

УДК 544.022.5:544.77

**О. В. Перлова, В. В. Прокоф'єва, О. В. Кацарська**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, хімічний факультет,  
кафедра фізичної та колоїдної хімії,  
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса, Україна

## ДЕЯКІ КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТІЙКІСТЬ СУСПЕНЗІЙ ПАРАФІНУ, МОДИФІКОВАНОГО ТРИБУТИЛФОСФАТОМ

Проведено комплекс досліджень колоїдно-хімічних властивостей водних суспензій парафіну, модифікованого трибутилфосфатом (дисперсність, питома поверхня, крайовий кут змочування, електрокінетичний потенціал, в'язкість, агрегативна стійкість). З використанням теорії стійкості ліофобних колоїдів ДЛФО пояснена агрегативна стійкість суспензій при різних рН. Встановлено, що найефективніше дисперсна фаза може бути виділена флотацією із суспензій з рН 1.

**Ключові слова:** колоїдна хімія, трибутилфосфат, парафін.

Для виділення металів з великих об'ємів розбавлених розчинів використовується метод йонної флотації [1], причому для інтенсифікації процесу в якості флотаційних збирачів запропоновано використовувати тонкоемільговані екстрагенти або тонкодисперговані тверді розчини іоногенних поверхнево-активних речовин (ПАР) у парафіні [2, 3], які являють собою кульки парафіну, поверхня якого модифікована ПАР. Введення збирачів у вигляді тонкодиспергованих твердих розчинів іоногенних ПАР у парафіні, які добре адсорбують йони металів і мають високу природну гідрофобність [4], дозволяє не тільки знизити вартість процесу очистки за рахунок зменшення витрати ПАР і можливості його легкої регенерації, але й попередити вторинне забруднення поверхнево-активними речовинами розчинів, які очищують. В літературі [2–5] наводяться дані про колоїдно-хімічні властивості і ефективність збираючої дії тонкодиспергованих твердих розчинів у парафіні виключно іоногенних ПАР — катіонних (первинні аліфатичні аміни) або аніонних (жирні кислоти). Збираюча здатність по відношенню до йонів металів та колоїдно-хімічні властивості тонкодиспергованих твердих розчинів нейоногенних ПАР (в тому числі нейтральних екстрагентів, наприклад, ТБФ) до цього часу не досліджувалась.

Мета даної роботи — вивчення деяких колоїдно-хімічних властивостей та стійкості розбавлених водних суспензій парафіну, поверхня якого модифікована трибутилфосфатом (ТБФ), тобто суспензій тонкодиспергованих твердих розчинів ТБФ у парафіні. Ці дані необхідні при подальшому використанні твердих розчинів ТБФ у парафіні в якості флотаційних збирачів (носіїв) іонів важких металів, зокрема, металів, які мають природну радіоактивність (уран, торій, радій).

### Матеріали і методика експерименту

Об'єктами дослідження були 0,5% водні суспензії тонкодиспергованих твердих розчинів ТБФ у парафіні, концентрація яких змінювалась від 0 до 1,0 моль/кг.

Тверді розчини ТБФ у парафіні готували шляхом розчинення в нагрітому до 60–70°C (рідкому) парафіні необхідної кількості ТБФ і подальшого охолодження. У роботі використовували лабораторний гомогенізований парафін та ТБФ фірми MERCK кваліфікації "ч". Перед диспергуванням воду та речовину, що диспергували, нагрівали до 60–70°C (для її плавлення). Диспергування твердих розчинів ТБФ у парафіні (з метою отримання їх 0,5% суспензій) здійснювали за допомогою ультразвукового диспергатора УЗГ13 — 01/22 з частотою коливань 22 кГц. Отриману емульсію охолоджували до кімнатної температури. При емульгуванні розчину ТБФ у парафіні молекули ПАР орієнтувались на поверхні частинок парафіну таким чином, що полярними групами вони були спрямовані у воду (полярна рідина). Після охолодження емульсія перетворювалась на суспензію.

