

УДК 541.183: 622. 765

Л. О. Сінькова

Одеський національний університет, кафедра фізичної та колоїдної хімії,  
вул. Дворянська 2, м. Одеса, 65026, Україна

## ВПЛИВ ЧАСУ СТАРІННЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ МИЛ ЦИНКУ НА ДЕЯКІ ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Нефелометрично вивчена кінетика процесу старіння колоїдних розчинів ундеканату, лаурату та тридеканату цинку. Встановлено, що в процесі старіння істотно змінюється рН розчинів. При вихідних значеннях рН колоїдних розчинів від 3 до 7 збільшення часу старіння супроводжується збільшенням рН, в той час як при рН вихідних розчинів 8 та вище – зменшенням. Максимальна зміна величини рН в процесі старіння спостерігається при рН 5. Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу жирної кислоти, яка утворює мило цинку, величина рН зменшується в меншій мірі. Явища, які спостерігались, були зв'язані з ефективністю процесу флотаційного виділення із водних розчинів йонів цинку за допомогою калієвих солей насичених жирних кислот.

**Ключові слова:** мила цинку, старіння, флотація.

При очищенні стічних вод промислових підприємств, які мають значні об'єми стоків з незначним вмістом токсичних або цінних домішок, часто доводиться зустрічатися з утворенням стійких колоїдних розчинів, що утворюються при зв'язуванні компонентів, що виділяються, в важкорозчинні сполуки, та з розділенням фаз [1,2]. Це відноситься як до класичного методу очищення стічних вод – осадження [1], так і до відносно нового – методу йонної флотації [3], оскільки, як показано в роботах деяких дослідників [4–6], процес флотації протікає найбільш ефективно в тих випадках, коли виділяемі йони зв'язуються в важкорозчинні сполуки та коли збирач, який додається до розчину, являється одночасно й осаджувачем йонів.

Утворення стійких колоїдних розчинів при додаванні в стічні води осаджувачів створює додаткові труднощі для роботи очисних споруд, причому ефективність процесу очищення визначається колоїдно-хімічними властивостями дисперсної фази систем, що утворюється, та зокрема, її старінням.

Дана робота присвячена вивченню часу старіння колоїдних розчинів мил цинку на деякі їх властивості.

Об'єктами дослідження були  $(0,2 - 1,0) \cdot 10^{-4}$  М водні розчини ундеканату, лаурату та тридеканату цинку, які отримували введенням в розчини хлориду цинку осаджувачів — калієвих солей жирних кислот. Вибір в якості об'єктів дослідження сполук цинку був обумовлений високою токсичністю вказаних йонів [7] та необхідністю їх виділення із стічних вод.

Осаджувачі у вигляді 0,08 – 0,7%-них водних розчинів отримували за методикою [8] та додавали до розчинів хлориду цинку дробними порціями в кількості, яка стехіометрично необхідна для утворення середніх солей  $Zn(RCOO)_2$ , де  $RCOO^-$  — аніон відповідної жирної кислоти.

Взаємодія між йонами цинку та осаджувачами, які додавали до розчинів, протікала швидко і супроводжувалась утворенням колоїдних мил цинку. Необхідні значення рН розчинів встановлювали після додавання до них осаджувачів з допомогою розчинів соляної кислоти та гідроксиду калію. Вимірювання значення рН розчинів здійснювали на універсальному іономері ЕВ-74 зі скляним електродом.

Флотаційну обробку розчинів здійснювали на установці з диспергуванням повітря пористою перегородкою за методикою [9]. Мутність колоїдних розчинів вимірювали за допомогою нефелометру НФМ [10].

Досліди показали, що зі збільшенням часу витримування колоїдних розчинів мил цинку до флотації ступінь виділення з них дисперсної фази збільшується (рис. 1). Як правило, це пов'язується зі старінням дисперсної фази, яке супроводжується ущільненням та дегідратацією її частинок [6, 11]. Для підтвердження сказаного було проведено нефелометричне дослідження процесу старіння колоїдних розчинів мил цинку.

