают межмолекулярные взаимодействия внутри фаз и между фазами. Притяжение атомов и молекул внутри отдельной фазы называют когезией. Она определяет существование в конденсированном состоянии и может быть обусловлена межмолекулярными и межатомными взаимодействиями различной природы. Когезионные силы иногда называются силами аттракции (притяжения).

Понятия адгезии, смачивания и растекания относятся к межфазным взаимодействиям, которые наблюдаются между конденсированными фазами. Межфазное взаимодействие, или взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями конденсированных тел разной природы, называют адгезией (прилипание). Адгезия обеспечивает между двумя телами соединение определенной прочности благодаря физическим или химическим межмолекулярным силам. Различают адгезию между двумя жидкостями, между жидкостью и твердым телом и между двумя твердыми телами. Очевидно, что смачивание и растекание предполагают наличие хотя бы одной из фаз в жидком состоянии и обусловлены адгезионным взаимодействием. В то же время адгезии между двумя твердыми телами почти всегда способствует предварительный перевод хотя бы одной из фаз в жидкое состояние для увеличения интенсивности молекулярно-кинетического движения и осуществления контакта. Поэтому, как правило, адгезия и смачивание сопровождают друг друга и соответствующим образом характеризуют межфазное взаимодействие.

Степень смачиваемости твердого тела жидкостью определяется соотношением между адгезией жидкости к твердому телу и когезией самой жидкости. Это соотношение характеризуется углом смачивания или краевым (контактным) углом θ между поверхностью капли жидкости и поверхностью твердого тела или между поверхностями раздела жидкость — воздух и твердое тело — воздух [1–2].

В случае смачивания $\theta < 90^\circ$, а при несмачивании $\theta > 90^\circ$. В состоянии равновесия

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}) / \sigma_{\text{жг}}, \quad (6.69)$$

где σ — межфазное (поверхностное) натяжение; индексы тг — поверхность твердое тело — газ; тж — твердое тело — жидкость; жг — жидкость — газ.

Уравнение (6.69), определяющее условие смачивания, — математическое выражение закона Юнга. Его анализ подтверждает следствия, полученные на основе качественных представлений:

$\sigma_{\text{ТГ}} > \sigma_{\text{ТЖ}}$	$\cos \theta > 0$	$\theta < 90^\circ$ (смачивание)
$\sigma_{\text{ТГ}} < \sigma_{\text{ТЖ}}$	$\cos \theta < 0$	$\theta > 90^\circ$ (несмачивание)
$\sigma_{\text{ТГ}} = \sigma_{\text{ТЖ}}$	$\cos \theta = 0$	$\theta = 90^\circ$

При изучении явлений смачивания практическая цель состоит в умении предсказать значение θ для реальной системы на основании данных о химической природе и структуре объемных фаз.

Работу когезии W_c определяют как энергию, необходимую для разрыва однородной объемной фазы, и относят ее к единице площади разрыва:

$$W_c = 2\sigma_{\text{жг}}. \quad (6.70)$$

Работа адгезии W_a , также относимая к единице площади, определяется как энергия разрыва межфазного поверхностного слоя. Затрачивается она на образование двух новых поверхностей и выигрывается за счет исчезновения свободной энергии исходной межфазной границы. Для системы ТЖ эта работа равна

$$W_a = \sigma_{\text{жг}} + \sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}. \quad (6.71)$$

Поскольку величины $\sigma_{\text{ТГ}}$ и $\sigma_{\text{ТЖ}}$, входящие в уравнение (6.71), не измеряемы на практике, работу адгезии можно вычислить по экспериментально измеренным значениям $\sigma_{\text{жг}}$ и $\cos \theta$ по уравнению Дюпре

$$W_a = \sigma_{\text{жг}}(1 + \cos \theta). \quad (6.72)$$

Уравнение показывает, что чем больше адгезия, тем больше $\cos \theta$, то есть смачивание. Таким образом, силы межфазного взаимодействия (адгезионные силы) стремятся растянуть каплю, в то время как силы когезии стягивают каплю до полусферы, препятствуя растеканию, поскольку с ростом знаменателя уравнения (6.69), пропорционального W_c , уменьшается абсолютное значение $\cos \theta$.

Уравнение (6.72) позволяет выразить условия смачивания ($\cos \theta > 0$) в терминах работы. С учетом уравнения 6.70 находим

$$W_a > 0,5W_c. \quad (6.73)$$

При $W_a = W_c$ растекание становится неограниченным, поскольку $\theta = 0$, согласно (6.72). Разность W_a и W_c называют коэффициентом растекания.

При нанесении на поверхность твердого тела двух жидкостей, нерастворимых друг в друге, между ними образуется краевой угол, характеризующий относительную способность этих жидкостей смачивать данное тело, то есть избирательность смачивания. Очевидно, что та жидкость, которая лучше смачивает поверхность, обладает большей избирательной смачивающей способностью по отношению к данному веществу (его поверхности).

Для сравнительной оценки смачиваемости поверхностей различными жидкостями обычно сопоставление проводят с водой. Если между нанесенными на поверхность водой и неполярным углеводородом краевой угол меньше 90° со стороны воды, то поверхность называют гидрофильной, или олеофобной. Если же краевой угол меньше 90° со стороны неполярного углеводорода, то поверхность будет олеофильной, или гидрофобной.

Гидрофобность твердых поверхностей обусловлена не только их химической и молекулярной природой, но и микрорельефом. Шероховатые поверхности хуже смачиваются водой, чем гладкие. Истинная степень гидрофобности шероховатой поверхности может быть определена только с учетом коэффициента шероховатости [1–2].

Ребиндером [372] была предложена характеристика избирательности смачивания твердого тела (β) как отношение теплоты смачивания тела водой (ΔH_v) и аполярной органической жидкостью (ΔH_m):

$$\beta = \Delta H_v / \Delta H_m. \quad (6.74)$$

Недостатком данной характеристики является, по мнению авторов [373], то, что данный параметр не учитывает энтропийную (структурную) составляющую изменения энергии Гиббса при смачивании.

В работе [373] было предложено характеризовать избирательность смачивания как отношение приращения энергии Гиббса ΔG при смачивании тела полярной средой (обычно водой) к энергии смачивания аполярной жидкостью. Эта величина носит название гидрофильно-липофильного баланса твердой поверхности (ГЛБ):

$$\text{ГЛБ} = \Delta G^0_{\text{полярной фазы}} / \Delta G^0_{\text{аполярной фазы}}. \quad (6.75)$$

Возможно выразить ГЛБ также через соотношение межфазного поверхностного натяжения:

$$\text{ГЛБ} = (\sigma_{\text{ТВ}} - \sigma_{\text{ТГ}}) / (\sigma_{\text{ТМ}} - \sigma_{\text{ТГ}}), \quad (6.76)$$

где σ — межфазное (поверхностное) натяжение; индексы ТГ — поверхность твердое тело — газ; ТМ — твердое тело — масло; ТВ — твердое тело — вода.

Для макроскопических поверхностей (компактных тел) величины ΔG^0_v и ΔG^0_m можно выразить через краевой угол, используя уравнение Юнга (6.69).

Тогда из (6.69) и (6.76) следует выражение

$$\text{ГЛБ}_\theta = \sigma_{\text{ВГ}} \cos \theta_v / \sigma_{\text{МГ}} \cos \theta_m, \quad (6.77)$$

где индексы сохраняют тот же смысл.

ГЛБ_θ можно выразить через краевой угол избирательного смачивания $\theta_{\text{МВ}}$ (при контакте твердого тела с водой и органической средой), так как последний связан с θ_m и θ_v уравнением

$$\cos \theta_{\text{МВ}} = \sigma_{\text{ВГ}} \cos \theta_v - \sigma_{\text{МГ}} \cos \theta_m / \sigma_{\text{МВ}}. \quad (6.78)$$

Подставляя значение $\cos \theta_v$ в (6.77), получим

$$\text{ГЛБ}_\theta = 1 + \sigma_{\text{МВ}} \cos \theta_{\text{МВ}} / (\sigma_{\text{МГ}} \cos \theta_m). \quad (6.79)$$

Использование выражений (6.77) и (6.79) не всегда удобно на практике вследствие того, что форма частиц не позволяет точно измерить краевые углы смачивания.

При уменьшении размера частиц появляется зависимость θ от размера и необходимо учитывать вклад линейного натяжения в общую энергию системы. При еще меньших размерах понятие краевого угла в макроскопическом смысле

исчезает и использование его в качестве критерия избирательности смачивания становится проблематичным.

Уравнение (6.76) подразумевает, что исследуемое тело в процессе каких-либо технологических процедур будет иметь контакт со средами различной полярности, хотя конкретный вид взаимодействия в уравнении не отражен.

Для порошков и пористых тел формулы (6.69), (6.75), (6.76), (6.79) становятся непригодными, поэтому необходимы другие способы определения энергий взаимодействия в уравнении (6.76). Для мелких частиц энергию взаимодействия (энергию смачивания) можно определить на основе изотерм адсорбции. При адсорбции паров жидкости (газа) общее изменение энергии Гиббса, когда состояние адсорбата изменено по сравнению с жидкостью, находящейся в объеме,

$$\Delta G^0 = \Delta \sigma + \Gamma_A \Delta \mu_A, \quad (6.80)$$

$$\Delta \mu_A = RT \ln p/p_0, \quad (6.81)$$

где $\Delta \sigma$ — изменение поверхностного натяжения; Γ — степень адсорбции; $\Delta \mu_A$ — изменение химического потенциала адсорбата; p — давление пара адсорбата; p_0 — давление насыщенного пара адсорбата.

При малых заполнениях адсорбционного слоя

$$-\Delta \sigma = \pi = RT \Gamma_A, \quad \Delta G^0 / \Gamma_A = RT (\ln p/p_0 - 1), \quad (6.82)$$

то есть основной вклад в энергию ΔG дает изменение химического потенциала адсорбата. По мере увеличения адсорбции вклад $\Delta \mu_A$ уменьшается и, когда начнется конденсация, $\Delta \mu_A = 0$ и $\Delta G = \Delta \sigma$.

Используя уравнение Гиббса, общее изменение энергии (6.80) можно записать в виде

$$\Delta G^0 = \int_0^{\Gamma_A} \Delta \mu_A d\Gamma_A = \int_0^{\Gamma_A} RT \ln(p/p_0) d\Gamma_A, \quad (6.83)$$

где ΔG^0 — интегральное изменение энергии Гиббса; $\Delta \mu_A + d(\Delta G^0) / d\Gamma_A$ — дифференциальное изменение энергии Гиббса.

Подставляя в (6.80) выражение для ΔG^0 при адсорбции воды и аполярной жидкости при $p_0 = 1$

$$-\Delta \sigma = \int \Gamma_A d\Delta \mu_A = RT \int_0^{p/p_0} \Gamma_A d \ln(p/p_0) = RT \epsilon / V_0 \int_0^{p/p_0=1} V d \ln p/p_0, \quad (6.84)$$

где V — объем адсорбированного газа на единицу массы адсорбента, $\text{см}^3/\text{г}^3$; V_0 — молярный объем газа при нормальных условиях, $\text{см}^3/\text{моль}$; ϵ — удельная поверхность твердого тела, $\text{см}^2/\text{г}$, получим

$$\text{ГЛБ} = (RT \epsilon / V_{0(\text{в})}) \int_0^{p/p_0=1} V_{\text{в}} d \ln (p/p_0)_{\text{в}} / (RT \epsilon / V_{0(\text{м})}) \int_0^{p/p_0=1} V_{\text{м}} d \ln (p/p_0)_{\text{м}}. \quad (6.85)$$

Выражение под интегралом можно найти из изотерм адсорбции. Если вместо полной интегральной энергии адсорбции (до конденсации пара) взять толь-

ко часть, связанную с изменением состояния адсорбата, то из (6.75) и (6.80) получается выражение

$$\Gamma_{\text{ЛБ}} = \Gamma_{\text{в}} \Delta \mu_{\text{в}}^0 / \Gamma_{\text{м}} \Delta \mu_{\text{м}}^0, \quad (6.86)$$

представляющее собой отношение работ адсорбции полярной (воды) и аполярной (масла) жидкостей на поверхности твердых частиц.