Розмір частинок дисперсної фази визначали турбідиметричним методом [6], а оптичну густину — за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП при довжині хвилі 315–750 нм та товщині кювети 1 см.

Питому поверхню ( $S_{\text{пит}}$ ) частинок дисперсної фази розраховували за рівнянням:

$$S_{\text{пит}} = \frac{3}{r \cdot \rho}, \quad (1)$$

де  $r$  — радіус частинок дисперсної фази досліджуваної суспензії;  $\rho$  — густина дисперсної фази суспензії, яку прирівнювали густині парафіну.

Крайовий кут змочування поверхні парафіну та твердих розчинів ТБФ у парафіні дистильованою водою вимірювали за методикою, описаною у [7].

Електрокінетичний ( $\zeta$ ) потенціал частинок дисперсної фази суспензій визначали методом мікроелектрофорезу [6]. Питому електричну провідність суспензій вимірювали за допомогою кондуктометра Еконікс Експерт 002.

Динамічну в'язкість суспензій вимірювали за допомогою капілярного віскозиметра типу ВПЖ-2 (діаметр капіляра складав 0,56 мм) та розраховували за рівнянням [8]

$$\eta = \frac{\eta_0 \cdot \rho \cdot \tau}{\rho_0 \cdot \tau_0}, \quad (2)$$

де  $\eta_0$ ,  $\rho_0$ ,  $\tau_0$  — відповідно в'язкість, густина та час проходження через капіляр стандартної рідини (дистильована вода),  $\rho$  и  $\tau$  — густина та час проходження через капіляр суспензії.

Густина суспензій визначали пікнометричним методом та розраховували за рівнянням

$$\rho = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot \rho_0, \quad (3)$$

де  $m_0$ ,  $m_1$  і  $m_2$  — відповідно маси порожнього пікнометра, пікнометра з дистильованою водою та пікнометра з суспензією.

Товщину гідратної оболонки частинок дисперсної фази знаходили на підставі віскозиметричних досліджень та розраховували за допомогою рівняння [6]:

$$\delta = r \cdot \left[ \left( \frac{\varphi_r}{\varphi} \right)^{1/3} - 1 \right], \quad (4)$$

де  $\delta$  — товщина гідратної оболонки частинок дисперсної фази;  $r$  — середній радіус частинок дисперсної фази без гідратної оболонки;  $\varphi_r$  — об'ємна частка дисперсної фази з гідратною оболонкою;  $\varphi$  — об'ємна частка дисперсної фази без гідратної оболонки.

Флотаційну обробку суспензій здійснювали на установці для флотації шляхом пропускання через розчин диспергованого пористим матеріалом повітря, яка являла собою скляну колонку висотою 100 та діаметром 40 мм. Дном колонки та одночасно диспергатором повітря виступала скляна пориста платівка (фільтр Шотта № 4). Ступінь флотаційного виділення дисперсної фази визначали за формулою:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (5)$$

де  $C_0$  і  $C$  — концентрація дисперсної фази суспензії до та після флотації відповідно.

Концентрацію дисперсної фази визначали за коефіцієнтом світлопропускання суспензій, який вимірювали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП при довжині хвилі 440 нм та товщині кювети 1 см.

Сумарну величину енергії взаємодії частинок дисперсної фази між собою та з бульбашками повітря, або енергетичний бар'єр відштовхування  $U$ , розраховували за рівнянням [8]:

$$U = U_m + U_i. \quad (6)$$

Енергію притягання ( $U_m$ ) частинок дисперсної фази суспензій між собою, обумовлену дією сил Ван-дер-Ваальса-Лондона, розраховували за рівнянням, яке описує взаємодію двох сфер [9]:

$$U_m = -\frac{A^* \cdot \bar{R}_c}{12H}, \quad (7)$$

а частинок дисперсної фази суспензій та бульбашок повітря — за рівнянням [8]:

$$U_m = -\frac{A^{**} \bar{R}_q \bar{R}_n}{6H(\bar{R}_q + \bar{R}_n)}, \quad (8)$$

де  $A^*$  і  $A^{**}$  — складні сталі молекулярних сил притягнення Гамакера ( $A^* = 0,5 \cdot 10^{-19}$  Дж,  $A^{**} = 4,4 \cdot 10^{-21}$  Дж [10]);  $H$  — товщина шару розчину, який розділяє частинки;  $\bar{R}_q$  — середній радіус частинок дисперсної фази суспензій;  $\bar{R}_n$  — середній радіус бульбашок повітря ( $\bar{R}_n = 7,5 \cdot 10^{-5}$  м).