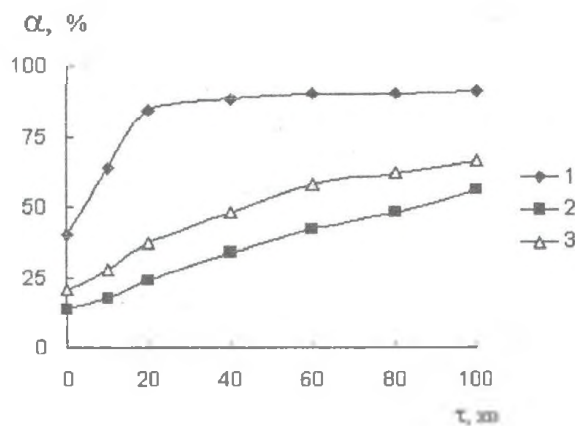


Рис. 1 Вплив часу старіння розчинів ундеканату (1), лаурату (2) та тридеканату (3) цинку на ефективність ( $\alpha$ ) флотаційного виділення з них дисперсної фази

Досліди показали, що нефелометричні криві, які відображають процес старіння дисперсної фази колоїдних розчинів мил цинку, складаються з трьох ділянок (рис. 2), які відображають, на наш погляд, різні стадії процесу коагуляції.

Гілки кривих, які піднімаються, описують першу стадію коагуляції, яка може бути пояснена процесами перекоонденсації, що мають місце у дисперсіях вивчаємих мил через рідку фазу. Завдяки явищу перекоонденсації мутність суспензій збільшується з часом до певного значення (рис. 2). В ході першої стадії процесу утворюються первинні агрегати, поверхня яких покрита насиченим шаром стабілізатора. Для подальшого злипання таких агрегатів необхідно прорвати адсорбційно-насичений та в значній мірі гідратований шар, тобто подолати потенціальний бар'єр, який має поряд з електростатичною і неелектростатичну природу. Висота цього потенціального бар'єру виявляється в уповільнюванні коагуляції та наявності певного індукційного періоду на кривих. Швидкість процесу різко зменшується, розмір частинок при цьому практично не змінюється.

Гілки кривих, що опускаються, відображають наступну стадію коагуляції, в ході якої мутність суспензій зменшується внаслідок утворення з первинних агрегатів крупних частинок та їх подальшої седиментації. Зі збільшенням довжини

## Вплив часу старіння колоїдних розчинів мил цинку

вуглеводневого радикалу жирної кислоти, яка входить до складу мила, тривалість індукційного періоду збільшується (рис. 2).

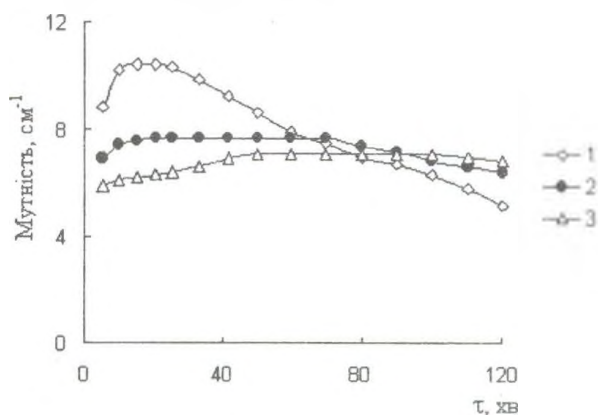


Рис. 2. Вплив часу старіння колоїдних розчинів ундеканату (1), лаурату (2) та тридеканату (3) цинку на їх мутність.

Цікавим є той факт, що, як показали проведені дослідження, в процесі старіння колоїдних мил цинку істотно змінюється значення рН їх розчинів (рис. 3 а, б), причому при значеннях рН вихідних розчинів мил цинку від 3 до 7 (включно) збільшення часу старіння розчинів супроводжується збільшенням значення рН (рис 3 а), в той час як при значеннях рН розчинів мил цинку 8 та більше – зменшенням (рис. 3 б).