В этом случае удобно взять начальный линейный участок изотермы адсорбции, где $\Gamma_{\text{А}} = k p_{\text{а}}$, а k представляет собой константу адсорбции Генри.

В этом случае, по мнению авторов [373], при условии $\Gamma \rightarrow 0$ данное выражение приобретает следующий вид:

$$\Gamma_{\text{ЛБ}} = (\Delta \mu_{\text{воды}}^0 / \Delta \mu_{\text{масла}}^0)_{\Gamma \rightarrow 0}, \quad (6.87)$$

где величина $(\Delta \mu^0)_{\Gamma \rightarrow 0}$ находится экстраполяцией графика $\Delta \mu = f(\Gamma)$.

С практической точки зрения при расчетах гораздо удобнее пользоваться следующей формулой [374–375]:

$$\Gamma_{\text{ЛБ}} = k_{\text{в}} \Delta \mu_{\text{в}}^0 / k_{\text{м}} \Delta \mu_{\text{м}}^0, \quad (6.88)$$

которая при условии равенства $\Delta \mu_{\text{в}}^0 = \Delta \mu_{\text{м}}^0$ выглядит следующим образом:

$$\Gamma_{\text{ЛБ}} = k_{\text{в}} / k_{\text{м}}. \quad (6.89)$$

Тогда коэффициенты $k_{\text{в}}$ и $k_{\text{м}}$ (константы адсорбции Генри) определяются как тангенсы угла наклона на начальном линейном участке изотермы адсорбции.

Полученное уравнение (6.89) [374–375] по сравнению с приведенным в работе [373] является более строгим и надежным для начальных участков изотерм адсорбции (при малом заполнении поверхности адсорбента адсорбтивом).

Полученные изотермы адсорбции паров воды и гептана на поверхностях тонкодисперсных порошков вспученного перлита и микросферы (каменноугольной золы) представлены на рисунках 6.11 и 6.12.

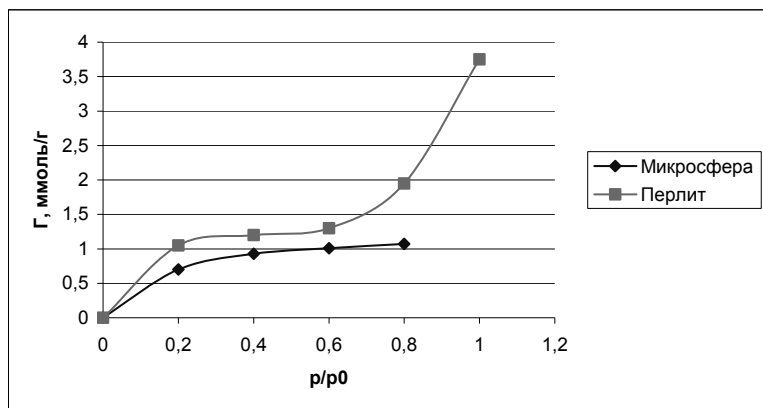


Рис. 6.11

Изотермы адсорбции паров воды на перлите и микросфере

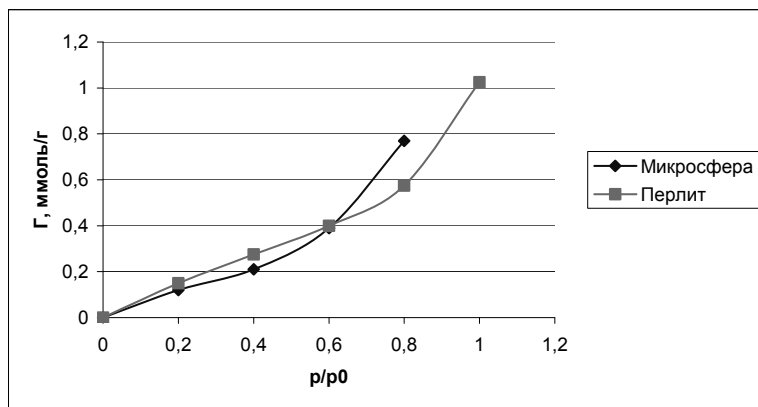


Рис. 6.12

Изотермы адсорбции паров гептана на перлите и микросфере

Из сопоставления изотерм адсорбции паров воды и паров гептана на исследуемых адсорбентах видно, что абсолютные величины адсорбции паров воды значительно выше, чем величины адсорбции паров гептана независимо от природы адсорбента. Это свидетельствует, в первую очередь, о том, что поверхность исследуемых адсорбентов обладает ярко выраженным гидрофильным характером, а величина ГЛБ больше единицы ($ГЛБ > 1$).

Формы изотерм адсорбции паров воды и гептана также различаются между собой. Для изотерм воды зависимость величины адсорбции от давления паров адсорбата соответствует закону Ленгмюра (для микросферы) и принимает S-образную форму для перлита. Для гептана обе изотермы принимают вогнутую форму для обоих адсорбентов.

Как видно из рисунка 6.11, начальный участок изотерм адсорбции паров воды имеет выпуклый характер, что свидетельствует о высоком энергетическом сродстве молекул адсорбата и адсорбента. В то же время начальные участки и в целом вид изотерм адсорбции паров гептана (рис. 6.12) имеют вогнутый характер, что говорит о слабом межмолекулярном взаимодействии адсорбата и адсорбента. Вполне очевидно, что закрепление молекул гептана (аполярного адсорбата) осуществляется преимущественно за счет конденсации его молекул на поверхности и в порах адсорбентов.

Количественно это различие может быть выражено с помощью энергетического коэффициента k :

$$k = \exp(\Delta E_a - \Delta E_k) / (RT), \quad (6.90)$$

где ΔE_a — энергия адсорбции молекул адсорбата; ΔE_k — энергия конденсации молекул адсорбата.

В случае, когда $\Delta E_a > \Delta E_k$, преобладают адгезионные межмолекулярные взаимодействия между молекулами адсорбата и активными центрами адсорбента и $k > 1$. Напротив, если $\Delta E_a < \Delta E_k$, преобладают когезионные межмолекулярные взаимодействия молекул адсорбата друг с другом на поверхности адсорбента и $k < 1$.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что для адсорбции паров воды $k > 1$, а для адсорбции паров гептана $k < 1$, то есть поверхность адсорбентов гидрофильна. В целях изменения смачиваемости поверхности вспученного перлита и микросферы были модифицированы [374–376] с помощью различных кремнийорганических модификаторов. Ниже приведены изотермы адсорбции воды и гептана для модифицированных перлита и микросферы с различной концентрацией модификатора.

Сопоставив рисунки 6.11–6.12 и 6.13–6.14, можно увидеть, что обработка сорбентов органическими модификаторами приводит к инверсии смачивания. Другими словами, бывшие ранее гидрофильными ($\Gamma_{\text{ЛБ}} > 1$), поверхности адсорбентов становятся гидрофобными ($\Gamma_{\text{ЛБ}} < 1$).

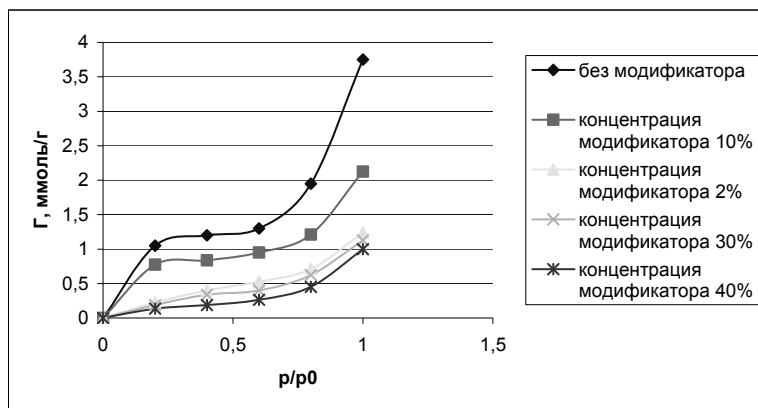


Рис. 6.13

Изотермы адсорбции паров воды на перлите, модифицированном полиэтилсилоксаном

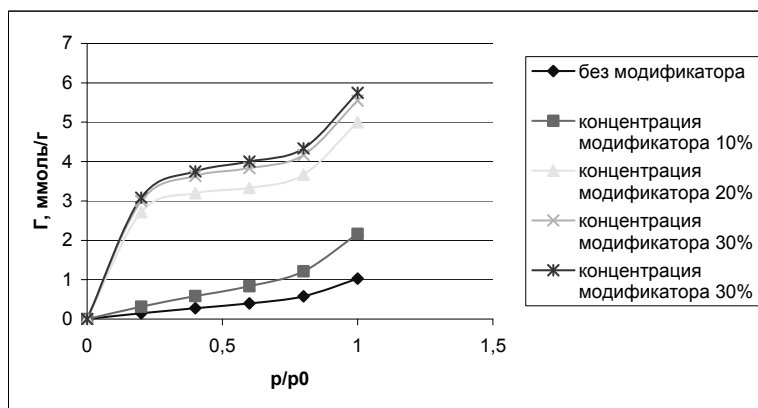


Рис. 6.14

Изотермы адсорбции паров гептана на перлите, модифицированном полиэтилсилоксаном

Доказательством наличия инверсии смачивания служит изменение характера изотерм адсорбции паров воды и гептана на модифицированных поверхно-

стях по сравнению с немодифицированными. Из рисунков 6.13–6.14 видно, что по мере увеличения концентрации модификаторов изотермы адсорбции паров воды теряют свою выпуклость и форму, характерную для ленгмюровской адсорбции, и приобретают вогнутую форму, характерную для конденсационной адсорбции. Изотермы адсорбции паров гептана, наоборот, изменяют свою форму, после модификации поверхности переходя от кривых конденсационной адсорбции к ленгмюровским кривым.

Естественно, что такое изменение вида изотерм обусловлено изменением соотношения работ адгезии и когезии различных по полярности адсорбатов на модифицированной поверхности по сравнению с немодифицированной. При адсорбции паров воды на модифицированной поверхности когезионные взаимодействия значительно превышают адгезионные, то есть $\Delta E_k \gg \Delta E_a$. При адсорбции паров гептана (аполярного соединения) адгезионные взаимодействия, в свою очередь, значительно превышают когезионные $\Delta E_a \gg \Delta E_k$.

Это становится особенно явным при концентрациях модификатора 10% для микросферы и 40% для перлита. Различия в концентрациях модификатора для разных адсорбентов, соответствующих полной инверсии смачивания, объясняются тем обстоятельством, что пористость перлита значительно выше пористости микросферы, в связи с чем удельная адсорбция модификатора на развитой поверхности перлита значительно выше, чем на поверхности микросферы. Следует отметить, что при достижении полной инверсии смачивания модифицированной поверхности энергетический коэффициент адсорбции паров воды $k_v \ll 1$, а энергетический коэффициент паров гептана $k_m \gg 1$.

Результаты экспериментальных исследований, отражающих влияние природы и концентрации модификатора и природы адсорбента на величины гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) и величины равновесных констант адсорбции, сведены в таблицу 6.2. Величины ГЛБ, представленные в таблице, рассчитывали по уравнению (6.89). Величины констант адсорбции находили по тангенсу угла наклона касательных, проведенных на начальных участках изотерм адсорбции.

