

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

На правах рукописи

Горбачева Александра Андреевна



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ ОЛЕАТА
НАТРИЯ И ЭТОКСИЛИРОВАННЫХ ЭФИРОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Черемисина О.В.

Санкт-Петербург – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1 ПАВ и их использование	9
1.2 Химические и минералогические особенности строения апатит-нефелиновых руд	10
1.3 Физико-химические критерии подбора ПАВ в качестве реагента-собираателя для флотации апатитовых руд.....	15
1.3.1 Сорбция ПАВ на минеральной поверхности и термодинамические модели сорбционных равновесий	16
1.3.2 Термодинамическая модель сорбции ПАВ на границе «жидкость-газ»	19
1.3.3 Влияние поверхностных характеристик ПАВ на межфазных границах на эффективность извлечения апатита из руд.....	25
1.4 Поверхностные характеристики этоксилированных эфиров фосфорной кислоты	31
1.5 Современные реагенты, используемые для обогащения апатитовых руд	33
1.6 Выводы по Главе 1	35
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ, ПРЕДМЕТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.1 Объект и предмет исследования	37
2.2 Характеристика исследуемых анион-поверхностных веществ	37
2.2 Характеристика минералов и методика синтеза модельных образцов апатита.....	42
2.3 Методы и методики исследования	44
2.3.1 Определение поверхностного натяжения на границе «жидкость-газ».....	44
2.3.2 ИК-спектроскопия.....	45
2.3.3 Флотация апатит-нефелиновой руды	45
2.3.4 Турбидиметрический метод определения радиуса мицелл	46
2.3.5 Кондуктометрический метод	46
2.4 Термодинамические характеристики адсорбции на границах раздела «жидкость–газ» и «жидкость–жидкость»	47
2.5 Выводы по Главе 2	51
ГЛАВА 3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПАВ	53
3.1 Изотермы поверхностного натяжения и физико-химические параметры поверхностного слоя олеата натрия	53
3.2 Изотермы поверхностного натяжения и параметры поверхностного слоя Phospholan PE65	58
3.3 Изотермы поверхностного натяжения и физико-химические параметры поверхностного слоя Astolan PE40.....	63

3.4	Изотермы поверхностного натяжения и параметры поверхностного слоя Astolan PE60.....	68
3.5	Изотермы поверхностного натяжения и параметры поверхностного слоя Astolan PE55.....	72
3.6	Изотермы поверхностного натяжения и параметры поверхностного слоя Фосфола-6	76
3.7	Характеристика физико-химических параметров поверхностных слоев, образованных олеатом натрия и этоксилатами фосфорной кислоты	81
3.8	Выводы по Главе 3	85
ГЛАВА 4 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕШАННЫХ МИЦЕЛЛ ОЛЕАТА НАТРИЯ И ЭТОКСИЛИРОВАННЫХ ЭФИРОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ		87
4.1	Изотермы поверхностного натяжения бинарной смеси олеата натрия и Phospholan PE65 и термодинамическая характеристика смешанных мицелл.....	87
4.2	Изотермы поверхностного натяжения бинарной смеси олеата натрия и Astolan PE40 и термодинамическая характеристика смешанных мицелл.....	95
4.3	Изотермы поверхностного натяжения бинарной смеси олеата натрия и Astolan PE60 и термодинамическая характеристика смешанных мицелл.....	102
4.4	Изотермы поверхностного натяжения бинарной смеси олеата натрия и Astolan PE55 и термодинамическая характеристика смешанных мицелл.....	109
4.5	Изотермы поверхностного натяжения бинарной смеси олеата натрия и Фосфола-6 и термодинамическая характеристика смешанных мицелл.....	116
4.6	Физико-химические параметры смешанных мицелл, образованных олеатом натрия и этоксилатами фосфорной кислоты	123
4.7	Выводы по Главе 4	127
ГЛАВА 5 ФЛОТАЦИЯ АПАТИТА ОЛЕАТОМ НАТРИЯ И ЭТОКСИЛИРОВАННЫМИ ЭФИРАМИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ		129
5.1	Флотация мономинеральной фракции индивидуальными ПАВ	129
5.2	Флотация мономинеральной фракции бинарной смесью олеата натрия и этоксифосфорных эфиров.....	131
5.3	Выводы по Главе 5	133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		135
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		137
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт внедрения.....		149
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Свидетельство о получении патента на изобретение.....		151

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Флотационное обогащение апатитовых руд является ключевым процессом в обеспечении промышленности и сельского хозяйства фосфатным сырьем. Однако истощение запасов богатых руд и увеличение доли труднообогатимого минерального сырья с низким содержанием P_2O_5 (12–15%) требуют совершенствования реагентных режимов. Традиционные жирнокислотные собиратели (олеат натрия, талловое масло) обладают недостаточной селективностью и высокой чувствительностью к составу пульпы, что снижает эффективность извлечения апатита.

Особую сложность представляет обогащение руд с гипергенными изменениями, содержащими коллоидные пленки оксидов железа и глинистые минералы, ухудшающие флотацию. Кроме того, рост доли сопутствующих минералов (нефелин, эгирин) требует разработки новых отечественных реагентных композиций, обеспечивающих селективное разделение. Необходимость снижения зависимости от импортных флотационных реагентов (Phospholan PE65) и разработка отечественных аналогов продиктованы потребностью отечественной промышленности.

Повысить эффективность флотации апатит-нефелиновой руды возможно использованием смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ), таких как жирные кислоты и этоксилированные эфиры фосфорной кислоты, проявляющих синергетический эффект. Поэтому актуальность работы обусловлена необходимостью комплексного исследования поверхностных адсорбционных слоев ПАВ, мицеллообразования и влияния структурных особенностей ПАВ на их флотационную активность, определения термодинамических параметров синергетического эффекта извлечения апатитового концентрата, что позволит на порядок сократить количество тестируемых реагентов и существенно оптимизировать технологические процессы.

Результаты работы могут быть использованы в модернизации схем обогащения апатит-нефелиновой руды на действующих предприятиях, что особенно важно в условиях растущего спроса на фосфорные удобрения и стратегической задачи импортозамещения.

Степень разработанности темы. В отечественной и зарубежной литературе достаточно подробно описано явление возникновения синергизма между ионогенными и неионогенными ПАВ, а также катионными и анионными (АПАВ) поверхностно-активными веществами.

Изучением химии поверхностно-активных веществ во флотационном методе обогащения занимались такие ученые, как Русанов А.И., Филиппов Л.О., Кондратьев С.А., Митрофанова Г.В., Rosen M.J., Veena Rai, Somasundaran P., Pugh R., Finch, J.A. Их работы внесли большой вклад в моделирование процессов поведения ПАВ на межфазных границах в условиях флотационного обогащения руд.

Несмотря на обширные исследования в области изучения физико-химических параметров синергии ПАВ различного типа, особенностям межмолекулярного взаимодействия анион поверхностно-активных веществ, имеющих одинаковый заряд функциональных групп, уделялось недостаточное внимание как в теоретическом, так и в прикладном аспекте.

Объект исследования – адсорбционные слои на поверхности раздела фаз «жидкость-воздух» и смешанные мицеллы, образованные анионноактивными ПАВ: олеатом натрия и этоксилированными эфирами фосфорной кислоты, формирующиеся за счет межмолекулярных взаимодействий углеводородных радикалов.

Предмет исследования – совокупность самопроизвольных процессов, происходящих в межфазной поверхности адсорбционных слоев и объемных фаз.

Цель настоящей работы – определение термодинамических характеристик межфазных процессов, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз «жидкость-воздух» и мицеллообразования в объеме водной фазы бинарной смеси на основе олеата натрия и этоксилированных эфиров фосфорной кислоты.

Идея работы заключается в установлении взаимосвязи между термодинамическими характеристиками межфазных процессов и флотационной активностью анионных ПАВ для научно обоснованного выбора реагентных композиций при обогащении апатитовых руд.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения следующих **задач**:

- установление взаимосвязи природы реагента и величины поверхностного натяжения, критической концентрации мицеллообразования;
- определение физико-химических свойств адсорбционных слоев индивидуальных ПАВ: этоксилированных эфиров фосфорной кислоты (Phospholan PE65, Astolan PE40, Astolan PE60, Astolan PE55, Фосфол-6) и олеата натрия на границе раздела «раствор-воздух»;
- расчет физико-химических параметров образования мицелл индивидуальных ПАВ;
- выявление синергетического эффекта собирательных смесей и его связи с термодинамическими параметрами адсорбционных слоев и мицеллообразования;
- определение физико-химических параметров мицеллообразования олеата натрия и этоксилированных эфиров фосфорной кислоты;
- оценка полученных научных данных и результатов проведенных исследований в процессе флотации апатитовой руды смесью олеата натрия и фосфорорганических эфиров.

Научная новизна работы:

- Определены термодинамические параметры адсорбционных слоев индивидуальных ПАВ;

- Установлено влияние степени этоксилирования углеводородного радикала фосфорорганических ПАВ на поверхностные свойства адсорбционных слоев и мицелл;
- Выявлена связь между синергетическим эффектом бинарной смеси ПАВ в процессе флотации мономинеральной фракции апатита и термодинамическими параметрами мицеллообразования в щелочной среде ($\text{pH}=10$).
- Определена корреляция между площадью поперечного сечения структурной единицы ПАВ и степенью извлечения апатита.

Соответствие паспорту специальности.

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по пунктам:

п.3 Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях.

п.4 Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования.

п.9 Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

Теоретическая и практическая значимость работы. Физико-химический подход, основанный на установлении термодинамических характеристик образования адсорбционных слоев и смешанных мицелл, позволяет обосновывать возникновение синергизма между олеатом натрия и этоксилированными эфирами фосфорной кислоты с одинаковым зарядом функциональных групп.

На основе представлений термодинамических особенностей адсорбционных слоев и смешанных мицелл ПАВ экспериментально подтверждена эффективность использования смеси олеата натрия и этоксилированных эфиров фосфорной кислоты для флотации апатит-нефелиновой руды. Получен акт о внедрении результатов диссертационной работы, подтверждающий намерение использования результатов диссертационного исследования в инновационной деятельности Кировского филиала АО «Апатит» (от 10.12.2024, Приложение А).

Полученные результаты могут быть использованы не только в горно-обогатительной промышленности, но и в смежных областях, таких как переработка фосфатного сырья для производства удобрений, что соответствует стратегии импортозамещения и устойчивого развития минерально-сырьевого комплекса России.

Методология и методы диссертационного исследования:

Для реализации поставленной цели и решения задач проводились исследования свойств поверхностно-активных веществ на межфазных границах на базе научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» и центра коллективного пользования Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II. В работе были использованы современные методы физико-химического анализа: рентгенофлуоресцентный, тензиометрический, ЯМР, ИК-спектроскопии, турбидиметрический, рН-метрический и кондуктометрический для изучения термодинамических параметров сорбции на границе раздела «жидкость-газ» и объеме водной фазы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Гидрофобно-гидрофильная ориентация этоксилированных ПАВ в поверхностном слое «вода-воздух» и в составе мицелл сопровождается понижением энергии Гиббса с определяющим вкладом энтропийного фактора, возрастающим в адсорбционном слое с увеличением степени этоксилирования углеводородной цепи.

2. Процесс образования смешанных мицелл на основе анионных ПАВ характеризуется отрицательными значениями энергии Гиббса, обусловленными высокими положительными величинами энтропии мицеллизации, и определяющими межмолекулярную устойчивость и возникновение синергизма к фосфатным рудам.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена использованием стандартизированных методов анализа, большим объемом экспериментальных и теоретических исследований, сходимостью результатов при многократной повторяемости экспериментов, воспроизводимостью полученных результатов и их сопоставимостью с литературными данными.

Апробация результатов диссертации. За последние 3 года принято участие в 4 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 4 международных:

Международная научно-практическая конференция имени Д.И. Менделеева (ноябрь 2022 года, г. Тюмень).

XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященная 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова «Химия и химическая технология в XXI веке» (май 2023 года, г. Томск).

XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (15–21 мая 2022 года, г. Санкт-Петербург).

Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы технического и технологического обеспечения инновационного развития» (ноябрь 2022 года, г. Оренбург).

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе зарубежной и отечественной научной литературы по теме исследования;

проведении лабораторных экспериментов по изучению физико-химических свойств АПАВ, определении термодинамических параметров на границе раздела фаз «вода-воздух» и мицеллообразования, установлении корреляции между структурой и свойствами исследуемых систем.

Публикации

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 8 печатных работах (пункты списка литературы № 2, 3, 4, 5, 25, 26, 51, 101), в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 2 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент на изобретение (Приложение Б).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 5 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 127 наименований, и 2 приложений. Диссертация изложена на 151 странице машинописного текста, содержит 128 рисунков и 51 таблицу.

Благодарности. Огромную благодарность и признательность автор выражает научному руководителю и педагогическому наставнику, д.т.н., профессору Черемисиной Ольге Владимировне, а также сотрудникам кафедры «Общей и физической химии» и научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» за поддержку и помощь в процессе подготовки диссертации к защите.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 ПАВ и их использование

Современные поверхностно-активные вещества (ПАВ) благодаря уникальной способности модифицировать межфазные границы нашли применение в ключевых областях промышленности: производство бытовых и промышленных моющих средств (оптимизация очищающих свойств), нефтегазовый сектор (увеличение нефтеотдачи, стабилизация эмульсий), полимерная индустрия, текстильное производство (улучшение смачиваемости), фармацевтика и косметика (солюбилизация активных компонентов), агрохимия (повышение эффективности пестицидов), горнодобывающая промышленность (флотация полезных ископаемых) [3]. Наличие ПАВ в составе реакционных смесей позволяет эффективно регулировать межфазные характеристики системы: обеспечить снижение поверхностного натяжения на границе «жидкость–газ», изменить гидрофобность твердой поверхности, улучшить растворимость примесных компонентов, а также стабилизировать эмульсии и пены. В свою очередь, практическое использование поверхностно-активных веществ почти всегда подразумевает комбинирование нескольких компонентов, поскольку сочетания различных ПАВ зачастую проявляют синергетический или антагонистический эффект [15, 50, 51].

В российских и международных публикациях достаточно подробно описано явление возникновения синергизма между ионогенными (ИПАВ) и неионогенными (НПАВ), а также катионными (КПАВ) и анионными (АПАВ) поверхностно-активными веществами [102, 65, 16]. Высокая степень изученности данных систем связана с их широким распространением в производственных процессах. Композиции ИПАВ – НПАВ используются при производстве термо-хроматических окон [77], порошков для стирки и средств для уборки [105], получении нано-размерных частиц [6], стабилизации эмульсий [99], увеличении нефтеотдачи пластов [49]. Возникновение синергизма в данных системах обусловлено внедрением неионного компонента в состав мицеллы, приводящим к уменьшению электростатического отталкивания между соседними молекулами ионных ПАВ, тем самым обеспечивая усиление боковых взаимодействий и снижение ККМ [108]. Сочетания типа КПАВ – АПАВ также являются одними из наиболее изученных мицеллярных систем [15, 30, 87]. Данное сочетание повсеместно используются при производстве высокоэффективных моющих средств, флотации силикатных руд, увеличении нефтеотдачи пластов, производстве полимерных материалов. Высокое межмолекулярное взаимодействие в композициях данного типа вызвано сильным электростатическим притяжением между катионной и анионной группами, приводящим к взаимной нейтрализации заряда, увеличению поверхностной активности и резкому снижению критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [116].

Другие комбинации ПАВ, хотя и исследованы в меньшей степени, также играют значимую роль в ряде ключевых производственных процессов. Так, например, текущий способ получения апатитового концентрата, добываемого на месторождениях Хибинского массива Кольского полуострова, требует применения композиции анионных поверхностно-активных веществ АПАВ – АПАВ [11, 14, 44], состоящих из жирных кислот и этоксилированных эфиров фосфорной кислоты. Апатит является одним из стратегически значимых полезных ископаемых страны и используется, главным образом, в сельском хозяйстве [97, 110] для увеличения плодородия почв после преобразования в фосфорные удобрения [86, 2]. Запасы фосфатных минералов надлежащего качества сильно ограничены и стремительно уменьшаются с каждым годом. В период с 01.02.2021 по 01.01.2023 запасы фосфатных руд (в пересчете на P_2O_5) по категориям А+В+С₁ снизились с 700,3 до 635,5 млн. тонн [20]. В тоже время спрос на сельскохозяйственную продукцию, напротив, имеет растущий тренд, что вынуждает вносить все большее количество удобрений. Формируется несоответствие спроса и предложение, что приводит к возникновению острой необходимости в совершенствовании текущей технологии добычи фосфатных руд для сохранения продовольственной и стратегической безопасности страны [4, 25].

В технологии получения апатитового концентрата используются многокомпонентные собирательные смеси, содержащие анионные поверхностно-активные вещества различного строения. Различие в структуре молекул ПАВ приводит к возникновению межмолекулярных эффектов, оказывающих прямое влияние на изменение свойств межфазных границ [42, 62, 123]. За все время освоения Хибинского массива были сформулированы и выдвинуты разные гипотезы, позволяющие с различной степенью достоверности прогнозировать эффективные сочетания ПАВ для обогащения руды. Тем не менее, несмотря на обилие данных, проблема выбора реагентов остается актуальной. По-прежнему отмечается недостаточность сведений о физико-химических особенностях совместного действия этоксилированных эфиров фосфорной кислоты и жирных кислот в условиях флотационного обогащения апатит-нефелиновой руды текущей переработки [2]. Являясь анионными поверхностно-активными веществами, бинарные смеси на основе этих ПАВ, проявляют синергизм в процессе флотации апатитовых руд. Имея одноименный заряд функциональных групп, мицеллы в водных растворах формируются и за счет межмолекулярных взаимодействий между гидрофобными радикалами олеата натрия и гидрофильно-гидрофобными углеводородными цепочками этоксилированных эфиров [51, 101].

1.2 Химические и минералогические особенности строения апатит-нефелиновых руд

По флотационной способности все минералы условно можно разделить на 3 группы:
1) обладающие сильной естественной флотиремостью с природной гидрофобной поверхностью

[69, 127]; 2) обладающие слабой естественной флотуемостью с незначительной гидрофобностью поверхности [114, 115]; 3) не обладающие естественной флотуемостью с гидрофильной поверхностью [84, 107]. Апатит относится к третьей категории и требует внедрения специальных реагентов для успешного извлечения. Идеальная формула фторапатита $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F})$. Реальный же состав природного минерала несколько сложнее и может быть описан следующей общей формулой - $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{REE}, \text{Na})_5(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$. Вариации содержаний P_2O_5 в апатите составляют от 27,32 до 42,2 % масс., SrO – от 0 до 61,84 % масс., REE_2O_3 – от 0 до 12,35 % масс., а F – от 1,7 до 3,78 % масс. [71].

Кристаллическая структура фторапатита представлена на рисунке 1.1. Структура кристалла состоит из отдельных ортофосфатных тетраэдров, соединенных катионами кальция. Ортофосфатные группы образуют скелет с двумя типами атомов Ca : участок связывания $[\text{Ca}_1]$, который занят четырьмя атомами кальция, координированными девятью связями с соседними атомами, и участок связывания $[\text{Ca}_2]$, который занят шестью атомами кальция, координированными семью связями с соседними атомами. Фторид (F^-) анионы расположены в тех же каналах, что и участок $[\text{Ca}_2]$, и обычно обладают высокой подвижностью. Сила связи увеличивается в следующем порядке: $\text{Ca} - \text{F} > \text{Ca}_1 - \text{O} > \text{Ca}_2 - \text{O} > \text{P} - \text{O}$ [117].

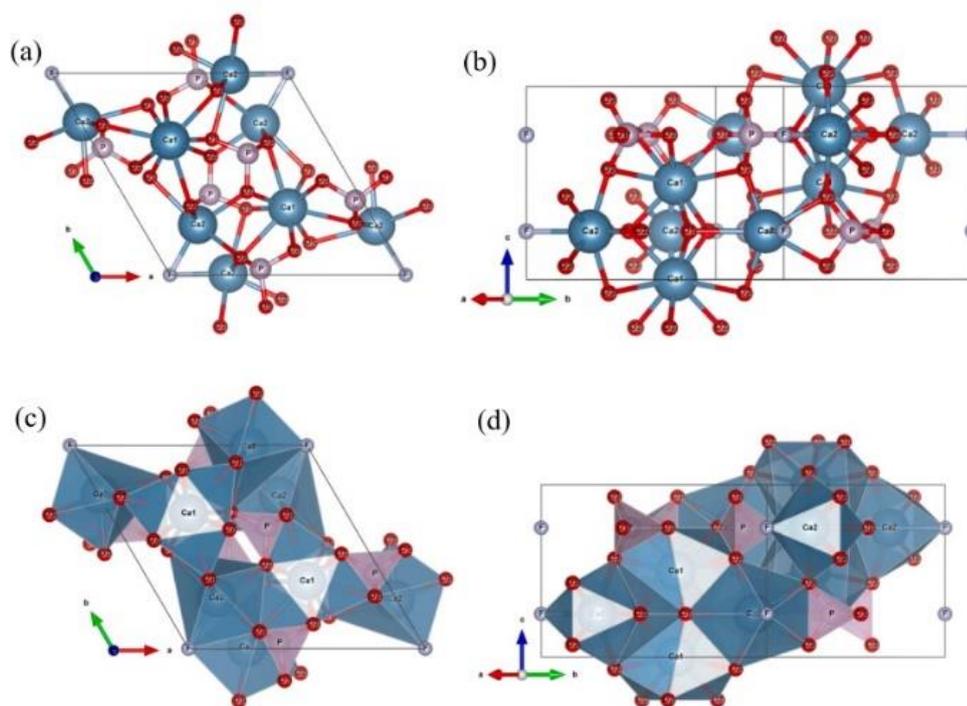


Рисунок 1.1 – Схема координационной структуры кристалла фторапатита (вид сверху на модель стержня (a); вид сбоку на модель стержня (b); вид сверху на модель координационного многогранника (c); вид сбоку на координационный многогранник (d)) [124]

Основные минералы апатит-нефелиновых руд относятся к классам фосфатов (апатит) и силикатов (нефелин, полевой шпат, эгирин, сфен). Однако в результате длительной эксплуатации

месторождений наблюдается снижение содержания P_2O_5 в рудах с 29 % до 12 % [44]. Содержание основных минералов, таких как апатит и нефелин уменьшается, что приводит к увеличению доли сопутствующих минералов, некоторые из которых обладают схожей флотуруемостью с апатитом. Это усиливает отрицательное воздействие ионной составляющей жидкой фазы флотационной пульпы [45, 94].

Практический опыт обогащения апатит-нефелиновых руд демонстрирует ключевое влияние вторичных минералов, образовавшихся в результате гипергенных процессов в зонах выветривания [41]. В ходе данных процессов происходит разрушение таких минералов как титанит $[CaTiSiO_5]$, эгирин $[NaFe(Si_2O_6)]$, авгит $[(Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)_2O_6]$ и титаномагнетит $[Fe_2TiO_4]$ с образованием анастаза $[TiO_2]$, и различных железистых минералов: гетита $[FeO(OH)]$, гидрогетита $[3Fe_2O_3 \times 4H_2O]$ и гидроксида железа $[Fe(OH)_3]$. Данные минералы образуют коллоидные растворы и формируют пленки на поверхности извлекаемых фосфатов, что подавляет их флотационную активность и ухудшает реологические свойства пульпы.

В таблице 1.1 приведены данные по относительной прочности связи основных элементов минералов в различной кислородной координации.

Таблица 1.1 – Относительная прочность связи элементов в различной кислородной координации [18]

Элемент в соответствующей координации	Относительная прочность связи, σ	Элемент в соответствующей координации	Относительная прочность связи, σ
NaO_{12}	0,03	$Fe^{2+}O_6$	0,17
NaO_8	0,04	$Fe^{2+}O_4$	0,30
NaO_6	0,06	AlO_6	0,39
KO_8	0,03	AlO_4	0,69
CaO_{12}	0,06	$Ti^{3+}O_6$	0,35
CaO_8	0,10	$Fe^{3+}O_6$	0,29
CaO_6	0,14	$Fe^{3+}O_4$	0,50

Среди указанных в таблице элементов, наименее прочные связи с кислородом в атомной кристаллической решетке характерны для щелочных и щелочноземельных металлов. Вследствие высокой растворимости жирнокислотных солей натрия и калия, наиболее вероятно образование прочной химической связи анионного собирателя с кальцием. Исходя из координационных чисел элементов и относительной прочности связи, флотуемость минералов анионным собирателем выстраивается в следующий ряд: апатит – сфен – авгит – ильменит – титаномагнетит – эгирин – нефелин – полевой шпат, что подтверждается большим количеством экспериментальных наблюдений [12, 13].

Флотационное поведение апатитовых руд в значительной степени определяется четырьмя ключевыми минералогическими факторами [8].

1. Текстурно-структурные характеристики руд, включающие:

1.1. Морфологию апатитовой фазы

- Кристаллографическая форма выделений (призматическая, игольчатая, изометричная);
- Тип агрегатов (зернистые, массивные, радиально-лучистые);
- Степень идиоморфизма кристаллов.

1.2. Гранулометрический состав

- Фракционное распределение частиц;
- Коэффициент неравномерности зерен;
- наличие микровключений (<10 мкм)

1.3. Наличие минеральных ассоциаций и сростков

- Тип контактов с сопутствующими минералами (четкие, диффузные);
- Характер сростков (простые механические срастания, эпитаксиальные обрастания, прорастания по трещинам);

- Процентное содержание свободных зерен.

2. минеральный состав руд, в частности:

2.1. Генетические типы руд

- Нефелин-апатитовые (характерны для щелочных массивов);
- Карбонат-апатитовые (характерны для карбонатитовых комплексов);
- Титанит-апатитовые (метасоматические месторождения);
- Редкие разновидности (глаукофан-апатитовые, магнетит-апатитовые).

2.2. Критерии дифференциации

- Коэффициент апатит/нефелин (для нефелиновых типов);
- Соотношение $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ (в карбонатных разностях);

3. Физико-химические особенности рудообразующего апатита, такие как:

3.1. Изоморфные замещения

- Стронциевый коэффициент (Sr/Ca)
- Содержание редкоземельных элементов ($\sum\text{REE}$):
- Коэффициент фракционирования (La/Yb)_n

4. Минералы-спутники

Тонкозернистая включенность апатита в сопутствующие минералы сильно затрудняют процесс обогащения, так как апатит из мелких включений (рисунок 1.2) переходит в концентрат в виде сростков и ухудшает его качество.

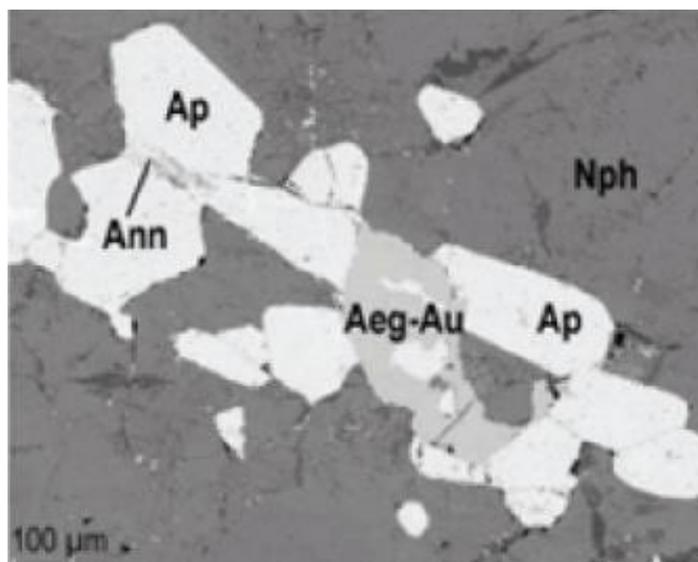


Рисунок 1.2 – Включения фторапатита в нефелине (изображения в обратнорассеянных электронах, здесь: Ap – фторапатит; Nph – нефелин; Aeg-Au – эгирин-авгит; Ann – аннит) [8]

Гидротермальные процессы могут вызывать разрушение алюмосиликатных минералов, так как нефелин, с образованием гидроксидов калия и натрия. Вовлечение в переработку таких руд сильно повышает щелочность.

Для гипергенно-измененных силикатных апатитовых руд характерно наличие глинистых частиц, частично или полностью покрывающих зерно минерала (рисунок 1.3), и подавляющих его флотацию, также наличие глинистых минералов негативно сказывается на реологических свойствах пульпы и пены [112, 125].

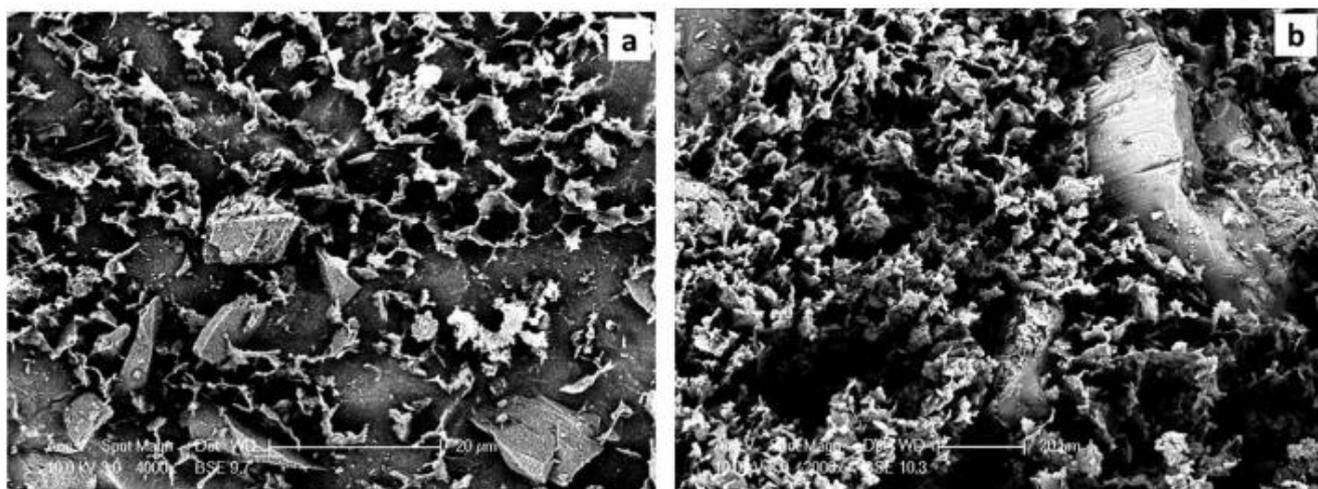


Рисунок 1.3 – Изображение структурных сетей, образованных а) бентонито-рудной смесью; б) каолинито-рудной смесью во флотационных пульпах [41]

Сложности также возникают при выделении апатита прямым флотационным способом из смеси кальциевых минералов, ввиду близости флотационных свойств. Регулировать эффективность разделения в данном случае возможно путем подбора специфического сочетания

реагентов-депрессоров и реагентов-собирателей, обладающих различной силой связывания с атомами кальция в кристаллической решетке целевого минерала.

Важной характеристикой, определяющей способ флотационного обогащения апатита (прямой или обратный) является его происхождение. Флотационная способность уменьшается в следующем ряду: пегматитовый апатит > магматический апатит > метаморфический апатит > осадочный апатит [96].

В работе [31] установлено, что апатит магматического происхождения имеет более высокую степень кристалличности в сравнении с осадочным, что снижает его растворимость в растворе. Также осадочные фосфаты содержат большое количество замещений фосфат-ионов PO_4^{3-} на карбонат-ионы CO_3^{2-} , что также повышает растворимость минерала. Растворение Ca^{2+} и Mg^{2+} с минеральной поверхности снижает количество активных центров и приводит к образованию нерастворимых солей с жирнокислотным собирателем, что и является причиной снижения флотационной способности.

1.3 Физико-химические критерии подбора ПАВ в качестве реагента-собирателя для флотации апатитовых руд

Адсорбционное поведение минералов в процессах флотации определяется фундаментальными различиями в их поверхностной энергии и полярности. Для гидрофильных минералов, характеризующихся высокой поверхностной энергией ($\gamma > 200$ мДж/м²), энергетически выгодна адсорбция на границе раздела «твердое тело-вода». Типичными представителями таких минералов являются кварц, силикаты и карбонаты. В противоположность этому, гидрофобные минералы с низкой поверхностной энергией ($\gamma < 100$ мДж/м²), такие как графит, сера и молибденит, проявляют преимущественную адсорбционную активность на границе с неполярными фазами - воздухом или углеводородами.