Максимальна зміна величини рН в процесі старіння колоїдних розчинів мил

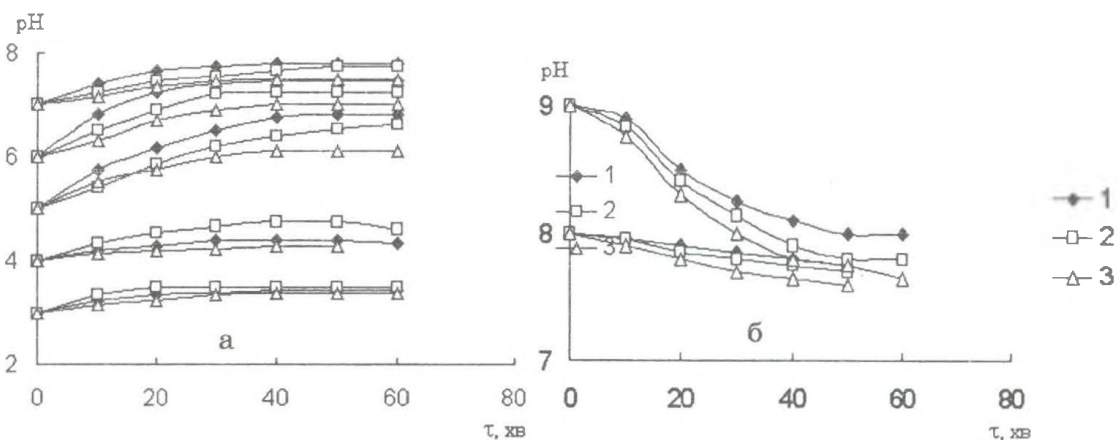


Рис. 3 Вплив часу старіння колоїдних розчинів ундеканату (1), лаурату (2) та тридеканату (3) цинку на значення їх рН (а — слабокисле та нейтральне середовище; б – слаболужне) цинку спостерігається при вихідному значенні рН, яке дорівнює 5. Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу жирної кислоти, що утворює мило, величина рН змінюється в меншій мірі.

Зміна значення рН в процесі старіння колоїдних розчинів мил цинку можна, в першому наближенні, зв'язати з утворенням в системі “кислих” та “основних” мил [12]. “Кислі” мила утворюються за умов малого за величиною гідролітичного розкладу солі полівалентного металу; їх склад зі зменшенням значення рН змінюється від мил повного стехіометричного заміщення до їх молекулярного

розпаду через миля з різним за величиною проникненням йонів  $H^+$  в їх міцели. “Основні” миля легко утворюють основні солі, які отримуються гідролітично; їх склад зі збільшенням значення рН змінюється від хімічно неповних за заміщенням жирною кислотною миль до хемосорбційних сполук лужного миль з гідроксидом металу та з різною за величиною адсорбцією йонів  $OH^-$ .

Нами був визначений вміст різних типів миль в колоїдних розчинах миль цинку по методиці [12]. Експеримент показав, що вміст “кислих” миль в системі збільшується до рН 7, після чого зменшується (табл. 1). Дані по вмісту вказаних миль корегують з даними по зміні рН розчинів з різним значенням рН в процесі старіння (рис. 3).

Таблиця 1

Вплив значення рН на вміст “кислих” миль, які утворюються при введенні в розчини хлориду цинку ундеканату (1), лаурату (2) та тридеканату (3) калію

Значення рН	Вміст “кислих” миль, %		
	1	2	3
4	27	31	34
5	42	36	35
6	46	42	40
7	48	44	43
8	32	36	40
9	23	31	38
10	22	30	37

Зміна значень рН спостерігається і в процесі флотаційної обробки розчинів (табл. 2). Наприклад, при флотаційному виділенні йонів цинку за допомогою калієвих миль різних жирних кислот максимальна зміна рН спостерігається при рН вихідних розчинів, які дорівнюють п'яти, тобто при такому ж значенні рН, яке є характерним для процесу старіння (рис. 4 та табл. 2).

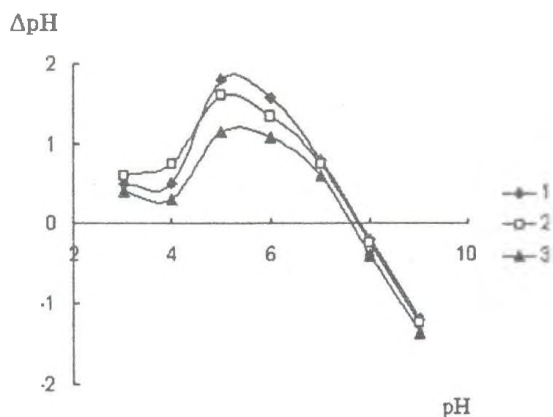


Рис. 4. Залежність зміни значення рН ( $\Delta pH$ ) в процесі старіння від значення рН вихідних розчинів ундеканату (1), лаурату (2) та тридеканату (3) цинку.

Залежність зміни значення рН ( $\Delta$ рН) в процесі флотації від значення рН вихідних колоїдних розчинів ундеканату (1) та лаурату (2) цинку.