Таблица 6.2

Влияние концентрации и природы модификатора и природы носителя на величины ГЛБ и равновесных констант

Наименование и концентрация модификатора	k_v	k_m	ГЛБ	E_n^* , г/г
Микросфера				
Без модификатора	3,50	0,60	5,83	0,9
CH ₃ Si(OH) ₂ ONa 5%	2,45	4,25	0,58	2,1
То же 10%	0,45	9,50	0,05	2,3
То же 15%	0,35	10,50	0,03	2,3
То же 20%	0,25	12,50	0,02	2,3
C ₂ H ₅ Si(OH) ₂ ONa 5%	2,20	4,20	0,52	2,0
То же 10%	0,25	9,50	0,03	2,2
То же 15%	0,15	11,00	0,01	2,3
То же 20%	0,15	12,50	0,01	2,3
(C ₂ H ₅ SiOH) _n 5%	1,25	2,50	0,50	2,3

Продолжение табл. 6.2

То же 10%	0,30	12,50	0,02	2,5
То же 15%	0,15	13,75	0,01	2,6
То же 20%	0,15	14,50	0,01	2,6
$\text{CH}_3[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 5%	2,20	1,90	1,16	1,1
То же 10%	1,00	7,50	0,13	1,3
То же 15%	0,45	8,50	0,05	1,4
То же 20%	0,25	10,00	0,03	1,4
$\text{C}_2\text{H}_5[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 5%	1,75	1,90	0,92	1,2
То же 10%	0,80	8,00	0,10	1,4
То же 15%	0,30	9,00	0,03	1,5
То же 20%	0,15	9,50	0,02	1,5
Арагацкий перлит				
Без модификатора	5,25	0,75	7,00	1,5
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{ONa}$ 10%	3,13	2,67	1,17	3,3
То же 20%	0,45	10,84	0,04	4,2
То же 30%	0,38	12,50	0,03	5,8
То же 40%	0,31	15,00	0,02	5,7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_2\text{ONa}$ 10%	2,88	2,33	1,23	3,2
То же 20%	0,60	15,00	0,04	4,2
То же 30%	0,35	16,67	0,02	5,7
То же 40%	0,29	17,50	0,02	5,9
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{SiOH})_n$ 10%	1,56	4,58	0,34	3,5
То же 20%	0,38	15,00	0,03	4,7
То же 30%	0,26	17,83	0,01	6,3
То же 40%	0,24	19,58	0,01	6,4
$\text{CH}_3[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 10%	3,88	1,58	2,45	2,0
То же 20%	1,25	10,83	0,12	2,2
То же 30%	1,00	12,50	0,08	2,3
То же 40%	0,69	14,17	0,05	2,3
$\text{C}_2\text{H}_5[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 10%	3,88	1,58	2,45	2,3
То же 20%	1,13	13,58	0,08	2,6
То же 30%	0,94	15,00	0,06	2,7
То же 40%	0,69	15,42	0,04	2,7

Примечание. * Значения удельной нефтеемкости E_n приведены для нефти Нефтеюганского месторождения.

На основании проведенных исследований можно заключить, что величина ГЛБ является универсальной характеристикой избирательности смачивания поверхности и адсорбции жидких углеводородов. С уменьшением величины ГЛБ значения удельной нефтеемкости возрастают до определенного предела, соответствующего предельному насыщению (предельной адсорбции) поверхности адсорбента адсорбатом (табл. 6.2).

6.4.2. Кинетика микрофлотации с учетом сольватационных взаимодействий

Ранее нами было показано [286], что даже в отсутствие электростатического барьера отталкивания препятствием для быстрой коагуляции может быть наличие сольватного фактора стабилизации дисперсной фазы эмульсии. Очевидно, что информация о такого рода препятствии, исходя из приведенных выше

рассуждений, заложена в коэффициенте β , который может быть представлен в виде

$$\beta = \exp [\Delta U_{\text{сол}} / (kT)]. \quad (6.91)$$

С учетом всех энергетических затруднений, связанных с закреплением частиц эмульсии на поверхности всплывающих пузырьков воздуха, а также на поверхности сорбционно-коалесцирующей загрузки, дополнительно введенной в систему, в окончательном виде уравнение флотации (6.48) выглядит следующим образом:

$$-dc/dt = K_{\text{ф}} \exp [-\Delta U_{\text{сол}} / (kT)] \exp [-\Delta U_{\text{эл}} / (kT)] C = K_{\text{ф}}' C \cdot S_{\text{уд}}. \quad (6.92)$$

Анализ данного уравнения показывает, что константа скорости флотации $K_{\text{ф}}'$ является сложной характеристикой, включающей в себя влияние на скорость флотации как гидродинамических условий процесса, заложенных в $K_{\text{ф}}$, так и влияние энергетических параметров, тормозящих протекание процесса и учитываемых в предэкспонентах уравнения.

Для расчета констант скорости флотации дифференциальное уравнение (6.92) удобнее представить в интегральном виде:

$$\ln C_0/C = -K_{\text{ф}}'(t - t_0), \quad (6.93)$$

где C_0 и C — частичная концентрация дисперсной фазы эмульсии в начальный момент (t_0) и время t соответственно; $K_{\text{ф}}'$ — константа скорости флотации.

Проведенные экспериментальные исследования показали применимость этого уравнения для различных случаев флотации. Часть результатов исследований представлена на рисунках 6.15 и 6.16, из анализа которых следует, что для всех случаев флотации кинетические зависимости разложения эмульсий подчиняются уравнению первого порядка.

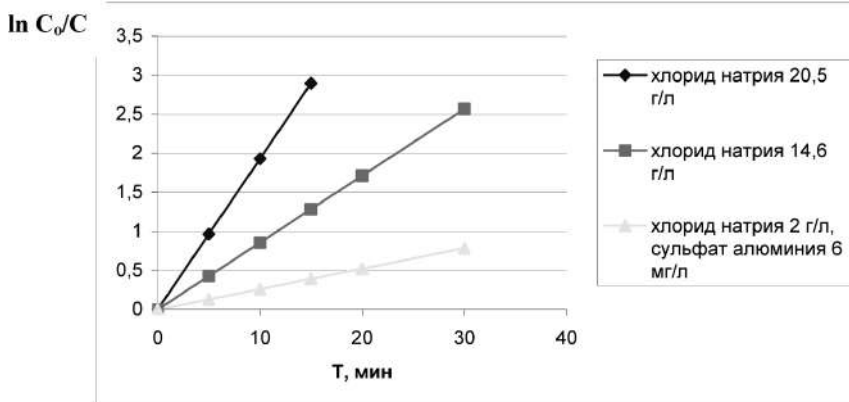


Рис. 6.15

Кинетические зависимости флотации в координатах $\ln C_0/C$; t) для различных концентраций электролитов

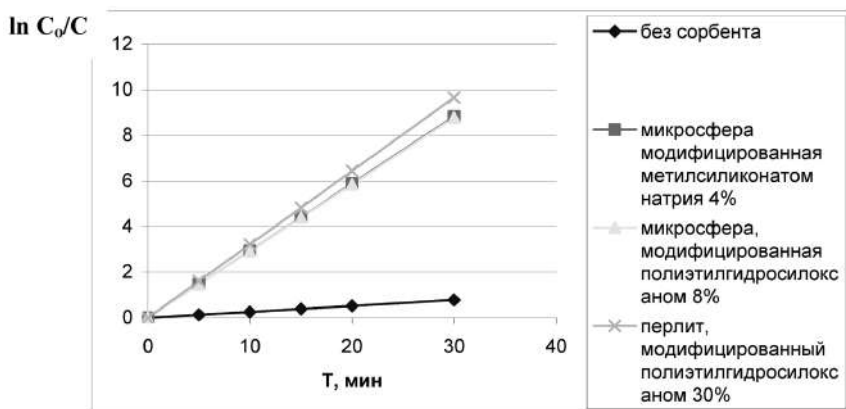


Рис. 6.16

Кинетические зависимости флотации в координатах ($\ln C_0/C$; t) для различных типов сорбента при концентрации электролита — 2,0 г/л (NaCl) и 6 мг/л ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)

Полученное нами уравнение кинетики флотации (6.92) является достаточно универсальным и может быть использовано для описания микрофлотационных процессов частиц различной степени дисперсности (от нескольких десятых долей микрометра до нескольких десятков микрометров).

Во всех проведенных нами экспериментах в качестве объектов исследования использовались дисперсные системы (эмульсии), крупность частиц которых находилась в надмолекулярной области, соответствующей микрогетерогенному состоянию системы (размер частиц капле эмульсии не превышал 0,25 мкм). Согласно имеющимся представлениям [9], флотация частиц таких размеров сводится к их осаждению на поверхности всплывающих пузырьков благодаря конвективной диффузии, для которой константа скорости флотации может быть выражена уравнениями (6.17) и (6.22).

Эти выражения для констант скоростей флотации идентичны величине K_f в уравнении (6.92), которая, как было сказано, характеризует гидродинамические условия осаждения частиц на поверхности пузырьков при конвективной диффузии. В то же время эффективность взаимодействия частицы с пузырьком в соответствии с уравнением (6.92) зависит не только от гидродинамических условий процесса, но и от электростатической, молекулярной (дисперсионной) и сольватной составляющих общей энергии гетерокоалесценции. Учет этих взаимодействий может на несколько порядков изменять значение эффективности захвата частиц. Результаты исследований, приведенные в таблице 6.3, подтверждают это предположение.

Для данных условий опыта экспериментальная константа скорости K_f , характеризующая гидродинамическую составляющую флотации, практически в отсутствие энергетических затруднений при гетерокоалесценции частицы с пузырьком воздуха (случай флотации с перлитом, модифицированным этилгидроксисилоксаном (30%) в присутствии сульфата алюминия (6 мг/л) и хлорида натрия (2,0 г/л)) составляет $5,37 \cdot 10^{-3}$ и близка по своей величине к теоретически

рассчитанной константе скорости $K_{p,D}$ для диффузионного потенциального режима (табл. 6.3). Для тех же условий эксперимента, но при наличии заметного сольватного фактора стабилизации (все остальные случаи приведены в табл. 6.3) обобщенная константа скорости флотации находится в пределах $0,44 \cdot 10^{-3} < K_{\phi}' < 5,37 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Таблица 6.3

Величины константы скорости флотации, энергии сольватации и предэкспоненциального множителя в зависимости от характеристик флотационного процесса

Характеристика процесса	Константа скорости флотации $K_{\phi} \cdot 10^3$	Энергия сольватации $\Delta E_{\text{сол}}, kT$	Предэкспоненциальный множитель β
Флотация с NaCl (20,5 г/л)	3,22	0,70	0,495
Флотация с NaCl (14,6 г/л)	1,43	1,51	0,22
Флотация с сульфатом алюминия, 6 мг/л + хлорид натрия 2 г/л	0,44	2,69	0,068
Солесодержание (NaCl) — 2,0 г/л, концентрация $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$ — 6 мг/л			
Флотация с микросферой, модифицированной метилсиликонатом натрия (4%)	4,9	0,28	0,754
Флотация с микросферой, модифицированной этилгидроксисилоксаном (8%)	4,88	0,29	0,751
Флотация с перлитом, модифицированным этилгидроксисилоксаном (30%)	5,37	0,19	0,826
Теоретически рассчитанные константы по [151]			
Диффузионный механизм:			
стоксовский режим	0,18	Отсутствует	1,0
потенциальный режим	6,5	—	1,0
Безынерционный механизм:			
стоксовский режим	0,0021	—	1,0
потенциальный режим	23	—	1,0

Максимальные значения экспериментальных констант, близкие к теоретически рассчитанным, как показали исследования, достигаются при использовании флотационно-сорбционного метода. Для высокоминерализованных вод величины констант скорости флотации находятся в пределах $3,5 \cdot 10^{-3} - 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при использовании в качестве сорбента микросферы и перлита, модифицированных алкилсиликонатами щелочных металлов, и полиалкилгидроксисилоксанами без дополнительного введения коагулянтов. Для низкоминерализованных вод величины констант скорости флотации находятся в пределах $4,5 \cdot 10^{-3} - 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при совместном использовании небольших доз коагулянтов (сульфата алюминия 5–6 мг/л) и упомянутых выше сорбентов.