В случаях, когда естественные различия в поверхностных свойствах минералов недостаточны для эффективного разделения, применяют специальные флотационные реагенты. Основную роль в этом процессе играют собиратели (коллекторы), представленные преимущественно поверхностно-активными веществами с гетерополярной структурой [7, 10, 28]. Для флотации апатитовых руд наиболее эффективны карбоксильные соединения, такие как олеат натрия и талловое масло, которые закрепляются на поверхности минерала преимущественно через механизм хемосорбции с образованием устойчивых Ca^{2+} -карбоксильных комплексов. Однако применение монореагентных систем характеризуется существенными ограничениями, включая низкую селективность, неполное извлечение целевого компонента ($\eta < 75\%$) и высокую чувствительность к ионному составу пульпы [27].

Для оптимизации флотационного процесса разработаны комплексные реагентные схемы, включающие несколько функциональных групп модифицирующих добавок. Активаторы, такие как сульфат меди для сфалерита, усиливают адсорбцию собирателя, в то время как депрессоры (например, силикат натрия для кварца) подавляют флотирруемость сопутствующих минералов. Существенную роль играют регуляторы pH (CaO , H_2SO_4), контролирующие состав потенциал-определяющих ионов, а также пенообразователи (MIBC, сосновое масло), обеспечивающие стабилизацию воздушных пузырьков. Особый интерес представляют полифункциональные реагенты, сочетающие свойства собирателя и пенообразователя, которые демонстрируют эффект синергизма с уменьшением свободной энергии адсорбции на 15-20 % [1, 9, 24].

Эффективность флотационных реагентов определяется их адсорбционной способностью на поверхности минералов и границе «раствор – воздух», приводящей к изменению межфазных характеристик флотационной пульпы. Адсорбция флотореагентов на минеральной поверхности может происходить за счет:

- физической адсорбции, включающей гидрофобные, электростатические и дисперсионные взаимодействия;
- химической адсорбции (хемосорбции), связанной с образованием химических связей между молекулами ПАВ и активными центрами минеральной поверхности.

1.3.1 Сорбция ПАВ на минеральной поверхности и термодинамические модели сорбционных равновесий

Известен ряд механизмов, с помощью которых поверхностно-активные вещества могут адсорбироваться на минеральных частицах из водного раствора.

1. Ионный обмен. Сущность ионного обмена заключается в замене противоионов, адсорбированных на поверхности на аналогично заряженные ионы ПАВ [100];

2. Кислотно-основное взаимодействие. Осуществляется за счет образования водородной связи между субстратом и адсорбатом, либо за счет образования донорно-акцепторной связи [119];

3. Адсорбция за счет поляризации π -электронов. Возникает, когда адсорбат содержит насыщенные π -электронами ароматические ядра, а твердый адсорбент имеет сильно положительные участки [73];

4. Адсорбция под действием дисперсионных сил. Происходит за счет дисперсионных сил Лондона-Ван-дер-Ваальса [118], действующими между молекулами адсорбента и адсорбата. Адсорбция по этому механизму обычно возрастает с увеличением молекулярной массы адсорбата и важна не только как самостоятельный, но и как дополнительный механизм во всех других типах. Например, такой тип адсорбции частично объясняет ярко выраженную

способность ионов ПАВ вытеснять одинаково заряженные простые неорганические ионы из твердых субстратов по механизму ионного обмена.

5. Гидрофобное связывание. Возникает вследствие перемещения неполярных частей молекул в гидрофобные области, образуемые за счет ассоциации этих частей [126].

Когда поверхностно-активное вещество сорбируется с образованием монослоя, полярная группа молекулы связывается с полярными участками связывания минеральной поверхности, а алифатическая часть ориентируется в объем жидкой фазы, тем самым повышается гидрофобность поверхности и усиливается эффективность флотации. С другой стороны, когда концентрация ПАВ в растворе увеличивается, формируются вторичные сорбционные слои и часть молекул ориентируется полярной группой в объем жидкой фазы [52], что снижает гидрофобность поверхности и ухудшает эффективность флотации.

Как показано на рисунке 1.4, адсорбция ионных ПАВ на противоположно заряженных гидрофильных твердых телах условно может быть разделена на четыре области.

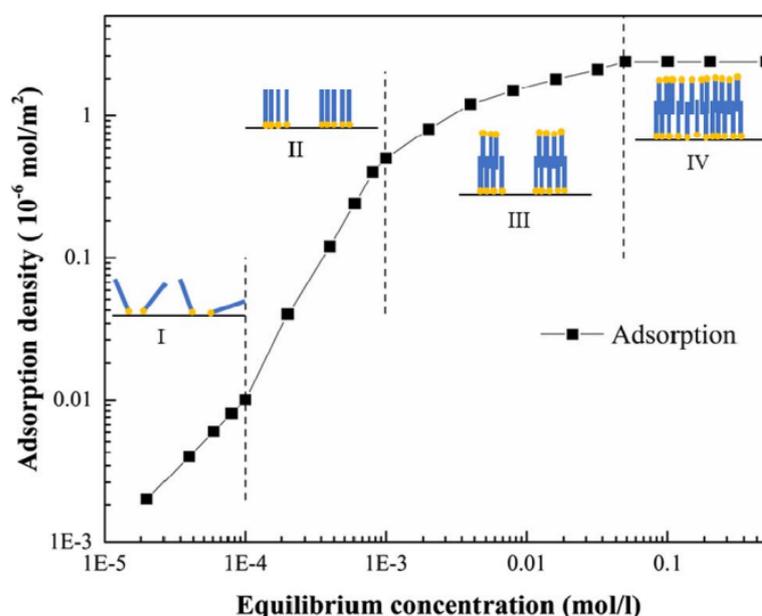


Рисунок 1.4 – Типичный вид изотермы адсорбции ионогенных ПАВ на противоположно-заряженных гидрофильных твердых телах [39]

В области I молекулы ПАВ электростатически адсорбируются на гидрофильных твердых телах в виде мономеров, головные группы которых связаны с твердой минеральной поверхностью, а алкильные цепи ориентируются наружу в объем раствора. В области II величина сорбции резко возрастает, усиливается плотность упаковки мономолекулярного слоя ПАВ на поверхности вследствие образования гемимицелл за счет латеральных взаимодействий между алкильными радикалами адсорбированных молекул. В области III молекулы ПАВ сорбируются поверх сформированного монослоя за счет латеральных взаимодействий, и полярные группы ориентируются в объем жидкой фазы. Агрегаты ПАВ меняют свою структуру таким образом, что

полярные группы направлены как внутрь, в направлении к твердой поверхности, так и наружу, в объем раствора. Форма агрегатов ПАВ определяется соотношением между объемом углеводородной цепи и площадью полярной группы ПАВ. Область IV характеризуется выравниванием изотермы адсорбции, что свидетельствует об образовании мицелл в растворе. В результате эффективность флотации гидрофильных минералов повышается за счет адсорбции ПАВ в области низких концентраций (области I и II), и, наоборот, снижается в области высоких концентраций (области III и IV).

Когда взаимное притяжение гидрофобных групп недостаточно для преодоления взаимного отталкивания ионных гидрофильных групп (например, когда гидрофобные группы короткие или когда в молекуле ПАВ есть две или более одинаково заряженных ионизированных групп, а ионная сила водного раствора низкая), то агрегация гидрофобных цепей может не происходить и область II может отсутствовать. В этих случаях изотерма может иметь перевернутую L-образную форму при низкой ионной силе фазы раствора, при этом адсорбция в области I продолжается за счет ионного обмена и ионного сопряжения до тех пор, пока первоначальный заряд субстрата не будет нейтрализован и субстрат не приобретет заряд того же знака, что и ион ПАВ. В этот момент наклон изотермы уменьшается, и адсорбция продолжается так же, как и в области III S-образной изотермы. Когда ионная сила водного раствора высока, электрические взаимодействия в области I и области III слабы, и наклоны изотерм в этих областях стремятся стать равными. В этом случае, если агрегация гидрофобных групп не происходит в значительной степени, форма изотермы может быть псевдо-линейной в области I-III.

Для расчета основных параметров процесса сорбции необходимо использовать термодинамическую модель сорбционных равновесий, которая наиболее адекватно описывает исследуемую систему. Основные модели, используемые для расчета сорбционных процессов, приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Термодинамические модели сорбционных равновесий [48, 85]

Термодинамическая модель	Нелинейная форма	Линейная форма	Координаты	Параметры уравнения
Лэнгмюра	$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_L \cdot C_{\infty}}{1 + K_L \cdot C_{\infty}}$	$\frac{C_{\infty}}{\Gamma} = \frac{C_{\infty}}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K_L}$	$\frac{C_{\infty}}{\Gamma} = f(C_{\infty})$	K_L, Γ_{∞}
Фрейндлиха	$\Gamma = K_F C_{\infty}^{1/\Gamma_{\infty}}$	$lg \Gamma = lg K_F + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} lg C_{\infty}$	$lg \Gamma = f(lg C_{\infty})$	K_F, Γ_{∞}
Дубинина – Радущкевича	$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot e^{-K_{D-R} \varepsilon^2}$	$ln \Gamma = ln \Gamma_{\infty} - K_{D-R} \varepsilon^2$	$ln \Gamma = f(\varepsilon^2)$	K_{D-R}, Γ_{∞}
Темкина	$\Gamma = \frac{RT}{K_T} ln \Gamma_{\infty} C_{\infty}$	$\Gamma = \frac{RT}{K_T} ln \Gamma_{\infty} + \frac{RT}{K_T} ln C_{\infty}$	$\Gamma = f(ln C_{\infty})$	K_T, Γ_{∞}

Примечания: 1, ε – постоянная Дубинина-Радущкевича, $\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_{\infty}})$, где, $R = 8,314 \frac{Дж}{моль \cdot К}$ – удельная газовая постоянная; T – температура, K ; C_{∞} – концентрация вещества в растворе в равновесном состоянии, моль/л.

Экспериментально установлено, что плотность сорбции ПАВ на поверхности минерала отрицательно коррелирует со степенью извлечения при больших равновесных концентрациях ПАВ в растворе (рисунок 1.5) [72, 88].

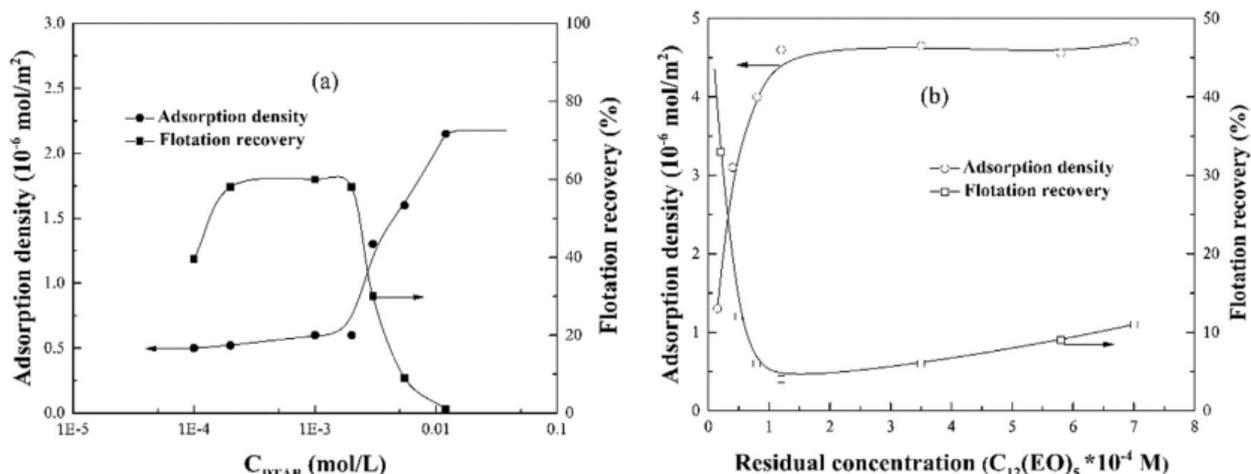


Рисунок 1.5 – а) Зависимость сорбции додецилтриметиламмоний бромида (черные круг) и степень извлечения (черный квадрат) кварца от равновесной концентрации в присутствии 0,001 М КСl и рН = 9 [72]; б) Зависимость сорбции $C_{12}(\text{EO})_5$ (додеканол, этоксилированный 5 молями этиленоксида) (белый круг) и степень извлечения (белый квадрат) талька от равновесной концентрации [88]

Данное явление связано с насыщением сорбционного слоя и переориентацией сорбированных молекул полярной частью в объем раствора, что приводит к снижению гидрофобности поверхности.

Авторы исследования [64] демонстрируют, что концентрационный диапазон эффективности ПАВ, как правило, находится в промежутке от концентрации образования гемимицелл до критической концентрации мицеллообразования.

В исследовании было показано, что одновременное образование монослоя и би-слоя вместе с небольшими цилиндрическими мицеллами выше концентрации образования гемимицелл, порядка 1×10^{-5} моль/л приводит к увеличению гидрофобности поверхности коллофана. Однако при концентрации олеата порядка 1×10^{-3} моль/л, соответствующей критической концентрации мицеллообразования, крупные цилиндрические мицеллы усиливают формирование многослойных структур на поверхности коллофана и улучшают их взаимодействие с молекулами воды, делая поверхность более гидрофильной.

1.3.2 Термодинамическая модель сорбции ПАВ на границе «жидкость-газ»

Количественную оценку сорбции ПАВ на границе раздела «жидкость-газ» традиционно осуществляют косвенным способом на основе измерения поверхностного натяжения. Проводится измерение поверхностного натяжения при различных концентрациях ПАВ и

строится график поверхностного натяжения как функции концентрации ПАВ в растворе. Типичный вид зависимости, выраженный в координатах « $\sigma - \ln C$ » представлен на рисунке 1.6.

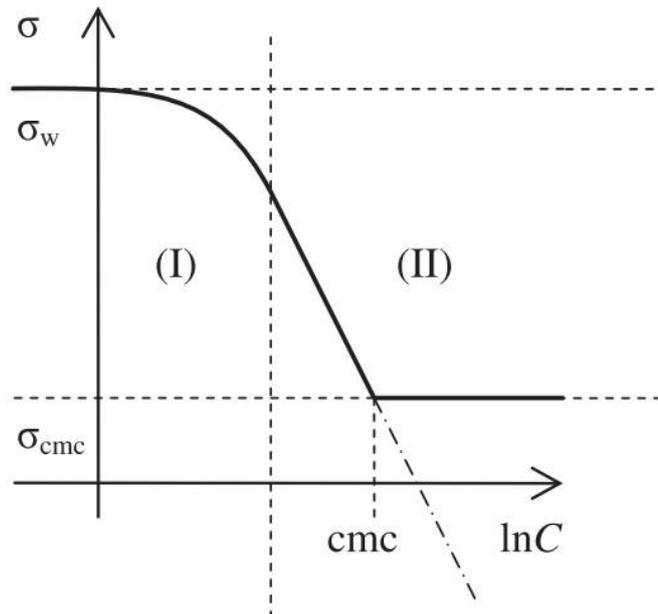


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение типичной изотермы поверхностного натяжения водного раствора ПАВ [37]

При $C > \text{ККМ}$ (критическая концентрация мицеллообразования) поверхностное натяжение постоянно. При $C < \text{ККМ}$ изотерму можно условно разделить на две области. В области (I) наклон кривой $\sigma = f(\ln C)$ уменьшается с ростом $\ln C$, в то время как в области (II) $\sigma = f(\ln C)$ является линейной функцией $\ln C$. Данное разделение графика на две области связано со скоростью насыщения межфазной границы молекулами ПАВ. В области (I) молекулы ПАВ стремительно заполняют сорбционный слой с увеличением концентрации, в то время как в области (II) сорбционный слой практически достиг насыщения (рисунок 1.7).

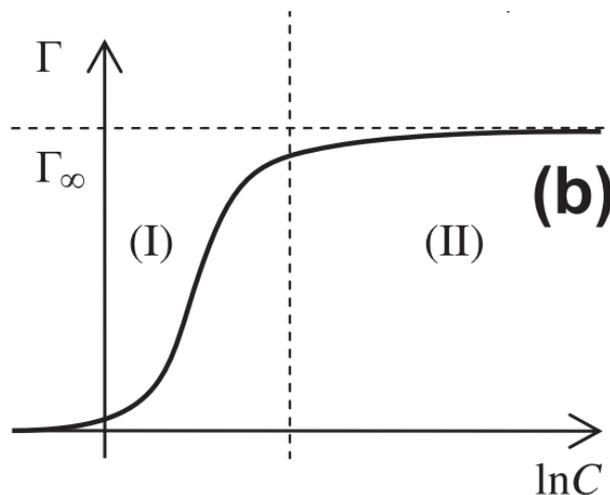


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение зависимости удельной сорбции ПАВ от концентрации на границе «жидкость–газ» [37]

С увеличением концентрации поверхностно-активных веществ поверхностное натяжение уменьшается и обычно становится постоянным. Эта концентрация известна как критическая концентрация мицеллообразования, при достижении данной концентрации индивидуальные мономерные ПАВ объединяются с образованием нано-агрегатов [74]. В некоторых случаях поверхностное натяжение продолжает незначительно снижаться после достижения ККМ. Данное явление обусловлено в основном увеличением активности ПАВ в объемной фазе, а не на межфазной границе.

Нано-агрегаты ПАВ могут иметь различную форму. Форма мицеллы может меняться при солюбилизации материала мицеллой и при изменении солевого и молекулярного фона растворителя [32, 111].

Присутствие неорганических солей в водном растворе оказывает сильное влияние на поверхностные свойства ПАВ. В водном растворе присутствие электролита приводит к изменению ККМ, причем данный эффект более выражен для анионных и катионных ПАВ, чем для цвиттерионных, и более выражен для цвиттерионных, чем для неионных.

Экспериментальные данные показывают, что для первых двух классов ПАВ эффект от концентрации электролита определяется следующим образом (формула 1.1):

$$\log CMC = -a \log C_i + b, \quad (1.1)$$

где a и b – константы для данной полярной составляющей ПАВ при определенной температуре;

C_i – общая концентрация противоионов в эквивалентах на литр.

Снижение ККМ в данном случае обусловлено главным образом уменьшением толщины ионной атмосферы, окружающей полярную группу ПАВ в присутствии электролита, и, как следствие, уменьшается электростатическое отталкивание между двумя соседними молекулами ПАВ в мицелле [53].

Для лаурата и нафтената натрия эффективность анионов в снижении ККМ уменьшается в следующем порядке: $PO_4^{3-} > B_4O_7^{2-} > OH^- > CO_3^{2-} > HCO_3^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ [54]. Влияние электролита на величину ККМ в значительной степени зависит от валентности ионов. Двухвалентные ионы более эффективны, чем моновалентные, в экранировании электростатического взаимодействия, поскольку: (1) большая плотность заряда иона обуславливает повышенную экранирующую способность; (2) двухвалентные ионы сильнее притягиваются к агрегату; (3) двухвалентные ионы могут, в некоторых случаях, вызывать изменение заряда [93].

Значение критической концентрации мицеллообразования также снижается по мере увеличения длины гидрофобной части в одном гомологическом ряду поверхностно-активных веществ (рисунок 1.8).

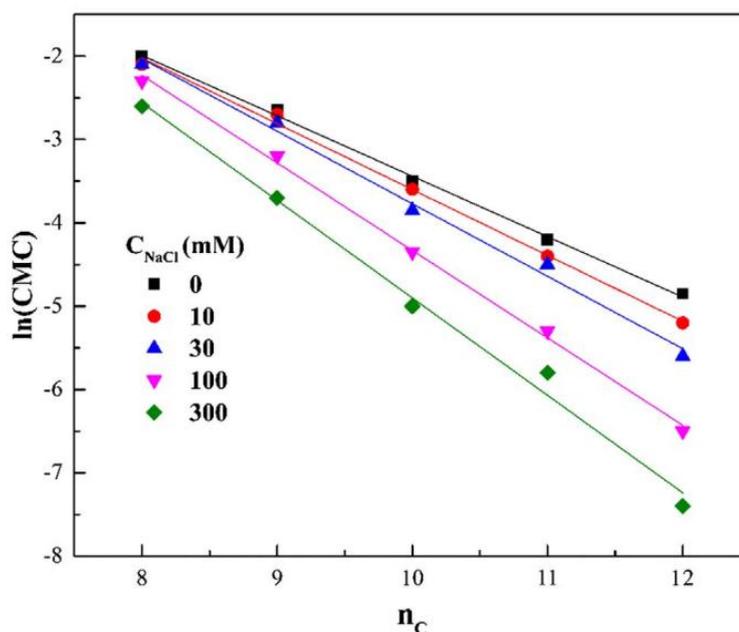


Рисунок 1.8 - Влияние концентрации NaCl в растворе на значение ККМ алкил-сульфатов натрия с различной длиной углеводородной цепи. На диаграмме: n_c – количество атомов углерода в линейном алкильном углеводородном радикале молекулы ПАВ, а $\ln(\text{ККМ})$ – натуральный логарифм критической концентрации мицеллообразования ПАВ [113]

Моделирование адсорбционных процессов в системах смесей ПАВ на границе раздела «жидкость-газ» преимущественно базируется на анализе равновесного состояния между объемной фазой и адсорбционным слоем. Наибольшее распространение получила термодинамическая модель Рубина-Розена [98], которая дает возможность количественно оценивать состав и термодинамические параметры смешанных мицелл и адсорбционных слоев на межфазной границе в бинарных системах поверхностно-активных веществ.

Для реализации данного подхода требуются экспериментальные данные о критической концентрации мицеллообразования (ККМ) или зависимостях поверхностного натяжения для индивидуальных ПАВ и их смесей. Методология основана на допущении, что поведение смешанных мицелл и адсорбционных слоев может быть описано в рамках модели регулярных растворов. Под регулярными понимают неидеальные растворы, характеризующиеся: ненулевым изменением энтальпии и объема при смешении компонентов; энтропией смешения, эквивалентной таковой для идеальных растворов.

Химический потенциал i -го компонента (ПАВ) (μ_i) в объемной фазе раствора описывается фундаментальным уравнением (1.2):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i C_i, \quad (1.2)$$

где μ_i^0 - стандартный химический потенциал i -го ПАВ;

f_i и C_i – соответственно, коэффициент активности и концентрация i -го компонента ПАВ в растворе смеси.

Химический потенциал i -го компонента ПАВ (μ_i^H) в мицелле или адсорбционном слое, который находится в равновесии с раствором композиции ПАВ при известном поверхностном давлении, можно определить по уравнению (1.3):

$$\mu_i^H = \mu_i^{H,0} + RT \ln f_i^H x_i^H, \quad (1.3)$$

где $\mu_i^{H,0}$ - химический потенциал индивидуального i -го ПАВ в мицелле или адсорбционном слое; f_i^H и x_i^H – соответственно, коэффициент активности и мольная доля i -го компонента ПАВ в смешанной мицелле или смешанном адсорбционном слое.

Принимая, что $\mu_i^H = \mu_i$, получаем (1.4):

$$\mu_i^{H,0} - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{f_i C_i}{f_i^H x_i^H} \right). \quad (1.4)$$

Для раствора i -го компонента ПАВ, находящегося в равновесии с мицеллами или адсорбционным слоем, при таком же значении поверхностного давления, как и в растворе, можно представить, что:

$$\mu_i^{H,0} = \mu_i^0 + RT \ln f_i^0 C_i^H, \quad (1.5)$$

где f_i^0 - коэффициент активности и i -го компонента ПАВ в индивидуальном растворе;

C_i^H - ККМ i -го ПАВ при концентрации раствора i -го ПАВ при заданном значении поверхностного натяжения.

Подставляя выражения для химического потенциала (1.5) в уравнение (1.4), получаем (1.6):

$$\frac{f_i C_i}{f_i^0 C_i^H} = f_i^H x_i^H. \quad (1.6)$$

Допуская, что коэффициенты активности ПАВ в растворе при смешении практически не изменяются, получим следующее выражение (1.7):

$$\frac{C_i}{C_i^H} = \frac{\alpha_i C}{C_i^H} = f_i^H x_i^H, \quad (1.7)$$

где C - ККМ смеси или концентрация раствора смеси при заданном значении поверхностного натяжения;

α_i - мольная доля i -го компонента ПАВ.

Учитывая термодинамику процесса образования мицелл и адсорбционного слоя при смешении ПАВ, можно выразить энергию Гиббса G^E через уравнение (формула 1.8):

$$G^E = RT(x_1^H \ln f_1^H + (1 - x_1^H) \ln f_2^H). \quad (1.8)$$

Дифференцируя это выражение по мольной доле компонента в мицелле или адсорбционном слое x_1^H с применением соотношения Гиббса-Дюгема, получаем соотношение (формула 1.9):

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial x_1^H} \right)_{T,P} = RT(\ln f_1^H + \ln f_2^H). \quad (1.9)$$

Решая уравнения (1.8) и (1.9) можно определить коэффициенты активности f_1^H (1.10) и f_2^H (1.11) компонентов бинарной смеси, используя функцию избыточной энергии Гиббса:

$$\ln f_1^H = \frac{1}{RT} \left[G^E + (1 - x_1^H) \frac{\partial G^E}{\partial x_1^H} \right]; \quad (1.10)$$

$$\ln f_2^H = \frac{1}{RT} \left[G^E + x_1^H \frac{\partial G^E}{\partial x_1^H} \right]. \quad (1.11)$$

Избыточная энергия Гиббса связана с избыточной энтальпией смешения и избыточной энтропией смешения уравнением (формула 1.12):

$$\Delta G^E = \Delta H^E - T \Delta S^E. \quad (1.12)$$

Согласно предположениям авторов [93] о том, что смешанные мицеллы или смешанный адсорбционный слой представляют собой регулярные растворы ПАВ₁ в ПАВ₂, парциальные энтропии компонентов в смешанной мицелле равны парциальным энтропиям компонентов идеальной мицеллы, а энтальпия смешения отлична от нуля. Таким образом, для двухкомпонентных систем избыточную энтальпию смешения можно найти по уравнению (формула 1.13):

$$H^E = \beta x_1^H (1 - x_1^H) RT, \quad (1.13)$$

где β – параметр взаимодействия, характеризующий степень отклонения смешанной системы от идеальности [51] (формула 1.14):

$$\beta = \frac{N_a(E_{11} + E_{22} - 2E_{12})}{RT}, \quad (1.14)$$

где N_a - постоянная (число) Авогадро;

E_{11} , E_{22} - энергии взаимодействия между молекулами ПАВ одного вида в мицеллах;

E_{12} - энергия взаимодействия между разными молекулами ПАВ.

Подставляя H^E из уравнения (1.13) вместо G^E в уравнения (1.10) и (1.11), получаем выражения для коэффициентов активности ПАВ в мицелле или адсорбционном слое:

$$f_1^H = \exp[\beta \cdot (1 - x_1^H)^2]; \quad (1.15)$$

$$f_2^H = \exp[\beta \cdot (x_1^H)^2]. \quad (1.16)$$

Комбинация соотношений (1.7, 1.15-1.16) позволяет получить уравнение, для расчета составов смешанных мицелл или адсорбционного слоя (1.17):

$$(x_1^H)^2 \ln \left(\frac{\alpha_1 C}{x_1^H C_1^H} \right) = (1 - x_1^H)^2 \cdot \ln \left[\frac{(1 - \alpha_1) C}{(1 - x_1^H) C_2^H} \right]. \quad (1.17)$$

Величину β можно оценить по уравнению (1.18):

$$\beta = \frac{\ln \left(\frac{\alpha_1 C}{x_1^H C_1^H} \right)}{(1 - x_1^H)^2}. \quad (1.18)$$

Численное значение параметра β позволяет дать оценку внутренним межмолекулярным эффектам в смеси. Условием критерия возникновения синергизма и антагонизма является

выполнение следующих неравенств между величиной β и логарифмом отношения ККМ поверхностно-активных веществ (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Критерии возникновения синергизма и антагонизма в бинарном растворе ПАВ [93]

Синергизм	Антагонизм
1. $\beta^i < 0$	1. $\beta^i > 0$
2. $ \beta^i > \left \ln\left(\frac{c_1}{c_2}\right) \right $	2. $ \beta^i > \left \ln\left(\frac{c_1}{c_2}\right) \right $

1.3.3 Влияние поверхностных характеристик ПАВ на межфазных границах на эффективность извлечения апатита из руд

Взаимодействия реагентов-собирателей с атомами металлов минеральной поверхностью зачастую не являются специфическими. В связи с этим, в работах [113] было предложено использовать условную константу стабильности (УКС) в качестве критерия для разработки селективных молекул-собирателей. УКС представляет собой меру устойчивости комплекса, образующегося между ПАВ и ионом металла на поверхности минерала.

Для условной реакции взаимодействия металла (М) с собирателем (С) по уравнению (1.19):



УКС может быть выражена через уравнение (1.20):

$$УКС = \frac{[MC]}{[M'][C']}, \quad (1.20)$$

где [MC], [M'] и [C'] представляют собой концентрации комплекса металл-коллектор, свободных или гидроксिलированных ионов металла и свободных или протонированных коллекторов соответственно.

В соответствии с данным критерием, чем больше УКС комплекса металл-собиратель, тем активнее ПАВ сорбируется на минеральной поверхности, а также, чем больше разница между УКС собирателей для различных металлов, тем лучше селективность собирателя.

Марабини и Барбáро [79] предложили, что если значение логарифма УКС превышает 6, то поверхностно-активное вещество подходит в качестве собирателя для извлечения минерала с конкретным атом металла в составе кристаллической решетки. Более того, если разница между значениями логарифмов УКС для различных металлов (M_1 и M_2) составляет больше 5 (уравнение 1.21), то собиратель будет демонстрировать хорошую селективность к минералу, содержащему металл M_1 .

$$LgУКС_{M_1} - LgУКС_{M_2} \geq 5. \quad (1.21)$$

Хотя формулировка универсального критерия селективности (УКС) для реагентов-собирателей отличается простотой, данный подход имеет существенные ограничения. Основные проблемы связаны с тем, что:

1. Прочность связывания и конфигурация металл-собираТЕЛЬ комплексов на минеральной поверхности существенно отличаются от их характеристик в объемном растворе. Экспериментальные и расчетные данные [91] демонстрируют значительные различия в конформации алифатических цепей ПАВ при образовании монослоев олеат-ионов на поверхностях флюорита, кальцита и фторапатита (рисунок 1.9);

2. Различия в смачиваемости поверхности наблюдаются даже при наличии одинаковых активных центров (атомов Са в кристаллической решетке), образующих прочные химические связи с собирателем. Это объясняется различной пространственной ориентацией углеводородных радикалов олеата, закрепленных на минеральной поверхности, что приводит к изменению гидрофобных характеристик.

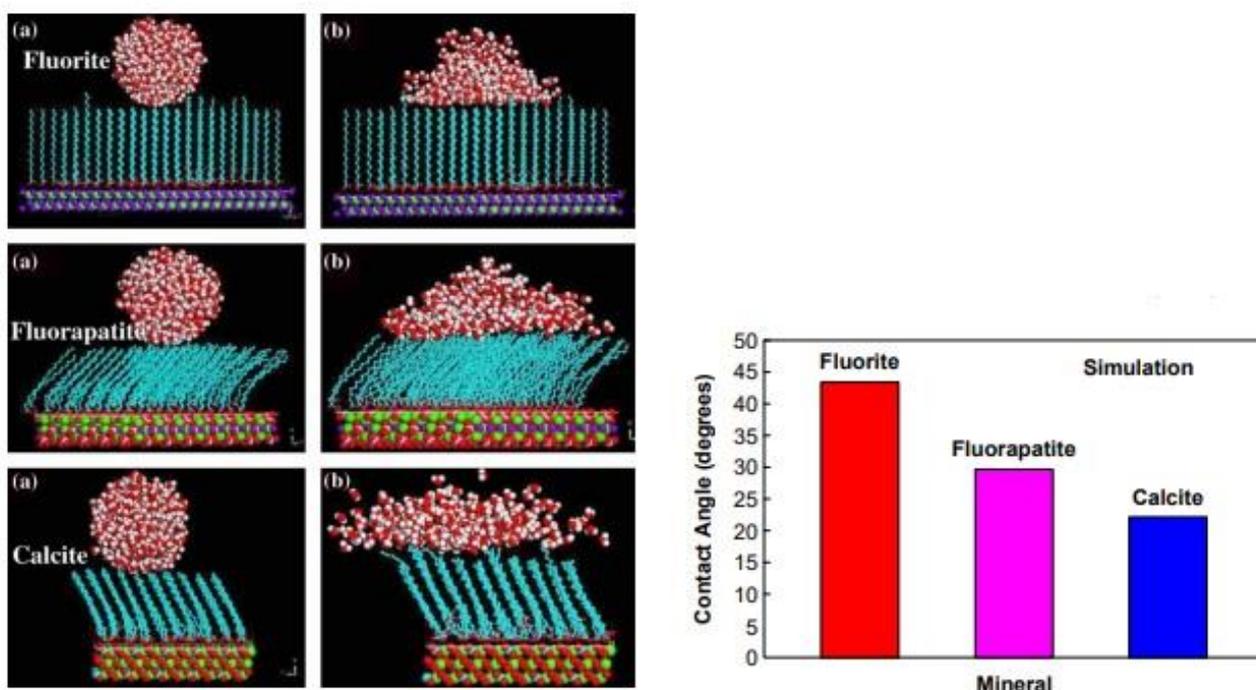


Рисунок 1.9 – Профиль растекания молекул воды по сорбционному моно-слою (слева), а также краевой угол смачивания, определенный при помощи методов молекулярного моделирования (справа) [91]

Таким образом, выбор структуры собирателя, основанный на силе взаимодействия функциональной группы ПАВ с минеральной поверхностью извлекаемого минерала, имеет ряд существенных недостатков:

1. Структура образующихся комплексов ПАВ – металл на поверхности «минерал – вода» существенно отличается от комплексообразования в объеме раствора, так как ионы или атомы на поверхности кристаллической решетки задействуют лишь часть координационной сферы;

2. Большой вклад стерических эффектов, возникающих на минеральной поверхности ввиду неоднородности силового поля энергии кристалла минерала, наличие дефектов,

неоднородность распределения адсорбционных центров, существенно влияют на термодинамическую вероятность закрепления собирателя, определяемую с позиции объемной термодинамики;

3. Выбор функциональной группы, основанный на их специфичности к тому или иному иону металла, непригоден для флотационных систем с одинаковыми атомами металлов в составе кристаллической решетки различных минералов;

4. Создание специфичных функциональных групп, избирательных по отношению к одному металлу, является крайне сложной задачей органического синтеза.

