

УДК 544.722.122:544.77.052.5

**О. В. Перлова, В. Ф. Сазонова**

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

## ДО ПИТАННЯ ПРО ГІДРОФІЛЬНІСТЬ ЗБИРАЧА ТА СУБЛАТУ ПРИ ФЛОТАЦІЙНОМУ ВИДІЛЕННІ ІОНІВ ТОРІЮ

На підставі електрофоретичних та віскозиметричних досліджень, а також розрахунку товщин гідратних оболонок збирача та сублату показана принципова можливість оцінки гідрофільності частинок та її вплив на ефективність флотаційного виділення іонів торію. Вивчено вплив на гідрофільність частинок рН середовища та температури. Встановлено, що гідрофільність частинок збирача вища, ніж сублату, що сприяє більш ефективному флотаційному виділенню останніх.

**Ключові слова:** гідрофільність, гідратна оболонка, торій, флотація.

Ефективність іонної флотації суттєво залежить від гідрофільності, а отже, змочуваності, частинок, які флотуються. Дослідники, працюючи в галузі іонної флотації, звичайно оцінюють гідрофільність поверхні на підставі вимірювань крайового кута змочування. Спроби прямих розрахунків товщин гідратних оболонок, визначаючих гідрофільність частинок, що флотуються, до цього часу не робилися.

Метою даної роботи було з'ясування можливості оцінки гідрофільності частинок збирача [1] (тонкодиспергованого твердого розчину пальмітинової кислоти в парафіні) і сублату [1] (продукту взаємодії збирача з іонами торію) на підставі електрофоретичних і віскозиметричних досліджень, а також розрахунку товщин гідратних оболонок.

Раніше [2] нами було показано, що при використанні флотаційного методу іони торію можуть бути виділені з розчинів практично повністю (на 99 – 100%) за допомогою тонкодиспергованих твердих розчинів пальмітинової кислоти в парафіні. Було встановлено (рис.1), що найефективніше іони торію вилучаються з розчинів в інтервалі рН 7 – 8. Це пояснили максимальною адсорбційною ємністю збирача по відношенню до іонів торію і мінімальним радіусом частинок сублату в даному інтервалі рН.

На наш погляд, для інтерпретації результатів дослідів по флотаційному виділенню іонів торію (як і інших важких металів) необхідно також враховувати гідрофільність частинок збирача і сублату, що флотуються, оскільки в багатьох випадках [1] при флотації має місце конкуренція між ними за поверхню бульбашок повітря. Останнє пояснюється їхніми різними колоїдно-хімічними властивостями: поверхневою активністю, ступенем гідрофільності (змочуваністю), величиною електрокінетичного потенціалу та ін.

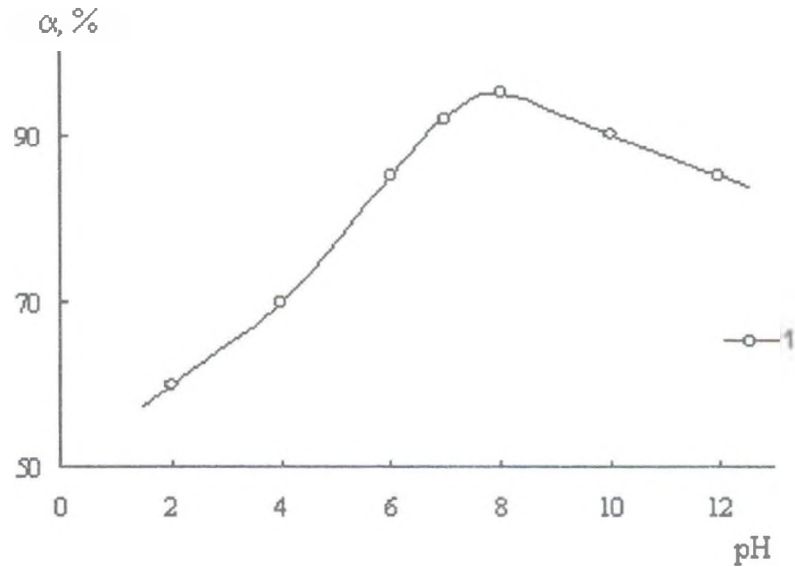


Рис. 1. Вплив рН на ступінь ( $\alpha$ ) флотаційного виділення іонів торію, зібраних за допомогою тонкодиспергованих твердих розчинів пальмітинової кислоти в парафіні