Это объясняется тем, что именно при таком способе ведения флотационного процесса отсутствует электростатический барьер отталкивания и сводится к

минимуму влияние сольватного фактора стабилизации. Фактически при этих условиях уравнение (6.92) принимает вид

$$-dC/dt = K_{\phi}C,$$

когда процесс сводится к чисто диффузионному, то есть когда время адсорбционной релаксации намного меньше времени диффузионной релаксации ($\tau_{\text{адс}} \ll \tau_{\text{диф}}$).

В заключение следует отметить, что полученное уравнение (6.92) сохраняет свой вид и может быть использовано для описания флотационного разделения как коллоидных, так и микрогетерогенных систем.

ПОСЛЕСЛОВИЕ

Ключевые события, имеющие место в природных и технологических процессах, разворачиваются, как правило, на границах раздела фаз. Освещение некоторых из них применительно к процессам микрофлотации дано в нашей книге.

Представленные в книге физико-химические закономерности, подходы к прогнозированию процессов микрофлотации базируются на достижениях современной физической химии, а также на собственных исследованиях авторов, являющихся логическим продолжением предыдущих работ Уральской научной школы по физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по практическому использованию процессов микрофлотации в различных производствах и отраслях промышленности. При проявлении должного интереса читателей к этим вопросам авторы могли бы продолжить разговор о процессах микрофлотации в технологическом аспекте.

Авторы будут признательны читателям за отзывы на книгу, замечания и предложения, которые можно присылать по адресу: 620078, г. Екатеринбург, ул. Мира, 31, кв. 32, для профессора В. В. Свиридова.

Авторы благодарят научно-производственную фирму «ЭКО ПРОЕКТ» и ее руководителя канд. хим. наук Галкина Юрия Анатольевича за оказанную помощь в издании книги.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Рибиндер, П. А.* Физикохимия флотационных процессов. — М. : Изд-во АН СССР, 1933. — 230 с.
2. *Фрумкин, А. Н.* Физико-химические основы теории флотации. — М. : Изд-во АН СССР, 1932. — 12 с.
3. *Годэн, А. М.* Флотация. — М. : Госгортехиздат, 1959. — 653 с.
4. *Кузькин, С. Ф.* Флотация ионов и молекул / С. Ф. Кузькин, А. М. Гольман. — М. : Недра, 1971. — 134 с.
5. *Себба, Ф.* Ионная флотация. — М. : Metallurgia, 1965. — 170 с.
6. *Lemlich, R.* // Principles of Foam Fractionation. — 1968. — № 1. — P. 1–56.
7. *Русанов, А. И.* Поверхностное разделение веществ / А. И. Русанов, С. А. Левичев, В. Т. Жаров. — Л. : Химия, 1981. — 184 с.
8. *Гольман, А. М.* Ионная флотация. — М. : Недра, 1982. — 144 с.
9. *Дерягин, Б. В.* Микрофлотация / Б. В. Дерягин, С. С. Духин, Н. Н. Рулев. — М. : Химия, 1986. — 112 с.
10. *Шедловский, Л.* Хроматография. — М. : Изд-во иностр. литер., 1949. — 176 с.
11. *Ермоленко, А. Ф.* Хроматографический адсорбционный анализ и его развитие. — М. : Изд-во АН БССР, 1956. — 22 с.
12. *Класен, В. И.* Введение в теорию флотации / В. И. Класен, В. А. Мокроусов. — М. : Госгортехиздат, 1959. — 247 с.
13. *Сумм, Б. Д.* Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. — М. : Химия, 1976. — 232 с.
14. *Скрылев, Л. Д., Краснова Г. С., Мокрушин С. Г.* // Колл. ж. — 1968. — Т. 30, № 1. — С. 134–136.
15. *Эйгелес, М. А.* Реагенты-регуляторы во флотационном процессе. — М. : Недра, 1977. — 216 с.
16. *Aoki, N., Sasaki T.* // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1966. — V. 39. — № 5. — P. 939–944.
17. *Schnepf, R. W., Gaden E. L., Microcznik E. G.* // Chem. Eng. Progr. — 1959. — V. 55. — № 5. — P. 42–46.
18. *Скрылев, Л. Д., Мокрушин С. Г.* // Журн. прикл. химии. — 1967. — Т. 40. — № 1. — С. 72–75.
19. *Baarson, R. E.* Hydrometallurgy / R. E. Baarson, S. L. Ray. — N.Y. ; L. : Gordon and Breach Sci. Publ, 1964. — P. 656.
20. *Гольман, А. М., Чернов В. К.* // Известия вузов. Цветная металлургия. — 1970. — № 4. — С. 93–97.
21. *Mahne, E. J.* Selectiv precipitate flotation / E. J. Mahne, T. A. Pinfeld // Chemistry and Industry. — 1966. — № 7. — P. 1299–1300.
22. *Pinfeld, T. A.* Flotation of organic precipitates / T. A. Pinfeld, E. J. Mahne // Chemistry and Industry. — 1967. — № 11. — P. 1917–1918.
23. *Пушкарев, В. В., Золотавин В. Л., Любимов А. С.* // Атомная энергия. — 1966. — Т. 20. — № 1. — С. 53–55.

24. *Пушкарев, В. В.* Осветление и дезактивация сточных вод пенной флотацией / В. В. Пушкарев, Ю. В. Егоров, Б. Н. Хрусталеv. — М. : Атомиздат, 1969. — 144 с.
25. *Мокрушин, С. Г., Скрылев Л. Д.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1961. — Т. 4. — № 1. — С. 70–73.
26. *Derjaguin, B. V., Dukhin S. S.* // Transactions Inst. Min, Metal. — 1960. — V. 70. — P. 220–246.
27. *Скрылев, Л. Д., Калитина Л. Н.* // Журн. прикл. химии. — 1966. — Т. 39. — № 9. — С. 2049–2053.
28. *Скрылев, Л. Д., Свиридов В. В.* // Журн. прикл. химии. — 1974. — Т. 47. — № 14. — С. 797–801.
29. *Глембоцкий, В. А.* Флотация / В. А. Глембоцкий, В. И. Классен. — М. : Наука, 1973. — 384 с.
30. *Сазерленд, К. Л.* Принципы флотации / К. Л. Сазерленд, Я. В. Уорк. — М. : Металлургиздат, 1958. — 411 с.
31. *Мещеряков, Н. Ф.* Флотационные машины — М.: Недра, 1972. — 248 с.
32. *Матов, Б. М.* Электрофлотация. — Кишинев: Картя Молдавенескэ, 1971. — 173 с.
33. *Donnan, F. G., Barker I. T.* // Proc. Roy. Soc.(London). — 1911. — V. 85. — P. 557–573.
34. *James, W., McBain I. W., Dubois R. I.* // Am Chem. Soc. — 1929. — V. 51. — P. 3534–3549.
35. *Адам, Н. К.* Физика и химия поверхностей. — М.; Л. : Гостехиздат, 1947. — 189 с.
36. *Miles, G. D., Shedlovsky L. I.* // J. Phys. Chem. — 1944. — V. 48. — P. 57–62.
37. *Shutz F.* // Trans. Faraday Soc. — 1946. — V. 48. — P. 437–444.
38. *Dognon, A., Dumontat H.* // Compt. rend soc. biol. — 1941. — V. 135. — P. 888–904.
39. *Abribat, M.* // Compt. Rend. — 1939. — V. 209. — P. 244–250.
40. *Abribat, M.* // Chim. anal. — 1957. — V. 39. — P. 217–233.
41. *Ostwald, Wo., Siehr A.* // Kolloid. Z. — 1937. — Bd. 79. — S. 11–15.
42. *Ostwald, Wo., Mishke W.* // Kolloid. Z. — 1940. — Bd. 90. — S. 205–206.
43. *Думанский, А. В., Силин П. М., Харин С. Е.* // Изв. Гос. НИИ коллоидн. химии. — 1934. — № 1. — С. 43–48.
44. *Ostwald, Wo., Siehr A.* // Kolloid. Z. — 1936. — Bd. 76. — S. 33–46.
45. *Dubrisay, R.* // Kolloid. Z. — 1939. — Bd. 86. — Hf. 3. — S. 273–279.
46. *Dubrisay, R.* // Chimie analytique. — 1975. — V. 39. — P. 226–229.
47. *Abribat, M.* // Sur les phenomenes de mouillebilite et les application de ces phenomenes Hermann, Paris. — 1942. — V. 932. — P. 123–125.
48. *London, M., Cohen M., Hudson P. B.* // Biochemica et Biophysica Acta. — 1954. — V. 13. — P. 111–120.
49. *London, M., Cohen M., Hudson P. B.* // J. Am. Chem. Soc. — 1953. — V. 72. — P. 1746–1750.
50. *Bikerman, J. J.* Foams. — Berlin : Heidelberg ; N.Y. : Springer Verlag, 1973. — 338 p.

51. *Cassidy, H. G.* Fundamentals of Chromatography. — N.Y., 1957. — 327 p.
52. *Thiele, H.* Praktikum der Kolloidchemie. — Frankfurt am Main, 1950. — 125 p.
53. *Ермоленко, Н. Ф., Пленина Г. Н.* // Колл. ж. — 1939. — № 5. — С. 193–197.
54. *Каковский, И. А., Бабак В. К., Силина Е. И.* // Флотационные реагенты и их свойства. — М.: Изд-во АН СССР, 1956. — С. 121–138.
55. *Каковский, И. А., Силина Е. И.* // Теоретические исследования флотационного процесса. — Свердловск: Изд. Ин-та механообр. — 1956. — № 96. — С. 69–82.
56. *Sebba, F.* // Nature. 1959. — V. 184. — № 4692. — P. 1062–1063.
57. *Мокрушин, С. Г.* // Сообщ. Всесоюзн. общ. им. Д. И. Менделеева. — М., 1953. — № 2. — С. 26–27.
58. *Pinfold, T. A.* // Ion flotation. — Jn: Ed. R. Lemlich. N.Y.; L.: Press, 1972. — Ch. 4. — P. 53–73.
59. *Швейкина, Р. В., Мокрушин С. Г.* // Колл. ж. — 1958. — Т. 20, № 2. — С. 233–236.
60. *Швейкина, Р. В., Мокрушин С. Г.* // Журн. прикл. химии. 1958. — Т. 31. — № 5. — С. 943–946.
61. *Скрылев, Л. Д., Мокрушин С. Г.* // Колл. ж. — 1960. — Т. 22. — № 3. — С. 344–350.
62. *Скрылев, Л. Д., Мокрушин С. Г.* // Колл. ж. — 1961. — Т. 23. — С. 304–305.
63. *Скрылев, Л. Д., Мокрушин С. Г.* // Журн. прикл. химии. — 1964. — Т. 37. — № 1. — С. 211–213.
64. *Скрылев, Л. Д., Пушкарев В. В.* // Колл. ж. — 1962. — Т. 24, № 6. — С. 738–740.
65. *Пушкарев, В. В., Скрылев Л. Д., Багрецов В. Ф.* // Радиохимия 1959. — Т. 1, № 6. — С. 709–711.
66. *Пушкарев, В. В., Скрылев Л. Д., Багрецов В. Ф.* // Журн. прикл. химии. — 1960. — Т. 33, № 1. — С. 59–61.
67. *Пушкарев, В. В.* // Радиохимия. — 1964. — Т. 6, № 4. — С. 120–122.
68. *Пушкарев, В. В.* Радиохимические методы определения микроэлементов. — М.; Л., 1965. — С. 86–89.
69. *Cardoso, L., Jonghe P.* // Nature, 1963. — V. 199. — P. 687–688.
70. *Koyanaka, Y.* // Radioisotopes, 1966. — V. 15. — № 2. — P. 77–83.
71. *Koyanaka, Y.* // Nippon Genshiryoki Gakkaishi. — 1969. — V. 11. — № 4. — P. 198–205.
72. *Davis, B. M., Sebba F.* // J. Appl. Chem. — 1967. — V. 17. — № 2. — P. 40–43.
73. *Скрылев, Л. Д., Свиридов В. В.* // Журн. прикл. химии. — 1974. — Т. 47, № 1. — С. 102–106.
74. *Скрылев, Л. Д., Свиридов В. В., Смирнова Н. Б.* // Журн. прикл. химии. — 1975. — Т. 48, № 12. — С. 2663–2668.
75. *Скрылев, Л. Д., Свиридов В. В., Смирнова Н. Б.* // Изв. вузов. Горный журн. — 1976. — № 5. — С. 154–158.
76. *Свиридов, В. В., Скрылев Л. Д.* // Изв. вузов. Горный ж. — 1976. — № 7. — С. 168–171.
77. *Скрылев, Л. Д., Стрельцова Е. А., Свиридов В. В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1980. — Т. 23. — № 11. — С. 1393–1397.