Достаточность применения лишь одного критерия УКС для выбора оксигидрильных ПАВ в качестве реагента-собирателя вызывает сомнение, так как данный критерий никаким образом не характеризует вклад физической формы сорбции в собирательную способность реагента [22, 67, 68]. Форма существования собирателя в растворе вносит вклад в эффективность флотационного процесса. На рисунке 1.10 представлены диаграммы состояния и формы существования олеиновой кислоты в растворе.

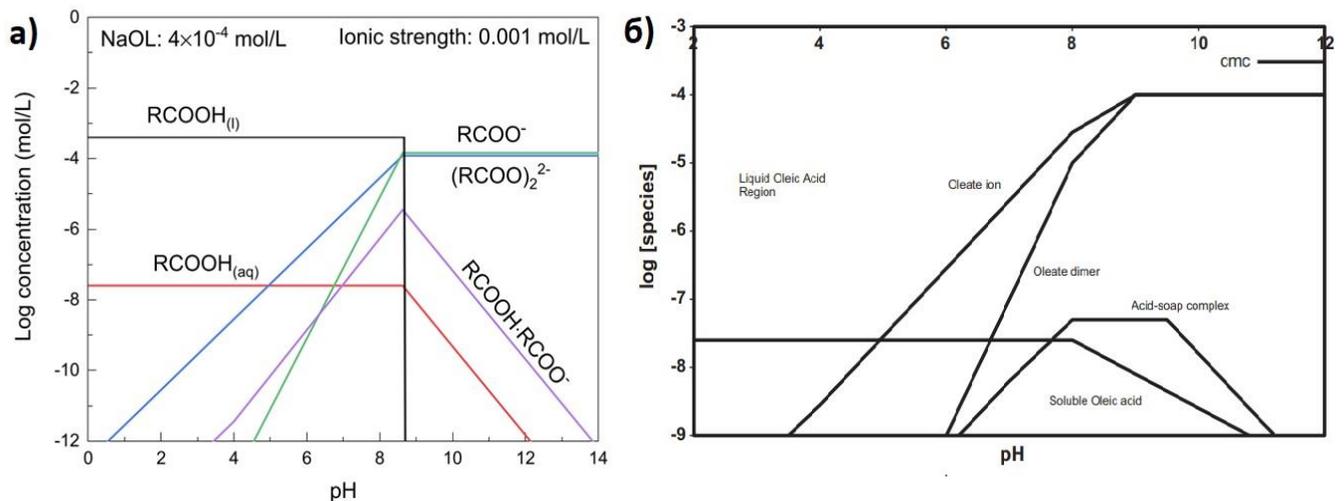


Рисунок 1.10 – а) Диаграмма видового распределения олеата натрия в зависимости от pH [59];

б) Диаграмма растворимых форм олеата в системе олеата натрия в системе олеат-вода [89]

В кислых и нейтральных средах ($\text{pH} < 8$) олеиновая кислота образует нерастворимые фазы, описываемые в литературе как капли, эмульсии или поверхностные пленки. Адсорбционные механизмы существенно зависят от pH среды: в щелочной области преобладает хемосорбция олеата, тогда как в кислой – физическая сорбция.

Исследования системы «апатит – олеат» показали:

1. при $\text{pH} = 8$:

- Изотерма адсорбции указывает на образование монослоя с последующим осаждением олеата кальция;

- Осаждение начинается сразу после завершения монослойного покрытия.

2. В диапазоне pH = 9-11:

- Наблюдается двухслойная адсорбция перед фазовым переходом в осадок;

- Величина дзетта-потенциала коррелирует с величиной сорбции вплоть до формирования бислоя.

В работе [70] Семьяновой Д.В. проведен краткий аналитический обзор некоторых случаев возникновения синергизма при флотации несulfидных минералов собирательными смесями различного состава. Автор склоняется к мнению, что при использовании сочетания собирателей, дополнительный реагент или соединения, которые формируются при взаимодействии основного реагента с дополнительным, выполняют функцию физической десорбируемой формы собирателя.

Химическая форма сорбции отвечает за локальный прорыв гидратной оболочки вокруг минеральной частицы с последующим прочным закреплением на поверхности извлекаемого компонента. В свою очередь, роль физической формы сорбции заключается в удалении гидратной оболочки между минеральной частицей и газовым пузырьком [104].

Экспериментальные исследования подтвердили значительный вклад физической сорбции ПАВ в процесс флотации, установив корреляцию между структурно-химическими характеристиками углеводородного радикала собирателя и его флотационной активностью. Данная взаимосвязь объясняется обнаруженной ранее зависимостью эффективности флотационного реагента от величины поверхностного потока его физически сорбированных форм, определяемой как произведение поверхностного потока на поверхностное давление [23].

Хорошо известно, что увеличение длины углеводородного радикала молекулы ПАВ в одном гомологическом ряду положительно коррелирует с увеличением эффективности флотации (рисунок 1.11).

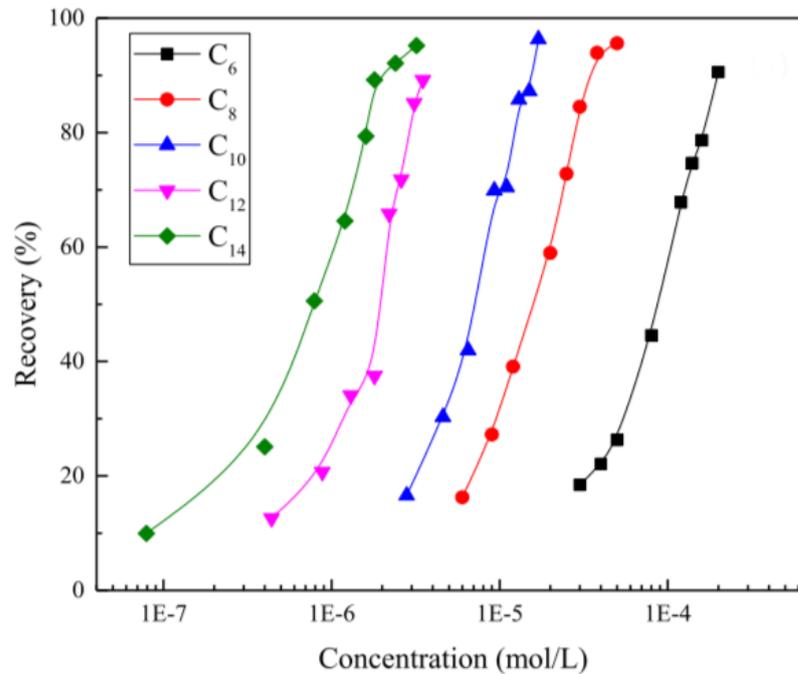


Рисунок 1.11 – Зависимость степени извлечения касситерита от концентрации алкилгидроксамата с различной длиной линейного углеводородного радикала (pH = 8) [63]

Эффективность адсорбции поверхностно-активных веществ на границе раздела «жидкость–газ» определяется рядом ключевых факторов:

1. Структурные особенности гидрофобного фрагмента

- рост длины углеводородной цепи (увеличение числа атомов углерода);
- предпочтительность линейной (неразветвленной) алкильной группы при равной длине радикала;

2. Характеристики гидрофильной части

- Терминальное (концевое) расположение гидрофильной группы относительно углеводородного радикала;
- Принадлежность к неионогенному или цвиттерионному типу;

3. Для ионных ПАВ

- применение слабогидратированных (плотно связанных) противоионов;
- повышение ионной силы раствора.

Данный факт следует учитывать при выборе флотационных реагентов для обогащения апатит-нефелиновых руд.

Синергизм действия многокомпонентных растворов ПАВ, оцененный по методу Рубена – Розена действительно может являться одним из критериев оценки флотационной способности собирательных смесей (таблица 1.4).

Таблица 1.4 - Степень извлечения и параметр межмолекулярного взаимодействия для разных собирателей в различных флотационных системах [составлено автором]

№	Вещества	C_m , моль/л	Флотируемый минерал	Степень извлечения, %	β_m	Источник	
1	OINa	$12 \cdot 10^{-5}$	Касситерит	≈ 85	-6,69	[81]	
	SHA	$60 \cdot 10^{-5}$		≈ 50			
	OINa : SHA (1:2)	$4 \cdot 10^{-5}$		≈ 85			
2	SDS	$12 \cdot 10^{-5}$	Касситерит	≈ 77	-23,83	[82]	
	OHA	$10 \cdot 10^{-5}$		≈ 60			
	SDS + OHA (1:1)	$7 \cdot 10^{-5}$		≈ 95			
3	DDA	$5 \cdot 10^{-4}$	Лепидолит	≈ 45	-	[36]	
	OINa			≈ 15			
	SDBS			≈ 15			
	DDA + OINa (1:1)			≈ 58			-5,62
	DDA + SDBS (1:1)			≈ 62			-7,35
4	BHA	$5 \cdot 10^{-4}$	Ильменит	≈ 10	-14,39	[120]	
	OINa			≈ 80			
	BHA + OINa (7:3)			≈ 95			
5	OINa	$4 \cdot 10^{-4}$	Сподумен	≈ 55	-7,05	[109]	
	DTAC	$2 \cdot 10^{-4}$		≈ 80			
	OINa + DTAC (9:1)	$4 \cdot 10^{-4}$		≈ 85			

Примечание - OINa – олеат натрия; SHA - салицилгидроксамовая кислота; SDS – додецилсульфат натрия; OHA - октилгидроксамовая кислота; DDA – додециламин; SDBS – додецилбензолсульфонат натрия; BHA – бензогидроксамовая кислота; додециламмония хлорид

Синергизм в бинарных смесях анионных поверхностно-активных веществ изучался в слабокислых и нейтральных средах (pH 5,0–7,0) [76, 121, 122]. В качестве модельных систем рассматривались комбинации олеата натрия (OINa) и додецилбензолсульфоната натрия (SDBS) при флотации ильменита ($FeTiO_3$). Экспериментальные данные [122] свидетельствуют о значительном усилении флотационной активности при совместном использовании OINa и SDBS. Наблюдаемые эффекты включают: увеличение количества закрепленных молекул ПАВ на поверхности минерала по сравнению с индивидуальными реагентами, а также более низкое значение критической концентрации мицеллообразования. Данный эффект может быть обусловлен следующими аспектами:

1. Гидрофобные взаимодействия – кооперативное связывание алкильных цепей различного строения, приводящее к снижению свободной энергии системы;

2. Изменение структуры двойного электрического слоя – модификация потенциала поверхности минерала, улучшающая условия закрепления собирателя.

Исследование смеси стирол фосфоновой кислоты (SPA) с олеатом натрия демонстрирует, что индивидуальные молекулы SPA стремятся к преимущественно горизонтальной ориентации углеводородного радикала к минеральной поверхности, что приводит к снижению числа активных центров на минеральной поверхности, ввиду экранирования ароматической группой металлических ионов. В свою очередь, добавление олеата натрия способствует переориентации

радикала фосфоновой кислоты с последующим усилением плотности сорбции и флотационной активности. Действие же олеата натрия с полиоксиметиленовым эфиром, взятых в мольном соотношении 1:3, напротив, приводит к преимущественно горизонтальной ориентацией радикалов ПАВ к минеральной поверхности [47] и сильному боковому взаимодействию между радикалами, что определяет большую площадь покрытия поверхности при сравнительно малых концентрациях (рисунок 1.12) и увеличение степени извлечения минерала.

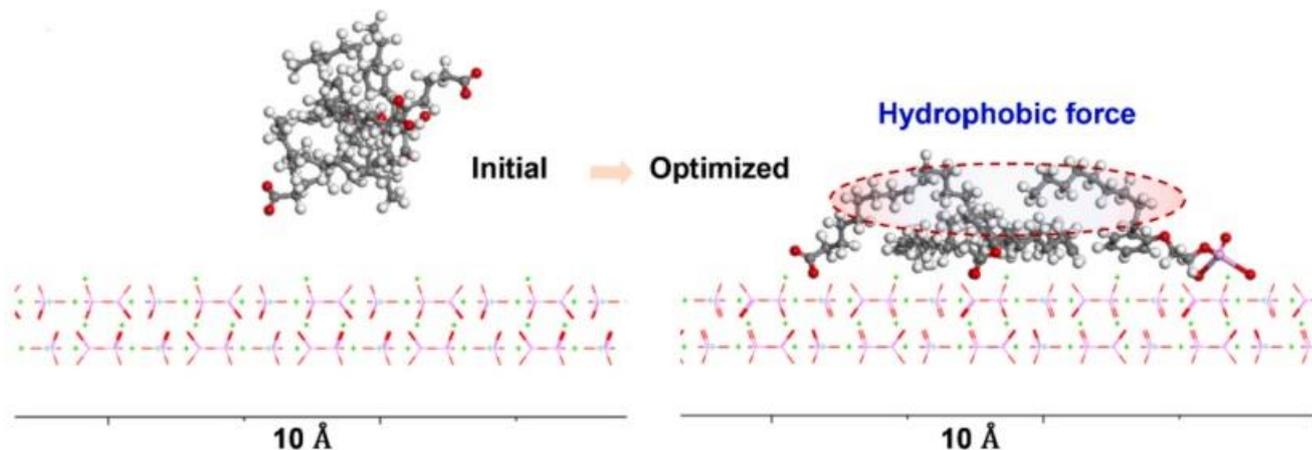


Рисунок 1.12 – адсорбционная конфигурация кластера OINa/APE-10P на поверхности фторапатита до и после оптимизации [104]

Сорбируясь на поверхности, этоксилированные ПАВ взаимодействуют с атомами кристаллической решетки минерала, как за счет полярной группы, так и за счет атомов кислорода этоксилированных звеньев [47]. В связи с этим, для индивидуальных этоксилатов, чем выше степень этоксилирования, тем ниже удельная плотность сорбции [78] ввиду большой площади поперечного сечения молекул.

Бензогидроксамовая кислота (ВНА) наряду с окатгидроксамовой кислотой (ОНА) также характеризуются синергизмом взаимодействия с олеатом натрия за счет образования водородных связей между карбоксильной группы олеата и гидроксамовой группой ВНА [80, 83]. В литературе также описан случай возникновения синергизма между олеатом (OINa) и додецилсульфатом натрия (SDS) в слабощелочной среде при pH = 9,5 [38]. Несмотря на отсутствие в статье данных по расчету параметра межмолекулярного взаимодействия (β^m), снижение значения ККМ, повышение удельной сорбции, а также увеличение контактного угла смачивания смеси косвенно указывают на возникновение синергетического эффекта.

1.4 Поверхностные характеристики этоксилированных эфиров фосфорной кислоты

Основу группы фосфорных и полифосфорных сложных эфиров составляют фосфатированные спирты и фенолы, модифицированные полиоксиэтиленом (ПОЭ), а также некоторые натриевые соли алкилфосфатов (не подвергнутые оксиэтилированию). ПОЭ-содержащие соединения используются как в форме свободных кислот, так и в виде натриевых

или аммониевых солей. Коммерческие продукты представляют собой смеси моно- и дигосновных фосфатов.

Преимуществом данных соединений является высокая растворимость как в воде, так и в органических растворителях, включая некоторые углеводородные системы, устойчивость к гидролизу в горячих щелочных средах, а также ионам жесткости и концентрированным электролитам.

К недостаткам данных соединений относится умеренная поверхностная активность, ограничивающая их применение в качестве смачивающих, пенообразующих и моющих реагентов, повышенная стоимость в сравнении с сульфонатами.

Полиоксиэтилированные производные используются в качестве эмульгаторов в сельскохозяйственных составах (пестициды, гербициды), особенно в комбинации с концентрированными растворами жидких удобрений, где требуется стабильность эмульсии в условиях высокой концентрации электролитов, в сухих чистящих средствах, при очистке и обработке металлов.

Неоксиэтилированные моноалкилфосфаты обладают низким раздражающим действием на кожу, что обуславливает их применение в средствах личной гигиены. Натриевая соль монододецилфосфата, в отличие от мыла, эффективна в слабокислой среде и может использоваться в качестве детергента в очищающих средствах для лица и шампунях для тела. Калиевая или алканоламиниевая соль моногексадецилфосфата применяется как эмульгирующий агент в косметических продуктах для ухода за кожей.

В последние годы в промышленной практике обогащения фосфатных минералов широкую популярность получили реагенты из класса алкиловых- и алкоксилированных эфиров фосфорной в качестве реагентов-собирателей [11, 14, 31]. Одной из отличительных особенностей фосфатных ПАВ является разнообразие форм мицелл в растворе и гемимицелл на минеральной поверхности, которые они образуют при использовании в индивидуальном виде или в сочетании с другим поверхностно-активным веществом (рисунок 1.13) [32]. Кристалл апатита содержит фосфорно-кислородную тетраэдрическую структуру. Согласно правилу зеркальной симметрии, молекулы, содержащие фосфат или аналогичную по геометрии структуру, будут легче вступать во взаимодействие с атомами кальция на поверхности апатита. Также фосфорорганические собиратели обладают повышенной собирательной активностью ввиду более высокого сродства фосфорильной группы с ионами кальция и более высокой активности кислорода [91], что особенно важно при использовании в сильнощелочной среде [118].

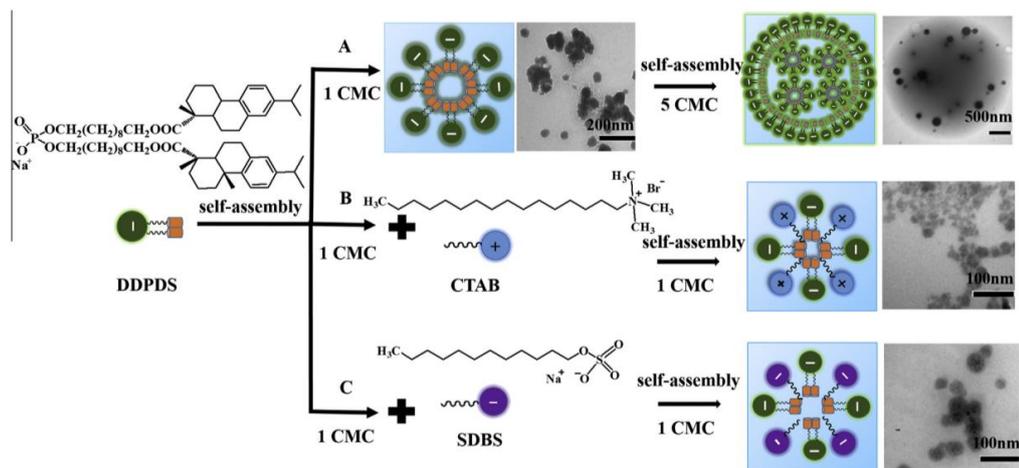


Рисунок 1.13 - Иллюстрация возможных механизмов формирования смешанных агрегатов в системе с фосфор-органическим ПАВ [32]

1.5 Современные реагенты, используемые для обогащения апатитовых руд

Разработка новых высокоселективных реагентов-собирателей представляет ключевую задачу в совершенствовании флотационных технологий разделения минералов. Несмотря на многочисленные исследования тысяч поверхностно-активных веществ в качестве потенциальных собирателей, лишь немногие из них продемонстрировали достаточную эффективность и нашли практическое применение в промышленности.

Исследования механизмов сорбции показали, что:

- Условия хемосорбции определяются свойствами функциональных групп реагентов;
- Физическая сорбция ионно-молекулярных комплексов зависит от характеристик углеводородного радикала и физико-химических свойств минеральной поверхности [35].

К основным факторам, влияющим на селективность собирателей, относятся:

- Степень перекрытия электронных облаков при образовании химических соединений;
- Растворимость ПАВ;
- Баланс гидрофильно-гидрофобных свойств;
- Способность к образованию гидрофобных ассоциатов.

Для управления данными факторами применяют:

- Введение электронодонорных/акцепторных заместителей;
- Изменение степени разветвленности радикала;
- Изменение длины углеводородного радикала.

Современные методы регулирования физико-химических свойств поверхностно-активных веществ не позволяют создать идеальный селективный собиратель, поскольку отсутствуют функциональные группы, избирательно взаимодействующие только с одним типом

минералов. Эта проблема усугубляется сложностью рудного состава и изменчивостью условий флотации. Однако ключевым направлением в решении данной задачи является учет соответствия геометрических, стереохимических и электронных параметров молекул собирателя и адсорбционных центров поверхности минерала. Данный принцип, известный как правило Кульберга, лежит в основе рационального дизайна селективных реагентов [33, 43].

Теоретической основой для этого подхода служит теория структурной аналогии Ландера и Бахмана, согласно которой максимальная адсорбция и селективность достигаются при пространственном и электронном соответствии между молекулой собирателя и активными центрами минеральной поверхности [21, 66]. Однако на практике даже тщательно подобранные по правилу Кульберга реагенты демонстрируют высокую эффективность лишь в узком диапазоне условий, а при изменении состава руды их флотационная активность резко снижается.

Для оптимизации состава адсорбционного слоя и интенсификации флотации в промышленности применяются следующие методы [34]:

- Комбинирование ПАВ различной природы – использование смесей анионных, катионных и неионогенных ПАВ, включая фосфатированные полиоксиэтилированные спирты и фенолы;

- Регулирование pH пульпы – создание условий, благоприятствующих селективной сорбции собирателя;

- Физико-химическая активация поверхности – обработка минеральных частиц электрическими, рентгеновскими или радиоактивными методами;

- Контроль окислительно-восстановительных процессов – аэрация, введение окислителей/восстановителей, электрохимическая и термическая обработка пульпы.

Особый интерес представляют фосфорсодержащие ПАВ, такие как моно- и диалкилфосфаты, а также их оксиэтилированные производные. Эти соединения обладают высокой устойчивостью к жесткой воде и концентрированным электролитам, что делает их перспективными для флотации сложных руд. Однако их умеренная поверхностная активность требует дополнительной модификации, например, введения в состав смесей с сульфонатами или аминоксидами.

Наиболее универсальным способом управления флотационным процессом является использование композиционных собирателей. Вариация соотношения компонентов, длины и разветвленности алкильных цепей, а также типа полярных групп позволяет добиться высокой селективности.

Особого внимания заслуживают бинарные системы на основе анионных и катионных ПАВ, демонстрирующие синергетический эффект в селективной флотации [19, 40, 90, 106]. Например, комбинации фосфатированных ПАВ с четвертичными аммониевыми соединениями

могут обеспечивать повышенную адсорбцию на целевых минералах за счет электростатических и координационных взаимодействий.

Комбинация жирных кислот различной степени ненасыщенности способна несколько нивелировать вышеуказанные недостатки, однако не способна устранить их в полной мере. К недостаткам применения высших карбоновых кислот следует отнести и высокий расход реагентов, и значимую зависимость от температуры пульпы.

Одним из перспективных направлений повышения эффективности жирнокислотного собирателя является использование дополнительного компонента, обеспечивающего синергетический эффект.

В ряде работ [14, 60] отмечается высокая эффективность фосфорорганических реагентов Phospholan PE65 и Phospholan PE169 при флотации апатита. Данные реагенты представляют собой смесь этоксилированных алифатических эфиров фосфорной кислоты с различным соотношением моно- и ди-эфиров. Оба реагента являются запатентованной производственной разработкой и активно используются за рубежом, следовательно, точных сведений по химическому структурному составу неизвестно. Реагент Phospholan PE65 — анионоактивный собиратель, представляющий собой смесь оксиэтилированных алкиловых эфиров фосфорной кислоты с предполагаемой степенью этоксилирования 6, и, рассчитанной от этого, длиной алифатической части $C=18$. В большинстве случаев использование Phospholan достаточно эффективно, однако существуют некоторые случаи неэффективности при его использовании.

В работе [14] были рассчитаны количественные диапазоны введения Phospholan в состав собирательной смеси, которые составили от 20 до 36 %. Значительный процент дорогостоящего импортного реагента сказывается на повышении материальных затрат при обогащении труднообогатимых и бедных апатит-нефелиновых руд. И следуя тенденции на импортзамещение, важно найти аналог Phospholan или разработать реагент для собирательной смеси на основе другого компонента, который будет отвечать требованиям измененных составов руд и оборотных вод, используемых в обогащении, с приемлемой себестоимостью в отличие от импортного реагента.

1.6 Выводы по Главе 1

Поверхностно-активные вещества нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, включая горнодобывающую, где они используются для флотации полезных ископаемых. Комбинирование различных типов ПАВ (анионных, катионных, неионогенных) часто приводит к синергетическим или антагонистическим эффектам, что позволяет оптимизировать процессы флотационного обогащения.

Апатит, являясь стратегически важным минералом, относится к гидрофильным минералам с низкой естественной флотуемостью, что требует применения специальных реагентов-собирателей.

Эффективность флотационных реагентов определяется их способностью к адсорбции на поверхности минералов, которая происходит через механизмы физической и химической сорбции. Для апатита чаще используют карбоксильные соединения, такие как олеат натрия, образующие устойчивые комплексы с ионами кальция на поверхности минерала. Однако монореагентные системы имеют ограничения, связанные с низкой селективностью и чувствительностью к составу пульпы.

Термодинамические модели сорбционных равновесий позволяют количественно оценить параметры адсорбции ПАВ на минеральной поверхности. Установлено, что плотность сорбции и степень извлечения минерала коррелируют с концентрацией ПАВ, причем превышение критической концентрации мицеллообразования может снижать эффективность флотации.

Синергизм в бинарных смесях ПАВ, таких как олеат натрия и этоксилированные эфиры фосфорной кислоты, объясняется снижением энергии Гиббса мицеллообразования и усилением межмолекулярных взаимодействий. Параметр взаимодействия (β) является ключевым критерием для оценки синергетических эффектов в таких системах.

Фосфорорганические ПАВ, включая этоксилированные эфиры фосфорной кислоты, демонстрируют высокую флотационную активность в отношении апатита благодаря сродству фосфорильной группы к ионам кальция в кристаллической решетке минерала. Их применение в сочетании с жирными кислотами позволяет повысить эффективность обогащения и снизить расход реагентов.

Современные методы разработки селективных собирателей основаны на принципах структурной аналогии и правила Кульберга, учитывающих геометрические и электронные соответствия между молекулами реагентов и активными центрами минеральной поверхности. Комбинирование различных типов ПАВ и регулирование условий флотации (рН, ионный состав) остаются наиболее эффективными подходами для оптимизации процесса.

Несмотря на достигнутые успехи, проблема выбора высокоселективных и экономически эффективных реагентов для обогащения апатитовых руд остается актуальной, особенно в условиях изменяющегося состава руд и необходимости импортозамещения дорогостоящих реагентов.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ, ПРЕДМЕТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объект и предмет исследования

Объект исследования - адсорбционные слои на поверхности раздела фаз «жидкость-воздух» и смешанные мицеллы, образованные анионоактивными ПАВ: олеатом натрия и этоксилированными эфирами фосфорной кислоты, формирующиеся за счет межмолекулярных взаимодействий углеводородных радикалов.

В диссертационной работе исследованы физико-химические свойства адсорбционных слоев, как индивидуальных ПАВ, так и бинарных смесей на основе ПАВ на границе раздела фаз «водный раствор-воздух» и смешанных мицелл, образованных анионоактивными ПАВ: олеатом натрия и этоксилированными эфирами фосфорной кислоты.

Использование смеси ПАВ позволяет достичь высоких показателей извлечения минеральной фракции за счет возникающего синергизма между молекулами органических соединений. На границах раздела фаз «жидкость-воздух» происходит самопроизвольный процесс сборки анионных собирателей, исследование параметров которого осложнено в силу ограниченной доступности подходящих аналитических методов и сложности вовлеченных смешанных систем дифильного строения. Пониманию механизма адсорбции и установлению его термодинамических параметров посвящено настоящее исследование. Выявление особенностей физико-химического взаимодействия между молекулами ПАВ позволит разработать потенциальные режимы комбинирования поверхностно-активных веществ в практическом приложении и выявить основные механизмы флотационного синергетического эффекта.

Предмет исследования - совокупность самопроизвольных процессов, происходящих в межфазной поверхности адсорбционных слоев и объемных фаз.

ПАВ в силу одноименно заряженной функциональной группы не должны проявлять химического сродства друг к другу, однако их совместное использование приводит к увеличению степени извлечения апатита в процессе флотации. Возможно, сила взаимодействия между ПАВ обусловлена пространственными и электронными факторами, влияющими на образование смешанного монослоя и мицелл.

2.2 Характеристика исследуемых анион-поверхностных веществ

Выбор исследуемых ПАВ был определен предварительными испытаниями фосфорорганических соединений для флотации апатит-нефелиновой руды, обеспечивающих высокую степень извлечения минерала в присутствии классического технологического собирателя апатита - олеата натрия, как основного компонента таллового масла.

1) Олеиновая кислота (*Цис-9-октадеценовая кислота*) – в работе использовалась олеиновая кислота с фракционным составом, представленным в таблице 2.1.

Цис-9-октадеценовая кислота представляет собой аналог талового масла, которое в технологическом плане используется для извлечения апатитового концентрата при флотации не сульфидных руд.

Таблица 2.1 – Фракционный состав олеиновой кислоты [составлено автором]

Показатель	Значение
Содержание C12, %, не более	1,0
Содержание C14, %, не более	4,0
Содержание C16, %	3,0-6,0
Содержание C16:1, %	4,0-8,0
Содержание C18, %, не более	3,0
Содержание C18:1(главное вещество), %	70,0-75,0
Содержание C18:2, %	5,0-11,0
Содержание C18:3, %, не более	2,5
Содержание C14+C14:1, %, не более	6,0
Содержание C20+C22, %, не более	2,0

Фосфорорганические ПАВ представлены моно и ди-эфирами ортофосфорной кислоты с разной степенью этоксилирования и различным типом углеводородного радикала, содержащим и не содержащим бензольного кольца.

2) *Phospholan PE65* – анионное поверхностно-активное вещество алкилфосфатного эфира, смесь моно- и диизононилфенолэтоксифосфорных эфиров с соотношением моно-/ди-эфиров равной 1,1/1,4. Импортный реактив нидерландского производства компании Nouryon. Длина углеводородного радикала составляет $C = 18$, степень этоксилирования равна 6. Структурная формула не разглашается производителем.

3) *Astolan PE40* – анионное поверхностно-активное вещество алкилфосфатного эфира, смесь моно- и диизононилфенолэтоксифосфорных эфиров с соотношением моно-/ди-эфиров равной 1,1/1,4. ПАВ имеет длину углеводородного радикала $C = 18$, степень этоксилирования равна 4. Структурная формула представлена на рисунке 2.1.