Енергію йонно-електростатичного відштовхування ( $U_i$ ) частинок дисперсної фази суспензії, обумовлену перекриванням їх подвійних електричних шарів, знаходили за рівнянням:

$$U_i = \frac{\varepsilon \bar{R}_q \bar{R}_n \psi_q^2}{4} \left[ \ln \frac{1 + e^{-\alpha H}}{1 - e^{-\alpha H}} + \ln(1 - e^{-2\alpha H}) \right], \quad (9)$$

а частинок дисперсної фази суспензій та бульбашок повітря — за рівнянням:

$$U_i = \frac{\varepsilon \cdot \bar{R}_q \bar{R}_n (\psi_q^2 + \psi_n^2)}{4 \cdot (\bar{R}_q + \bar{R}_n)} \left[ \frac{2 \cdot \psi_q \psi_n}{\psi_q^2 + \psi_n^2} \ln \frac{1 + e^{-\alpha H}}{1 - e^{-\alpha H}} + \ln(1 - e^{-2\alpha H}) \right], \quad (10)$$

де  $\varepsilon$  — діелектрична проникність середовища;  $\psi_q$  — штерновський потенціал частинок дисперсної фази суспензії;  $\psi_n$  — штерновський потенціал бульбашок повітря;  $\alpha$  — параметр Дебая (величина, обернена ефективній товщині подвійного електричного шару)

$$\alpha = \sqrt{\frac{8\pi e^2 \sum n_i z_i^2}{\varepsilon \cdot k \cdot T}}, \quad (11)$$

який залежить від заряду ( $z_i$ ) і концентрації ( $n_i$ ) протиіонів.

В роботі використовували електронні аналітичні терези ОНАУS АR 3130, точність яких  $\pm 0,001$ .

Значення рН розчинів та суспензій визначали за допомогою універсального іономеру ЕВ — 74 зі скляним електродом. Для зміни рН використовували 0,1 М и 1 М розчини КОН и НСl.

### Результати дослідження та їх аналіз

Проведені дослідження показали, що колоїдно-хімічні властивості поверхні твердих розчинів (крайовий кут змочування) та частинок дисперсної фази водних суспензій тонкодиспергованих твердих розчинів (в'язкість, електрокінетичний потенціал, дисперсність)

залежать від концентрації твердих розчинів (рис. 1) та рН середовища (рис. 2).