Об'єктами досліджень були 0,4 % водні тонкодисперговані суспензії 0,25 молярних твердих розчинів пальмітинової кислоти в парафіні (збирачі) та продукти їхньої взаємодії з  $2 \cdot 10^{-4}$  М розчинами нітрату торію (сублати).

Збирачі готували шляхом розчинення пальмітинової кислоти в нагрітому до температури плавлення парафіні та наступного охолодження розчину. Диспергування твердих розчинів пальмітинової кислоти в парафіні здійснювали за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т з робочою частотою стриктора 44 кГц упродовж 5 хв. Розмір ( $r$ ) частинок збирача і сублату визначали турбідиметрично [3], а електрокінетичний потенціал ( $\xi$ ) – мікроелектрофоретично [3]. Динамічну в'язкість суспензій збирача і сублату визначали за допомогою капілярного віскозиметра типу Оствальда [3]. Дисперсійне середовище отримували шляхом ультрафільтрації відповідних суспензій, що досліджувались.

Товщину гідратної оболонки ( $\Delta$ ) розраховували за рівнянням [4]

$$\Delta = r \times (K^{1/3} - 1) / K^{1/3} \quad (1)$$

де  $K = \Phi/C$  — коефіцієнт, який характеризує збільшення об'ємної частки дисперсної фази за рахунок наявності на поверхні частинок гідратних оболонок;  $C$  — об'ємна частка дисперсної фази без гідратних оболонок, визначена ваговим методом [3];  $\Phi$  — об'ємна частка гідратованої дисперсної фази.

Для визначення величини  $\Phi$  використовували рівняння Ванда [5]

$$(\eta_s - \eta_0) / \eta_0 = 2,5\phi + 7,349\phi^2 \quad (2)$$

де  $\eta_s$  і  $\eta_0$  — динамічна в'язкість відповідно суспензії та дисперсійного середовища.

Значення рН розчинів визначали за допомогою універсального іономеру ЕВ-74 зі скляним електродом. Для зміни рН використовували 0,1 М розчини  $\text{HNO}_3$  і  $\text{KOH}$ .

Флотаційну обробку суспензій здійснювали на пневматичній флотаційній установці, описаній в [2], упродовж 10 хв.

Проведені дослідження показали (рис. 2 – 3), що частинки збирача більш гідратовані, ніж частинки сублату. Про це свідчать величини радіусів гідратованих частинок збирача  $(1,6 - 2,1) \cdot 10^{-7}$  м і сублату  $(1,0 - 1,2) \cdot 10^{-7}$  м, а також товщин їхніх гідратних оболонок, що склали відповідно  $(0,9 - 1,0) \cdot 10^{-7}$  і  $(0,2 - 0,5) \cdot 10^{-7}$  м.

Мінімальне значення товщини гідратних оболонок частинок збирача і сублату приходить на такі значення рН, при яких електрокінетичний потенціал частинок мінімальний (рис. 2). Цим же значенням рН відповідають максимальні значення ступеня флотаційного виділення торію (рис. 1). Більш високі позитивні значення електрокінетичного потенціалу частинок сублату порівняно з частинками збирача в інтервалі рН 2 – 7 зумовлені адсорбцією позитивно заряджених іонів торію  $\text{Th}^{4+}$  і продуктів його гідролізу ( $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ ,  $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Th}(\text{OH})_3^+$ ) на поверхні частинок збирача.

При збільшенні температури від 20 до 50°C відбувається зменшення радіусу частинок як збирача, так і сублату (рис. 3) в результаті їхньої дегідратації, про що свідчить зменшення товщини гідратних оболонок частинок та їх питомої гідратації  $W_h$  (табл.).