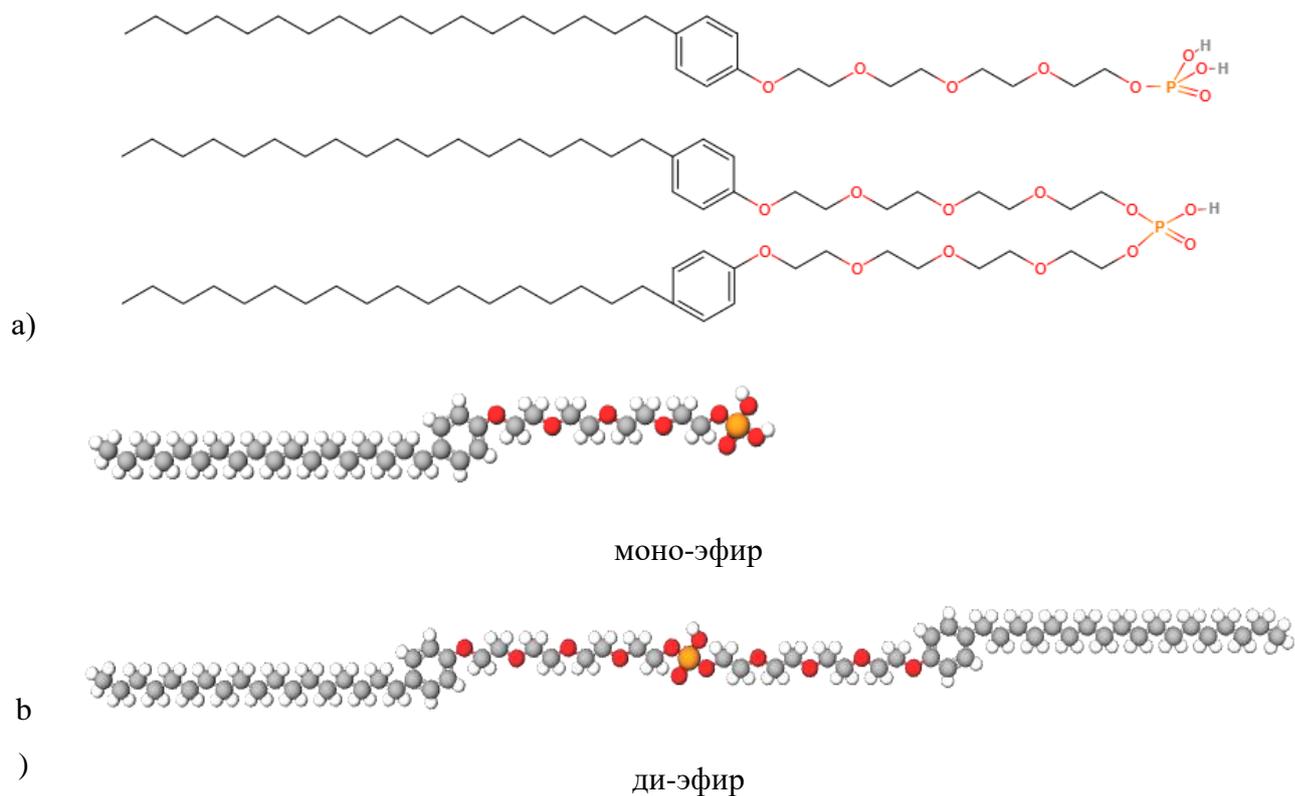


Рисунок 2.1 – а) структурные формулы компонентов Astolan PE40 в 2D-виде; б) структурные формулы компонентов Astolan PE40 в 3D-виде [составлено автором]

4) *Astolan PE60* – анионное поверхностно-активное вещество алкилфосфатного эфира, смесь моно- и диизононилфенолэтоксифосфорных эфиров с соотношением моно-/ди-эфиров равным 1,1/1,4. ПАВ синтезирован из олеилового спирта, длина углеводородного радикала составляет $C = 18$, степень этоксилирования равна 6. Структурная формула представлена на рисунке 2.2.

5) *Astolan PE55* – анионное поверхностно-активное вещество алкилфосфатного эфира, смесь моно- и диизононилфенолэтоксифосфорных эфиров с соотношением моно-/ди-эфиров равной 1,1/1,4. Длина углеводородного радикала составляет $C = 20$, степень этоксилирования равна 10. Структурная формула представлена на рисунке 2.3.

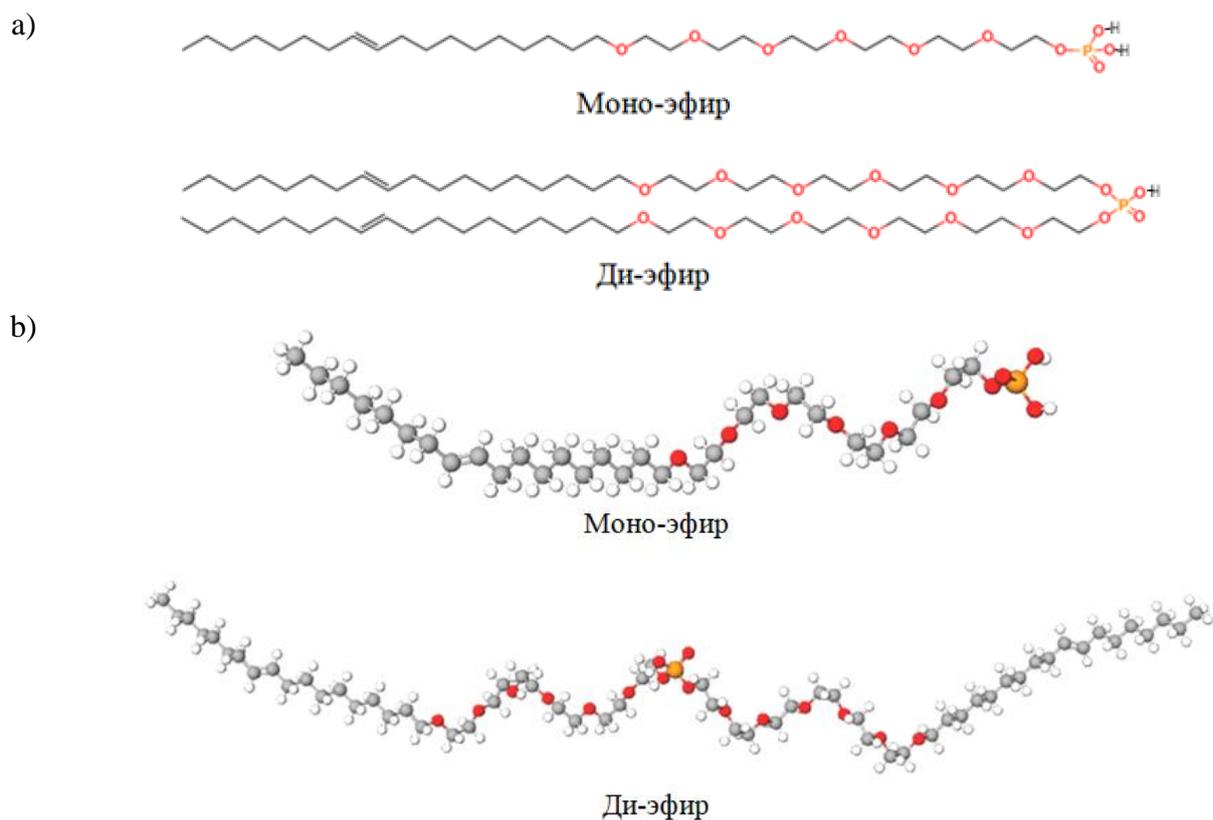


Рисунок 2.2 – а) структурные формулы компонентов Astolan PE60 в 2D-виде; б) структурные формулы компонентов Astolan PE60 в 3D-виде [составлено автором]

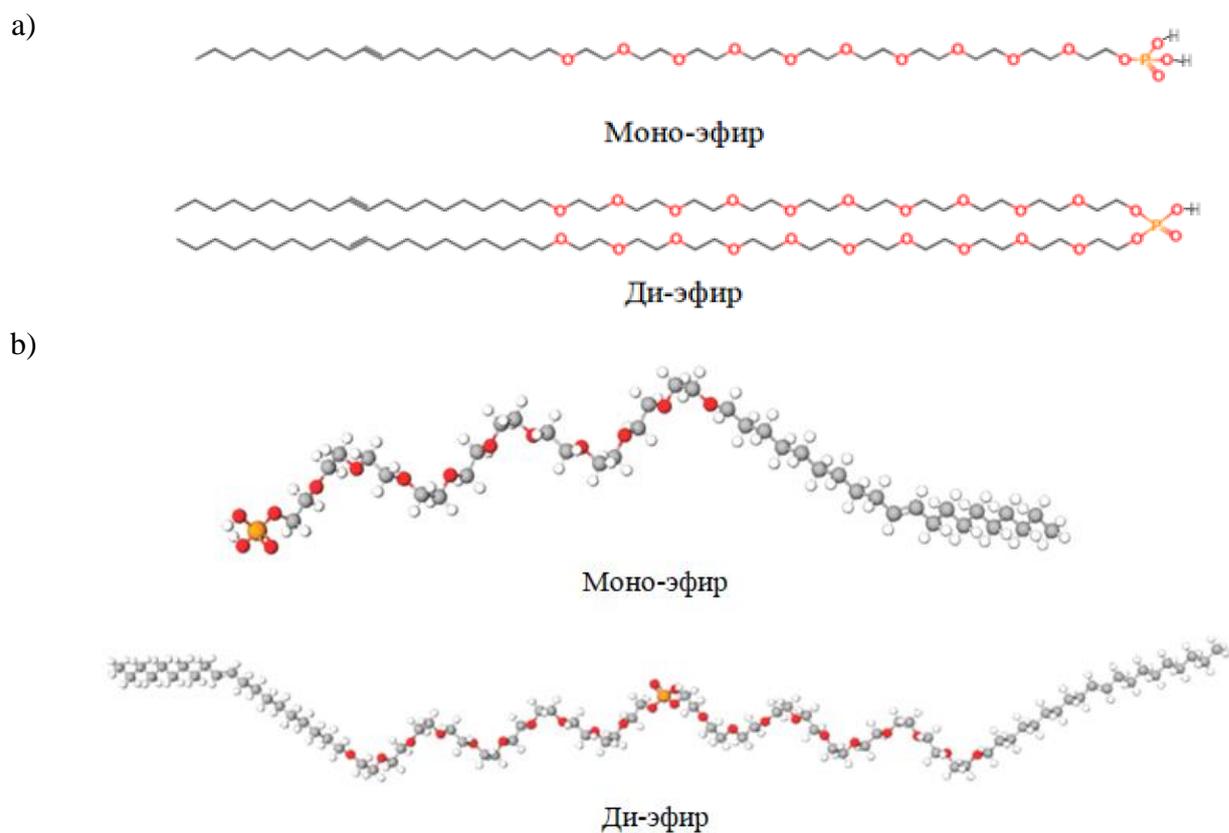
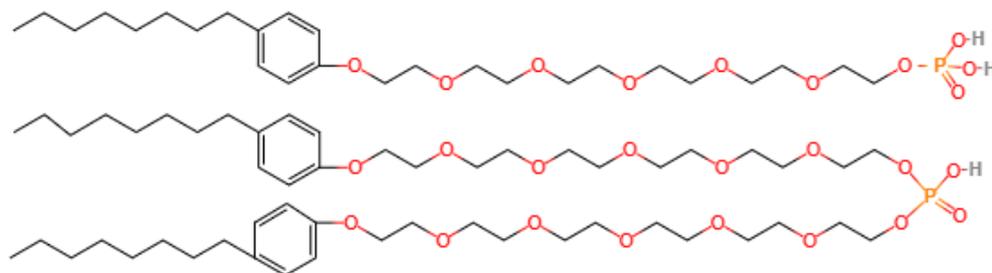


Рисунок 2.3 – а) структурные формулы компонента Astolan PE55 в 2D-виде; б) структурные формулы компонентов Astolan PE55 в 3D-виде [составлено автором]

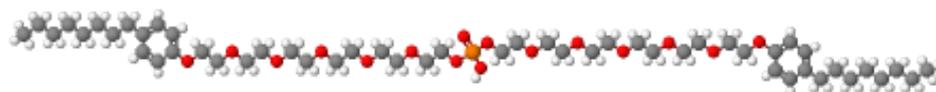
б) Фосфол – 6 - это смесь моно- и ди-изононилфенолэтоксифосфорных эфиров с массовым содержанием первичного фосфата 40%, вторичного 60% и степенью этоксилирования равной 6:

Структурные формулы Фосфола-6 представлены на рисунке 2.4.

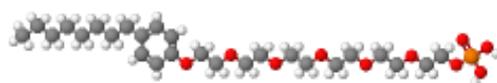
а)



б)



Ди-эфир



Моно-эфир

Рисунок 2.4 – Структурные формулы эфиров этоксиполифосфорных кислот Фосфола-6
[составлено автором]

В таблице 2.2 приведены обобщенные характеристики ПАВ фосфорных эфиров. Значения молярных масс реагентов определяли, основываясь на значениях кислотного числа, а также информации о строении и соотношении моно- и ди-эфиров в смеси.

Таблица 2.2 – Характеристика исследуемых ПАВ [составлено автором]

Характеристика ПАВ	Фосфол-6	Phospholan PE65	Astolan PE60	Astolan PE55	Astolan PE40
Кислотное число мг КОН / г	62	92	92	92	85
Соотношение моно- и ди-эфиров	0.4/0.6	1.1/1.4	1.1/1.4	1.1/1.4	1.1/1.4
Степень этоксилирования	6	6	6	10	4
Длина углеводородного радикала	8	18	18	20	18
Наличие бензольного кольца в углеводородном радикале	+	-	-	-	+
Молярная масса, г/моль	822,2	901,0	901,0	1176,0	885,5

Перед проведением флотационных испытаний, измерений поверхностного натяжения, величины дзета-потенциала исходные вещества подвергались омылению по кислотному числу для перевода реагента в ионную форму посредством обработки 0,1 N раствора NaOH. Процесс омыления проводили в течение 2 часов при температуре 100 °С и постоянном перемешивании до образования гомогенного и прозрачного раствора.

2.2 Характеристика минералов и методика синтеза модельных образцов апатита

В качестве исходного рудного материала использовали как мономинеральную фракцию апатитовой руды, так и модельные образцы. Химический состав руды, по данным рентгенофлуоресцентного анализа с использованием энергодисперсионного спектрометра Shimadzu XRF-1800 (Япония), представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Химический состав образцов апатитовой руды [составлено автором]

Элемент (в оксидной форме)	CaO	P ₂ O ₅	SrO	F	Остальное
Содержание, %	52,02	39,32	3,0	2,04	3,62

Рентгенограмма образцов руды, полученная с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Япония) представлена на рисунке 2.5.

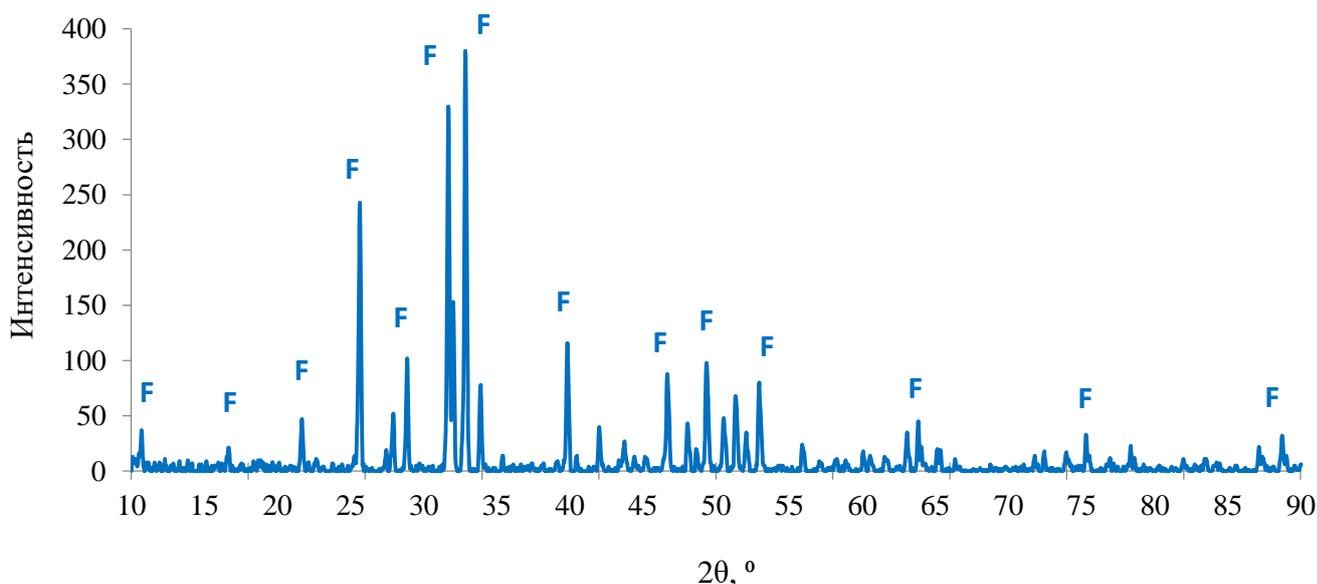


Рисунок 2.5– Фазовый состав апатитового концентрата, выделенного из апатит-нефелиновой руды (F – фторапатит) [составлено автором]

Распределение размеров частиц, определенное с использованием прибора MicroSizer 201, в интегральном виде представлено на рисунке 2.6.

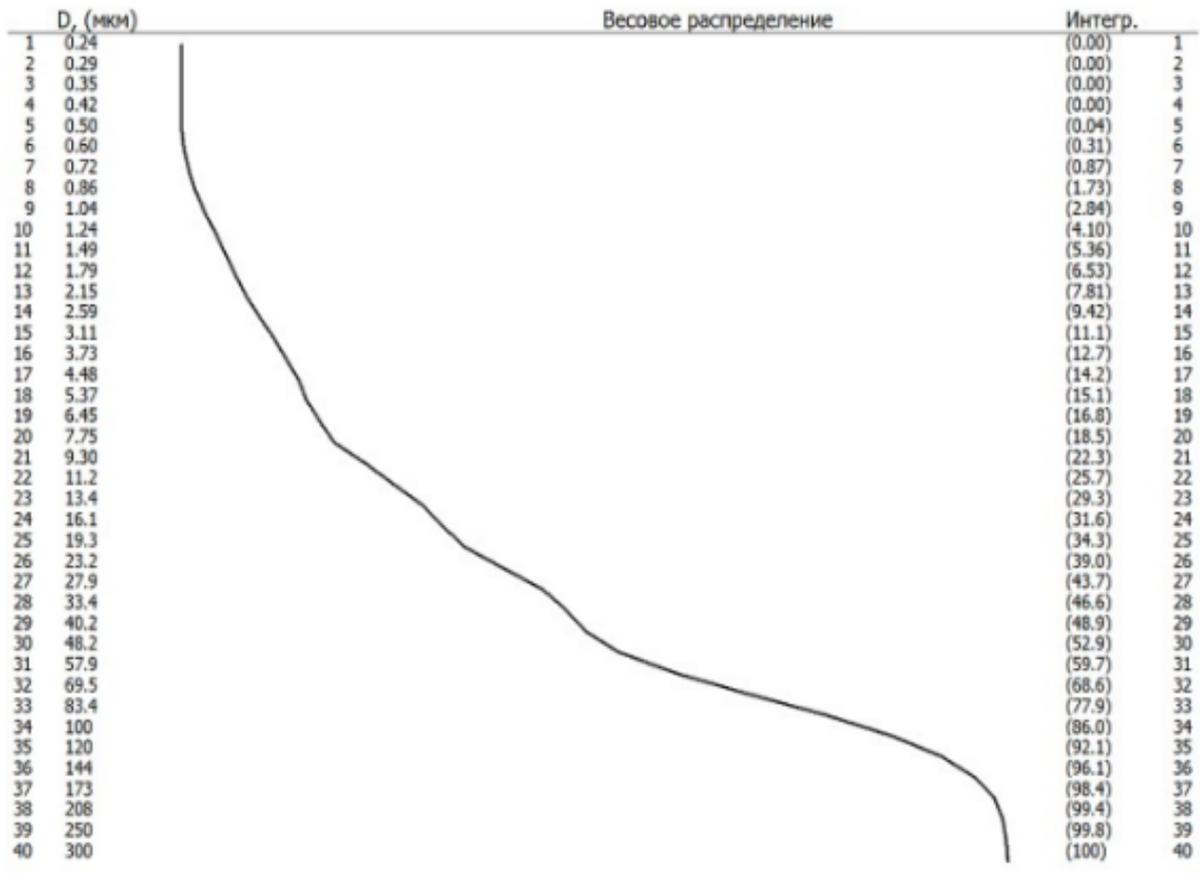


Рисунок 2.6 – Распределение размеров частиц в пробе апатитовой руды в соответствии с их весовым распределением в интегральной форме [составлено автором]

Соответствие размеров частиц (D , мкм) определенным значениям весовых долей представлено в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Распределение размеров частиц исследуемого образца апатита по весовым долям [составлено автором]

D , мкм	2,76	8,36	14,2	24,2	42,4	58,2	71,6	87,8	113,0	300,0
P , %	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100,0

Для обеспечения химической гомогенности и однотипности фазового состава минерала использовали модельные образцы материала, представляющего собой химическое соединение фторофосфата кальция, соответствующее формуле $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

Модельные образцы фторапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ синтезированы с использованием водных растворов веществ марки «х.ч.»: 0,1 моль/л NH_4F , 0,3 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0,5 моль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 1,0 моль/л NH_4OH . Синтез проводили в реакторе объемом 1 л при постоянном перемешивании со скоростью 1000 об/мин автоматической мешалкой. Растворы $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и NH_4F по каплям добавляли в нагретый до 50 °С раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при $\text{pH} = 9 \div 9,5$, значение которого регулировали добавлением гидроксида аммония и контролировали с помощью рН-метра. Образующийся белый аморфный осадок высушивали при 100–120 °С и затем подвергали термообработке при 1250 °С в течение 1 часа. Согласно результатам фазового анализа с

использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (Япония) синтезированный минерал представлял собой только одну фазу $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ и соответствовал химическому составу фторапатита. Дифрактограмма синтезированного образца фторапатита представлена на рисунке 2.7.

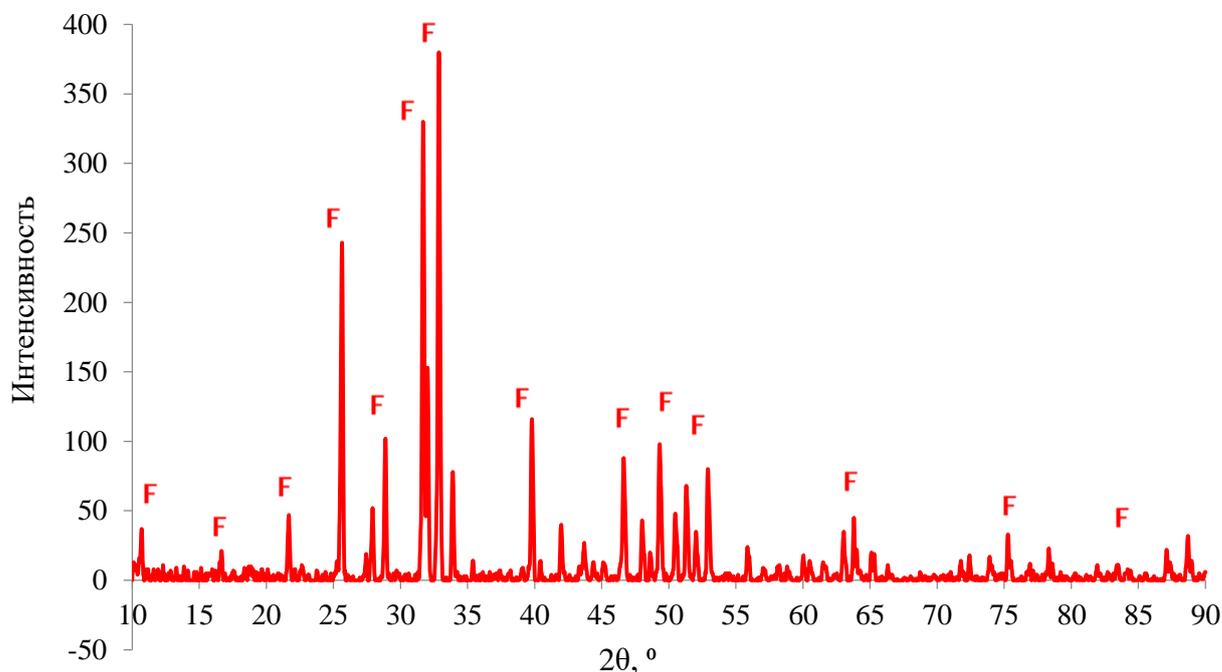


Рисунок 2.7 – Фазовый состав синтезированных образцов фторапатита (F – фторапатит)
[составлено автором]

2.3 Методы и методики исследования

2.3.1 Определение поверхностного натяжения на границе «жидкость-газ»

С помощью поверхностного натяжения можно оценивать силу межмолекулярных эффектов в растворе из двух и более ПАВ, критическую концентрацию мицеллообразования, а также фактическое значение поверхностного натяжения раствора ПАВ при различной концентрации компонентов в растворе.

Существуют различные методы измерения поверхностного натяжения, среди которых наиболее популярными являются следующие: метод пластин Вильгельми и метод кольца Дю Нуи. Оба метода основаны на измерении силы отрыва чувствительного элемента, при этом значение получается в условиях квази-термодинамического равновесия (статическое измерение поверхностного натяжения). Также существуют два других статических метода - метод вращающейся капли и метод подвешенной капли.

Методы, позволяющие определить динамическое поверхностное натяжение, включают в себя сталагмометрический метод, метод максимального давления пузырьков, метод колеблющейся струи и метод наклонной пластины.

Поверхностные эффекты на границе «жидкость-газ» в диссертационной работе исследованы по методу пластины Вильгельми с использованием тензиометра Data Physics DCAT21 (Германия) при постоянной концентрации фонового электролита (хлорида натрия) равной 0,01 М и фиксированном значении $\text{pH} = 10,0$. Наличие фонового электролита обеспечивало постоянство ионной силы раствора и, во-вторых, моделировало состав оборотных технологических вод, используемых в промышленных флотационных условиях.

Для исследования зависимости поверхностного натяжения от концентрации поверхностно-активных ионов готовили серию модельных растворов с концентрационным диапазоном омыленных ПАВ от 6 до 360 мг/дм³ путем разбавления. Измерения проводили при постоянной температуре. Температуры ниже комнатной поддерживали при помощи криостата марки Huber (Германия). Выбор низких температур обусловлен наличием используемых температурных режимов флотации апатитовой руды на обогатительных фабриках.

2.3.2 ИК-спектроскопия

Инфракрасные спектры образцов измеряли с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье на приборе Vertex-70 (Германия) в диапазоне 400-4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹ при 32 сканированиях. Предварительно проводили адсорбцию минеральной поверхности модельного апатита поверхностно-активными веществами из водных растворов со значением $\text{pH}=10$. Для этой цели образец минерала, предварительно измельченный в агатовой ступке, весом $0,01 \pm 0,0001$ г уравнивали раствором ПАВ в течение 24 часов в статических условиях при $\text{pH} = 10,0$. Затем каждый образец отфильтровали и высушивали при температуре 120 °С до получения постоянной массы. Для измерения ИК спектров образцы смешивали со спектрально чистым KBr и прессовали в тонкий диск.

2.3.3 Флотация апатит-нефелиновой руды

Испытания проводили с использованием лабораторной флотационной машины ФМПЛ-1 в камере объемом 0,5 л с навеской руды массой 20 г. Расход депрессора составил 90 мг/л, расход собирательной смеси ПАВ изменялся в пределах от 15 до 30 мг/л. Водородный показатель перед началом флотации соответствовал значениям $\text{pH} = 10,2$. Перед подачей воздуха проводили последовательное кондиционирование депрессором $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$, где m - модуль, со значением 3,07, и собирателем при постоянном перемешивании импеллером водной суспензии (1460 об/мин). Контакт с депрессором составлял 1 минуту, контакт с собирателем - 3 минуты. После кондиционирования суспензии с реагентами включали подачу воздуха и проводили флотацию в течение 5 минут. После завершения процесса флотации пенный продукт аккуратно собирали, промывали 3 раза дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы.

Полученный концентрат взвешивали и определяли рентгенофлуоресцентным методом содержание P_2O_5 (Shimadzu EDX-7000).

Степень извлечения P_2O_5 в концентрат рассчитывали по формуле (2.1):

$$\text{Ст. извлечения} = \frac{\alpha \cdot m(\text{конц.})}{\beta \cdot m(\text{исх.навески})} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где α – массовое содержание фосфора в пересчете на P_2O_5 в концентрате;

$m(\text{конц.})$ – масса пенного продукта (концентрата), г;

β – массовое содержание фосфора в пересчете на P_2O_5 в исходной руде;

$m(\text{исх. навески})$ – масса навески исходной руды, г.

2.3.4 Турбидиметрический метод определения радиуса мицелл

Турбидиметрия — это оптический метод анализа, основанный на измерении ослабления светового потока, проходящего через суспензию частиц. Это количественный анализ состава и свойств веществ, основанный на измерении количества света, поглощенного суспензией. Метод позволяет определить концентрацию взвешенных частиц в жидкости, а также их размер.

Определение размера частиц проводили на анализаторе жидкости люминесцентно-фотометрический ФЛЮОРАТ-02-3М. Подготовка к измерению включала в себя приготовление растворов ПАВ с заданными концентрацией 120 мг/дм^3 и водородным показателем $pH=10$, прогрев прибора в течение 30 минут.

Интенсивность светового потока может быть определена по уравнению (2.2):

$$\lg \frac{I_0}{I_{np}} = k \frac{bcd^3}{d^4 + a\lambda^4}, \quad (2.2)$$

где I_0 и I_{np} – интенсивность падающего и проходящего света соответственно;

c – концентрация поглощающих частиц в растворе;

d – средний диаметр поглощающих частиц;

b – толщина поглощающего слоя;

k и a – константы, зависящие от природы суспензии и метода измерения;

λ – длина волны.

2.3.5 Кондуктометрический метод

Для определения критической концентрации мицеллообразования индивидуального ПАВ использовали кондуктометрический метод анализа. Электропроводность водного щелочного раствора ПАВ $pH=10$ измеряли с помощью кондуктометра АНИОН 4100. По полученным данным строили график - удельная электропроводность, объем $\chi(V)$, точка перегиба соответствовала началу мицеллообразования.

2.4 Термодинамические характеристики адсорбции на границах раздела «жидкость–газ» и «жидкость–жидкость»

Молекулы анионных поверхностно-активных веществ при растворении в воде распределяются на границе раздела «вода-воздух», уменьшая межфазное натяжение. При достижении определенной концентрации молекулы ПАВ начинают агрегироваться в мицеллы, такая концентрация называется критической концентрацией мицеллообразования. Из зависимости поверхностного натяжения от концентрации можно оценить поверхностную избыточную концентрацию ПАВ. Для поверхностно-активных растворов избыточная поверхностная концентрация Γ_m может считаться равной фактической поверхностной концентрации. Поэтому концентрация ПАВ на границе раздела может быть рассчитана из данных поверхностного межфазного натяжения с использованием соответствующего уравнения Гиббса.

Поверхностная избыточная концентрация (Γ_m , моль/м²) выведенная из общей формы уравнения адсорбции Гиббса, имеет вид (2.3):

$$\Gamma_m = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_{\text{пав}}} \right)_T, \quad (2.3)$$

где $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К;

σ – поверхностное натяжение ПАВ при активности a_i , мДж/м²;

$a_{\text{пав}}$ – активность ПАВ в растворе.

Величина Γ_m может быть рассчитана по тангенсу угла наклона графической зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации ПАВ.

Уравнение адсорбции Гиббса в наиболее общем виде (2.4):

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (2.4)$$

где $d\sigma$ - изменение поверхностного или межфазного натяжения растворителя;

Γ_i - поверхностная избыточная концентрация компонента системы (ПАВ);

$d\mu_i$ - изменение химического потенциала i -го компонента системы, является основополагающим для всех процессов адсорбции, где образуются монослои.

При равновесии между концентрациями на границе раздела и в объеме фаз (2.5):

$$d\mu_i = RT d \ln a_{\text{пав}}, \quad (2.5)$$

где $a_{\text{пав}}$ - активность ПАВ в объеме (жидкой) фазы;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);

T - абсолютная температура, К.

Таким образом (2.6),

$$d\sigma = -RT \sum \Gamma_i d \ln a_{\text{пав}} = -RT \sum \Gamma_i d \ln(x_i f_i) = -RT \sum \Gamma_i d(\ln x_i + \ln f_i), \quad (2.6)$$

где x_i - мольная доля i -го компонента в объеме фазы;

f_i - коэффициент активности i -го компонента.

Для неионогенных растворов, состоящих из растворителя и только одного растворенного вещества (2.7):

$$d\sigma = -RT(\Gamma_0 d \ln a_0 + \Gamma_1 d \ln a_1)e, \quad (2.7)$$

где индексы «0» и «1» относятся к растворителю (вода) и ПАВ соответственно.