78. *Скрылев Л. Д., Свиридов В. В., Стрельцова Е. А.* // Докл. Всесоюзн. семинара «Химия и технология неорганических сорбентов». — Одесса, 1980. — С. 18–21.
79. *Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1978. — № 5. — С. 144–147.
80. *Mahne E.J., Pinfold T.A.* // J. Appl. Chem. — 1969. — V. 19. — № 2. — P. 57–59.
81. *Mahne E.J., Pinfold T.A.* // J. Appl. Chem. — 1968. — V. 18. — № 5. — P. 52–54.
82. *Mahne E.J., Pinfold T.A.* // J. Appl. Chem. — 1968. — V. 18. — № 5. — P. 140–142.
83. *Свиридов В. В., Мальцев Г. И., Балакин В. М.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1979. — № 4. — С. 57–61.
84. *Свиридов В. В., Мальцев Г. И., Скрылев Л. Д.* // Цветн. металлы. — 1978. — № 11. — С. 47–49.
85. *Скрылев Л. Д., Борисов В. А.* // Укр. хим. ж. — 1977. — Т. 43. — № 3. — С. 260–262.
86. *Скрылев Л. Д., Пурич А. Н., Бабинец С. К.* // Хим. технология. — 1979. — № 1 (103). С. 8–10.
87. *Скрылев Л. Д., Пурич А. Н., Бабинец С. К.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1977. — № 5. — С. 21–25.
88. *Клюева Н. Д.* [и др.] // Докл. АН СССР. — 1971. — Т. 199. — № 2. — С. 406–409.
89. *Кузькин С. Ф.* [и др.] // Цветные металлы. — 1970. — № 6. — С. 63–64.
90. *Charewicz W.* // J. Appl. Chem. Biotechnol. — 1973. — V. 23. — S. 743–749.
91. *Charewicz W., Grieves R. B.* // Analytical Letters. — 1974. — V. 7, nr. 4. — S. 233–241.
92. *Charewicz W., Grieves R. B.* // J. inorg. Nucl. Chem. — 1974. — T. 36. — S. 2371–2375.
93. *Скрылев Л. Д., Аманов К. Б.* // Журн. прикл. химии. — 1973. — В. 46. — № 5. — С. 1124–1126.
94. *Скрылев Л. Д., Аманов К. Б.* // Журн. прикл. химии. — 1973. — Т. 46. — № 4. — С. 819–824.
95. *Скрылев Л. Д., Аманов К. Б., Свиридов В. В.* // Журн. прикл. химии. — 1973. — Т. 46, № 7. — С. 1593–1596.
96. *Скрылев Л. Д., Дашук Л. А.* // Укр. хим. ж. — 1976. — Т. 42. — № 5. — С. 532–536.
97. *Скрылев Л. Д., Дашук Л. А., Свиридов В. В.* // Укр. хим. ж. — 1976. — Т. 42. — № 9. — С. 910–914.
98. *Скрылев Л. Д.* [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1978. — № 2. — С. 110–113.
99. *Скрылев Л. Д.* [и др.] // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1978. — Т. 21. — № 3. — С. 395–398.
100. *Скрылев Л. Д., Дашук Л. А.* // Журн. прикл. химии. — 1976. — Т. 49. — № 11. — С. 2457–2460.
101. *Pinfold T.A.* // Separ. Sci. — 1970. — V. 5. — № 4. — P. 379–384.

102. *Grievies R.B., Bhattacharyya D.* // Amer. Inst. Chem. Eng. J. — 1965. — V. 11. — № 2. — P. 247–279.
103. *Walkowiak W.* // Praca doctorska. Politechika Wroclawska. Wroclaw, 1973. — S. 220
104. *Walkowiak W., Charewicz W.* // Wiadomosci Chtm. — 1971. — B. 25. — S. 419–423.
105. *Скрылев Л. Д., Пурич А. Н., Копачинская О. Г.* // Журн. прикл. химии. — 1977. — Т. 50. — № 7. — С. 1637–1640.
106. *Белоусова Е. М., Скрылев Л. Д., Сейфуллина И. И.* и др. // Тез. докл. XI Всесоюзн. совещания по химии комплексных соединений. Алма-Ата, 1973. — С. 42–43.
107. *Сейфуллина И. И., Пожарицкий А. Ф., Скрылев Л. Д.* [и др.] // Журн. прикл. химии. — 1974. — Т. 47. — № 12. — С. 2650–2654.
108. *Гольман А. М., Чернов В. К., Шрадер Э. А.* // Журн. прикл. химии. — 1971. — Т. 44. — № 3. — С. 511–516.
109. *Jurkiewicz K., Waksmundzki A.* // Roczniki Chem. — 1973. — B. 47. — № 7–8. — S. 1457–1465.
110. *Jurkiewicz K., Waksmundzki A.* // Przem. Chem. — 1974. — B. 53, nr. 2. — S. 104–106.
111. *Мальцев Г. И., Свиридов В. В., Скрылев Л. Д.* // Журн. прикл. химии. — 1980. — Т. 53. — № 10. — С. 2164–2170.
112. *Свиридов В. В., Мальцев Г. И., Азарова В. И.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1980. — № 4. — С. 52–55.
113. *Свиридов В. В., Мальцев Г. И.* // Журн. прикл. химии. — 1980. — Т. 53. — № 4. — С. 745–748.
114. *Свиридов В. В., Гомзигов А. И., Мудрецов А. И.* // Изв. вузов. Горный журн. — 1979. — № 2. — С. 175–177.
115. *Свиридов В. В., Гомзигов А. И., Мудрецов А. И.* // Журн. прикл. химии. — 1977. — Т. 50. — № 9. — С. — 1942–1945.
116. *Свиридов В. В., Гомзигов А. И.* // Комплексное использование минерального сырья. — 1980. — № 3. — С. 58–62.
117. *Свиридов В. В., Мальцев Г. И.* // Цветные металлы. — 1980. — № 7. — С. 53–55.
118. *Скрылев Л. Д., Свиридов В. В.* // Гидролизн. и лесохим. пром. — 1971. — № 5. — С. 11–12.
119. *Мэн С. К.* // Водоснабжение и сан. техника. — 1979. — № 1. — С. 7–10.
120. *Скрылев Л. Д., Артемова В. А.* // Колл. ж. — 1974. — Т. 36. — № 3. — С. 594–596.
121. *Скрылев Л. Д., Савина Р. Е., Свиридов В. В.* // Журн. прикл. химии. — 1975. — Т. 48. — № 6. — С. 1277–1282.
122. *Скрылев Л. Д., Ососков В. К.* // Химия и технология воды. — 1981. — Т. 3. — № 2. — С. 122–128.
123. *Свиридов В. В., Коковкина Т. Ф.* // Журн. прикл. химии. — 1977. — Т. 50. — № 5. — С. 1168–1171.
124. *Dognon A., Dumonted A.* // Comp. rend. Soc. Boil. — 1941. — V. 135. — P. 11.

125. Cassel A. // Water and Wast. — 1959. — V. 6. — P. 5.
126. Gandin A. M., Davis N. S., Bong E. E. // Biot. Bioeng. — 1962. — V. 4. — P. 223.
127. Rubin A. J., Cassel E. A., Lamb J. // Biot. Bioeng. — 1966. — V. 8. — P. 135.
128. Rubin A. J. // Biot. Bioeng. — 1968. — V. 10. — № 11. — P. 89–98.
129. Grieves R. B. // Brit. Chem. Eng. — 1968. — V. 13. — № 1. — P. 77–82.
130. Андреев К. П., Резухина А. В., Владимирова Н. И. // Гидролизн. и лесохим. пром. — 1960. — № 3. — С. 11–13.
131. Свиридов В. В. [и др.] // Гидролизн. и лесохим. пром. — 1977. — № 3. — С. 17–18.
132. Свиридов В. В., Шебалова Н. М. // Изв. вузов. Лесной ж. — 1980. — № 5. — С. 75–79.
133. Karger, B. L. General Survey of Adsorptive Bubble Separation Process: Flotation and Solvent Sublation, Confer. (A.J.Ch.E.) / B. L. Karger, J. Elhanan. — Montreal, Canada. — 1968. — S. 5–16.
134. Eldib J. A. // Jr. Eds., Interscience. N.Y., 1963. — V. 7. — P. 66–108.
135. Пустовалов Н. Н., Пушкарев В. В. // Журн. прикл. химии. — 1973. — Т. 46. — № 8. — С. 1707–1711.
136. Никифоров А. Ф. [и др.] // Журн. прикл. химии. — 1973. — Т. 46. — № 6. — С. 1355–1357.
137. Гольман А. М. // Современное состояние и перспективы развития теории флотации. М.: Наука, 1979. — С. 251–261.
138. Karger B. L., Grieves R.B., Lemlich R., Sebba F. // Separ. Sci. — 1967. — V. 2. — N 3. — P. 401–404.
139. Adsorptive Bubble separation techniques / Ed. R. Lemlich. — N.Y.; L.: Acad Press, 1972. — 331 p.
140. Свиридов В. В. // Экологические проблемы и химические технологии. Екатеринбург, 2000. — С. 14–19.
141. Дерягин, Б. В. Смачивающие пленки / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев. — М.: Наука, 1984. — 156 с.
142. Глембоцкий, В. А. Флотационные методы обогащения / В. А. Глембоцкий, В. И. Классен. — М.: Недра, 1981. — 303 с.
143. Дерягин Б. В. // Успехи химии. — 1979. — Т. 48. — № 4. — С. 675–721.
144. Derjaguin B. V., Dukhin S. S. // Trans. Inst. Mine and Metal. — 1960. — V. 70. — P. 5, 221–246.
145. Ермоленко Н. Ф. // Журн. физ. химии. — 1937. — С. 587–589.
146. Ребиндер П. А. // Современные проблемы физической химии. М., 1968. — Т. 3. — С. 334–414.
147. Барбой В. М., Глазман Ю. М., Фукс Г. И. // Колл. ж. — 1968. — Т. 30. — № 6. — С. 804–810.
148. Ким Н. М., Мокрушин С. Г. // Колл. ж. — 1968. — Т. 30. — № 6. — С. 831–835.
149. Ефремов, И. Ф. Периодические коллоидные структуры. — Л.: Химия, 1971. — 192 с.
150. Сторонкин, А. В. Термодинамика гетерогенных систем. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. — Т. 1. — 448 с.