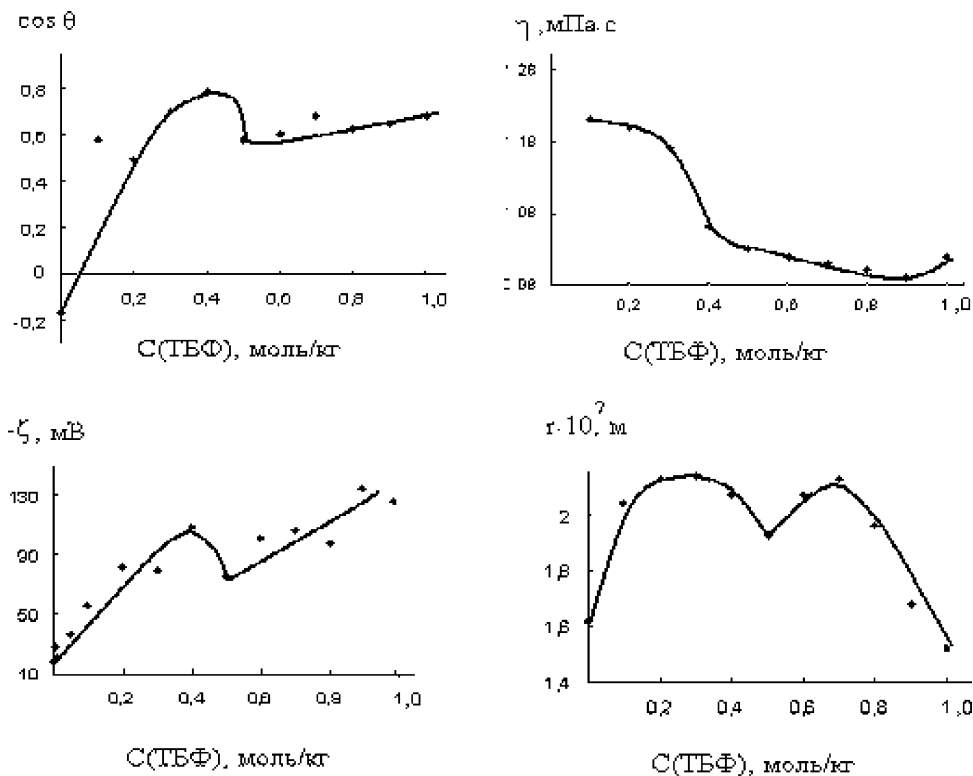


Рис. 1. Вплив концентрації (С) твердих розчинів ТБФ у парафіні на крайовий кут змочування ( $\cos \theta$ ) їх поверхні дистильованою водою, динамічну в'язкість ( $\eta$ ) суспензій, електрокінетичний ( $\zeta$ ) потенціал і радіус ( $r$ ) частинок дисперсної фази їх суспензій

Зі збільшенням концентрації твердого розчину крайовий кут змочування (гідрофільність поверхні) спочатку збільшується (вірогідно, в зв'язку зі збільшенням кількості полярних груп ТБФ на поверхні парафіну), потім зменшується, після чого знов збільшується. Така зміна крайового кута змочування, на наш погляд, зв'язана з утворенням бімолекулярних і тримолекулярних шарів ТБФ на поверхні парафіну. Насичення поверхні парафіну полярними групами ТБФ не спостерігається на відміну від вивчених раніше систем [2-4]. Найменш гідрофільною є поверхня 0,5 моляльного твердого розчину ТБФ у парафіні (рис. 1).

Запропонований механізм утворення поверхневих шарів ТБФ на поверхні парафіну підтверджений результатами дослідів, направлених на вивчення впливу концентрації твердого розчину на в'язкість та електрокінетичний потенціал частинок дисперсної фази суспензій твердих розчинів (рис. 1).