Для разбавленных растворов ПАВ (менее 10^{-2} моль/л), активность растворителя и коэффициент активности растворенного вещества можно считать практически постоянными, а мольную долю растворенного вещества x_1 можно заменить его моляльной концентрацией m_1 . Тогда (2.8),

$$d\sigma = -RT\Gamma_1 d \ln m_1 \text{ или } d\sigma = -RT\Gamma d \ln m. \quad (2.8)$$

Для растворов полностью диссоциированного ПАВ типа электролита 1:1 (олеат натрия) (2.9):

$$d\sigma = -RT(\Gamma_+ d \ln a_+ + \Gamma_- d \ln a_-). \quad (2.9)$$

Учитывая, электронейтральность раствора:

$$\text{где } \Gamma_+ = \Gamma_- = \Gamma \text{ и } a_{\text{пав}} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_+ a_- = a_{\pm}^2 \text{ и } a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm},$$

где $a_{\text{пав}}$ - активность ПАВ $AB \rightarrow A^+ + B^+$

уравнение (2.9) приобретает вид (2.10):

$$d\sigma = -2RT\Gamma d(\ln m_{\pm} + \ln f_{\pm}), \quad (2.10)$$

где f_{\pm} = средний коэффициент активности ПАВ, например олеата натрия.

Среднеионный коэффициент активности оценивали по уравнению Дебая-Хюккеля (2.11):

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-0,509|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + 0,33 \alpha \sqrt{I}}, \quad (2.11)$$

где ионная сила $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$, z_i - заряд иона и α - ионный радиус, выраженный в \AA , и принимаемый для поверхностно-активных ионов равным $a \approx 6 \text{\AA}$.

Учитывая низкую концентрацию солевого фона (0,01M) и концентрацию ПАВ много меньше 10^{-2} моль/л, можно пренебречь величиной f_{\pm} (0,9) выражение (2.10) примет вид (2.12):

$$d\sigma = -2RT\Gamma d \ln m_{\pm} = -RT\Gamma d \ln m_{\text{пав}} \quad (2.12)$$

Для всех использованных в работе ПАВ, содержащих количество моль моно-эфира и ди-эфира = 1,5:1, получаем (2.13):

$$\begin{aligned} d\sigma &= -RT\Gamma d \ln a_{\text{пав}} = -RT(\Gamma_1 d \ln a_{1+} + \Gamma_1 d \ln a_{1-} + \Gamma_2 d \ln a_{2+} + \Gamma_2 d \ln a_{2-}) = \\ &= -RT(\Gamma_1 d \ln a_{1+} a_{1-} + \Gamma_2 d \ln a_{2+} a_{2-}) = -RT(\Gamma_1 d m_{1\text{пав}} + \Gamma_2 d m_{2\text{пав}}) = \\ &= -RT(\Gamma_1 0,6 d m_{\text{пав}} + 0,4 \Gamma_2 d m_{\text{пав}}) = -RT\Gamma d \ln m_{\text{пав}}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

где $m_{\text{пав}}$ – суммарная моляльная концентрация электролитов: моно и ди-эфира фосфорной кислоты, «1» от носится к моно-эфиру, «2» - к ди-эфиру.

2. Для определения концентрации ПАВ на границе раздела «жидкость–газ» использовано уравнение Ленгмюра (2.14):

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_m \cdot K_{\text{п}i}}{1 + K_{\text{п}i}} = \frac{\Gamma_m \cdot K m_{\text{пав}}}{1 + K m_{\text{пав}}}, \quad (2.14)$$

где Γ_m - поверхностная концентрация ПАВ при монослойной адсорбции, моль/м²;

$m_{\text{пав}}$ – моляльная концентрация ПАВ в жидкой фазе при адсорбционном равновесии, моль/кг;

K – константа адсорбционного равновесия рассчитывалась по формуле (2.15):

$$K = \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right), \quad (2.15)$$

где ΔG^0 - стандартная энергия Гиббса при бесконечном разбавлении, мДж/моль;

$R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К.

Для описания адсорбционных равновесий наряду с уравнением Лэнгмюра используют уравнения Шишковского и Фрумкина, связывающих концентрацию поверхностно-активного вещества на границе раздела, межфазное натяжение и равновесную концентрацию поверхностно-активного вещества в жидкой фазе (рисунок 2.8).

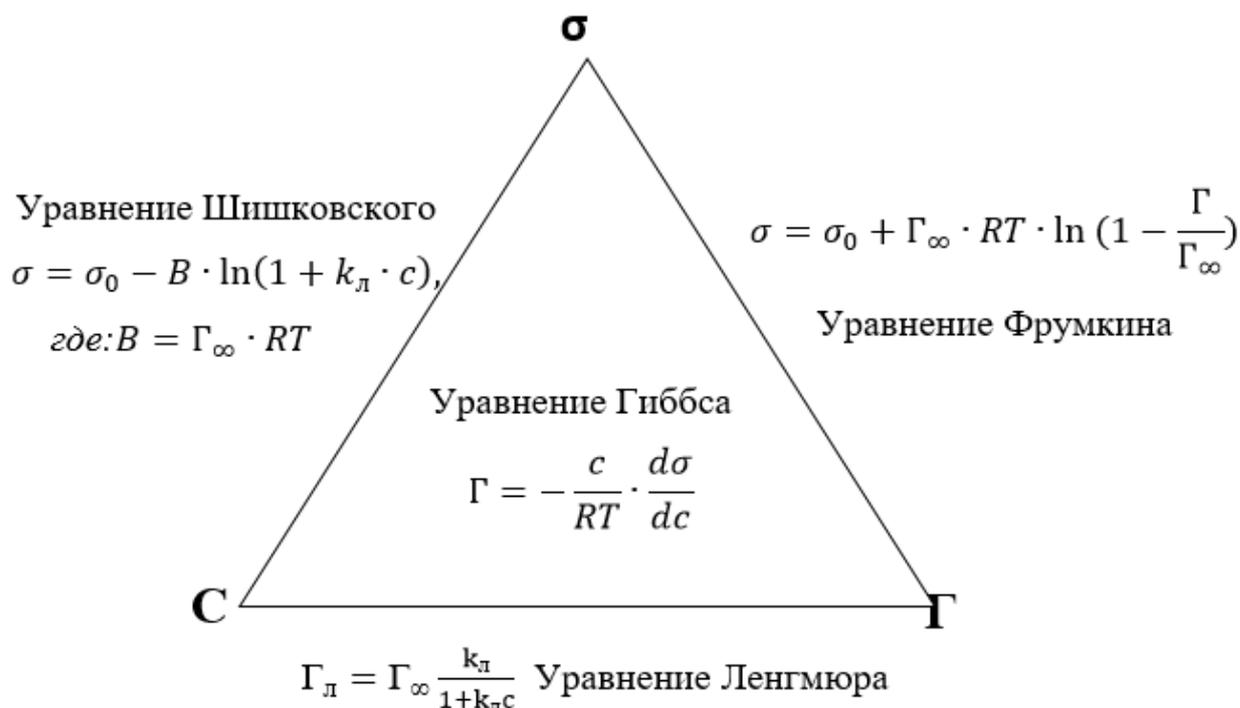


Рисунок 2.8– Адсорбционные уравнения Лэнгмюра, Фрумкина и Шишковского

[составлено автором]

Уравнение Шишковского и Фрумкина связывает адсорбцию и понижение поверхностного натяжения раствора в сравнении с поверхностным натяжением чистого растворителя.

Уравнение Шишковского хорошо удовлетворяет двум предельным условиям: линейной зависимости (область Генри) и области высоких концентраций. Уравнение Фрумкина связывает адсорбцию и понижение поверхностного натяжения раствора в сравнении с поверхностным натяжением чистого растворителя.

3. Площадь поперечного сечения молекулы в ангстрем на границе раздела фаз определена по формуле (2.16):

$$S_m = \frac{10^{16}}{N_A \cdot \Gamma_m}, [\text{Å}^2], \quad (2.16)$$

где N_A – число Авогадро.

4. Для расчета стандартных параметров адсорбции: энергии Гиббса, теплового эффекта и энтропии процесса на поверхности раздела фаз необходимо определить стандартные состояния поверхностной и объемной фаз. За стандартное состояние поверхностной и объемной фаз принято удельное поверхностное давление (π) и активность растворенного вещества (a), выраженную на единицу объема фазы, соответственно, где $G^0 = -RT \ln(\pi/a)$.

Стандартное состояние для поверхностной фазы — гипотетический монослой ПАВ при его плотнейшей упаковке, но при поверхностном давлении, равном нулю.

Учитывая, что коэффициенты летучести и активности приближаются к единице в условиях исследования, можно считать свободную энергию Гиббса адсорбции стандартной.

Стандартная энергия Гиббса на границе раздела «водный раствор-воздух» рассчитана по данным поверхностного натяжения вблизи ККМ, а именно (2.17):

$$\Delta G_{ad}^0 = RT \ln a_{\text{пав}} - \pi \cdot S_m \cdot N_A, \quad (2.17)$$

где $a_{\text{пав}}$ – активность ПАВ в водной фазе при поверхностном давлении $\pi = \sigma_0 - \sigma$, мДж/м²;

$S_m, \text{Å}^2$ - площадь поперечного сечения молекулы.

Так как в исследуемом растворе отсутствуют неорганические ди- и три-валентные ионы, а концентрация ПАВ не превышает 10⁻² М, можно принять, что $a_\pi = m_\pi$ при $\pi = \sigma_0 - \sigma$, мДж/м².

5. Изменение энергии Гиббса ΔG_{mic}^0 агрегации отдельных молекул ПАВ в мицеллы определялось по формуле (2.18):

$$\Delta G_{mic}^0 = RT(\ln KKM), \quad (2.18)$$

где ККМ – критическая концентрация мицеллообразования, моль/л.

6. Взаимосвязь энтальпии, энтропии и энергии Гиббса описывается формулой (2.19):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0. \quad (2.19)$$

7. Стандартные энтропия и энтальпия процесса ΔS^0 (Дж/(моль · К)) и ΔH^0 (кДж/моль) при $p = \text{const}$, соответственно, могут быть вычислены по формулам (2.20 и 2.21):

$$\ln K = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S^0}{R}, \quad (2.20)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}. \quad (2.21)$$

8. Для бинарных смесей ПАВ рассчитаны доли компонентов на межфазной границе раздела «жидкость–газ» в реальном растворе (X_i^σ), параметр взаимодействия между частицами ПАВ (β^σ) и коэффициенты активности (f_i^σ) на основе модели Розена (уравнение 2.22):

$$\frac{[(X_1^m)^2 \ln(\frac{m_{mix} \alpha_1}{m_1 X_1^m})]}{(1-X_1^m)^2 \ln[m_{mix}(1-\alpha_1)/m_2(1-X_1^m)]} = 1, \quad (2.22)$$

где α_1 и $(1-\alpha_1)$ – мольные доли ПАВ в водном растворе;

X_1^m – мольные доли ПАВ в смешанной мицелле;

m_{mix} , m_1 и m_2 – ККМ смеси ПАВ и каждого из компонентов, соответственно.

В основе данной модели используется термодинамический подход теории регулярных растворов.

9. На основе полученного значения X_1^m оценивается параметр взаимодействия ПАВ в смешанной мицелле β^m (2.23):

$$\beta^m = \frac{\left[\ln\left(\frac{m_{mix} \alpha_1}{m_1 X_1^m}\right) \right]}{(1-X_1^m)^2}. \quad (2.23)$$

Условием критерия возникновения синергизма и антагонизма в бинарном растворе ПАВ является соответствие неравенствам, представленным в таблице 1.3 [86].

Коэффициенты активности компонентов ПАВ в смешанном монослое оцениваются по формулам (2.24) и (2.25):

$$f_1^\sigma = \exp\{\beta^\sigma(1 - X_1^\sigma)^2\} \quad (2.24)$$

$$f_2^\sigma = \exp\{\beta^\sigma(X_1^\sigma)^2\}. \quad (2.25)$$

Во всех случаях для бинарных смесей ПАВ в монослое может быть определена избыточная энтальпия смешения (2.26):

$$\Delta H^E = RT[X_1^i \ln f_1^i + (1 - X_1^i) \ln f_2^i]. \quad (2.26)$$

2.5 Выводы по Главе 2

1. Объект и предмет исследования

В качестве объекта исследования были выбраны адсорбционные слои на границе раздела фаз «жидкость–воздух» и смешанные мицеллы, образованные анионными поверхностно-активными веществами (ПАВ): олеатом натрия и этоксилированными эфирами фосфорной кислоты. Предметом исследования явились самопроизвольные процессы, происходящие в межфазной области и объемных фазах, включая механизмы адсорбции и мицеллообразования.

2. Характеристика исследуемых ПАВ

Приведены физико-химические свойства этоксилированных эфиров фосфорной кислоты, включая их структуру, степень этоксилирования, соотношение моно-/ди-эфиров, длину углеводородного радикала и наличие бензольного кольца.

3. Методы исследования

Для установления физико-химических параметров применены современные методы анализа, такие как измерение поверхностного натяжения (метод пластины Вильгельми), ИК-спектроскопия, флотационные испытания, турбидиметрия и кондуктометрия.

Использованы термодинамические модели (уравнения Гиббса, Ленгмюра, Фрумкина, Шишковского) для описания адсорбционных процессов и мицеллообразования. Описаны методы для расчета стандартных термодинамических характеристик адсорбции (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия) для индивидуальных и смешанных систем ПАВ. По модели Розена описан метод расчета параметров взаимодействия между молекулами АПАВ в бинарных смесях.

ГЛАВА 3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПАВ

3.1 Изотермы поверхностного натяжения и физико-химические параметры поверхностного слоя олеата натрия

Экспериментально определены зависимости поверхностного натяжения σ от концентрации олеат-ионов в концентрационном диапазоне от 19 до 990 мкмоль/дм³. Поверхностное натяжение измерено при трех температурах: 284, 296 и 308 К, результаты представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты поверхностного натяжения [составлено автором]

№	C, мкмоль/дм ³	LnC	σ^{284} , мДж/м ²	σ^{296} , мДж/м ²	σ^{308} , мДж/м ²
1	19,71	-10,83	39,68	34,00	32,90
2	39,42	-10,14	36,27	31,94	32,14
3	59,12	-9,74	34,26	31,03	31,71
4	98,54	-9,23	32,56	29,19	29,69
5	197,08	-8,53	28,20	26,66	26,84
6	295,62	-8,13	27,03	25,97	25,56
7	394,17	-7,84	26,52	25,64	25,31
8	591,25	-7,43	26,27	25,60	25,28
9	788,33	-7,15	26,32	25,54	25,24
10	985,42	-6,92	26,42	25,50	25,22

Изотермы поверхностного натяжения олеата натрия при различных температурах и постоянстве ионной силы, обеспечиваемой присутствием NaCl концентрацией 0,01М, при pH=10 представлены на рисунке 3.1.

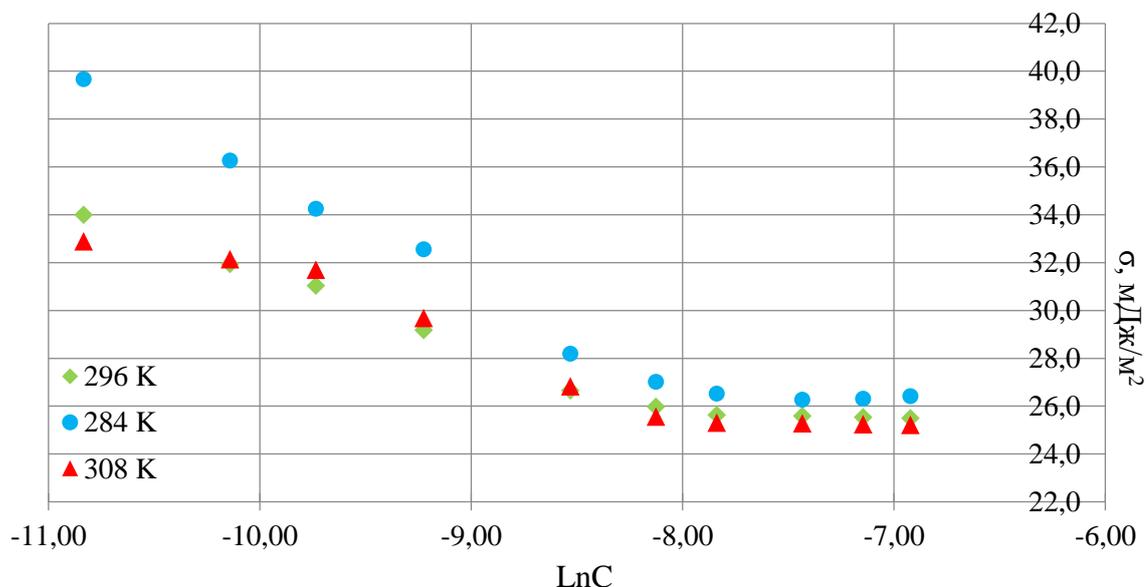


Рисунок 3.1 – Зависимость поверхностного натяжения олеата натрия от логарифма концентрации при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

Для определения ККМ при постоянной температуре графические зависимости аппроксимировали линиями, пересекающимися в точке образования мицеллы.

Линейная зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации олеата натрия представлена на рисунках 3.2-3.4.

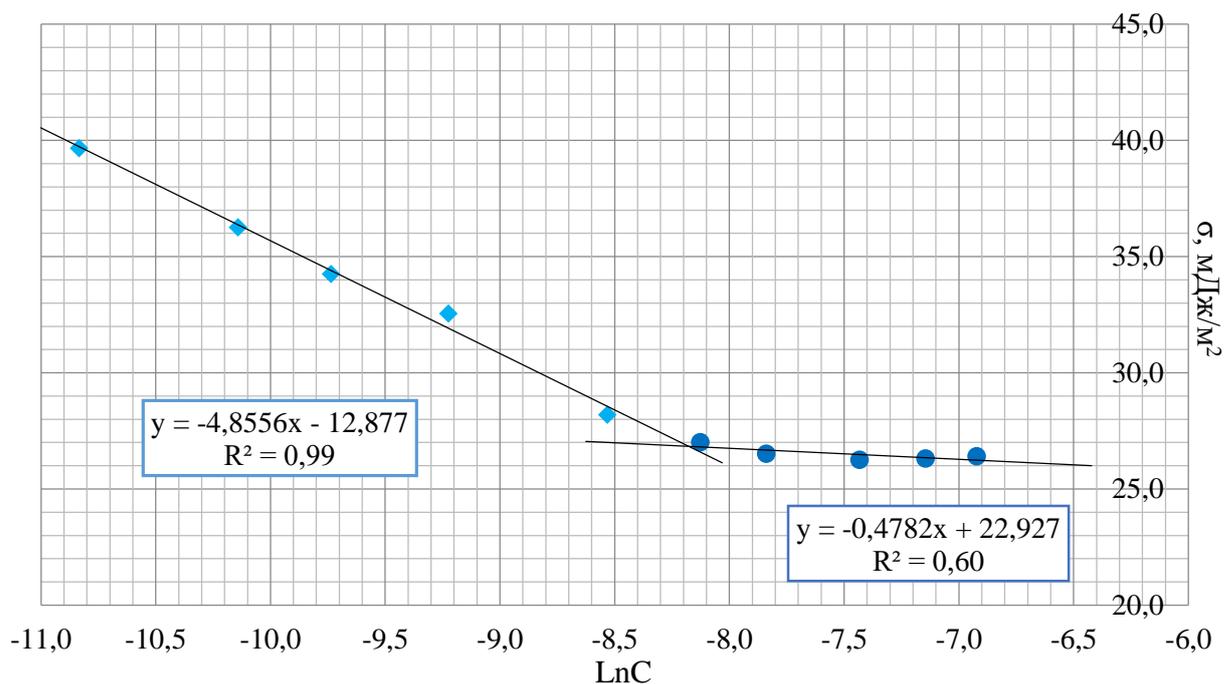


Рисунок 3.2 – Зависимость поверхностного натяжения олеата натрия от логарифма концентрации при температуре 284 К [составлено автором]

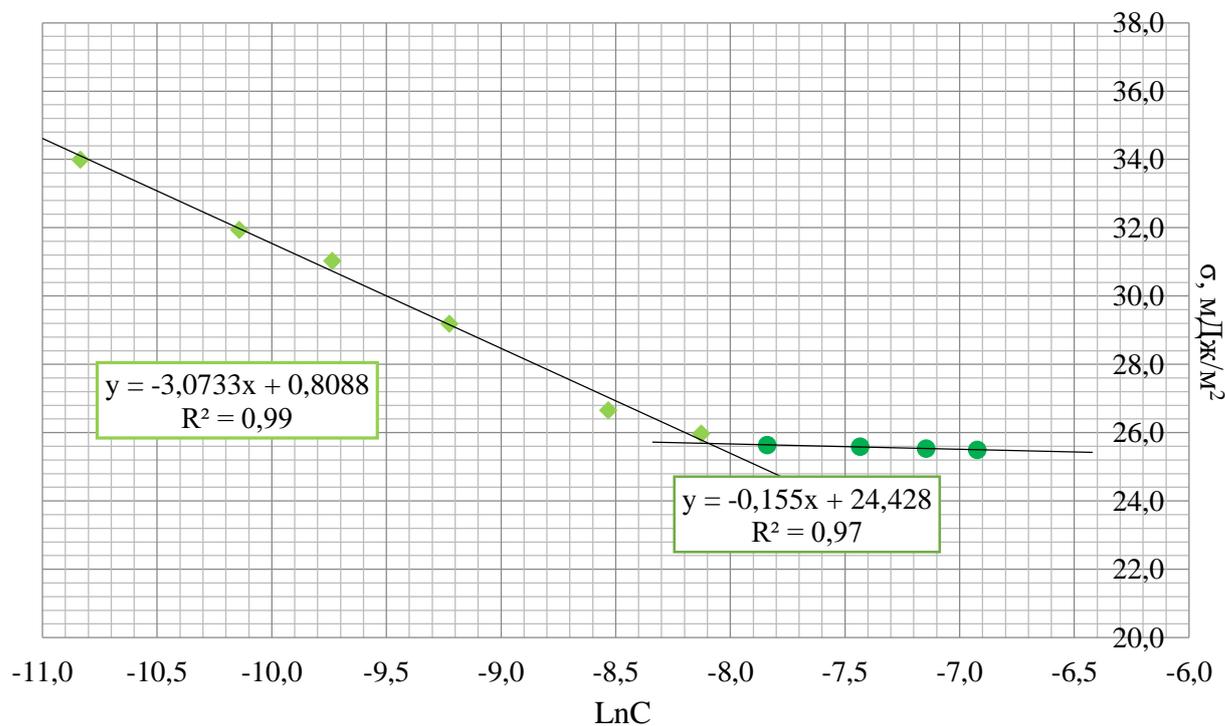


Рисунок 3.3 – Зависимость поверхностного натяжения олеата натрия от логарифма концентрации при температуре 296 К [составлено автором]

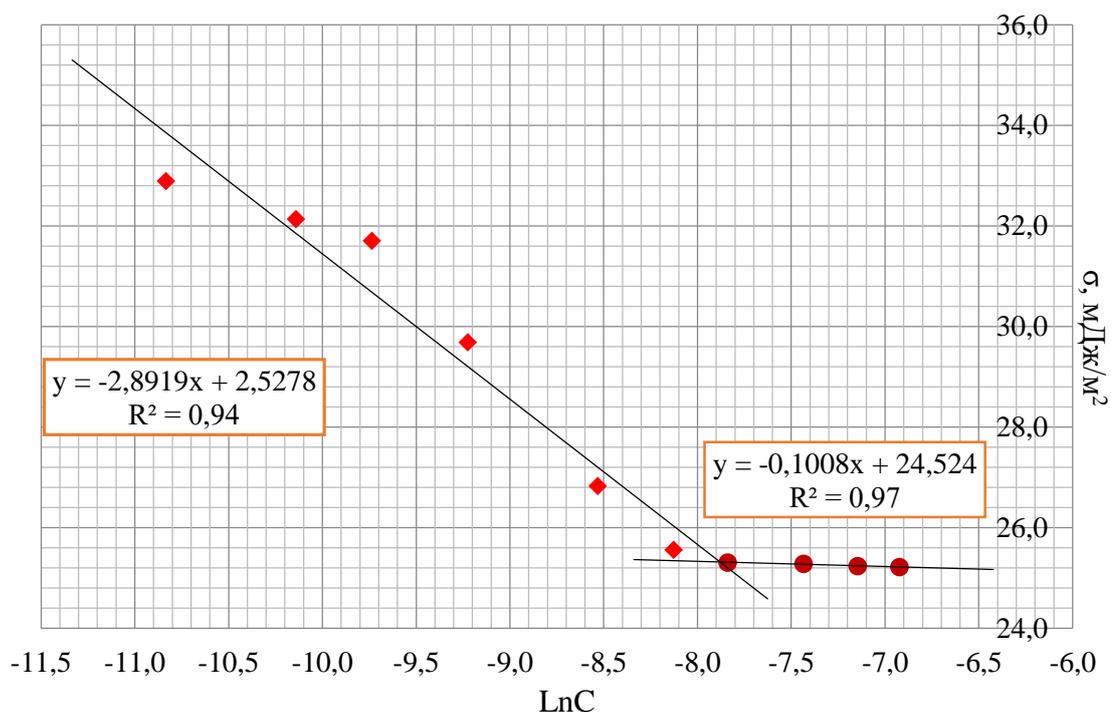


Рисунок 3.4 – Зависимость поверхностного натяжения олеата натрия от логарифма концентрации при температуре 308 К [составлено автором]

При увеличении температуры поверхностное натяжение всегда уменьшается, так как растет давление насыщенного пара, что ведёт к увеличению концентрации молекул в газовой фазе и к уменьшению нескомпенсированности сил на поверхности раздела фаз.

Значения ККМ олеата натрия, установленные тензиометрическим способом, были подтверждены результатами кондуктометрического метода. График зависимости представлен на рисунке 3.5.

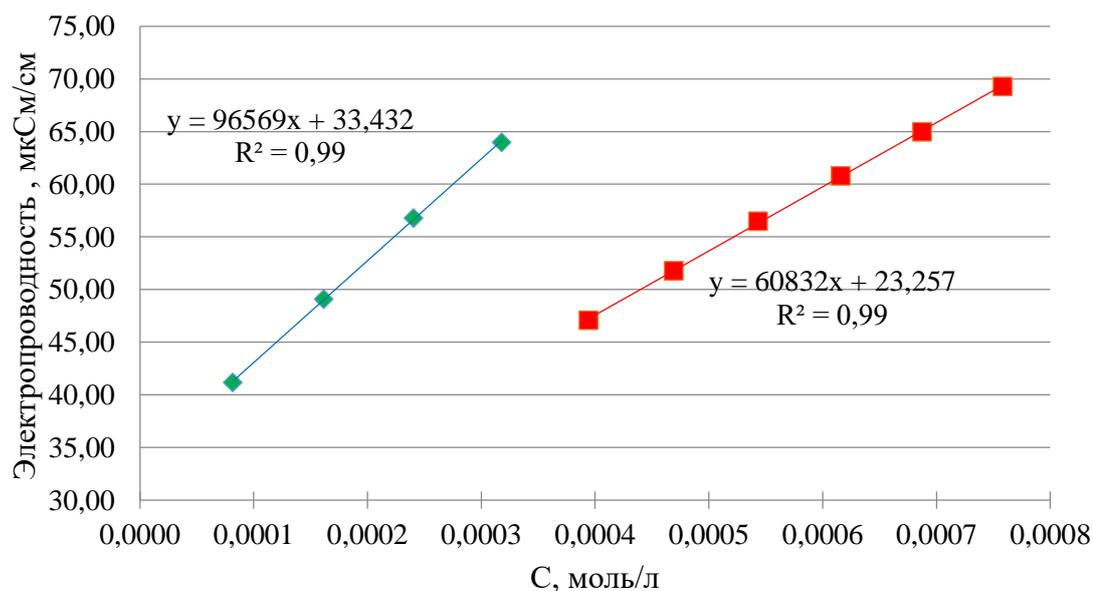


Рисунок 3.5 – Зависимость электропроводности от объема олеата натрия при температуре 295 К [составлено автором]

Кондуктометрическое титрование проводили при температуре 293 К, объем воды с установленным водородным показателем $pH=10$ равен 120 мл, шаг титрования $\Delta V=1,0$ мл. Кондуктометрически определенная критическая концентрация мицеллообразования при 295 К составила $KKM = 0,000318$ моль/дм³, определенная с помощью тензиометра - $0,000304$ моль/дм³.

Значения ККМ и величин адсорбции олеата натрия приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Характеристика поверхностного слоя олеата натрия на границе раздела «вода-воздух» [составлено автором]

Параметры	Температура, К		
	284	296	308
ККМ, моль/дм ³	0,000275	0,000304	0,000374
σ , мДж/м ²	26,88	25,65	25,36
π , мДж/м ²	45,52	46,35	46,64
Γ_m , мкмоль/м ²	2,06	1,26	1,13
S_m , Å ²	80,7	131,8	147,1
δ , м	$7,5 \cdot 10^{-10}$	$4,6 \cdot 10^{-10}$	$4,1 \cdot 10^{-10}$

С увеличением температуры наблюдается увеличение площади функциональной группы ПАВ. Так как площадь определяет строение функциональной группы и ее полярность, то с повышением температуры увеличивается среднее расстояние между гидрофильными группами ПАВ. Этим можно объяснить кажущееся увеличение площади ПАВ в мономолекулярном слое за счет теплового движения [5]. Очевидно, за площадь ПАВ следует принимать значение, рассчитанное только при низких температурах. С увеличением температуры наблюдается уменьшение толщины адсорбционного слоя, удовлетворительно соизмеримого с размерами функциональной группы, что связано с увеличением доли молекул, выводимых из поверхностного слоя в воздушную фазу.

Стандартную энергию Гиббса на границе раздела «водный раствор-воздух» оценили по данным поверхностного натяжения вблизи ККМ (формула 2.17), где $a_{\text{пав}} = 0,000275$ моль/л – концентрация/активность ПАВ в водной фазе при соответствующем поверхностном давлении $\pi = \sigma_0 - \sigma = 45,12$ мДж/м² вблизи ККМ, $a_{\text{пав}}^s = 80,74$ Å² площадь поперечного сечения молекулы при температуре $T = 284$ К.

Значения энергии Гиббса и константы адсорбции в таблице 3.3

Таблица 3.3 – Значения энергии Гиббса и константы адсорбции [составлено автором]

T, К	ΔG_{ad} , кДж/моль	$\ln K_{ad}$
284	$-41,3 \pm 1,4$	$17,5 \pm 0,6$
296	$-42,5 \pm 1,6$	$23,1 \pm 0,7$
308	$-42,9 \pm 1,6$	$24,0 \pm 0,6$

Энергия мицеллизации в растворе ПАВ рассчитана непосредственно по данным поверхностного натяжения при достижении ККМ (2.18). Значения энергии и константы образования мицеллы при различных температурах составляют (таблица 3.4):

Таблица 3.4 – Значения энергии Гиббса и константы мицеллообразования [составлено автором]

T, K	ΔG_{mic} , кДж/моль	$\text{Ln}K_{mic}$
284	$-19,4 \pm 0,7$	$8,2 \pm 0,3$
296	$-19,9 \pm 0,8$	$8,1 \pm 0,3$
308	$-20,2 \pm 0,7$	$7,9 \pm 0,3$

Тепловой эффект процесса адсорбции и мицеллизации оценили по зависимости логарифма константы от обратной температуры, графики зависимости представлены на рисунке 3.6 и 3.7 соответственно. Рассчитанный тепловой эффект адсорбции олеата натрия по графической зависимости $\text{Ln}K_{ad}$ от обратной температуры составил $(-22,46 \pm 0,85)$ кДж/моль, мицеллизации – $(-9,34 \pm 0,39)$ кДж/моль.