151. *Сторонкин А. В.* [и др.] // Колл. ж. — 1969. — Т. 31. — № 2. — С. 290–296.
152. *Жаров В. Т., Русанов А. И., Левичев С. А.* // Колл. ж. — 1968. — Т. 30. — № 6. — С. 819–825.
153. *Смирнова, Н. Б.* Органические флотационные реагенты /Н. Б. Смирнова, М. Н. Попова, В. В. Свиридов. — Свердловск, 1991. — 83 с.
154. *Запольский, А. К.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды / А. К. Запольский, А. А. Баран. — Л. : Химия, 1987. — 204 с.
155. *Ребиндер, П. А.* Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов ПАВ // Успехи коллоидной химии. — М. : Наука, 1973. — С. 9–29.
156. *Griffin W.C.* // J. Soc. Cosmetic Chemistry. — 1949. — V. 1. — № 2. — P. 311–326.
157. *Moore P., Phillips C.* // Separation Sci. — 1974. — V. 9. — № 4. — P. 325–336.
158. *Huelner V.R.* // Ann. Chem. — 1962. — V. 34. — P. 488–491.
159. *Griffin W. C.* // J. Soc. Cosmetic Chemists. — 1954. — V. 5. — P. 249–254.
160. *Davies, J. T.* A quantitative Kinetic theory of emulsion type. I. Physical chemistry of the emulsifying agent // Proc. 2 nd internat. Congr. Surface Activity. London, 1957. — V. 1. — № 3. — P. 426–438.
161. *Кругляков П. М., Корецкий А. Ф.* // Докл. АН СССР. — 1971. — Т. 197. — № 5. — С. 1106–1109.
162. *Кругляков П. М., Корецкий А. Ф.* // Изв. Сиб. отд. АН СССР. — 1971. — № 9. — Вып. 4. — С. 11–16.
163. *Шинода, К.* Коллоидные поверхностно-активные вещества / К. Шинода [и др.]. — М. : Мир, 1966. — 318 с.
164. *Emerson M. F., Holzer A.* // J. Phys. Chem. — 1965. — V. 69. — № 11. — P. 3718–3721.
165. *Vold M. I.* // J. Colloid. Sci. — 1950. — V. 5. — P. 506–513.
166. *Myseles K. L., Mykerrjee P., Mohammad A.* // J. Phys. Chem. — 1963. — V. 67. — № 9. — P. 1943–1946.
167. *Ребиндер П. А.* // Колл. ж. — 1946. — Т. 8. — № 3. — С. 157–174.
168. *Stainsby By G., Alexander A.E.* // Trans. Faradau Soc. — 1950. — V. 46. — № 331. — P. 587–597.
169. *Shinoda K., Soda T.* // J. Phys. Chem. — 1963. — V. 67. — № 10. — P. 2072–2079.
170. *Маркина З. Н., Бовкун О. П., Ребиндер П. А.* // Колл. ж. — 1973. — Т. 35. — № 5. — С. 833–837.
171. *Танчук Ю. В.* // Колл. ж. — 1977. — Т. 39. — № 5. — С. 896–900.
172. *Танчук Ю. В.* // Колл. ж. — 1977. — Т. 39. — № 4. — С. 725–731.
173. *Абрамзон А. А., Овчарова А. Д.* // Журн. общ. химии. — 1974. — Т. 44. — № 6. — С. 1347–1350.
174. *Абрамзон, А. А.* Поверхностно-активные вещества. Л. : Химия, 1975. — 246 с.
175. *Кругляков, П. М.* // Колл. ж. — 1976. — Т. 38. — № 3. — С. 582–586.
176. *Волков В. А.* // Колл. ж. — 1975. — Т. 37. — № 5. — С. 845–852.

177. Волков В. А. // Колл. ж. — 1975. — Т. 37, № 2. — С. 352–354.
178. Мелвин-Хьюз, Е. А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. — М. : Химия, 1975. — 472 с.
179. Крестов, Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. — Л. : Химия, 1973. — 304 с.
180. Крестов, Г. А. От кристалла к раствору / Г. А. Крестов, В. А. Кобенин. — Л. : Химия, 1977. — 110 с.
181. Самойлов, О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О. Я. Самойлов. — М. : Изд-во АН СССР, 1957. — 218 с.
182. Миттел, К. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. — М. : Мир, 1980. — 597 с.
183. Маркина, З. Н. [и др.] // Колл. ж. — 1965. — Т. 27. — № 2. — С. 242–249.
184. Свиридов В. В., Гомзигов А. И., Скрылев Л. Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1982. — Т. 25. — № 1. — С. 69–74.
185. Свиридов В. В., Гомзигов А. И., Хохлов В. В. // Колл. ж. — 1981. — Т. 43. — № 6. — С. 1121–1127.
186. Татевский, В. М. Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах. — М. : Изд-во МГУ, 1953. — 96 с.
187. Klevens H. B. // J. Phys. A. Colloid. Chem. — 1948. — V. 52. — P. 130.
188. Трейбал, Р. Жидкостная экстракция. — М. : Химия, 1966. — 724 с.
189. Розен, А. М. Экстракционные равновесия // Процессы жидкостной экстракции и хемосорбции. — М. ; Л. : Химия, 1966. — С. 9–26.
190. Альберт, А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. — М. : Химия, 1964. — 179 с.
191. Гиббс, Д. В. Термодинамические работы. М. : ГИТЛ, 1950. — С. 288–421.
192. Rusanov, A. I. Phasengleichgewichte und oberflächeneigenschaften. — Berlin: Akademie-Verlag, 1978. — 687 s.
193. Русанов А. И., Левичев С. А., Пшеницын В. И. // Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах. — Л., 1972. — Вып. 1. — С. 3–21.
194. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л. : Химия, 1969. — 388 с.
195. Свиридов В. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1979. — Т. 22. — № 333. — С. 333–336.
196. Свиридов В. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1981. — Т. 24. — № 9. — С. 1117–1121.
197. Свиридов В. В. // Журн. физ. химии. — 1980. — Т. 54. — № 8. — С. 2113–2116.
198. Bikerman, G. G. Foams: Theory and industrial application. — N.Y. : Reinold Publ. Corp., 1953. — 360 p.
199. Скрылев Л. Д. [и др.] // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1975. — Т. 18. — № 4. — С. 618–622.
200. Скрылев Л. Д. [и др.] // Изв. вузов. Горный ж. — 1973. — № 12. — С. 127–132.
201. Файнерман В. Б., Силина В. Д. // Колл. ж. — 1977. — Т. 39. — № 4. — С. 822–825.

202. *Файнерман В. Б.* // Колл. ж. — 1978. — Т. 40. — № 3. — С. 530–534.
203. *Кочурова Е.Н., Носков В. А., Русанов А. И.* // Колл. ж. — 1977. — Т. 39. — № 2. — С. 373–376.
204. *Jorne J., Rubin T.* // Separ. Sci. — 1969. — Т. 4. — № 4. — S. 313–324.
205. *Shinoda K., Fujihira M.* // Advances in Chemistry Series. — 1968. — V. 15. — № 79. — P. 198–205.
206. *Wace P. F., Alder P. J., Banfild D. L.* // Chem. Eng. Progress; Symp Series. — 1969. — V. 65. — № 91. — P. 19–28.
207. *Wace P. F., Banfild D. L.* // Chem. Proc. Eng. — 1966. — V. 47. — № 10. — P. 70–78.
208. *Robertson G. H.* // Report UCRR-19525. — Berkeley, 1969.
209. *Muroi Y., Matuura R.* // Mem Fac. Sci. Kyushu Univ. — 1970. — Ser. C., V. 7. — № 1. — P. 51–62.
210. *Grieves R.B., Ogbu I. U., Bhattachariga D., Conger W. L.* // Separation Sci. — 1970. — V. 5. — № 5. — P. 583–610.
211. *Charewicz W.* // Pr. Nauk. Inst. Chem. Nieorg. Pwz; Studia I Mat. — 1970. — № 4. — S. 71–88.
212. *Charewicz W., Walkowiak W.* // Polytechnika Slaska. Glewice. — 1972. — № 6. — S. 17–47.
213. *Charewicz W., Walkowiak W.* // Separation Sci. — 1972. — V. 7. — № 6. — P. 631–646.
214. *Пушкарев, В. В.* Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ / В. В. Пушкарев, Д. И. Трофимов. — М. : Химия, 1975. — 144 с.
215. *Пушкарев В. В., Скрылев Л. Д., Багрецов В. Ф.* // Журн. прикл. химии. — 1960. — Т. 33. — С. 59–64; 81–84.
216. *Фомин, В. В.* Химия экстракционных процессов. — М. : Атомиздат, 1960. — 365 с.
217. Ионный обмен / под ред. Я. Маринского. — М. : Мир, 1968. — 565 с.
218. *Кокотов, Ю. А.* Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. — Л. : Химия, 1970. — 336 с.
219. *Moore P., Phillips C. R.* // Separation Sci. — 1974. — V. 9. — № 4. — P. 325–336.
220. *Gregor H. P.* // J. Am. Chem. Soc. — 1948. — V. 70. — P. 1293–1299.
221. *Hendrix Y., Luzzati A., Ter-Mihassian-Saraga L.* // J. Chim. Phys. — 1964. — V. 61. — P. 1351–1353.
222. *Духин С. С.* // Тр. VII Международного конгр. по ПАВ. М.: Наука, 1976. — С. 150–152.
223. *Свиридов В. В., Мальцев Г. И., Скрылев Л. Д.* // Комплексное использование минерального сырья. — 1982. — № 8. — С. 22–27.
224. *Свиридов В. В., Мальцев Г. И., Скрылев Л. Д.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1984. — Т. 27. — Вып. 7. — С. 826–829.
225. *Свиридов В. В., Мальцев Г. И., Скрылев Л. Д.* // Журн. прикл. химии. — 1980. — № 8. — С. 1734–1739.
226. *Свиридов В. В., Мальцев Г. И., Скрылев Л. Д.* // Комплексное использование минерального сырья. — 1980. — № 7. — С. 15–20.

227. *Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф., Маркина Э. Л.* // Укр. хим. журнал. — 1978. — Т. 44. — № 7. — С. 705–708.
228. *Свиридов В. В., Гомзииков А. И., Скрылев Л. Д.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1981. — № 6. — С. 45–49.
229. *Скрылев Л. Д., Дашук Л. А.* // Изв. вузов. Горный журн. — 1976. — № 12. — С. 130–132.
230. *Скрылев Л. Д., Синькова Л. А.* // Журн. прикл. химии. — 1977. — Т. 50, — № 5. — С. 1008–1012.
231. *Никифоров А. Ф., Лобухина Т. В., Мигалатий Е. В.* // Эколого-вод. хоз. вестник. 2002. — Вып. 6. — С. 82–86.
232. *Никифоров А. Ф., Пушкарев В. В., Березюк В. Г.* // Журн. прикл. химии. — 1973. — Т. 46. — № 6. — С. 1355–1357.
233. *Никифоров А. Ф., Пушкарев В. В., Мигалатий Е. В.* // Журн. прикл. химии. — 1975. — Т. 48. — № 12. — С. 2785–2787.
234. *Клюева Н. Д., Гвоздева И. Е., Гольман А. М.* // ДАН СССР. — 1971. — Т. 199. — № 2. — С. 406–409.
235. *Мохосоев, М. В.* Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах / М. В. Мохосоев, И. В. Шевцова. — Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1977. — 168 с.
236. *Ивакин А. А., Фотиев А. А.* // Тр. ин-та химии УНЦ АН СССР. — 1971. — Вып. 24. — С. 19–24.
237. *Михайличенко, А. И.* Редкоземельные металлы / А. И. Михайличенко, Е. Б. Миклин, Ю. Б. Патрикеева. — М.: Металлургия, 1987. — 232 с.
238. *Скрылев Л. Д., Борисов В. А., Ткач Ю. А.* // Журн. прикл. химии. — 1976. — Т. 49. — № 9. — С. — 1958–1961.
239. *Скрылев Л. Д., Пурич А. Н., Бабинец С. К.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1977. — № 2. — С. 9–12.
240. *Коттон, Ф.* Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. — М.: Мир, 1969. — Т. 3. — 592 с.
241. *Haight G. P. Jr., Richardson D. C., Coburn N. H.* // J. Inorg. Chem. — 1964. — V. 3. — № 12. — P. 1777–1780.
242. *Миронов, В. Е.* Пособие для лабораторных работ по химии хрома и марганца. — Л.: ЛГУ, 1960. — 12 с.
243. *Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд. [и др.].* — М.: Мир, 1975. — 531 с.
244. *Гринберг, А. А.* Введение в химию комплексных соединений / А. А. Гринберг. — М.; Л.: Химия, 1966. — 631 с.
245. *Лайтинен, Г. А.* Химический анализ / Г. А. Лайтинен, В. Е. Харрис. — М.: Химия, 1966. — 624 с.
246. *Перрин, Д.* Органические аналитические реагенты. — М.: Мир, 1967. — 407 с.
247. *Дятлова, Н. М.* Комплексоны / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина. — М.: Химия, 1970. — 416 с.
248. *Lusher I. A., Sebba F.* // J. Appl. Chem. — 1966. — V. 16. — № 4. — P. 129–132.