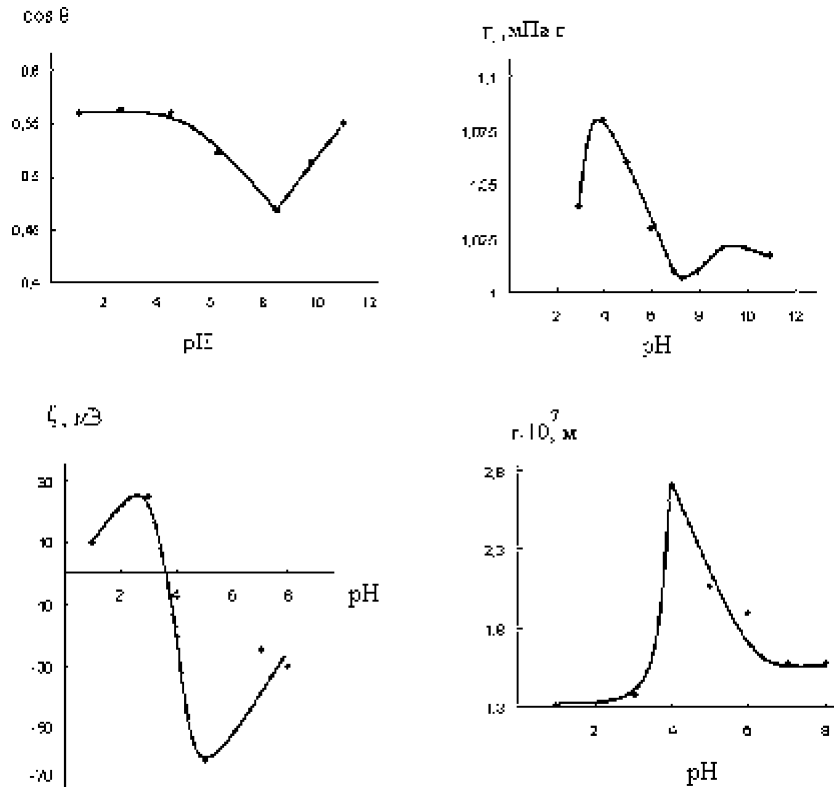


Рис. 2. Вплив рН рідкої фази на крайовий кут змочування ( $\cos \theta$ ) поверхні твердих розчинів ТБФ у парафіні дистильованою водою, динамічну в'язкість ( $\eta$ ) суспензій, електрокінетичний потенціал ( $\zeta$ ) і радіус ( $r$ ) частинок їх суспензій

Хід кривої залежності електрокінетичного потенціалу від концентрації твердого розчину аналогічний ходу відповідної кривої залежності крайового кута змочування. В інтервалі концентрацій твердих розчинів від 0 до 0,4 моль ТБФ на 1 кг парафіну спостерігається збільшення негативного  $\zeta$  — потенціалу частинок суспензій в результаті збільшення кількості полярних груп ТБФ, орієнтованих у водну фазу. Незначне зменшення та наступне збільшення негативного  $\zeta$  — потенціалу при зростанні концентрації твердих розчинів від 0,4 до 1 моль/кг підтверджує, на наш погляд, утворення бі- і тримолекулярних шарів ТБФ на поверхні парафіну.

В'язкість водних суспензій тонкодиспергованих твердих розчинів ТБФ у парафіні при збільшенні концентрації твердого розчину від 0,1 до 0,3 моль/кг практично постійна, оскільки при цьому в незначному ступені змінюється розмір частинок дисперсної фази та, відповідно, їх питома поверхня і товщина гідратної оболонки (табл.1). Зменшення динамічної в'язкості суспензій при збільшенні концентрації твердого розчину від 0,5 до 0,7 моль/кг пов'язано зі зменшенням питомої поверхні суспензій [6] (табл. 1).

Таблиця 1

**Вплив концентрації (С) твердих розчинів ТБФ у парафіні на питому поверхню ( $S_{\text{пит}}$ ) та товщину гідратної оболонки ( $\delta$ ) частинок дисперсної фази їх суспензій**

С(ТБФ), моль/кг	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$S_{\text{пит}}$ , м <sup>2</sup> /г	20,8	15,7	15,8	15,8	16,3	17,5	16,3	15,8	17,2	20,0	22,0
$\delta$ , нм		237	230	230	112	42	13				13

Зменшення питомої поверхні суспензій пояснюється збільшенням розміру частинок дисперсної фази у результаті все зростаючої кількості молекул ТБФ, що знаходяться на поверхні кульок парафіну. Збільшення розміру частинок призводить, в свою чергу, до зменшення товщини гідратної оболонки (табл. 1) на поверхні частинок дисперсної фази суспензій. В інтервалі концентрації твердого розчину ТБФ у парафіні від 0,7 до 1 моль/кг в'язкість суспензій залишається практично незмінною і близькою до в'язкості води. Розмір частинок дисперсної фази при цьому зменшується, що пов'язано, скоріш за все, з руйнуванням полімолекулярних шарів ТБФ на поверхні парафіну при зовнішніх впливах.

Таким чином, на основі комплексу проведених досліджень можна зробити висновок, що для подальшого застосування найдоцільніше використовувати 0,5 моляльний твердий розчин ТБФ у парафіні.