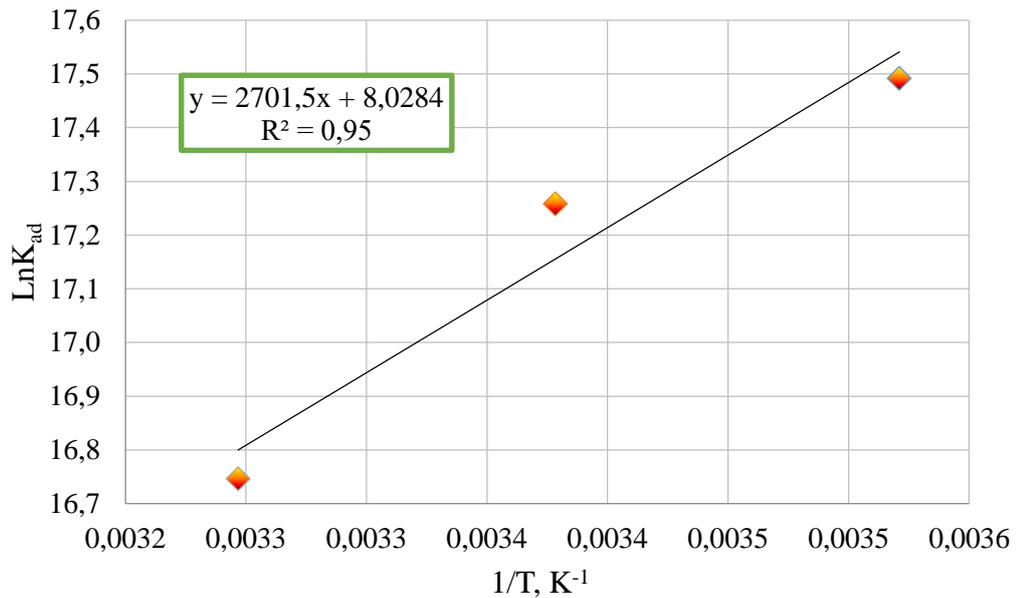


Рисунок 3.6 – Зависимость логарифма константы адсорбции от обратной температуры [составлено автором]

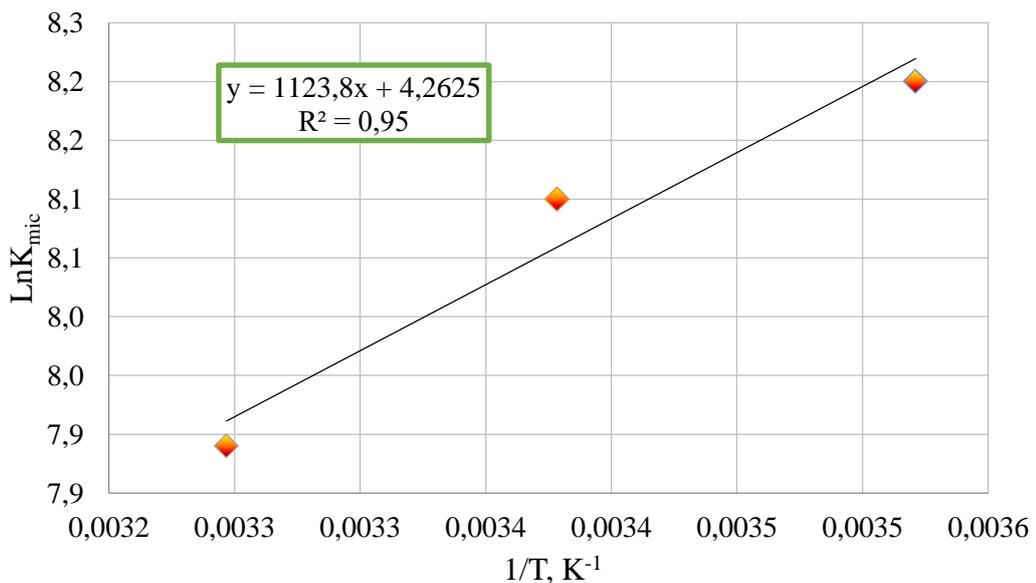


Рисунок 3.7 – Зависимость логарифма константы мицеллизации от обратной температуры [составлено автором]

Термодинамические параметры адсорбции и агрегации ПАВ в мицеллы приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Термодинамические параметры сорбции олеата натрия на границе «жидкость–газ» и мицеллизации [составлено автором]

Параметры	Температура, К		
	284	296	308
ΔG_{ad} , кДж/моль	$-41,3 \pm 1,4$	$-42,5 \pm 1,6$	$-42,9 \pm 1,6$
ΔS_{ad} , Дж/моль·К	$66,3 \pm 2,3$	$67,6 \pm 2,6$	$66,3 \pm 2,5$
ΔH_{ad} , кДж/моль	$-22,46 \pm 0,85$		
ΔG_{mic} , кДж/моль	$-19,4 \pm 0,7$	$-19,9 \pm 0,8$	$-20,2 \pm 0,7$
ΔS_{mic} , Дж/моль·К	$35,3 \pm 1,2$	$35,8 \pm 1,4$	$35,3 \pm 1,3$
ΔH_{mic} , кДж/моль	$-9,34 \pm 0,39$		

С увеличением температуры наблюдается незначительное понижение энергии Гиббса как образования мицелл, так и адсорбции на границе «жидкость-газ». Данная зависимость объясняется ослаблением межмолекулярных связей внутри водной фазы с ростом температуры и, как следствие, смещением равновесия в сторону вывода молекул ПАВ на межфазную поверхность и в объем мицеллярной фазы. Причем, энергия Гиббса адсорбции ПАВ на межфазной поверхности ниже энергии Гиббса их мицеллизации, что характеризует приоритетный характер образования адсорбционного слоя по сравнению с образованием мицелл.

Согласно полученным результатам, тепловой эффект образования поверхности раздела фаз составил $-22,46 \pm 0,85$ кДж/моль, что определяет межфазный процесс как экзотермический. Значение энтропии образования монослоя ПАВ в пределах исследуемых температур составило $67,6 \pm 2,6$ Дж·(моль·К)⁻¹. Положительное значение энтропии объясняется тем, что при переходе молекул ПАВ из объема на поверхность раздела фаз межмолекулярные связи разрываются и на поверхности вещество находится в состоянии более близком к паровой фазе, имеющей большую энтропию, чем в других агрегатных состояниях.

3.2 Изотермы поверхностного натяжения и параметры поверхностного слоя

Phospholan PE65

Экспериментально определены зависимости поверхностного натяжения σ от концентрации ионов этоксифосфорных эфиров со степенью этоксилирования β в концентрационном диапазоне от β до 333 мкмоль/дм³. Поверхностное натяжение измерено при трех температурах: 284, 296 и 308 К, результаты измерений представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Значения поверхностного натяжения [составлено автором]

№	C, мкмоль/дм ³	LnC	σ^{284} , мДж/м ²	σ^{296} , мДж/м ²	σ^{308} , мДж/м ²
1	6,66	-11,92	59,78	58,37	52,99
2	13,32	-11,23	54,72	53,86	50,54
3	19,98	-10,82	51,73	50,84	47,41
4	33,30	-10,31	48,67	46,91	44,25
5	66,59	-9,62	45,93	43,96	40,70
6	99,89	-9,21	44,97	42,77	40,33
7	133,18	-8,92	44,78	42,04	40,12
8	199,77	-8,52	44,24	41,22	39,57
9	266,36	-8,23	43,47	40,61	39,20
10	332,95	-8,01	43,29	40,11	38,91

Изотермы поверхностного натяжения реагента Phospholan PE65 при трех температурах, ионной силе равной 0,01М и рН=10 представлены на рисунке 3.8.

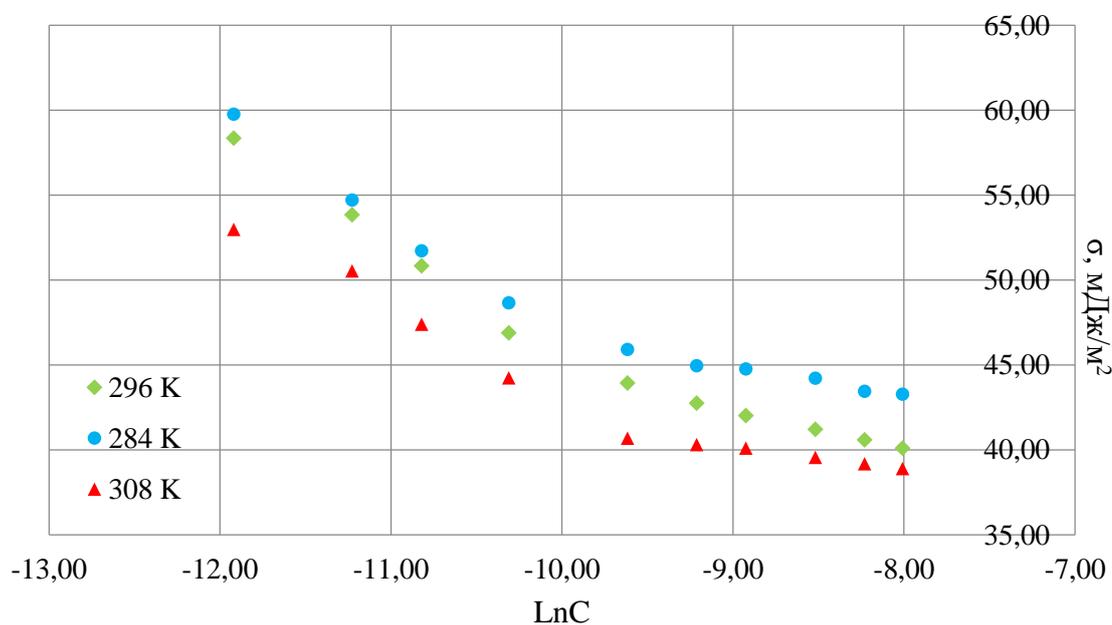


Рисунок 3.8 – Зависимость поверхностного натяжения Phospholan PE65 от логарифма концентрации при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

Для определения ККМ при постоянной температуре графические зависимости аппроксимировали линиями, пересекающимися в точке образования мицеллы.

Линейные зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации Phospholan PE65 представлены на рисунках 3.9-3.11.

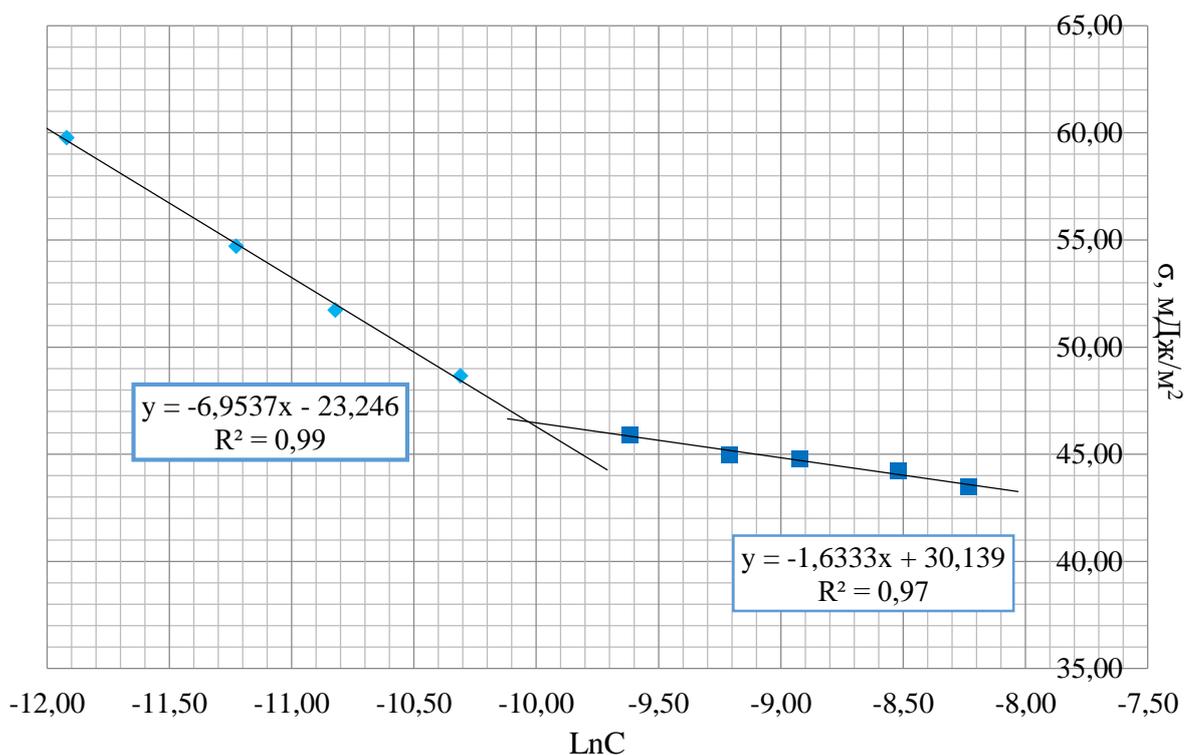


Рисунок 3.9 – Зависимость поверхностного натяжения Phospholan PE65 от логарифма концентрации при температуре 284 К [составлено автором]

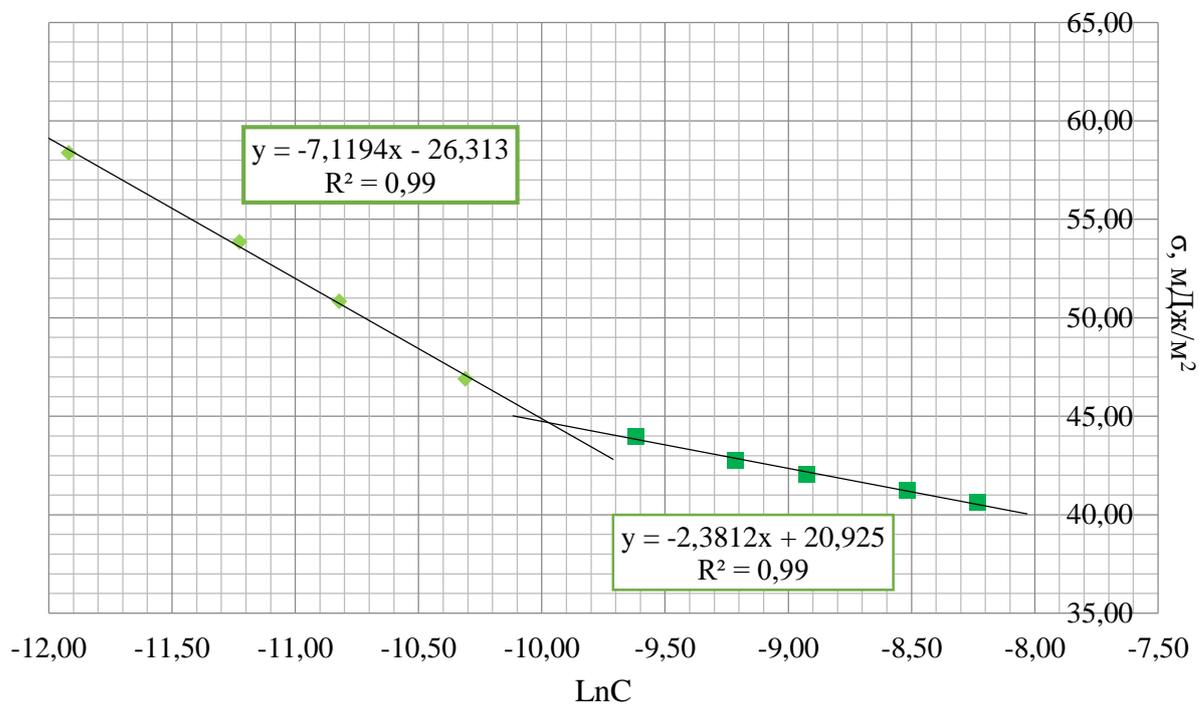


Рисунок 3.10 – Зависимость поверхностного натяжения Phospholan PE65 от логарифма концентрации при температуре 296 К [составлено автором]

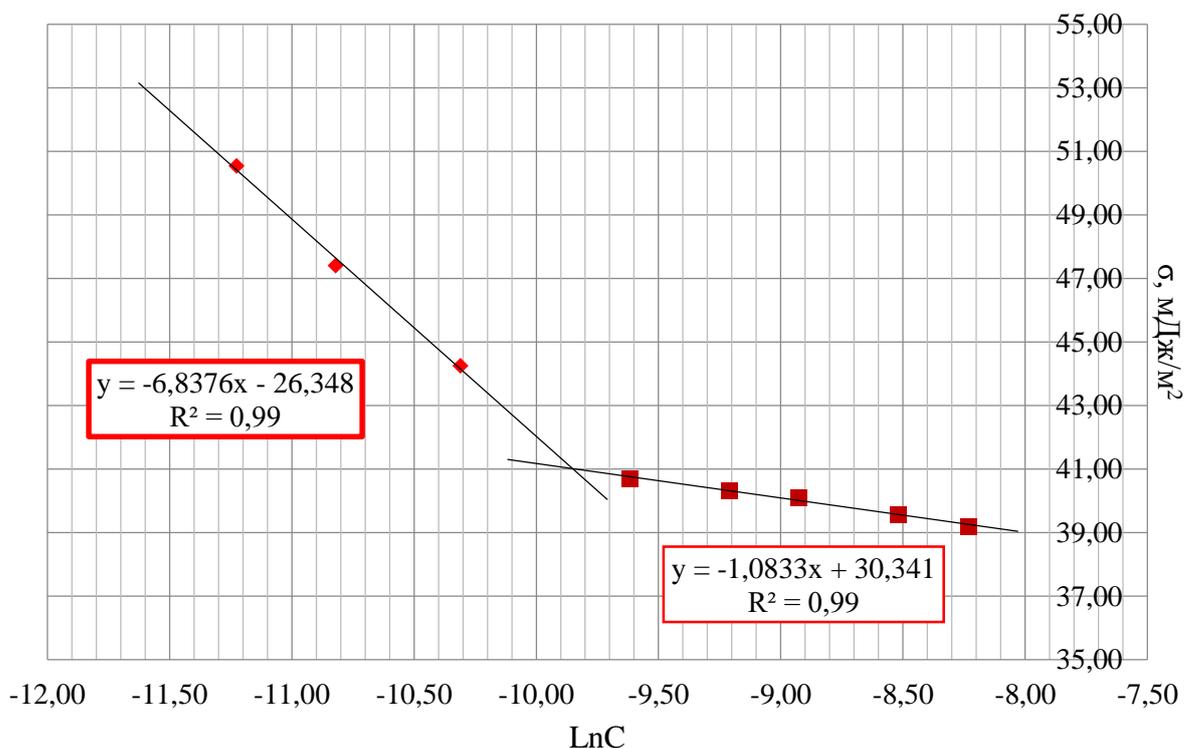


Рисунок 3.11 – Зависимость поверхностного натяжения Phospholan PE65 от логарифма концентрации при температуре 308 К [составлено автором]

Значения ККМ и величины адсорбции Phospholan PE65 приведены в таблице 3.5, термодинамические параметры ПАВ - в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Характеристика поверхностного слоя Phospholan PE65 на границе раздела «вода-воздух» [составлено автором]

Параметры	Температура, К		
	284	296	308
ККМ, моль/л	0,000044	0,000047	0,000053
σ, мДж/м²	46,50	44,65	41,10
π, мДж/м²	25,50	27,35	30,90
Γ _m , мкмоль/м²	2,95	2,89	2,67
S _m , Å²	56,4	57,0	62,2
δ, м	2,8 · 10 ⁻⁹	2,8 · 10 ⁻⁹	2,6 · 10 ⁻⁹

Этоксильированные эфиры фосфорной кислоты имеют более низкие значения ККМ по сравнению с олеатом натрия, образуя мономолекулярный слой, размер (толщина) которого выше на порядок, в силу наличия полярных групп в составе радикала. Однако линейный размер функциональной группы в молекулярном поверхностном слое ниже размера карбоксильной группы олеат-иона. Возможно, данный результат объясняется большей электроотрицательностью фосфорильной группы и влиянием этоксилированных радикалов $(-O-CH_2-CH_2-)_n$ на мезомерный и индуктивный эффекты.

По численным характеристикам поверхностного слоя, приведенным в таблице 3.5, рассчитаны энергии Гиббса адсорбции на границе «раствор-воздух» (2.17) и агрегации

поверхностно-активных анионов Phospholan PE65 в объеме водной фазы (2.18), по величине которых оценены значения констант равновесия (таблица 3.8):

Таблица 3.8 – Значения энергии Гиббса и константы адсорбции и мицеллообразования

T, K	ΔG_{ad} , кДж/моль	$\text{Ln}K_{ad}$	ΔG_{mic} , кДж/моль	$\text{Ln}K_{mic}$
284	$-32,4 \pm 1,1$	$13,7 \pm 0,5$	$-23,7 \pm 0,8$	$10,0 \pm 0,4$
296	$-33,8 \pm 1,3$	$13,7 \pm 0,5$	$-24,5 \pm 0,9$	$10,0 \pm 0,4$
308	$-35,7 \pm 1,4$	$14,0 \pm 0,6$	$-25,3 \pm 1,0$	$9,9 \pm 0,4$

По зависимости логарифма констант от обратной величины температуры рассчитали тепловые эффекты адсорбции и образования мицеллы (рисунок 3.12 и 3.13), значения которых приведены в таблице 3.9.

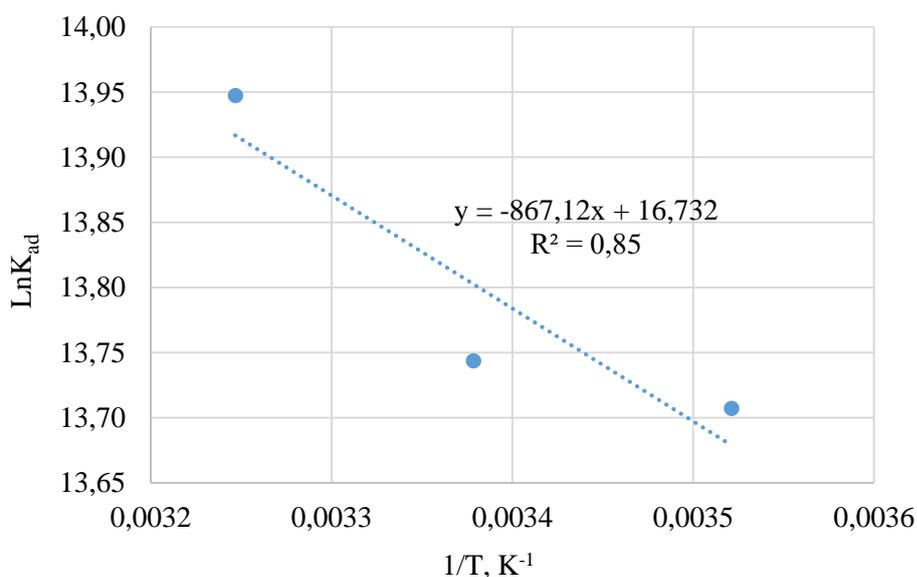


Рисунок 3.12 – Зависимость логарифма константы адсорбции от обратной температуры
[составлено автором]

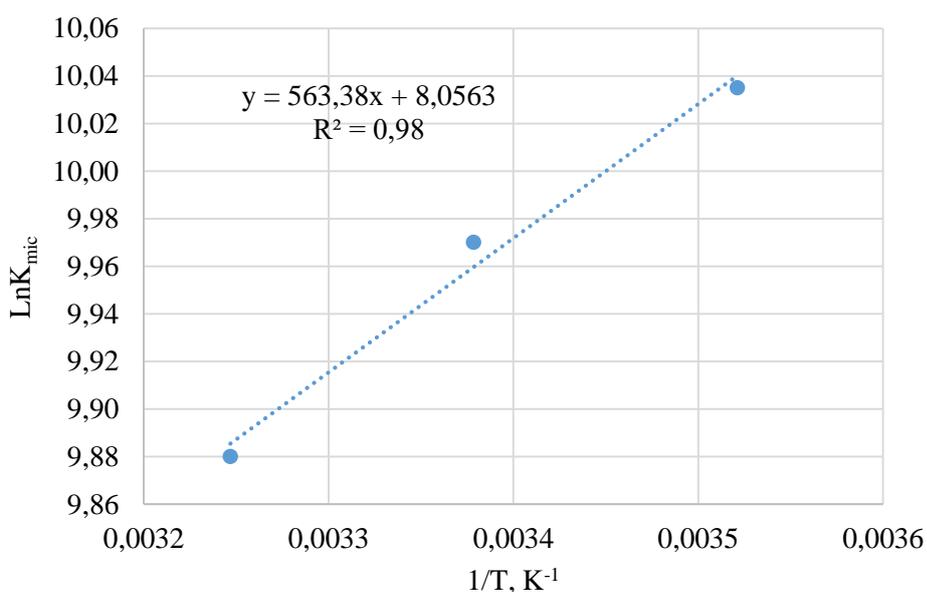


Рисунок 3.13 – Зависимость логарифма константы мицеллизации от обратной температуры
[составлено автором]

Таблица 3.9 – Термодинамические параметры адсорбционного слоя Phospholan PE65 на границе «жидкость–газ» и мицеллизации [составлено автором]

Параметры	Температура, К		
	284	296	308
ΔG_{ad} , кДж/моль	$-32,4 \pm 1,1$	$-33,8 \pm 1,3$	$-35,7 \pm 1,4$
ΔS_{ad} , Дж/моль·К	$139,4 \pm 4,9$	$138,6 \pm 5,3$	$139,4 \pm 5,6$
ΔH_{ad} , кДж/моль	$7,21 \pm 0,28$		
ΔG_{mic} , кДж/моль	$-23,7 \pm 0,8$	$-24,5 \pm 0,9$	$-25,3 \pm 1,0$
ΔS_{mic} , Дж/моль·К	$66,9 \pm 2,4$	$67,1 \pm 2,6$	$66,9 \pm 2,7$
ΔH_{mic} , кДж/моль	$-4,68 \pm 0,20$		

Образование поверхности раздела фаз для анионного ПАВ Phospholan PE65 сопровождается поглощением тепла, составляя $7,21 \pm 0,28$ кДж/моль. С повышением температуры происходит ослабление гидрофобных взаимодействий между молекулами ПАВ на границе «раствор-воздух», что приводит к уменьшению энергии Гиббса адсорбции. Однако образование мицелл сопровождается небольшим, но экзотермическим эффектом. И все процессы с участием ПАВ Phospholan PE65 сопровождаются положительными значениями энтропий.

Это происходит из-за нарушения дальнего порядка структуры воды вокруг углеводородных радикалов, когда молекулы ПАВ находятся в растворенном состоянии. И когда молекулы ПАВ образуют мицеллу, водородные связи в воде разрушаются, а, следовательно, энтропия всей системы увеличивается. С другой стороны, фактором, повышающим энтропию, служит и увеличение конфигурационной энтропии углеводородной цепи при переходе молекулы ПАВ из водной фазы в углеводородное ядро мицеллы.

3.3 Изотермы поверхностного натяжения и физико-химические параметры поверхностного слоя Astolan PE40

Определены зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ - этоксифосфорных эфиров со степенью этоксилирования равной 4 в концентрационном диапазоне от 7 до 339 мкмоль/дм³ при 284, 296 и 308 К, результаты измерений представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Значения поверхностного натяжения Astolan PE40 [составлено автором]

№	C, мкмоль/дм ³	LnC	σ^{284} , мДж/м ²	σ^{296} , мДж/м ²	σ^{308} , мДж/м ²
1	6,78	-11,90	42,41	40,34	38,53
2	13,55	-11,21	36,77	35,43	34,30
3	20,33	-10,80	34,97	33,31	32,22
4	33,88	-10,29	33,19	31,78	30,89
5	67,76	-9,60	32,37	30,72	30,13
6	101,64	-9,19	31,79	30,29	29,86
7	135,52	-8,91	31,74	30,35	29,79
8	203,27	-8,50	31,51	30,39	29,60
9	271,03	-8,21	31,34	30,22	29,48

Продолжение таблицы 3.10

№	C, мкмоль/дм ³	LnC	σ^{284} , мДж/м ²	σ^{296} , мДж/м ²	σ^{308} , мДж/м ²
10	338,79	-7,99	31,11	30,16	29,26

Изотермы поверхностного натяжения ПАВ Astolan PE40 при трех температурах, ионной силе равной 0,01М и рН=10 представлены на рисунке 3.14.

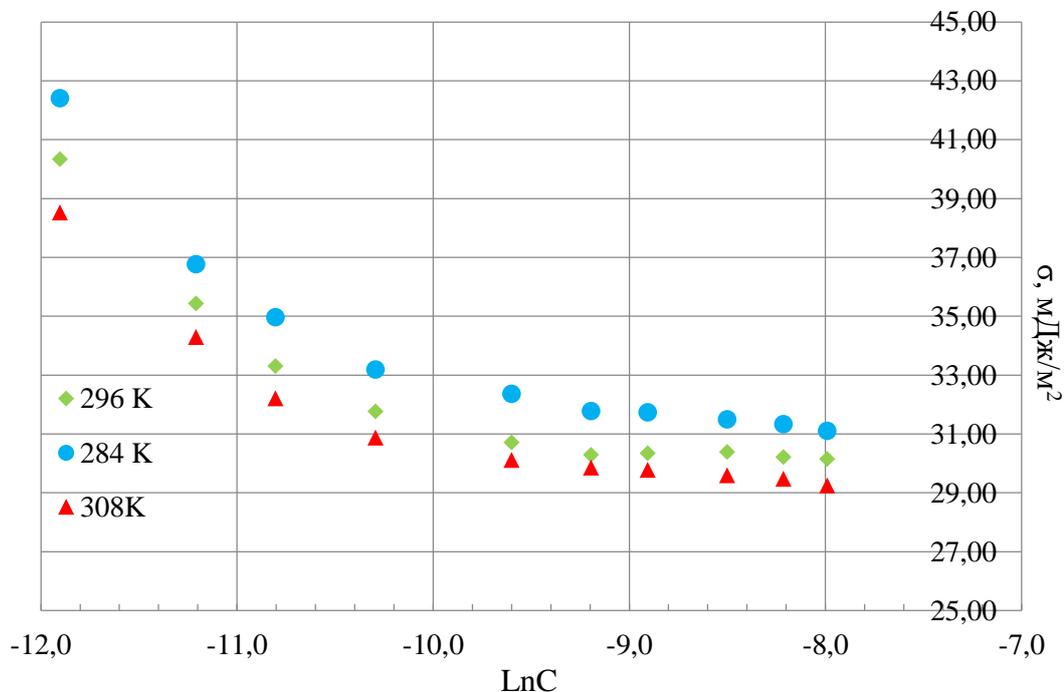


Рисунок 3.14 – Зависимости поверхностного натяжения Astolan PE40 от логарифма концентрации при 284, 296 и 308 К [составлено автором]

Для определения ККМ зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации аппроксимировали линиями, пересекающимися в точке образования мицеллы. Линейная зависимость поверхностного натяжения от логарифма активности Astolan PE40 представлена на рисунках 3.15-3.17.