Таблиця

Характеристика гідратації частинок збирача і сублату в залежності від температури

T, К	$R \cdot 10^7$ , м	$\varphi$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	$\Delta \cdot 10^7$ , м	$W_h \cdot 10^2$ , г H <sub>2</sub> O/ г ПАР	$\Delta H_h$ , кДж/моль	$\Delta S_h$ , Дж/(моль·К)
Збирач (рН 3,5)						
293	1,65	0,048	1,05	4,93		-96,80
303	1,56	0,039	0,96	4,15	-21,06	-95,97
313	1,50	0,023	0,81	2,36		-98,44
323	1,43	0,021	0,76	2,24		-96,79
Збирач (рН 7,0)						
293	2,03	0,048	1,30	4,01		-73,78
303	1,67	0,034	0,99	3,32	-13,78	-73,79
313	1,20	0,024	0,65	3,02		-73,13
323	0,96	0,016	0,47	2,37		-73,78
Сублат (рН 7,0)						
293	1,21	0,017	0,23	0,96		-136,55
303	0,98	0,013	0,12	0,58	-28,70	-137,67
313	0,75	0,011	0,05	0,38		-138,19
323	0,44	0,010	0,02	0,33		-136,43

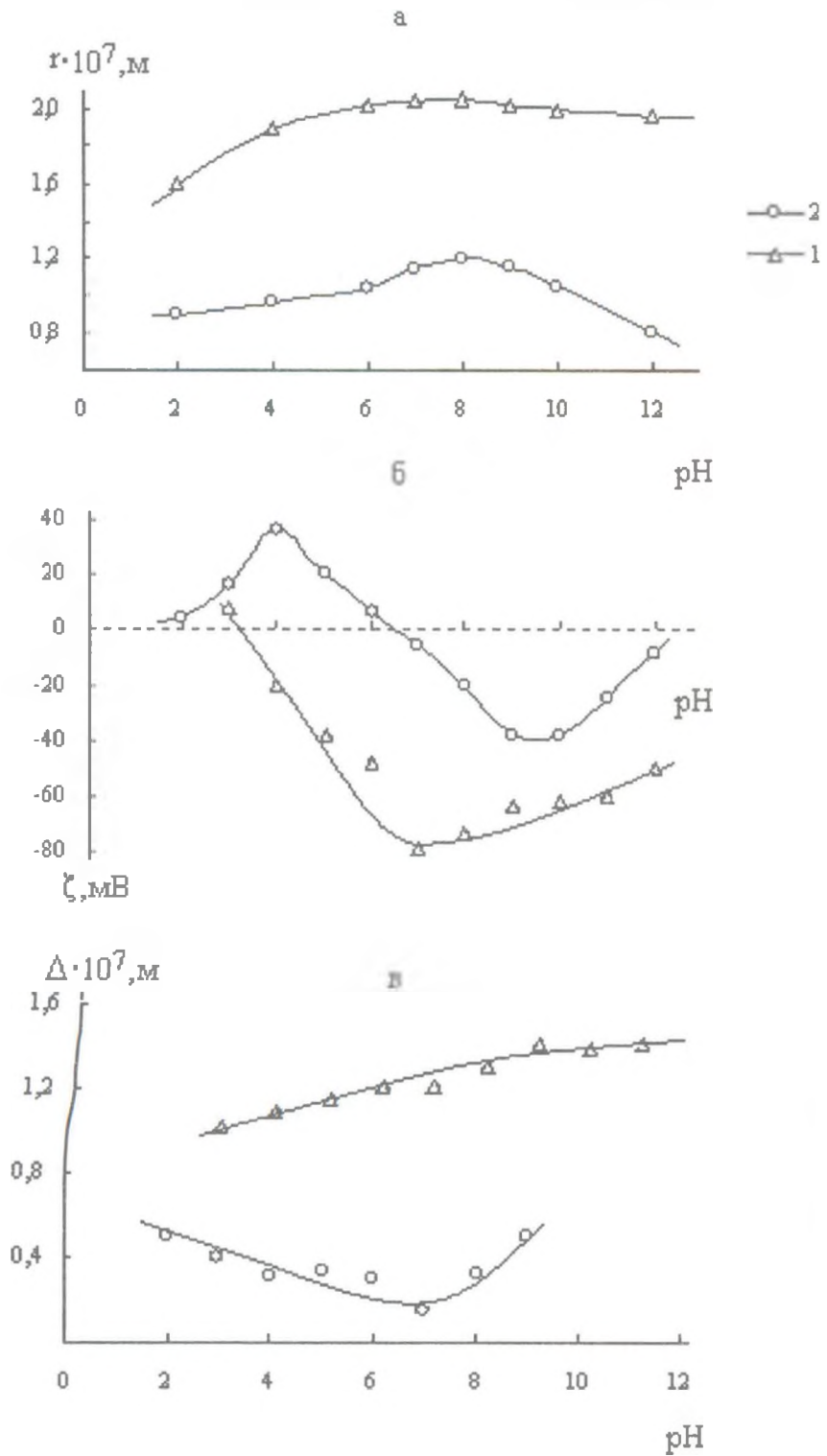


Рис. 2. Вплив рН на: а – радіус ( $r$ ) частинок збирача (1) і сублату (2); б – їхній електрокінетичний ( $\zeta$ ) потенціал; в – товщину ( $\Delta$ ) гідратної оболонки