249. *Rice N.W., Sebba F.* // J. Appl. Chem. — 1965. — V. 15. — № 3. — P.105–109.
250. *Grieves R.B., Bhattacharyya D.* // J. Appl. Chem. — 1969. — V. 19. — № 4. — P. 115–119.
251. *Михеев Н. Б., Михеева Л. М., Ауэрман Л. Н.* // Радиохимия. — 1971. — Т. 13. — С. 472–483.
252. *Тананаев И. В., Чудинова Н. Н.* // Журн. неорг. химии. — 1965. — Т. 10, С. 780–783.
253. *Patel J., Sowerby D.B., Tuck D.G.* // J. Chem. Soc. — 1967. — N 7. — P. 1187–1190.
254. *Шмидт, В. С.* Экстракция аминами. — М. : Атомиздат, 1970. — 312 с.
255. *Свиридов В. В.* [и др.]// Цветные металлы. — 1980. — № 7. — С. 53–54.
256. *Свиридов В. В.* [и др.]// Комплексное использование минерального сырья. — 1980. — № 4. — С. 56–59.
257. *Мальцев Г. И., Свиридов В. В., Молочников Л. С.* // Комплексное использование минерального сырья. — 1981. — № 5. — С. 39–43.
258. *Холькин, А. И.* Экстракция металлов фенолами / А. И. Холькин, Л. М. Гиндин, Л. С. Маркова. — Новосибирск: Наука, 1976. — 190 с.
259. *Назаренко В. А., Бирюк Е.А., Антонович В. П.* // Укр. хим. журн. — 1968. — Т. 34. — № 5. — С. 504–508.
260. *Каковский И. А.* // Тр. ИГД АН СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1956. — Т. 3. — С. 255–289.
261. *Пятницкий И. В.* // Успехи химии. — 1963. — Т. 32. — № 1. — С. 93–119.
262. *Бьеррум, Я.* Образование аминов металлов в водном растворе. — М. : ИЛ, 1961. — 308 с.
263. *Яцимирский, К. Б.* Константы нестойкости комплексных соединений / К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев. — М. : Изд-во АН СССР, 1959. — 206 с.
264. *Инцеди, Я.* Применение комплексонов в аналитической химии. — М. : Мир, 1976. — 376 с.
265. Органические реагенты в неорганическом анализе / З. Хольцбекер [и др.]. — М. : Мир, 1979. — 752 с.
266. *Фиалков Я.Н., Григорьева В. В.* // Журн. неорг. химии. — 1957. — Т. 2. — № 2. — С. 287–297.
267. *Накамото, К.* ИК-спектры неорганических и координационных соединений. — М. : ИЛ, 1965. — 411 с.
268. *Дятлова, Н. М.* Комплексоны / Н. М. Дятлова, В. В. Григорьева. — М. : Химия, 1970. — 416 с.
269. *Дятлова Н. М., Кабачник М.Н., Медведь Г. Я.* // Докл АН СССР. — 1965. — Т. 163. — № 3. — С. 607–610.
270. *Кабачник М.И., Дятлова Н. М., Медведь Г. Я.* // Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева. — 1968. — Т. 13. — № 5. — С. 518–523.
271. *Дерягин Б. В.* // Журн. физ. химии. — 1931. — № 2. — С. 745–749.
272. *Nataker H. C.* // Physica. — 1973. — N 4. — S. 1058–1063.
273. *Лившиц Е. М.* // Докл. АН СССР. — 1954. — № 97. — С. 643–670.
274. *Лившиц Е. М.* // Докл. АН СССР. — 1955. — № 100. — С. 879.

275. Дзялошинский И. Е., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. // ЖЭТФ. — 1959. — № 37. — С. 229.
276. Зонтаг, Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / Г. Зонтаг, К. Штрэнге. — Л. : Химия, 1973. — 150 с.
277. Usui Sh., Yamasaki T. // J. Phys. Chem. — 1967. — № 71. — P. 3195–3198.
278. Devereux, O. F. Interaction of Plane-parallel Double Layers / O. F. Devereux, P. L. Bruyn. — Cambridge: Mass, 1963. — 123 s.
279. Exerowa D. // Kolloid Z. und Z. Polymere. — 1973. — В. 232, Н. 1. — S. 703–710.
280. Sheludko A., Exerowa D. // Kolloid Z. — 1959. — № 165. — P. 148–152.
281. Exerowa D., Sheludko A. // 4 International Kongress fur grenzfächenactive Stoffe. Brussel, 1964. — Bd. 2. — S. 1097.
282. Чураев Н. В. // Колл. ж. — 1984. — Т. 46. — С. 302–306.
283. Нейман Р. Э. // Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1985. — С. 188.
284. Голикова Е. В., Чернобережский Ю. М. // Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1985. — С. 169.
285. Денисова Г. А. [и др.] // Колл. ж. — 1990. — Т. 52. — № 5. — С. 960–964.
286. Свиридов В. В., Чернышов В. Ф., Уласовец Е. А. // Колл. ж. — 1999. — Т. 61. — № 6. — С. 824–828.
287. Смолуховский, М. Л. Опыт математической теории кинетики коагуляции коллоидных растворов / М. Л. Смолуховский. — М. : ОНТИ, 1936. — 130 с.
288. Цурюпа, Н. Н. Практикум по коллоидной химии. — М. : Высшая школа, 1963. — 184 с.
289. Неппер, Д. Стабилизация коллоидных частиц полимерами. — М. : Мир, 1986. — 487 с.
290. Кругляков, П. М. Коллоидно-химические свойства черных углеводородных пленок в водной среде и пленок на жидкой подложке: дис. ... д-ра хим. наук. — Новосибирск, 1978. — 342 с.
291. Меньшиков А. Ю., Евсеев Т. Г., Шабсельс Б. М. // Колл. ж. — 1997. — Т. 59. — № 5. — С. 671–675.
292. Бахарванд Х. [и др.] // Колл. ж. — 1997. — Т. 59. — № 5. — С. 229–234.
293. Кравченко, И. И. Адсорбция ПАВ в процессах добычи нефти / И. И. Кравченко, Г. А. Бабалян. — М. : Недра, 1971. — 160 с.
294. Плаксин, И. Н. Флотационные свойства полупроводниковых минералов. — М. : Наука, 1966. — 130 с.
295. Темникова, Т. Н. Курс теоретических основ органической химии. — Л. : Гостехиздат, 1959. — 808 с.
296. Сайто Т., Судзуки Т., Сато К. // Осака коге гидзуцу сикансе гихо. — 1974. — Т. 25. — № 1. — С. 54–60.
297. Скрылев Л. Д., Ососков В. К., Почтаренко А. М. // Журн. прикл. химии. — 1976. — Т. 49. — № 8. — С. 1381–1385.
298. Sinanoglu O., Pullman B. // Academ. Press. — 1968. — V. 5. — № 1. — P. 427–432.
299. Шахпаронов, И. И. Введение в современную теорию растворов. — М. : Высш. шк., 1976. — 30 с.

300. *Старобинец Г. Л., Егоров В. В.* // Колл. ж. — 1979. — Т. 41. — № 2. — С. 377–379.
301. *Свиридов В. В., Коковкина Т. Ф., Скрылев Л. Д.* // Журн. прикл. химии. — 1983. — № 1. — С. 53–57.
302. *Sheludko A., Tochev., Bonadiev B. J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1976. — V. 72. — P. 2845–2851.
303. *Вейцер, Ю. И.* Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. — М. : Стройиздат, 1984. — 201 с.
304. *Запольский, А. К.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды / А. К. Запольский, А. А. Баран. — Л. : Химия, 1987. — 204 с.
305. *Тананаев, И. В.* Химия ферроцианидов / И. В. Тананаев, Г. Б. Сейфер. — М. : Наука, 1971. — 320 с.
306. *Путилова, И. Н.* Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. — М. : ГНТИ, 1943. — 212 с.
307. *Поруцкий, Г. В.* Биохимическая очистка сточных вод органических производств. — М. : Химия, 1975. — 256 с.
308. *Петров А. А., Блатова С. А.* // Химия и техн. топлив и масел. — 1969. — № 5. — С. 25–32.
309. *Дубинин, М. М.* Физико-химические основы сорбционной техники. — М. : ОНТИ, 1935. — 356 с.
310. *Трепвел, Б.* Хемосорбция. — М. : ИЛ, 1958. — 415 с.
311. *Таггарт А. Ф.* // Новые исследования в области теории флотационных процессов. М.: ОНТИ, 1937. — С. 16–22.
312. *Глембоцкий, В. А.* Физикохимия флотационных процессов. — М. : Недра, 1972. — С. 301–314.
313. *Клейтон, В.* Эмульсии, их теория и техника применения. — М. : ИЛ, 1950. — 568 с.
314. *Рубинштейн, Д. А.* Исследования по физикохимии клетки. — М. : Биомедиздат, 1935. — 80 с.
315. *Краснова Г. С., Скрылев Л. Д., Мокрушин С. Г.* // Журн. прикл. химии. — 1968. — Т. 41, № 2. — С. 137–141.
316. *Свиридов В. В., Шебалова Н. М.* // Изв. вузов. Лесной ж. — 1981. — № 1. — С. 80–83.
317. *Ray D., Ratcliff G.* // Can. J. Chem. Eng. — 1975. — V. 53. — № 5. — P. 481–486.
318. *Collins G.L., Jameson G.J.* // Chem. Eng. Sci. — 1977. — V. 32. — № 3. — P. 239–246.
319. *Скрылев Л. Д., Савина Р. Е., Свиридов В. В.* // Рукопись деп. в ВИНТИ 24.09.76. — № 3418.
320. *Лайтинен, Г. А.* Химический анализ. М.: Химия, 1966. — 183 с.
321. *Krause A., Lezuchowska J.* // Kolloid Z und Z. Polymere, 1962. — B. 181. — S. 69–73.
322. *Thomas A.W., Owens H.S.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1935. — V. 58. — P. 2131–2134.