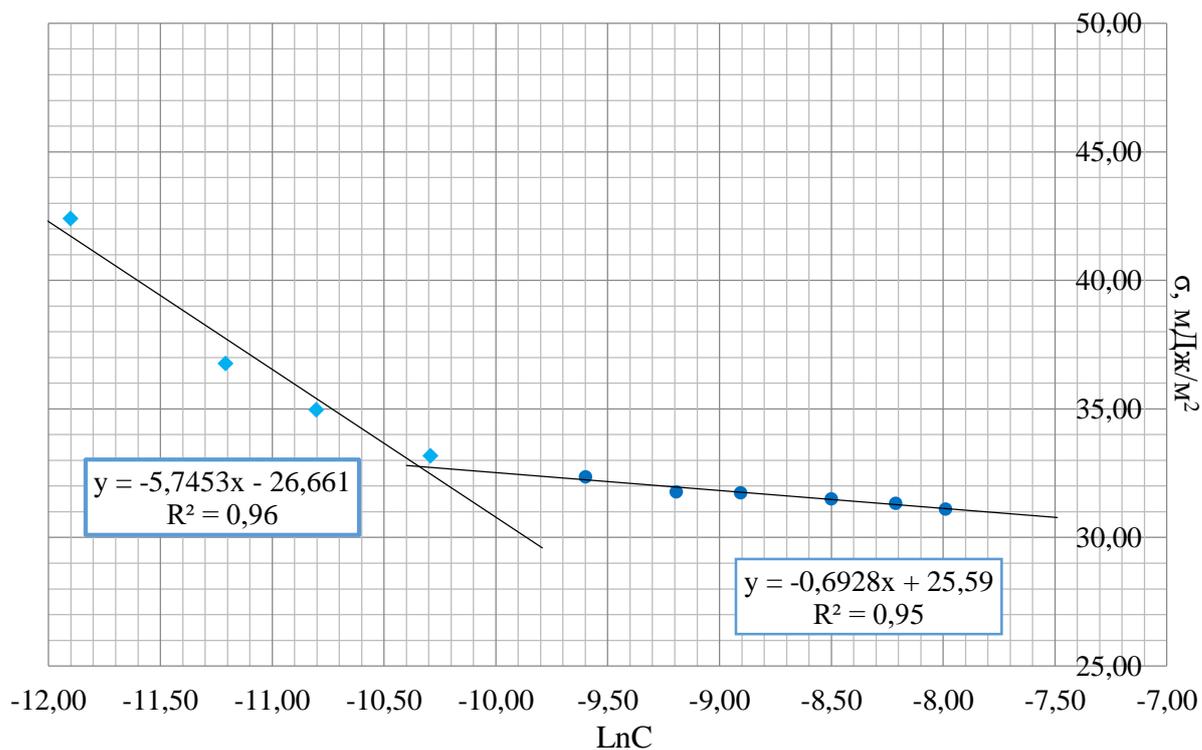


Рисунок 3.15 – Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации Astolan PE40-при температуре 284 К [составлено автором]

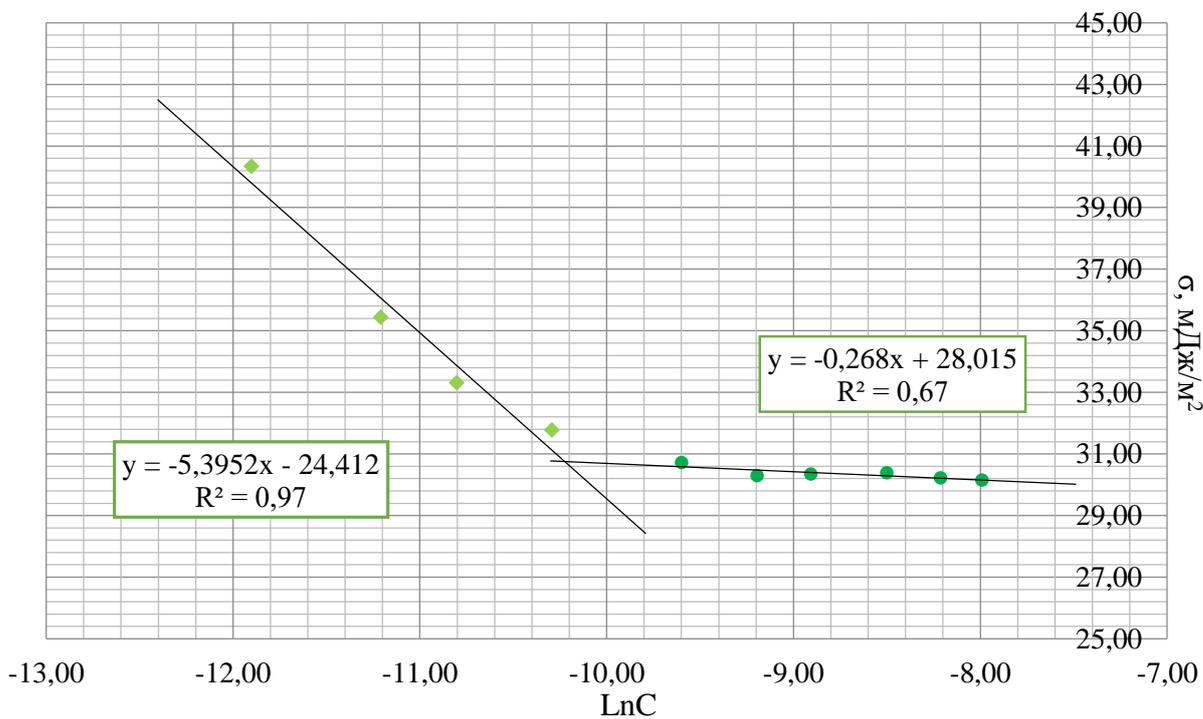


Рисунок 3.16 – Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации Astolan PE40-при температуре 296 К [составлено автором]

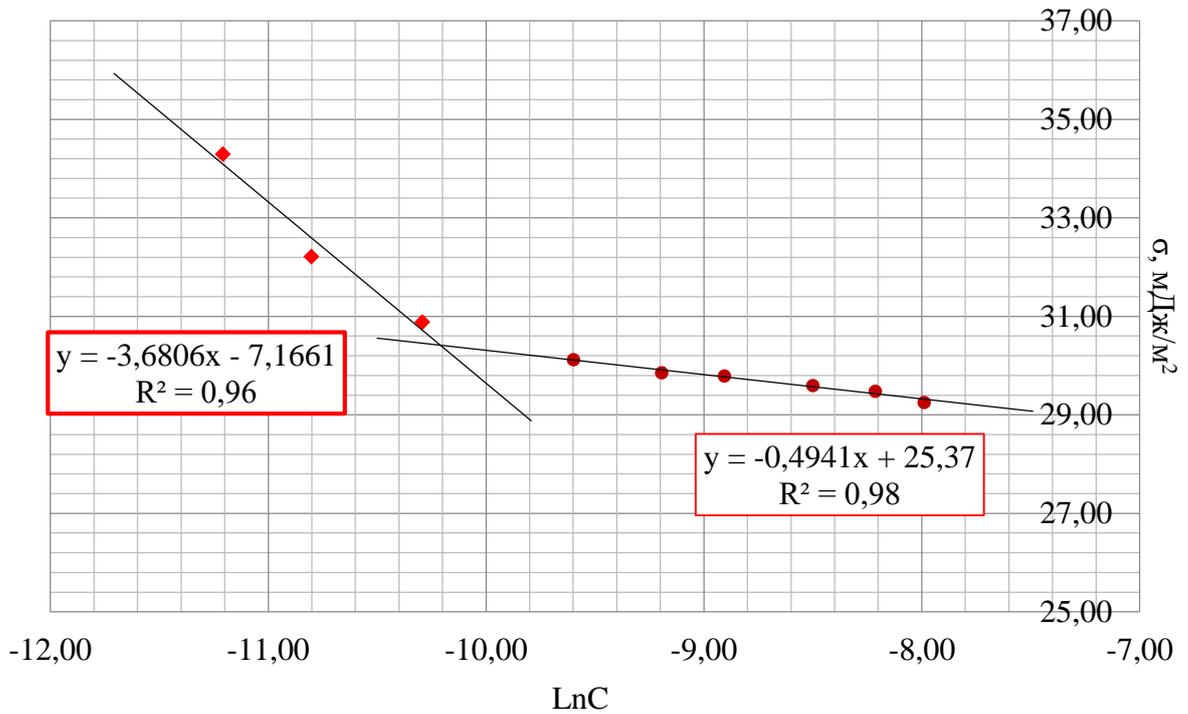


Рисунок 3.17 – Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации Astolan PE40-при температуре 308 К [составлено автором]

Параметры поверхностного слоя, образованного Astolan PE40 на межфазной поверхности, приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Характеристика поверхностного слоя Astolan PE40 на границе раздела «вода-воздух» [составлено автором]

Параметры	Температура, К		
	284	296	308
ККМ, моль/л	0,000037	0,000042	0,000043
σ , мДж/м ²	32,80	30,80	30,45
π , мДж/м ²	39,20	41,20	41,55
Γ_m , мкмоль/м ²	2,43	2,19	1,44
S_m , Å ²	68,3	75,7	115,6
δ , м	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$

Энергии Гиббса адсорбции и мицеллизации (константы равновесия) Astolan PE40 со степенью этоксилирования 4 рассчитаны по формулам (2.17) и (2.18) и приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 - Значения энергии Гиббса и константы адсорбции и мицеллообразования [составлено автором]

T, К	ΔG_{ad} , кДж/моль	$\text{Ln}K_{ad}$	ΔG_{mic} , кДж/моль	$\text{Ln}K_{mic}$
284	$-40,7 \pm 1,8$	$17,2 \pm 0,8$	$-24,1 \pm 1,0$	$10,2 \pm 0,4$
296	$-41,7 \pm 1,9$	$17,0 \pm 0,8$	$-24,8 \pm 1,1$	$10,1 \pm 0,5$
308	$-42,8 \pm 2,0$	$16,7 \pm 0,8$	$-25,8 \pm 1,2$	$10,1 \pm 0,5$

По значениям констант адсорбции и мицеллизации построили графики зависимости от обратной температуры и оценили тепловой эффект адсорбции (рисунок 3.18) и агрегации (рисунок 3.19).

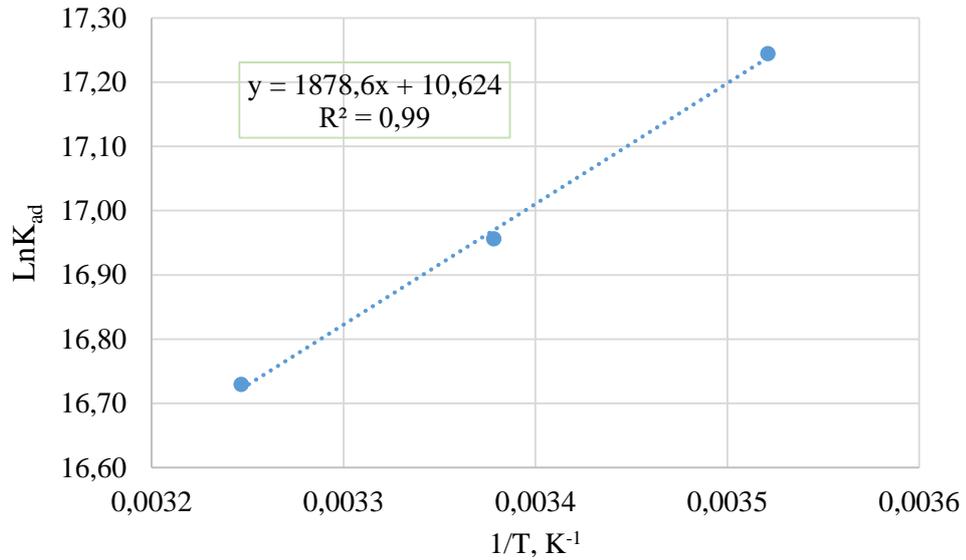


Рисунок 3.18 – Зависимость логарифма константы адсорбции Astolan PE40 от обратной температуры [составлено автором]

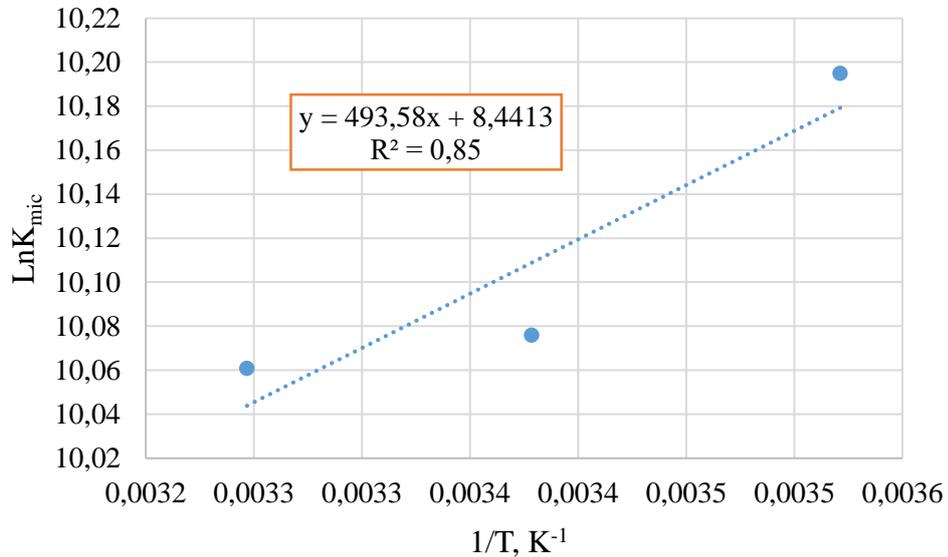


Рисунок 3.19 – Зависимость логарифма константы мицеллизации Astolan PE40 от обратной температуры [составлено автором]

Термодинамические параметры процессов с участием ПАВ представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Термодинамические параметры адсорбции Astolan PE40 на границе «жидкость–газ» и мицеллизации [составлено автором]

Параметры	Температура, К		
	284	296	308
ΔG_{ad} , кДж/моль	$-40,7 \pm 1,8$	$-41,7 \pm 1,9$	$-42,8 \pm 2,0$
ΔS_{ad} , Дж/моль·К	$88,4 \pm 3,8$	$88,2 \pm 4,1$	$88,4 \pm 4,1$
ΔH_{ad} , кДж/моль	$-15,62 \pm 0,73$		
ΔG_{mic} , кДж/моль	$-24,1 \pm 1,0$	$-24,8 \pm 1,1$	$-25,8 \pm 1,2$
ΔS_{mic} , Дж/моль·К	$70,3 \pm 3,1$	$69,9 \pm 3,2$	$70,3 \pm 3,3$
ΔH_{mic} , кДж/моль	$-4,10 \pm 0,19$		

В отличие от фосфорорганического эфира со степенью этоксилирования, равной 6, данный ПАВ сорбируется на границе раздела фаз с выделением тепла. Все процессы фазовых переходов сопровождаются положительными значениями энтропий [26].

3.4 Изотермы поверхностного натяжения и параметры поверхностного слоя Astolan PE60

Экспериментально определенные зависимости поверхностного натяжения от концентрации этоксифосфорных эфиров со степенью этоксилирования 6 в концентрационном диапазоне от 6 до 333 мкмоль/дм³ при температурах 284, 296 и 308 К, ионной силе 0,01М и рН=10, представлены в таблице 3.14 и на рисунке 3.20.

Таблица 3.14 – Значения поверхностного натяжения Astolan PE60 [составлено автором]

№	C, мкмоль/дм ³	LnC	σ^{284} , мДж/м ²	σ^{296} , мДж/м ²	σ^{308} , мДж/м ²
1	6,66	-11,92	63,14	58,34	55,86
2	13,32	-11,23	55,37	53,04	49,88
3	19,98	-10,82	53,10	51,62	48,05
4	33,30	-10,31	50,08	48,00	46,50
5	66,59	-9,62	47,31	45,75	43,30
6	99,89	-9,21	47,01	44,69	43,00
7	133,18	-8,92	46,41	44,38	42,67
8	199,77	-8,52	45,45	43,44	41,97
9	266,36	-8,23	44,90	42,88	41,58
10	332,95	-8,01	44,38	42,39	40,47

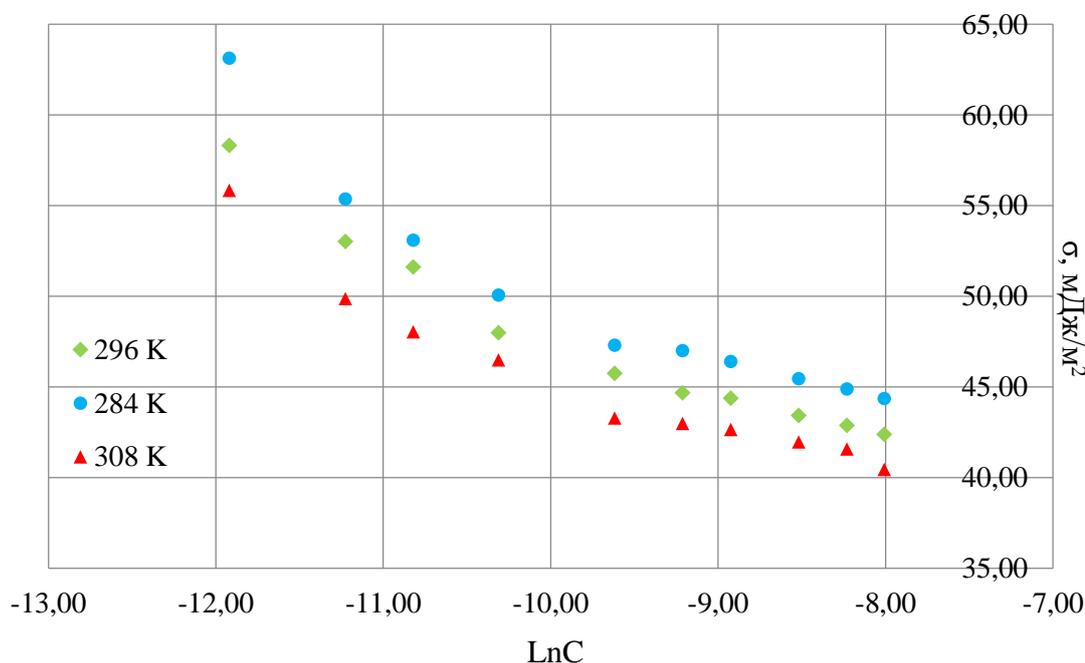


Рисунок 3.20 – Зависимость поверхностного натяжения ПАВ Astolan PE60 от логарифма концентрации при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

Для определения ККМ при постоянной температуре графические зависимости аппроксимировали линиями, пересекающимися в точке образования мицеллы.

Линейная зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации Astolan PE60 представлена на рисунках 3.21-3.23.

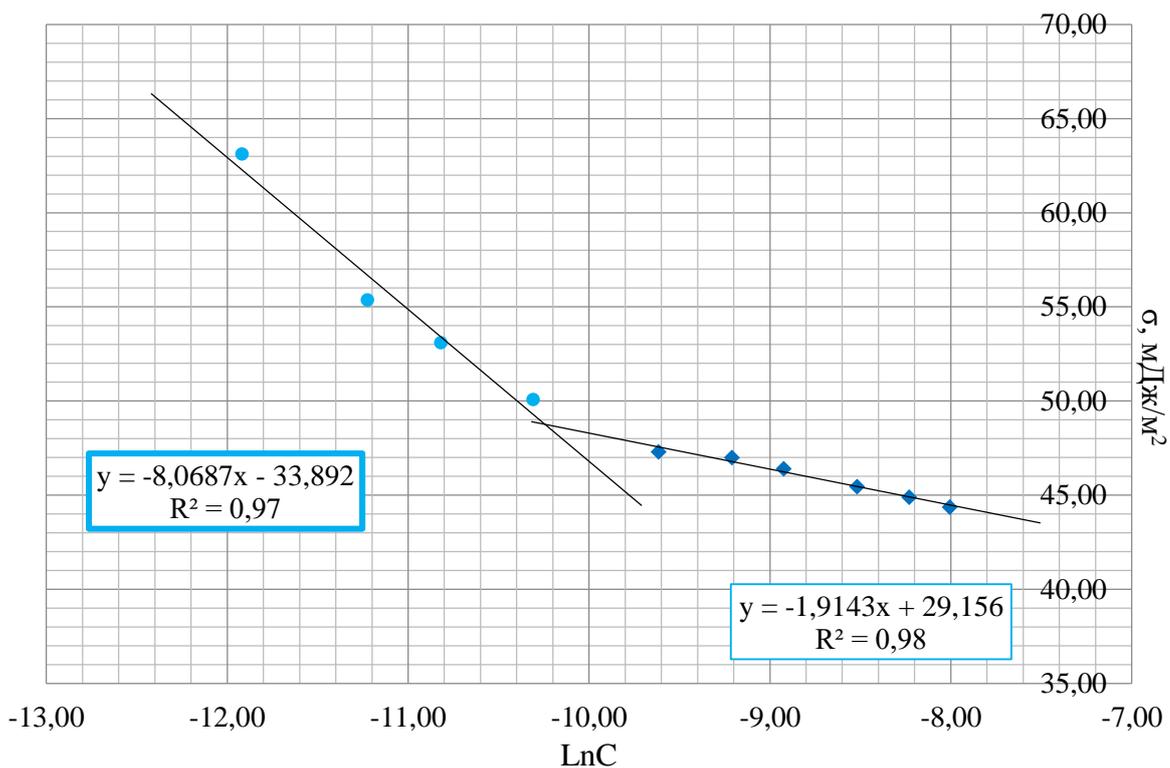


Рисунок 3.21 – Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации Astolan PE60 при температуре 284 К [составлено автором]

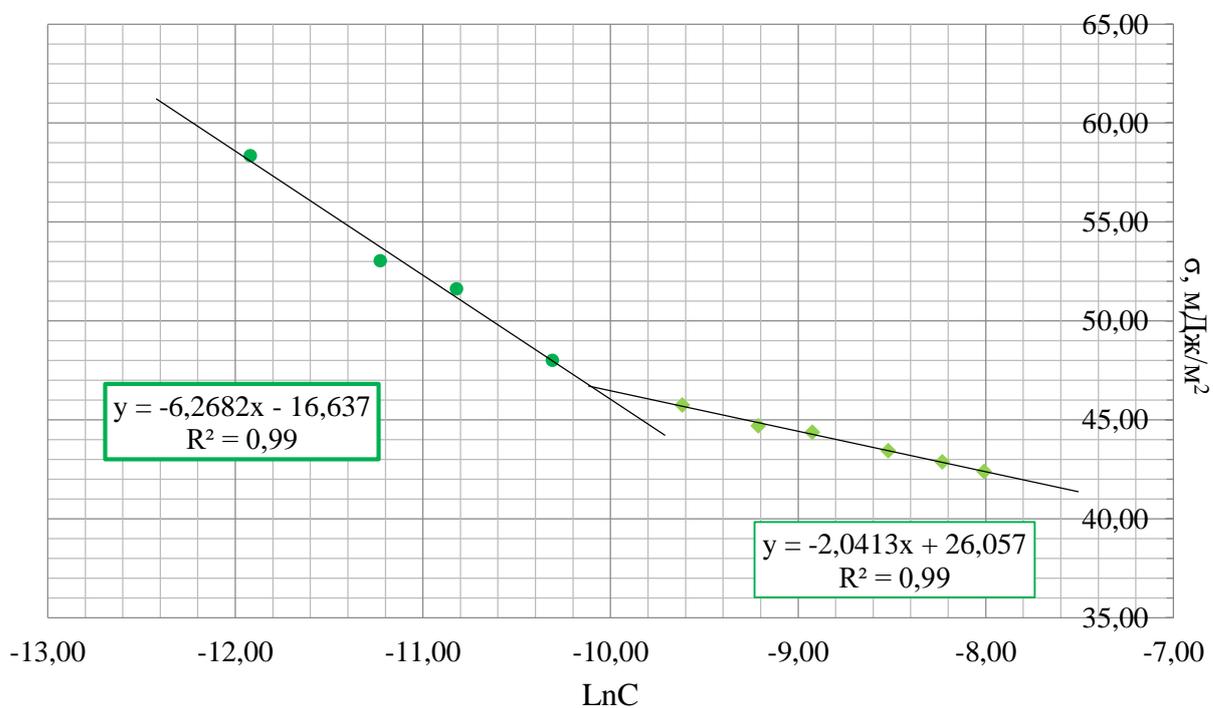


Рисунок 3.22 – Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации Astolan PE60 при температуре 296 К [составлено автором]

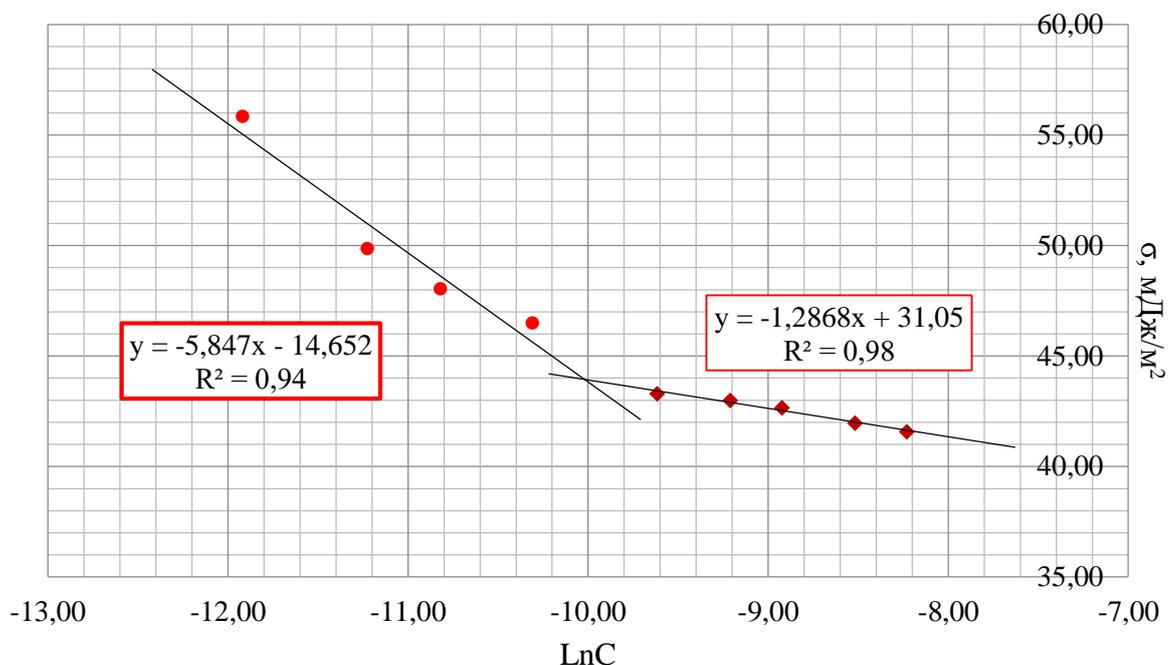


Рисунок 3.23 – Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации Astolan PE60 при температуре 308 К [составлено автором]

Характеристики поверхностного слоя, образованного Astolan PE60, приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Характеристики поверхностного слоя Astolan PE60 на границе раздела «вода-воздух» и мицеллизации [составлено автором]

Параметры	Температура, К		
	284	296	308
ККМ, моль/л	0,000038	0,000041	0,000045
σ , мДж/м ²	48,75	46,30	44,00
π , мДж/м ²	23,25	25,70	28,00
Γ_m , мкмоль/м ²	2,43	2,19	1,33
S_m , Å ²	48,4	65,2	72,7
δ , м	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$

Значения стандартных энергий Гиббса, рассчитанных по формулам (2.17) и (2.18), представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Значения энергии Гиббса и константы адсорбции и мицеллообразования [составлено автором]

T, К	ΔG_{ad} , кДж/моль	$\text{Ln}K_{ad}$	ΔG_{mic} , кДж/моль	$\text{Ln}K_{mic}$
284	$-30,8 \pm 1,1$	$13,0 \pm 0,5$	$-24,0 \pm 0,9$	$10,2 \pm 0,4$
296	$-32,4 \pm 1,2$	$13,1 \pm 0,5$	$-24,9 \pm 0,9$	$10,1 \pm 0,4$
308	$-33,8 \pm 1,3$	$13,2 \pm 0,5$	$-25,7 \pm 1,1$	$10,0 \pm 0,4$

Тепловые эффекты процессов адсорбции и мицеллизации определены по графической зависимости логарифма констант от обратных значений температур. Соответствующие графики представлены на рисунках 3.24 и 3.25.

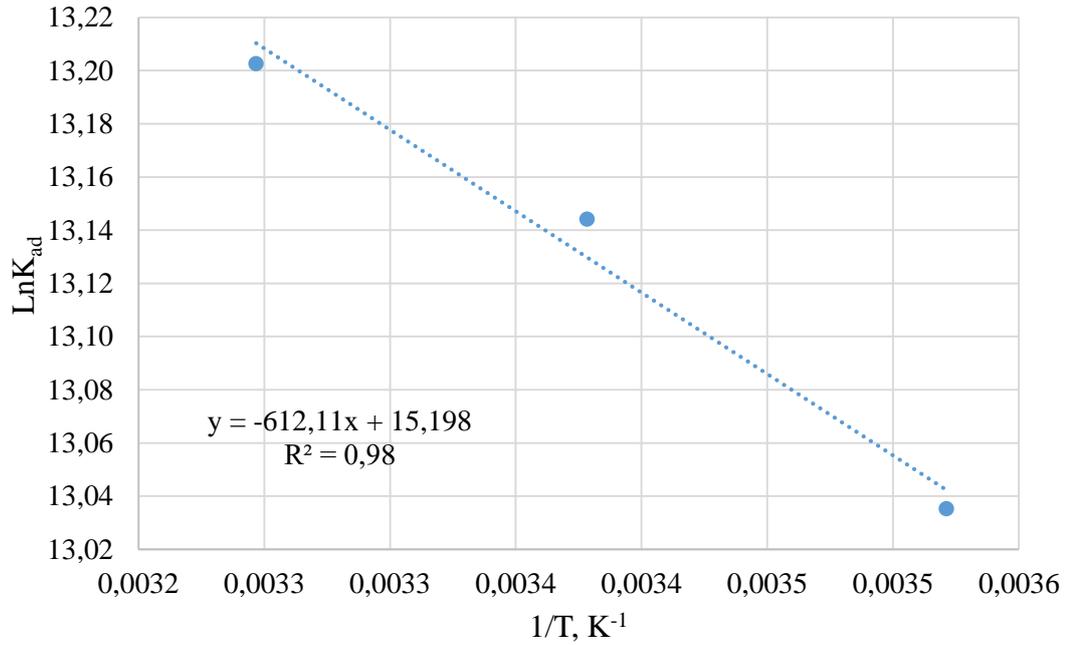


Рисунок 3.24 – Зависимость логарифма константы адсорбции Astolan PE60 на межфазной границе от обратной температуры [составлено автором]

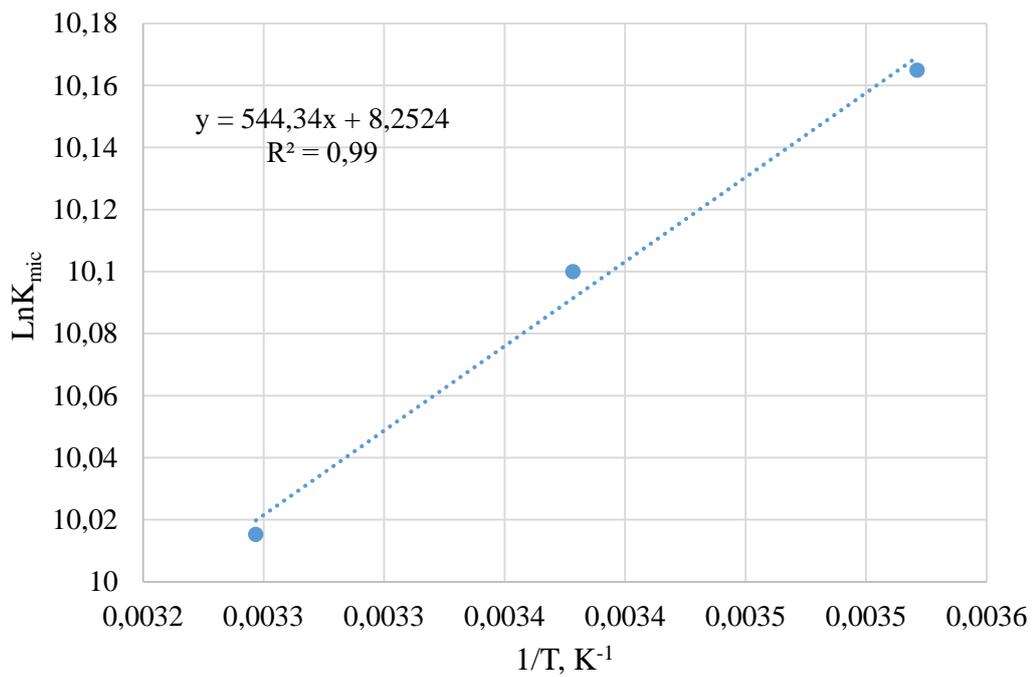


Рисунок 3.25 – Зависимость логарифма константы мицеллизации Astolan PE60 от обратной температуры [составлено автором]

В таблице 3.17 представлены термодинамические характеристики сорбции и мицеллизации ПАВ.

Таблица 3.17 – Термодинамические параметры сорбции Astolan PE60 на границе «жидкость–газ» и объеме водной фазы [составлено автором]

Параметры	Температура, К		
	284	296	308
ΔG_{ad} , кДж/моль	$-30,8 \pm 1,1$	$-32,4 \pm 1,2$	$-33,8 \pm 1,3$
ΔS_{ad} , Дж/моль·К	$126,3 \pm 4,5$	$126,5 \pm 4,7$	$126,3 \pm 5,0$
ΔH_{ad} , кДж/моль	$5,09 \pm 0,22$		
ΔG_{mic} , кДж/моль	$-24,0 \pm 0,9$	$-24,9 \pm 0,9$	$-25,7 \pm 1,1$
ΔS_{mic} , Дж/моль·К	$68,6 \pm 2,4$	$68,7 \pm 2,5$	$68,6 \pm 2,7$
ΔH_{mic} , кДж/моль	$-4,53 \pm 0,23$		

Сорбция в поверхностном слое Astolan PE60 сопровождается незначительным поглощением тепла $5,09 \pm 0,22$ кДж/моль и положительной энтропией. Рассчитанные термодинамические параметры процесса сорбции и мицеллизации Astolan PE60 сопоставимы со значениями фазовых образований ПАВ Phospholan PE65.