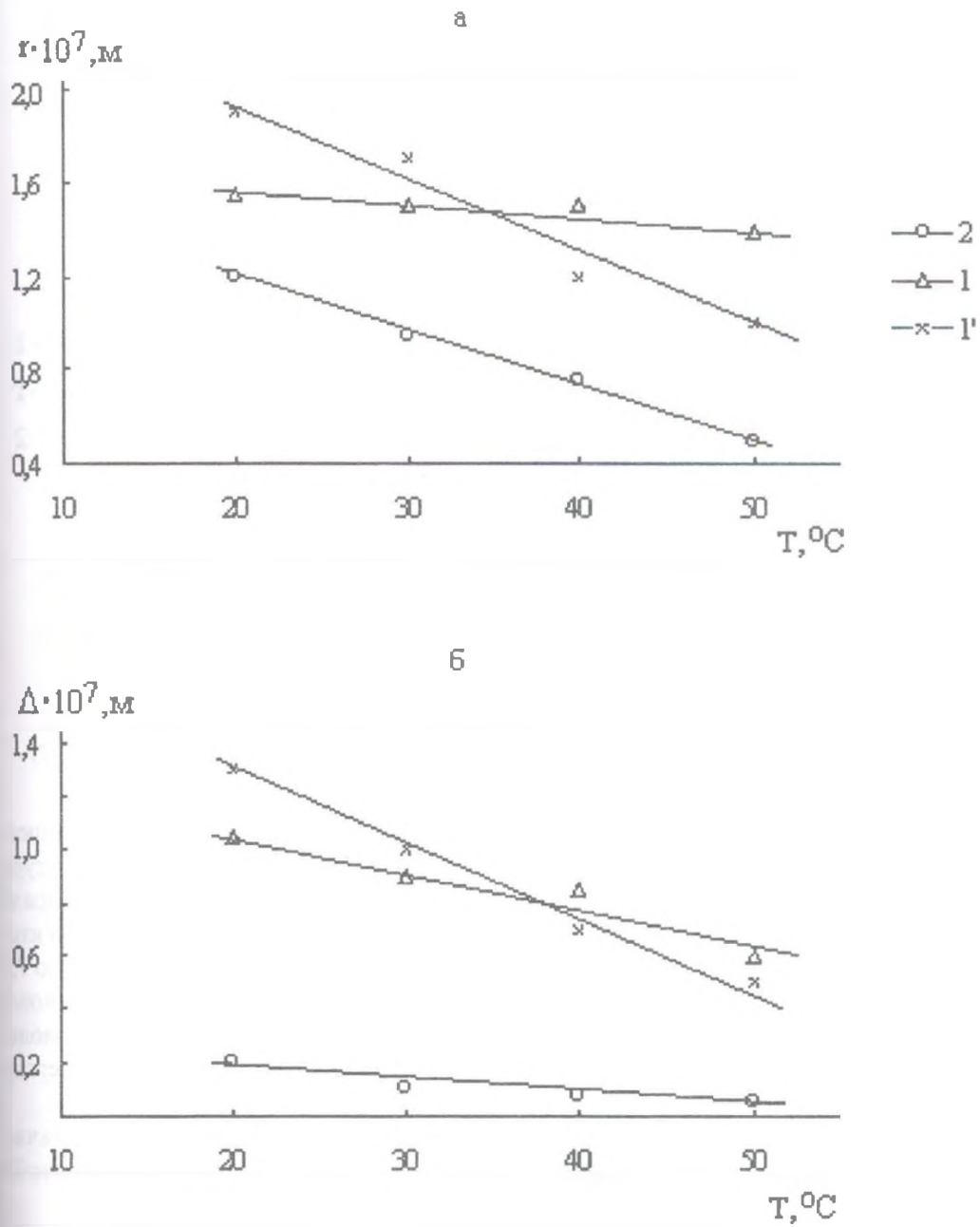


Рис. 3. Вплив температури (Т) розчинів на: а – радіус (r) частинок збирача (1, 1') і сублату (2); б – товщину (Δ) гідратної оболонки.  
Значення рН: 1 – 3,5; 1', 2 – 7,0

Термодинамічні характеристики – ентальпію  $\Delta H_h$  та ентропію  $\Delta