Значення рН рідкої фази впливає на колоїдно-хімічні властивості частинок дисперсної фази суспензій та поверхні твердих розчинів (рис. 2).

В інтервалі рН 1–3 частинки дисперсної фази заряджені позитивно, а в інтервалі рН 4–8 — негативно. Ізоелектричний стан частинок дисперсної фази суспензій має місце при рН  $\approx$ 4. Максимальне значення позитивного  $\zeta$  — потенціалу спостерігається при рН 3 і становить 25 мВ, а негативного — при рН 6 і становить — 68 мВ. Враховуючи хімічну інертність ТБФ та його стійкість до гідролізу в даному інтервалі рН [9], можна припустити, що позитивні (негативні) значення  $\zeta$  — потенціалу частинок суспензій пояснюються адсорбцією йонів гідроксонію (гідроксили) полярними групами ТБФ, спрямованими у водну фазу.

Значенню рН ізоелектричного стану відповідає мінімальна питома поверхня суспензій (табл. 2), їх максимальна в'язкість, розмір частинок дисперсної фази суспензій (рис. 2) та товщина гідратної оболонки (табл. 2).

Вимірювання в'язкості та оптичної густини свіжовиготовлених суспензій тонкодиспергованих твердих розчинів ТБФ у парафіні (рН 6) та суспензій через 1–14 діб після приготування (при температурі у лабораторії 15°C) або через 1–5 діб (при температурі у лабораторії 22°C), а також візуальні спостереження показали, що

розмір частинок дисперсної фази та їх питома поверхня залишаються постійними впродовж вказаного проміжку часу. Це має велике практичне значення, так як не потребує щоденного приготування нової суспензії, що значно зменшує витрати часу на проведення експерименту та покращує відтворюваність результатів. В той самий час досліджувані суспензії з рН 1 не були агрегативно стійкими і розшаровувалися через 3–5 хв після приготування.

Таблиця 2

**Вплив рН суспензій тонкодиспергованих твердих розчинів ТБФ у парафіні на питому поверхню ( $S_{\text{пит}}$ ) та товщину гідратної оболонки ( $\delta$ ) частинок дисперсної фази**

рН	3	4	5	6	9	10	11
$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	25,7	24,4	12,5	16,4	17,5	21,3	21,3
$\delta, \text{нм}$	63	125	99	42	21	13	-

Для пояснення агрегативної стійкості суспензій тонкодиспергованих твердих розчинів ТБФ у парафіні були проведені розрахунки сумарної енергії взаємодії ( $U$ ) частинок дисперсної фази суспензій між собою на основі теорії стійкості ліофобних колоїдів ДЛФО [10]

Розрахунки показали (рис. 3), що агрегативна стійкість суспензій залежить від їх рН. Наприклад, при рН 1 на всіх відстанях від 10 до 1000 Å між частинками діють сили притягання, що обумовлює агрегативну нестійкість суспензій з рН 1 та їх схильність до коагуляції. Напроти, у випадку суспензій з рН 6 на усіх відстанях від 10 до 1000 Å між частинками діють сили електростатичного відштовхування, що обумовлює агрегативну стійкість суспензій впродовж тривалого часу.