323. *Евтюхова О. В.* [и др.]// Радиохимия. — 1973. — Т. 15. — № 5. — С. 743–745.
324. Химия долгоживущих осколочных элементов / Г. В. Сеницын [и др.]. — М. : Атомиздат, 1970. — 280 с.
325. *Старик, И. Е.* Основы радиохимии. — М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1959. — 320 с.
326. *Евтюхова О. В.* [и др.]// Радиохимия. — 1973. — Т. 15. — № 2. — С. 271–273.
327. *Егоров, Ю. В.* Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов. — М. ; Л. : Наука, 1966. — 113 с.
328. *Пушкарёв, В. В.* Сорбция радионуклидов солями гетеро-поликислот / В. В. Пушкарёв, А. Ф. Никифоров. М.: Энергоатом-издат, 1982. — 112 с.
329. *Реми, Г.* Курс неорганической химии. — М. : Мир, 1966. — 200 с.
330. *Кокорин, А. И., Полотебнова Н. А.* // Журн. общей химии. — 1957. — Т. 27. — Вып. 2. — С. 304–310.
331. *Бабко А. К., Шкаровский Ю. Ф.* // Журн. неорг. химии. — 1961. — Т. 6. — Вып. 9. — С. 2091–2097.
332. *Ганелина Е. Ш.* // Журн. неорг. химии. — 1970. — Т. 15. — Вып. 8. — С. 2248–2251.
333. *Коттон, Ф.* Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. — М. : Мир, 1970. — 365 с.
334. *Заитов, М. М.* // Журн. неорг. химии. — 1975. — Т. 20. — Вып. 11. — С. 3121–3123.
335. *Спицын В. И., Космодемьянская Г. В.* // Журн. неорг. химии. — 1965. — Т. 10. — Вып. 3. — С. 657–661.
336. *Никифоров А. Ф.* // Очистка сточных вод сорбционными методами. Свердловск: УПИ, 1974. — С. 50–54.
337. *Никифоров, А. Ф., Пушкарёв В. В., Мигалатий Е. В.* // Радиохимия. — 1975. — Т. 17. — № 1. — С. 100–102.
338. *Айлер, Р. К.* Коллоидная химия кремнезема и силикатов. — М. : Госстройиздат, 1959. — 288 с.
339. *Тарасевич, Ю. И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. — Киев: Наук. думка, 1981. — 207 с.
340. *Тарасевич, Ю. И.* Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. — Киев: Наук. думка, 1975. — 352 с.
341. Пат. 2215695 РФ. Способ очистки природных и сточных вод, содержащих катионы щелочноземельных и щелочных металлов с большим ионным радиусом / В. В. Свиридов, А. В. Свиридов, А. Ф. Никифоров; опубл. 10.11.2003. — Бюл. № 31. — 3 с.
342. *Свиридов А. В.* // Эколого-водохозяйственный вестник. /РосНИИВХ. Екатеринбург, 1999. — Вып. 4. — С. 42–50.
343. *Свиридов В. В., Свиридов А. В., Обадин Д. Н.* // Эколого-водохозяйственный вестник /РосНИИВХ. Екатеринбург, 1999. — Вып. 4. — С. 51–56.
344. *Свиридов А. В.* // 5-я Межд. выставка-симпозиум «Чистая вода России-99». Екатеринбург: МЕБИУР, 1999. — С. 67–68.

345. *Ермаков Д. В., Уласовец Е. А., Свиридов В. В.* // 3-я Межд. выставка-семинар «Чистая вода Урала». Екатеринбург: МЕБИУР, 1996. — С. 69–70.
346. *Свиридов В. В., Свиридов А. В., Обадин Д. Н.* // 3-ий Межд. симпозиум «Чистая вода России-97». Екатеринбург: Виктор, 1997. — С. 157–158.
347. *Белоглазов, К. Ф.* Кинетика флотационного процесса. — М. : Metallurgizdat, 1947. — 144 с.
348. *Sutherland K.L.* // J. Phys. And Colloid. Chem. — 1948. — V. 52. — P. 394–425.
349. *Рубинштейн Ю. Б., Барский Л. А., Адлер Ю. П.* // Проблемы планирования экспериментов: сб. науч. тр. М.: Наука, 1969. — С. 230–280.
350. *Барский, Л. А.* Кибернетические методы в обогащении полезных ископаемых / Л. А. Барский, Ю. Б. Рубинштейн. — М. : Недра, 1970. — 312 с.
351. *Скрылев Л. Д.* [и др.] // Колл. ж. — 1979. — Т. 41. — № 3. — С. 507–510.
352. *Гольман А. М.* // Современное состояние и перспективы развития теории флотации. М.: Наука, 1979. — С. 141–147.
353. *Рулев Н. Н.* // Колл. ж. — 1979. — Т. 41. — № 4. — С. 742–749.
354. *Духин С. С., Рулев Н. Н.* // Колл. ж. — 1983. — № 6. — С. 1146–1153.
355. *Духин С. С., Рулев Н. Н.* // Колл. ж. — 1977. — Т. 39. — № 2. — С. 270–275.
356. *Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулев Н. Н.* // Колл. ж. — 1976. — Т. 38. — № 2. — С. 251–257.
357. *Дерягин Б. В., Рулев Н. Н., Духин С. С.* // Колл. ж. — 1977. — Т. 39. — № 4. — С. 680–691.
358. *Рулев Н. Н.* // Колл. ж. — 1983. — Т. 45. — № 1. — С. 99–107.
359. *Кройт, Г. Р.* Наука о коллоидах. — М. : ИЛ, 1955. — Т. I. — 538 с.
360. *Скрылев Л. Д., Мокрушин С. Г.* // Журн. прикл. химии. — 1964. — Т. 37. — № 1. — С. 211–213.
361. *Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулев Н. Н.* // Усп. химии. — 1982. — Т. 51. — № 1. — С. 92–118.
362. *Рулев Н. Н., Духин С. С.* // Колл. ж. — 1979. — Т. 41. — № 4, С. 742–748.
363. *Лещов, Е. С.* ОртокINETическая коагуляция частиц при флотации / Е. С. Лещов, Н. Н. Рулев, В. М. Рогов. — Киев, 1982. — 19 с.
364. *Свиридов, В. В., Вшивцев В. Г., Шестаков В. Г.* // Гидролизн. и лесохим. пром. — 1975. — № 7. — С. 4–5.
365. *Шебалова Н. М., Свиридов В. В.* // Гидролизн. и лесохим. пром. — 1984. — № 8. — С. 6–9.
366. *Свиридов В. В., Коковкина Т. Ф., Скрылев Л. Д.* // Журн. прикл. химии. — 1985. — № 3. — С. 532–537.
367. *Свиридов В. В., Мальцев Г. И., Хохлов В. В.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1982. — № 3. — С. 48–53.
368. *Свиридов В. В.* [и др.] // Гидролизн. и лесохим. пром. — 1982. — № 5. — С. 7–9.
369. *Свиридов В. В.* [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. — 1980. — № 10. — С. 54–58.
370. *Свиридов В. В.* // Пены. Физико-химические свойства и применение. — Пенза, 1985. — С. 42–43.

371. Свиридов В. В., Гомзиков А. И., Скрылев Л. Д. // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1986. — № 2. — С. 3–8.
372. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах / П. А. Ребиндер. — М. : Наука, 1978. — Т. 1. — 366 с.
373. Кругляков П. М., Свиридов В. В. // Колл. ж. — 1993. — Т. 55. — № 2. — С. 181–183. —
374. Никифоров А. Ф., Свиридов В. В. // Вестник УГТУ-УПИ. 2003. — № 10 (40). — С. 169–172.
375. Свиридов В. В., Никифоров А. Ф. // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 2004. — № 1 (22). — С. 153–159.
376. Свиридов В. В., Теплоухов С. П. // Тез. докл. Межд. науч.-техн. конф. «Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса». — Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1999. — С. 15–16.
377. Кругляков, П. М. Пена и пенные пленки / П. М. Кругляков, Д. Р. Ексерова. — М. : Химия, 1990. — 426 с.

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ	4
ГЛАВА I. ПРИНЦИПЫ И СПОСОБЫ МИКРОФЛОТАЦИИ	8
1.1. Основные понятия и определения	8
1.2. Методы флотации растворенных веществ	10
1.3. Физико-химическая классификация флотационных процессов	19
1.4. Принципиальные технологические схемы микрофлотации	28
ГЛАВА II. КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ СОБИРАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПАВ)	34
2.1. Химическая классификация собирателей	34
2.1.1. Анионные собиратели	35
2.1.2. Катионные собиратели	42
2.1.3. Неионогенные собиратели	45
2.1.4. Синтетические флокулянты	46
2.2. Гидрофильно-олеофильные характеристики ПАВ	55
2.3. Гидрофильно-олеофильное соотношение как мера сольвофильности и сольвофобности молекул ПАВ-собирателей	58
2.4. Влияние химического строения ионогенных ПАВ на их гидрофильно-олеофильные свойства.	
Кoeffициент гидрофильности гомологических рядов ПАВ	67
2.5. Влияние природы, компонентного состава и состояния граничащих жидких фаз на гидрофильно-олеофильные характеристики ПАВ	71
2.6. Влияние температуры на гидрофильно-олеофильные характеристики ПАВ-собирателей	77
2.7. Принципы подбора собирателей на основе их гидрофильно-олеофильных характеристик	79
ГЛАВА III. АДСОРБЦИОННО-ПУЗЫРЬКОВЫЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРОВ	83
3.1. Понятие толщины поверхностного слоя	83
3.2. Фундаментальные уравнения поверхностных слоев и объемных фаз	85
3.3. Дифференциальные уравнения открытых объемно-поверхностных процессов	89
3.4. Молекулярная адсорбция ПАВ на поверхности всплывающих пузырьков воздуха	92
3.5. Молекулярная обменная адсорбция ПАВ	103
3.6. Ионообменная адсорбция в пленках ионогенных ПАВ	115
3.6.1. Представления о гидратации ионов электролитов	115
3.6.2. Избирательность адсорбции ионов электролитов	119
3.7. Пенное выделение и концентрирование ПАВ	133
3.8. Концентрационные области применения процессов адсорбционно-пузырькового концентрирования	143
ГЛАВА IV. ИОННО-ОСАДИТЕЛЬНАЯ ФЛОТАЦИЯ	151
4.1. Диаграммы состояния ионогенных ПАВ в водных растворах электролитов	153

4.2. Термодинамическое прогнозирование концентрационных областей осадительной флотации	157
4.3. Строение частиц коллоидных сублатов	168
4.4. Связь между гидрофильно-олеофильными характеристиками ПАВ и их собирательной способностью	178
4.5. Влияние на процессы осадительной флотации основных технологических факторов	184
4.5.1. Влияние расхода собирателя	184
4.5.2. Влияние концентрации коллигенда	188
4.5.3. Влияние концентрации ионов водорода	189
4.5.4. Влияние температуры раствора	197
4.5.5. Влияние компонентного состава растворов	202
4.6. Осадительная флотация ионов металлов	205
4.6.1. Выделение гидроксокомплексов	205
4.6.2. Выделение оксоанионов и изополикислот	210
4.6.3. Выделение комплексных соединений	220
ГЛАВА V. ФЛОТАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	251
5.1. Коагуляционное и гетерокоагуляционное взаимодействие	252
5.1.1. Молекулярная составляющая	254
5.1.2. Электростатическая составляющая расклинивающего давления ..	259
5.1.3. Структурная составляющая расклинивающего давления	269
5.1.4. Общая энергия взаимодействия	276
5.2. Адсорбция собирателей на поверхности флотируемых частиц	279
5.2.1. Граница раздела фаз жидкость — твердое тело	279
5.2.2. Граница раздела фаз жидкость — жидкость	287
5.3. Закономерности флотации частиц дисперсных фаз гидрозолей, эмульсий и биокolloидов	294
5.3.1. Особенности закрепления малых частиц на поверхности пузырька	294
5.3.2. Электроповерхностные явления в процессах микрофлотации	301
5.4. Флотация компонентов растворов на коллоидных носителях	322
5.4.1. Флотация на оксигидратных коллекторах	322
5.4.2. Флотация на гетерополикислотных сорбентах	329
5.4.3. Флотация на алюмосиликатных сорбентах	344
ГЛАВА VI. КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ МИКРОФЛОТАЦИИ	355
6.1. Механизмы микрофлотации	355
6.2. Кинетические модели микрофлотации	364
6.3. Экспериментальная проверка кинетических моделей	374
6.4. Роль сольватационных взаимодействий в процессах микрофлотации ..	382
6.4.1. Критерии избирательности смачивания частиц малых размеров ..	382
6.4.2. Кинетика микрофлотации с учетом сольватационных взаимодействий	390
ПОСЛЕСЛОВИЕ	395
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	396

*Владислав Владимирович СВИРИДОВ,
Алексей Владиславович СВИРИДОВ,
Александр Федорович НИКИФОРОВ*

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ПРОЦЕССОВ МИКРОФЛОТАЦИИ**

Монография

Издание второе, исправленное

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*
Ответственный редактор *С. В. Макаров*
Корректор *С. В. Николаева*
Выпускающий *Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.
Тел.: (812) 412-05-97, 336-25-09.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 08.05.18.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100 ¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 33,80. Тираж 100 экз.
Заказ № 317-18.
Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские технологии»
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.