S_h$  гідратації визначали [6] по залежності питомої гідратації від температури (рис.4):

$$\lg W_h = \Delta H_h / 2,3RT + \Delta S_h / 2,3R.$$

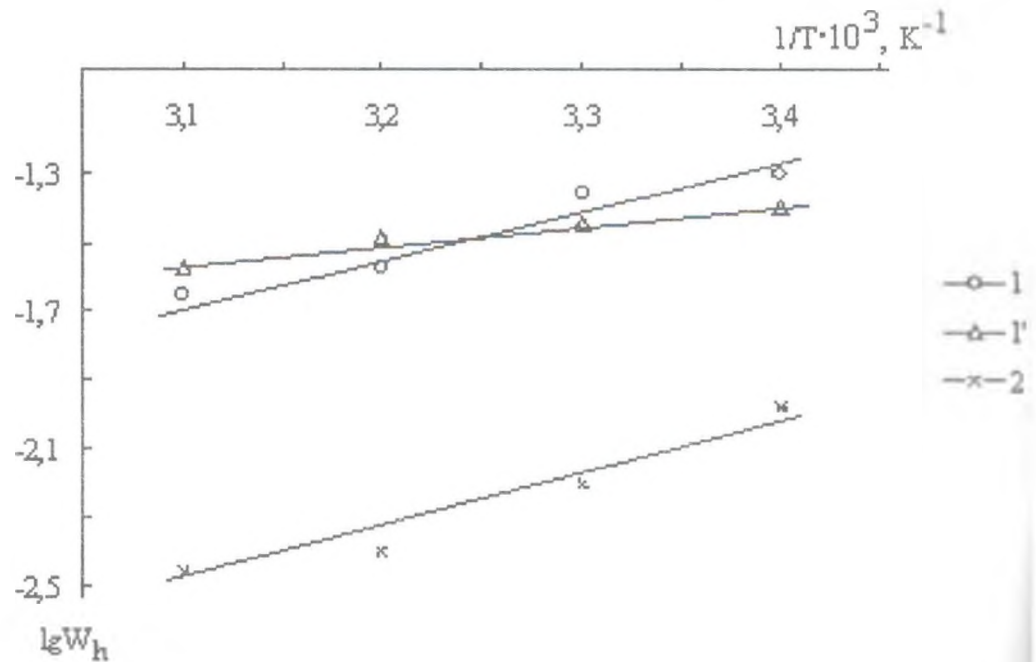


Рис. 4. Залежність питомої гідратації ( $\lg W_h$ ) частинок збирача (1, 1') і сублату (2) від  $1/T$