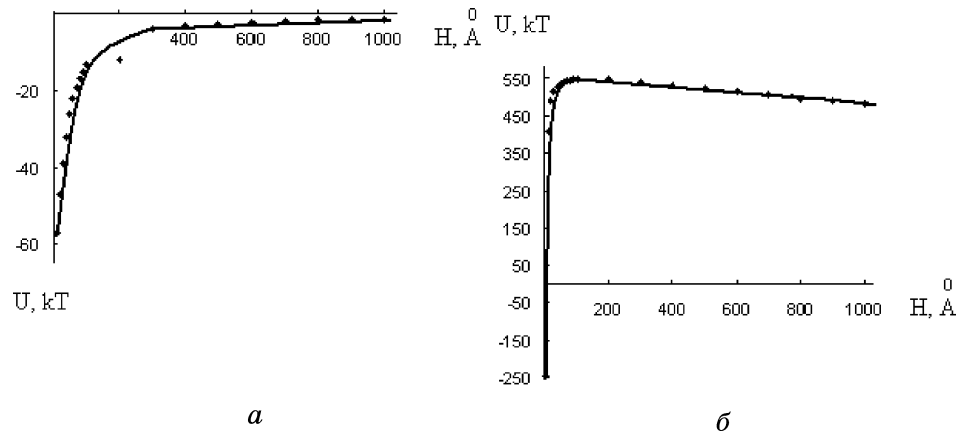


Рис. 3. Потенціальні криві взаємодії частинок дисперсної фази суспензій тонкодиспергованих твердих розчинів ТБФ у парафіні між собою при рН 1 (а) та рН 6 (б)



У зв'язку з перспективою використання тонкодиспергованих твердих розчинів ТВФ у парафіні в якості флотаційних збирачів (носіїв) іонів важких металів, було цікаво з'ясувати, чи володіють досліджувані суспензії здібністю флотуватися, та як впливає на цю здібність рН суспензій. Максимальний (при даних умовах експерименту) ступінь флотаційного виділення дисперсної фази суспензій спостерігається при рН 1 (рис. 4). При всіх інших рН дисперсну фазу суспензій виділити флотацією неможливо.

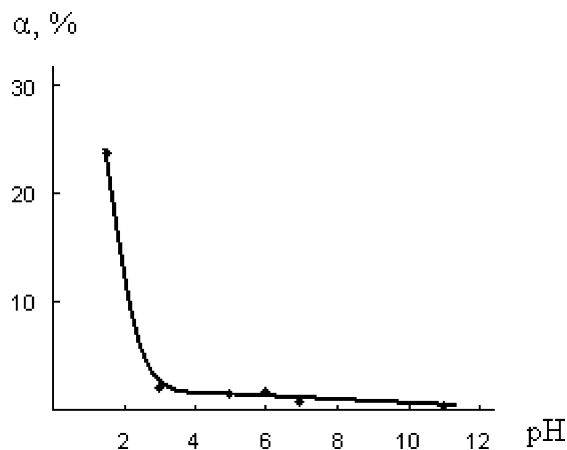


Рис. 4. Вплив рН на ступінь ( $\alpha$ ) флотаційного вилучення дисперсної фази суспензій тонкодиспергованих твердих розчинів ТВФ у парафіні

Це можна пояснити, використовуючи результати розрахунків сумарної енергії взаємодії між частинками суспензій та бульбашками повітря (рис. 5), здійснених на основі теорії гетерокоагуляції ДЛФО [8].

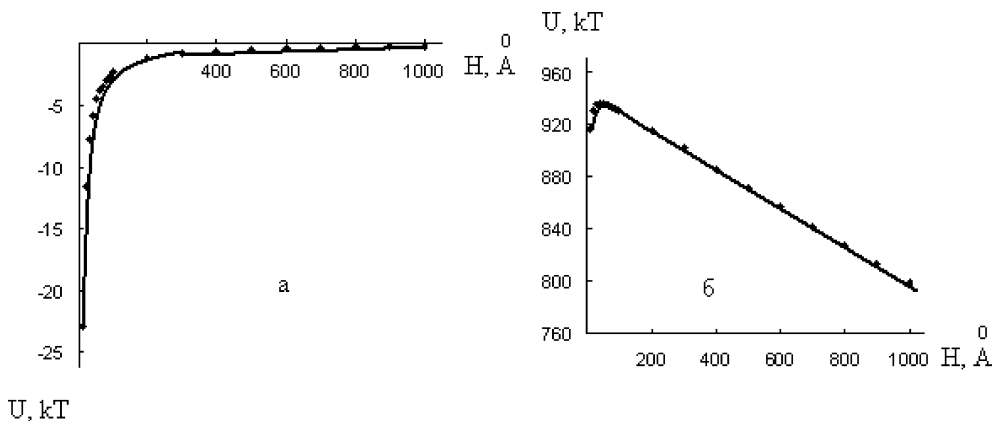


Рис. 5. Потенціальні криві взаємодії частинок дисперсної фази суспензій тонкодиспергованих твердих розчинів ТВФ у парафіні з бульбашками повітря при рН 1 (а) та рН 6 (б)