Значення рН	$\Delta$ рН	
	1	2
3	0	0
4	0,3	0,4
5	0,6	0,7
6	0,7	0,8
7	-0,1	0,2
8	-0,8	-0,8
9	-1,8	-1,5
10	-2,3	-2,0
11	-1,5	-1,2
12	-0,3	-0,1

### Література

1. Баймаханов М. Т., Лебедев К. Б., Антонов В. Н. и др. Очистка и контроль сточных вод предприятия цветной металлургии. — М.: Металлургия, 1983. — 192с.
2. Коган Б. И. Современные методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. — М.: Министерство цветной металлургии СССР, 1975. — 38с.
3. Кузькин С. Ф., Гольман А. М. Флотация ионов и молекул. — М.: Металлургия, 1972. — 165с.
4. Скрылев Л. Д., Синькова Л. А. Калиевые соли жирных кислот как осадители ионов щелочноземельных металлов. // Ж. прикл. химии. 1977. — Т.50, № 5, С. 1008—1011.
5. Скрылев Л. Д., Лопатенко Л. М., Синькова Л. А. Растворимость сублатов, образующихся при взаимодействии ионов свинца с калиевыми солями насыщенных жирных кислот. // Изв ВУЗ "Химия и химическая технология". — 1986. — Т.29, № 7, С. 75-77.
6. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация. — Киев, УМК ВО, 1992. — 216с.
7. Грушко Я. М. Вредные неорганические вещества в промышленных сточных водах. — Л.: Химия, 1979. — 160с.
8. Маркина Э. Н., Цикурина Н. Н., Костова Н. З., Ребиндер П. А. Определение ККМ водных растворов мыл кондуктометрическим методом. // Коллоидный журнал. — 1964. — Т.26, № 1, С. 76-84.
9. Скрылев Л. Д., Осоков В. К. Флотация как метод очистки нефтесодержащих сточных вод. // Химия и технология воды. — 1981. — Т.3, № 2, С. 122-128.
10. Практикум по коллоидной химии. / Под ред. И. С. Лаврова. — М.: Высш. шк., 1983. — 216с.
11. Скрылев Л. Д., Дашук Л. А. Флотационная активность коллоидно-растворенных мыл щелочноземельных металлов. // Изв. ВУЗ "Горный журнал". — 1976. — № 12, С. 130-133.
12. Алейников Н. А., Макарова А. М. Образование и свойства металлических мыл в разбавленных водных растворах. // Докл. АН СССР. — 1959. — Т.124, № 4.

**Л. А. Сінькова**

Одесский национальный университет, кафедра физической и коллоидной химии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

**ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ СТАРЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ МЫЛ  
ЦИНКА НА НЕКОТОРЫЕ ИХ СВОЙСТВА**

**Резюме**

Нефелометрически изучена кинетика процесса старения коллоидных растворов ундеканата, лаурата и тридеканата цинка. Установлено, что старения существенно изменяется рН растворов. При исходных значениях рН коллоидных растворов от 3 до 7 увеличение времени старения сопровождается увеличением рН, в то время как при рН исходных растворов 8 и выше – уменьшением. Максимальное изменение величины рН в процессе старения наблюдается при рН 5. С увеличением длины углеводородного радикала жирной кислоты, образующей мыло цинка, величина рН изменяется в меньшей степени. Наблюдаемые явления связаны с эффективностью процесса флотационного извлечения из водных растворов ионов цинка, собранных с помощью калиевых солей насыщенных жирных кислот.

**L. A. Sinkova**

Odessa I. I. Mechnikov National University,  
Department of Physical and Colloidal Chemistry,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**AGEING TIME INFLUENCE OF ZINC SOAP COLLOID SOLUTION  
ON SOME OF THEIR PROPERTIES**

**Summary**

Ageing processes kinetics of colloid solution of zinc undecanate, laureate and tridecanate has been studied nephelometrically. It has been found that pH of solutions essentially changes during the ageing process. At the initial colloid solutions pH values from 3 to 7 the increase of ageing time is accompanied by the pH increase while at pH of initial solutions equal to 8 or more we have the decrease of pH.

The highest possible changes of pH values during the ageing process are observed at pH 5. With the length increase of the fat acid hydrocarbon radical, which forms zinc soap, pH value changes to a less degree.

The observed phenomena are related to the process efficiency of flotational extraction of zinc ions collected with the help of saturated fat acid potassium salts from aqueous solutions.