З таблиці випливає, що ентропія та ентальпія гідратації негативні. Зменшення ентропії системи в процесі гідратації пов'язане з упорядкуванням структури розчинів (перш за все, структури води) в результаті гідратації частинок збирача і сублату. Величина ентальпії гідратації близька до ентальпії водневого зв'язку [7]. Зменшення значення  $\Delta H_h$  частинок збирача при збільшенні рН від 3,5 до 7,0 приводить до збільшення ступеня іонізації карбоксильних груп пальмітинової кислоти і збільшення вкладу іон-дипольної взаємодії карбоксилат-іонів з молекулами (диполями) води. Енергія такої взаємодії, як відомо [8], нижча за енергію водневого зв'язку.

Таким чином, товщина гідратної оболонки частинок, що визначає гідрофільність і змочуваність їхньої поверхні, може служити одним з критеріїв флотаційної активності частинок.

### Література

1. Кузькин С.Ф., Гольман А.М. Флотация ионов и молекул. – М.: Недра, 1971. – 133 с.
2. Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Эрнандес Р.Г. Тонкодиспергированные твердые растворы пальмитиновой кислоты в парафине как флотационные собиратели ионов тория // Изв. вузов. Горный журнал. – 1993, №2. – С. 126 – 130.
3. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии/ Под ред. Ю.Г.Фролова, А.С.Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.

4. Кузнецова А.М., Волков В.А., Александрова Е.М. Влияние электролитов на гидратацию неионогенных ПАВ в водных растворах и в адсорбционных слоях // Коллоидный журнал. — 1976. — Т.38, №1. — С.172 — 175.
5. Vand V. Viscosity of solutions and suspensions. I. Theory // J. of Physical and Colloidal Chemistry. — 1949. — V.52., N2. — P.277 — 279.
6. Родионова Р.В., Волков В.А., Касимова Т.А. Влияние температуры на гидратацию частиц полистиролэтоксималеинатных латексов // Коллоидный журнал. — 1979. — Т.41, №1. — С.168 — 171.
7. Химический энциклопедический словарь. — М.: Изд-во “Советская энциклопедия”, 1983. — 800 с.
8. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. — Л.: Химия, 1988. — 200 с.

**О. В. Перлова, В. Ф. Сазонова**

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

#### **К ВОПРОСУ О ГИДРОФИЛЬНОСТИ СОБИРАТЕЛЯ И СУБЛАТА ПРИ ФЛОТАЦИОННОМ ВЫДЕЛЕНИИ ИОНОВ ТОРИЯ**

##### **Резюме**

На основании электрофоретических и вискозиметрических исследований, а также расчета толщин гидратных оболочек частиц собирателя и сублата показана принципиальная возможность оценки гидрофильности частиц и ее влияние на эффективность флотационного выделения ионов тория. Изучено влияние на гидрофильность частиц рН среды и температуры. Установлено, что гидрофильность частиц собирателя выше, чем сублата, что способствует более эффективному флотационному выделению последних.

**Ключевые слова:** гидрофильность, гидратная оболочка, торий, флотация.

**O. V. Perlova, V. F. Sazonova**

Odessa national university I.I.Mechnikova, chemical faculty,  
faculty physical and colloidal chemistry,  
st. Dvoryanskaya, 2, Odessa, 65026, Ukraine

#### **TO THE QUESTION ABOUT HYDROPHILY THE COLLECTOR AND SUBLATE AT FLOTATIONAL ISOLATION OF THORIUM IONS**

##### **Summary**

On the basis electrophoretic and viscometric researches and also calculation of thickness hydrated environments of particles of the collector and sublate the basic opportunity of an estimation hydrophily particles and its influence on efficiency to flotational isolation of thorium ions is shown. Influence on hydrophily particles pH environments medium and temperatures is investigated. It is established, that hydrophily particles of the collector is higher, than sublate, that promotes more effective to flotational isolation of the last.

**Key words:** hydrophily, hydrated environment (coating), thorium, flotation.