При зближенні частинок суспензій з рН 6 і бульбашок повітря між ними діють сили відштовхування. Величина енергетичного бар'єру відштовхування, обумовленого дією цих сил та пов'язаного з наявністю на поверхні частинок суспензій та бульбашок повітря адсорбційно-сольватних шарів, складає  $\approx 950$  од. кТ (рис. 5 б).

## Література

1. Гольман А. М. Ионная флотация. — М.: Недра, 1982. — 144 с.
2. Скрылев Л. Д., Перлова О. В., Сазонова В. Ф. Флотационное выделение ионов тория, собранных с помощью тонкодиспергированных растворов жирных кислот в бензоле // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1992. — Т. 35. — № 7. — С. 74–80.
3. Тонкодиспергированные твердые растворы первичных алифатических аминов в парафине как флотационные собиратели ионов урана / Л. Д. Скрылев, В. В. Костик, В. Ф. Сазонова, Л. М. Солдаткина // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1990. — № 2. — С. 2–6.
4. Адсорбция ванадат-ионов тонкодиспергированными твердыми растворами первичных алифатических аминов в парафине / Л. Д. Скрылев, В. В. Костик, А. Н. Пурич, А. Ю. Данилюк // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1987. — № 5. — С. 22–26.
5. Костик В. В. Тонкодиспергированные твердые растворы ионогенных ПАВ в парафине как флотационные собиратели истинно- и коллоидно-растворенных веществ. — Дисс... канд. хим. наук. — О., 1988. — 217 с.
6. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. / Под ред. Ю. Г. Фролова. — М.: Химия, 1986. — 216 с.
7. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активные вещества. — Л.: Химия, 1988. — 200 с.
8. Эмульсии / Под ред. Ф. Шермана. — Л.: Химия, 1972. — 448 с.
9. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. — М.: Мир, 1971. — 245 с.
10. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. — Л.: Химия, 1973. — 152 с.

### О. В. Перлова, В. В. Прокоф'єва, Е. В. Кацарская

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии,  
ул. Дворянская, 2, 65026, Одесса, Украина

## НЕКОТОРЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ ПАРАФИНА МОДИФИЦИРОВАННОГО ТРИБУТИЛФОСФАТОМ

### Резюме

Проведен комплекс исследований коллоидно-химических свойств водных суспензий парафина, модифицированного трибутилфосфатом (дисперсность, удельная поверхность, краевой угол смачивания, электрокинетический потенциал, вязкость, агрегативная устойчивость). С использованием теории устойчивости лиофобных коллоидов ДЛФО объяснена агрегативная устойчивость суспензий при различных рН. Установлено, что наиболее эффективно дисперсная фаза может быть выделена флотацией из суспензий с рН 1.

**Ключевые слова:** коллоидная химия, трибутилфосфат, парафин.

**O. V. Perlova, V. V. Prokofeva, O. V. Katsarska**

I. I. Mechnikov Odessa national university,  
Department of Physical and Colloidal Chemistry,  
Dvoryanskaya st, 2, Odessa, 65026, Ukraine

**SOME COLLOIDAL-CHEMICAL PROPERTIES AND STABILITY  
OF THE PARAFFIN SUSPENSIONS MODIFIED BY TRIBUTYL  
PHOSPHATE**

**Summary**

The colloidal-chemical properties research complex of the water suspensions of paraffin modified by tributyl phosphate (dispersiveness, a specific surface, limiting wetting angle, electrokinetic potential, viscosity, aggregate stability) is carried out. With the use of the stability theory DLFO suspensions aggregate stability at various pH is explained. It is established, that is the most effective a disperse phase can be allocated by flotation from suspensions with pH 1.

**Keywords:** colloidal chemistry, tributyl phosphate, paraffin.