3.5 Изотермы поверхностного натяжения и параметры поверхностного слоя Astolan PE55

Определены зависимости поверхностного натяжения от концентрации ионов этоксифосфорных эфиров со степенью этоксилирования 10 в концентрационном диапазоне от 5 до 255 мкмоль/дм³. Поверхностное натяжение измерено при температурах: 284, 296 и 308 К, результаты приведены в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Значения поверхностного натяжения Astolan PE55 [составлено автором]

№	C, мкмоль/дм ³	LnC	σ^{284} , мДж/м ²	σ^{296} , мДж/м ²	σ^{308} , мДж/м ²
1	5,10	-12,19	52,84	45,40	42,07
2	10,20	-11,49	49,30	42,64	39,01
3	15,31	-11,09	45,01	41,34	37,50
4	25,51	-10,58	42,37	39,04	36,51
5	51,02	-9,88	40,06	37,55	34,43
6	76,53	-9,48	38,59	36,77	34,41
7	102,04	-9,19	38,34	36,38	34,39
8	153,07	-8,78	38,06	36,09	34,12
9	204,09	-8,50	37,66	35,88	33,97
10	255,11	-8,27	36,75	35,61	33,79

Изотермы поверхностного натяжения этоксифосфорного эфира Astolan PE55 при трех температурах, ионной силе 0,01М и рН=10 представлены на рисунке 3.26.

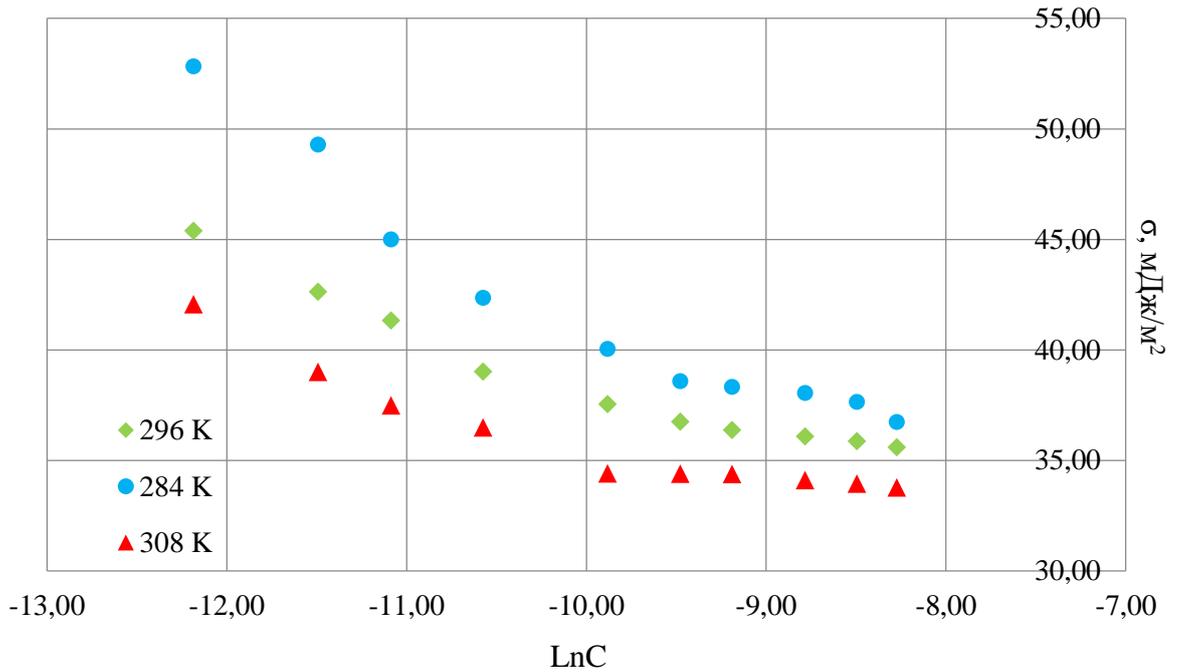


Рисунок 3.26 – Зависимости поверхностного натяжения Astolan PE55 от логарифма концентрации при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

Графические зависимости поверхностного натяжения от логарифма активности Astolan PE55, аппроксимированными линиями, пересекающимися в точке образования мицеллы, представлены на рисунках 3.27-3.29.

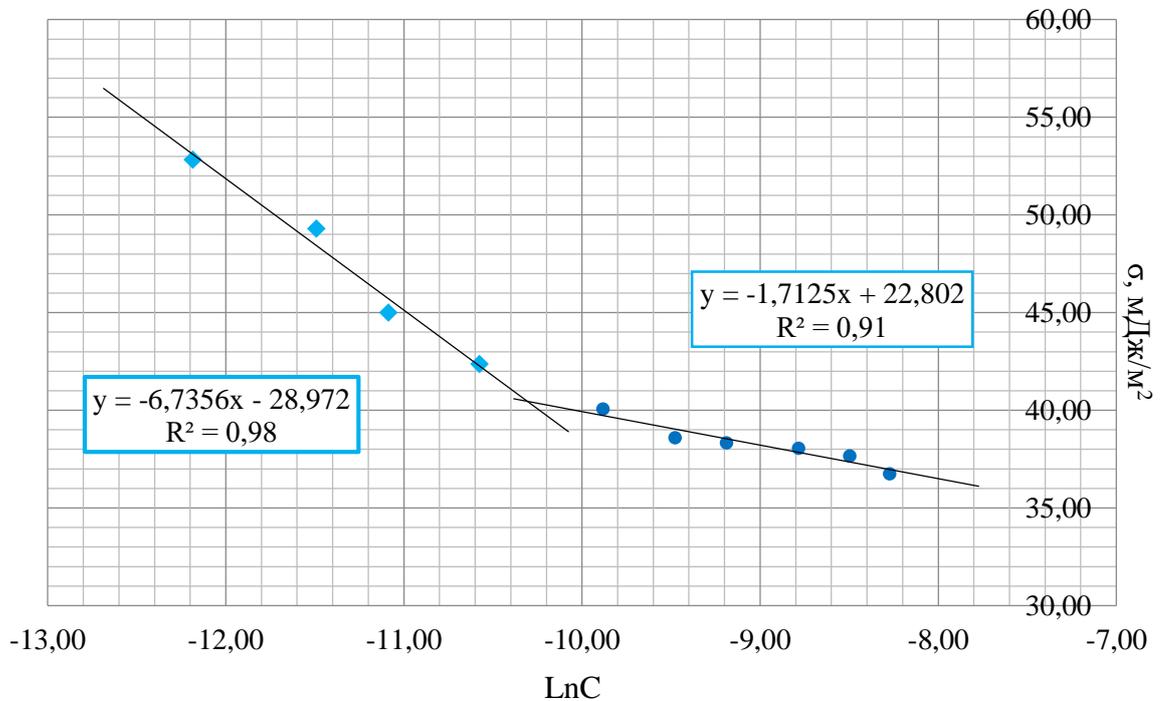


Рисунок 3.27 – Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации Astolan PE55 при температуре 284 К [составлено автором]

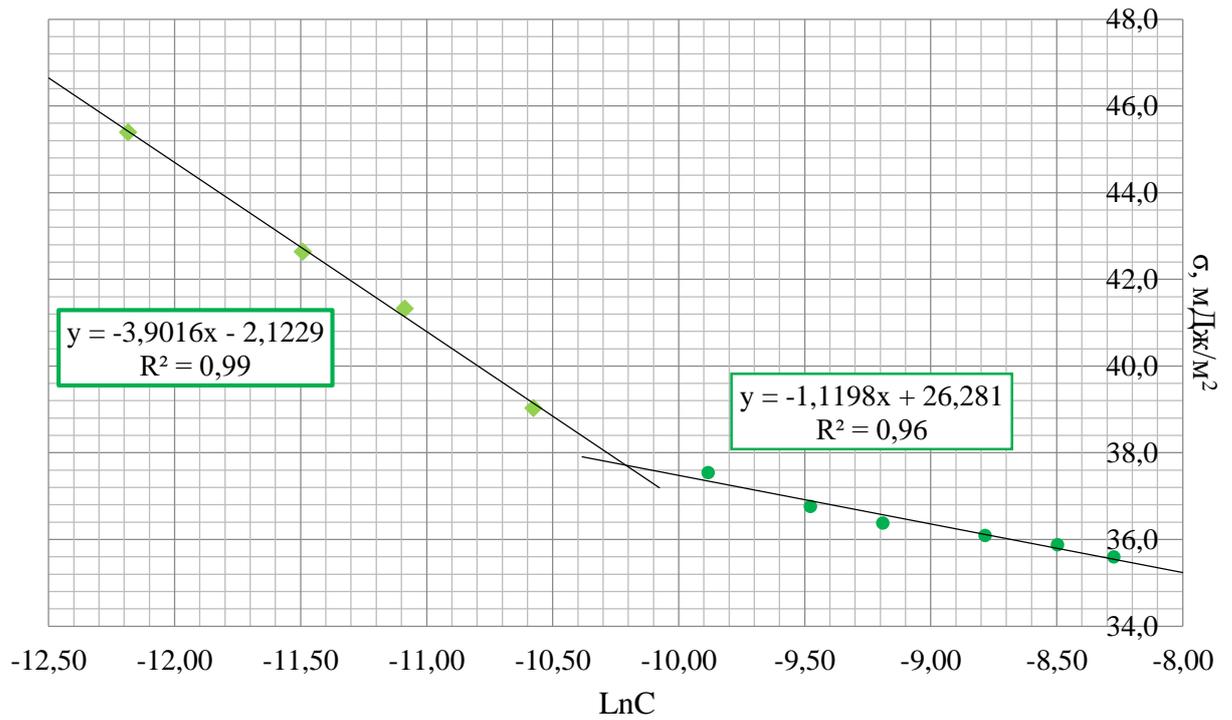


Рисунок 3.28 – Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации Astolan PE55 при температуре 296 К [составлено автором]

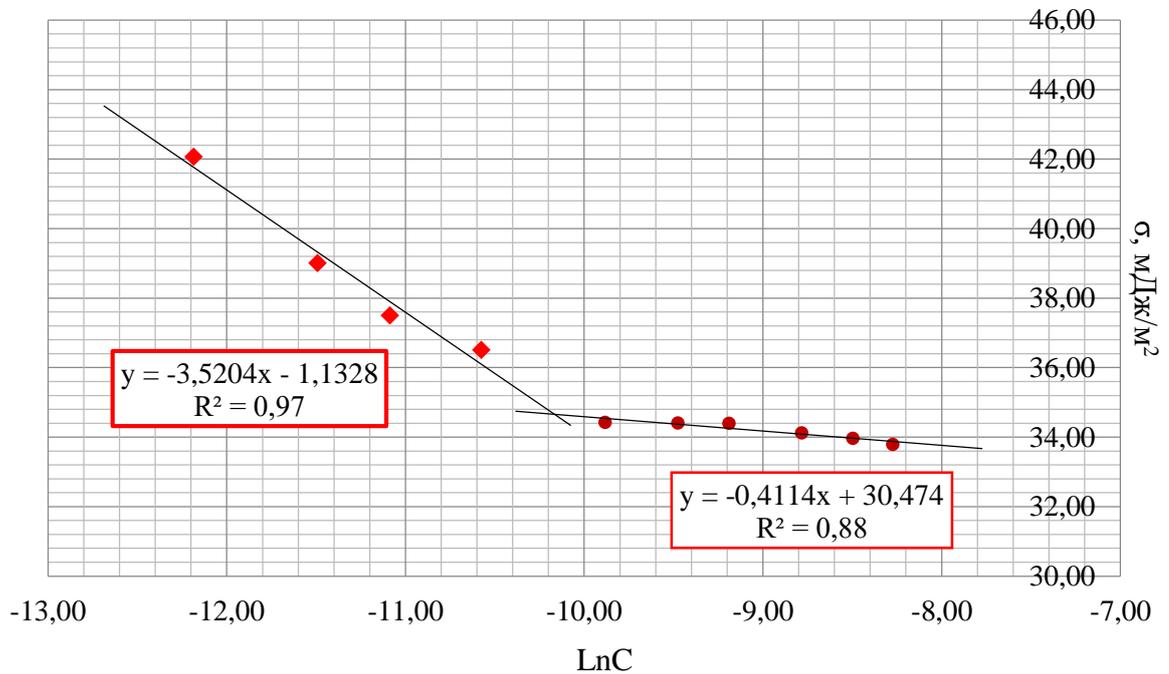


Рисунок 3.29 – Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации Astolan PE55 при температуре 308 К [составлено автором]

Значения ККМ и параметров адсорбции Astolan PE55 приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Характеристика поверхностного слоя Astolan PE55 на границе раздела «вода-воздух» [составлено автором]

Параметры	Температура, К		
	284	296	308
ККМ, моль/л	0,000033	0,000036	0,000038
σ , мДж/м ²	40,50	37,60	34,70
π , мДж/м ²	31,50	34,40	37,30
Γ_m , мкмоль/м ²	2,84	1,58	1,37
S_m , Å ²	58,5	104,8	121,5
δ , м	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$

Численные значения ΔG_{ad} и ΔG_{mic} (2.17 и 2.18) и их константы представлены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Значения энергии Гиббса и константы адсорбции и мицеллообразования [составлено автором]

T, К	ΔG_{ad} , кДж/моль	$\text{Ln}K_{ad}$	ΔG_{mic} , кДж/моль	$\text{Ln}K_{mic}$
284	$-35,5 \pm 1,5$	$15,0 \pm 0,6$	$-24,4 \pm 1,0$	$10,3 \pm 0,4$
296	$-37,3 \pm 1,6$	$15,2 \pm 0,7$	$-25,2 \pm 1,1$	$10,2 \pm 0,4$
308	$-39,2 \pm 1,7$	$15,3 \pm 0,7$	$-26,1 \pm 1,1$	$10,2 \pm 0,4$

Графические зависимости $\text{Ln}K_{ad}$ и $\text{Ln}K_{mic}$ от обратной температуры представлены на рисунках 3.30 и 3.31.

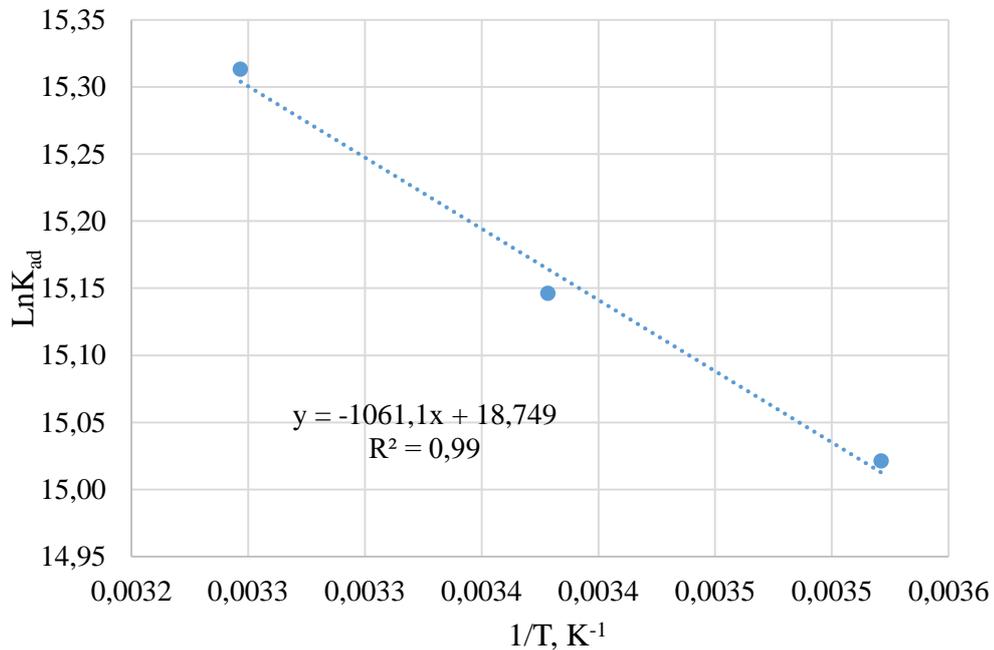


Рисунок 3.30 – Зависимость логарифма константы адсорбции Astolan PE55 в поверхностном слое от обратной температуры [составлено автором]

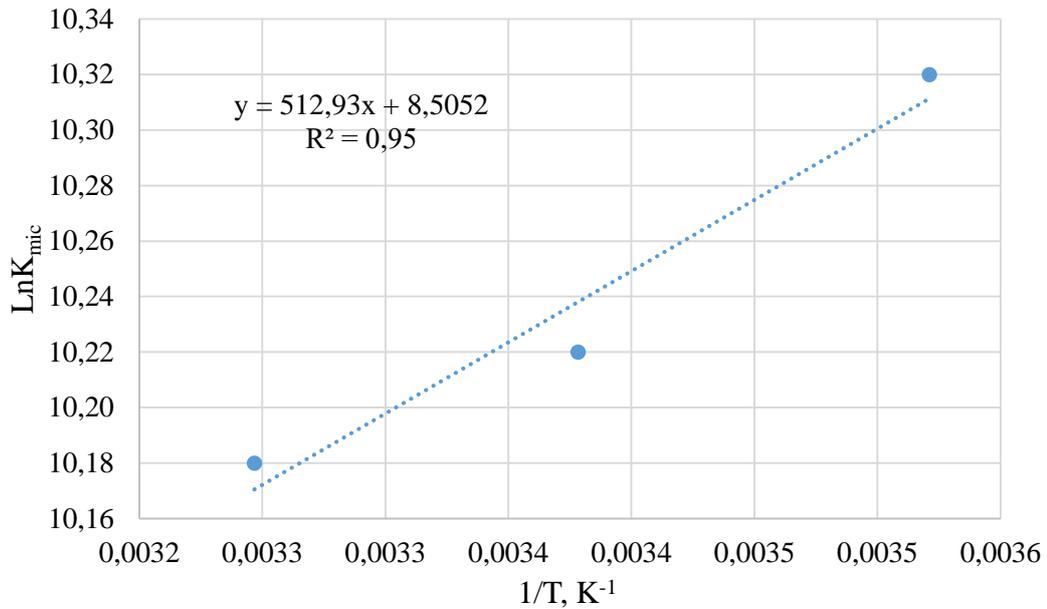


Рисунок 3.31 – Зависимость логарифма константы мицеллизации Astolan PE55 от обратной температуры [составлено автором]

Термодинамические параметры Astolan PE55 представлены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Термодинамические параметры Astolan PE55 - на границе «жидкость–газ» и объеме водной фазы [составлено автором]

Параметры	Температура, К		
	284	296	308
ΔG_{ad} , кДж/моль	$-35,5 \pm 1,5$	$-37,3 \pm 1,6$	$-39,2 \pm 1,7$
ΔS_{ad} , Дж/моль·К	$156,0 \pm 6,4$	$155,7 \pm 6,7$	$156,0 \pm 6,7$
ΔH_{ad} , кДж/моль	$8,82 \pm 0,38$		
ΔG_{mic} , кДж/моль	$-24,4 \pm 1,0$	$-25,2 \pm 1,1$	$-26,1 \pm 1,1$
ΔS_{mic} , Дж/моль·К	$70,8 \pm 2,9$	$70,6 \pm 3,1$	$70,8 \pm 3,0$
ΔH_{mic} , кДж/моль	$-4,26 \pm 0,18$		

Согласно полученным экспериментальным и расчётным данным Astolan PE55 проявляет поверхностно-активные свойства, аналогичные Astolan PE60 и Phospholan PE65.

3.6 Изотермы поверхностного натяжения и параметры поверхностного слоя Фосфола-6

Значения поверхностного натяжения Фосфола-6 и зависимости σ от концентрации ПАВ (исходные концентраций от 7 до 353 мкмоль/дм³; 0,01М NaCl, pH=10) при 284, 296 и 308 К приведены в таблице 3.22 и на рисунке 3.32.

Таблица 3.22 – Значения поверхностного натяжения Фосфол-6 [составлено автором]

№	C, мкмоль/дм ³	LnC	σ^{284} , мДж/м ²	σ^{296} , мДж/м ²	σ^{308} , мДж/м ²
1	7,05	-11,86	56,36	46,54	39,02
2	14,11	-11,17	44,98	40,29	35,51
3	21,16	-10,76	39,37	37,48	33,94
4	35,27	-10,25	34,56	33,08	31,53
5	70,54	-9,56	34,07	32,76	31,06
6	105,81	-9,15	33,92	32,94	30,74
7	141,08	-8,87	33,24	33,00	30,63
8	211,62	-8,46	33,26	32,69	30,60
9	282,15	-8,17	33,68	32,53	30,55
10	352,69	-7,95	33,14	32,93	30,30

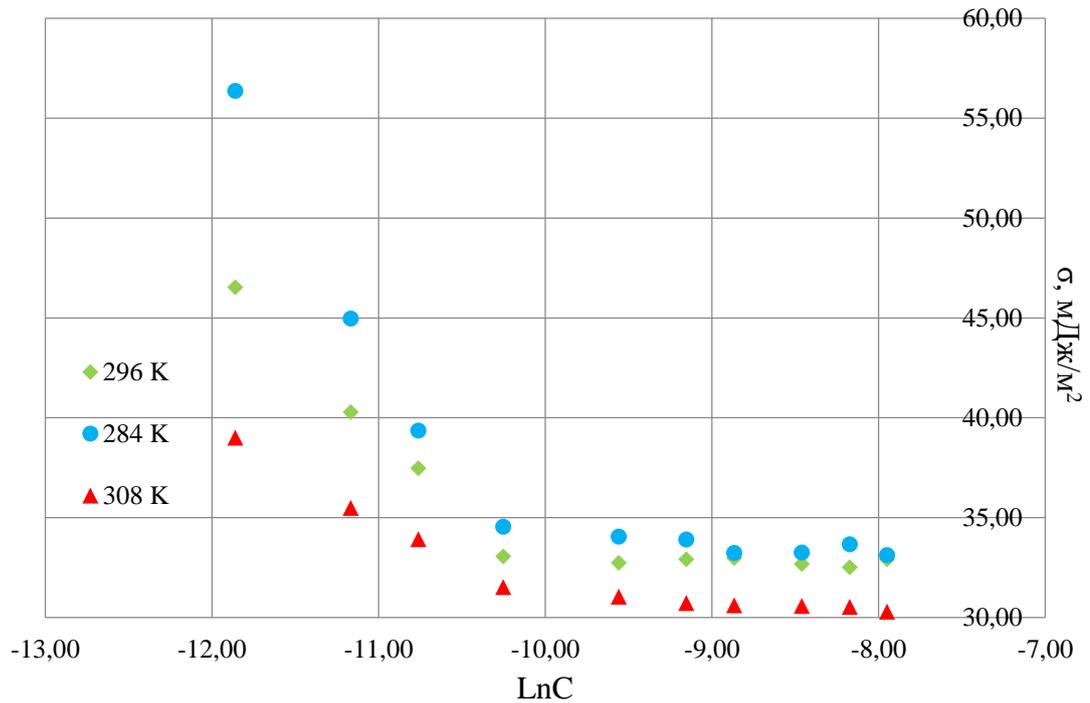


Рисунок 3.32 – Зависимость поверхностного натяжения ПАВ Фосфола-6 от логарифма концентрации при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

Линейные зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации Фосфола-6 представлены на рисунках 3.33-3.35.

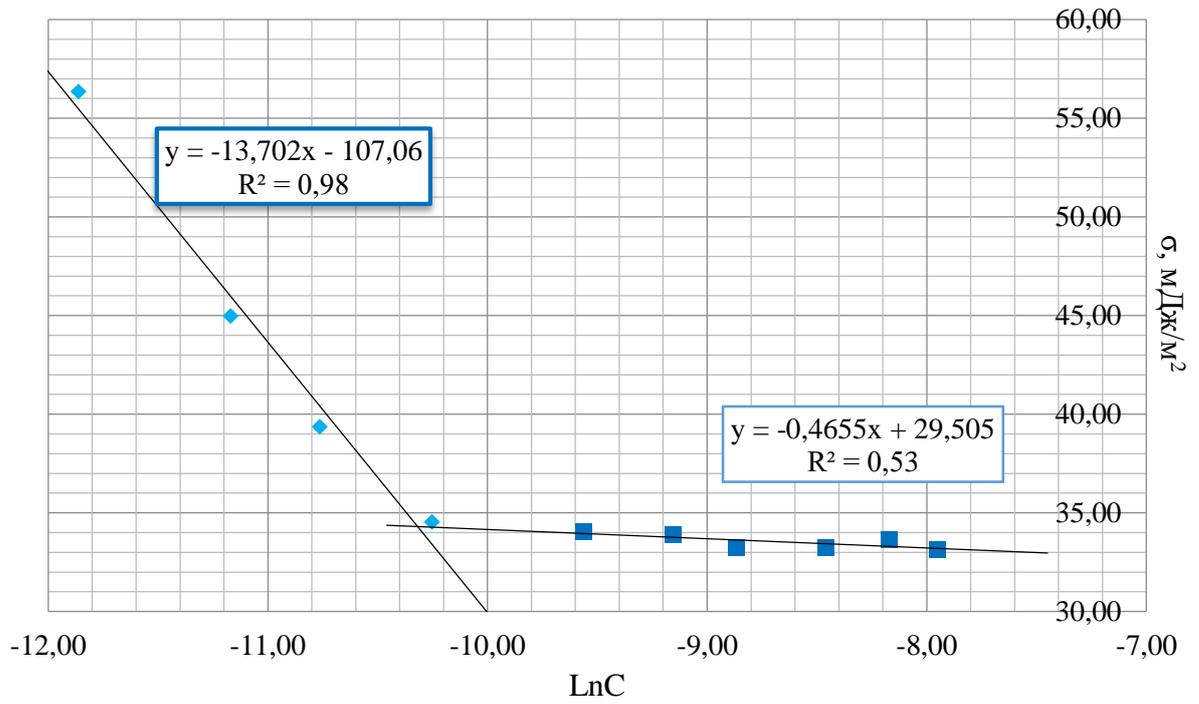


Рисунок 3.33 – Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации Фосфола-6 при температуре 284 К [составлено автором]

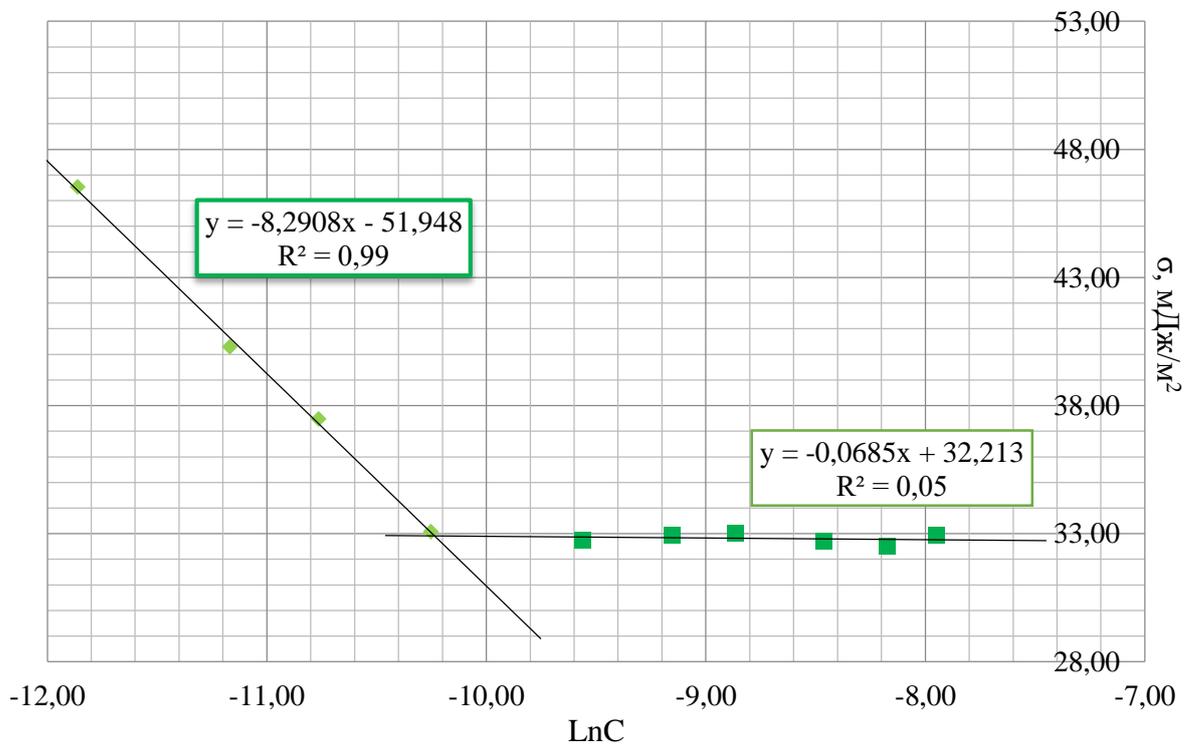


Рисунок 3.34 – Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации Фосфола-6 при температуре 296 К [составлено автором]

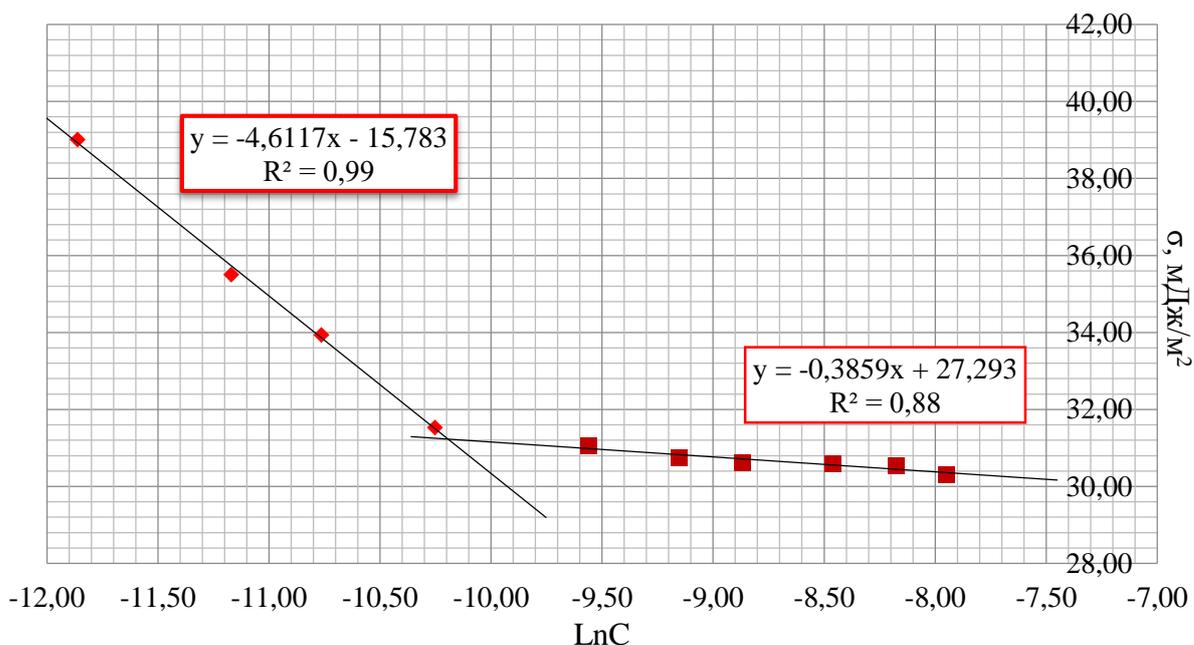


Рисунок 3.35 – Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации Фосфола-6 при температуре 308 К [составлено автором]

Значения ККМ и величин адсорбции Фосфола-6 приведены в таблице 3.23, термодинамические параметры сорбции ПАВ в поверхностном слое и мицелле - в таблице 3.25. Зависимость констант адсорбции и мицеллизации от обратной температуры – на рисунках 3.36 и 3.37.

Таблица 3.23 – Характеристика поверхностного слоя Фосфола-6 на границе раздела «вода-воздух» [составлено автором]

Параметры	Температура, К		
	284	296	308
ККМ, моль/л	0,000033	0,000036	0,000038
σ , мДж/м ²	34,20	33,00	31,20
π , мДж/м ²	37,80	39,00	40,80
Γ_m , мкмоль/м ²	5,80	3,37	1,80
S_m , Å ²	28,6	49,3	92,2
δ , м	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$

Значения ΔG_{ad} и ΔG_{mic} и их константы представлены в таблице 3.24.

Таблица 3.24 – Значения энергии Гиббса и константы адсорбции и мицеллообразования [составлено автором]

T, К	ΔG_{ad} , кДж/моль	$\text{Ln}K_{ad}$	ΔG_{mic} , кДж/моль	$\text{Ln}K_{mic}$
284	$-30,9 \pm 1,5$	$13,1 \pm 0,6$	$-24,4 \pm 1,2$	$10,3 \pm 0,5$
296	$-31,9 \pm 1,5$	$13,0 \pm 0,6$	$-25,2 \pm 1,2$	$10,2 \pm 0,5$
308	$-33,1 \pm 1,8$	$12,9 \pm 0,7$	$-26,1 \pm 1,4$	$10,2 \pm 0,5$

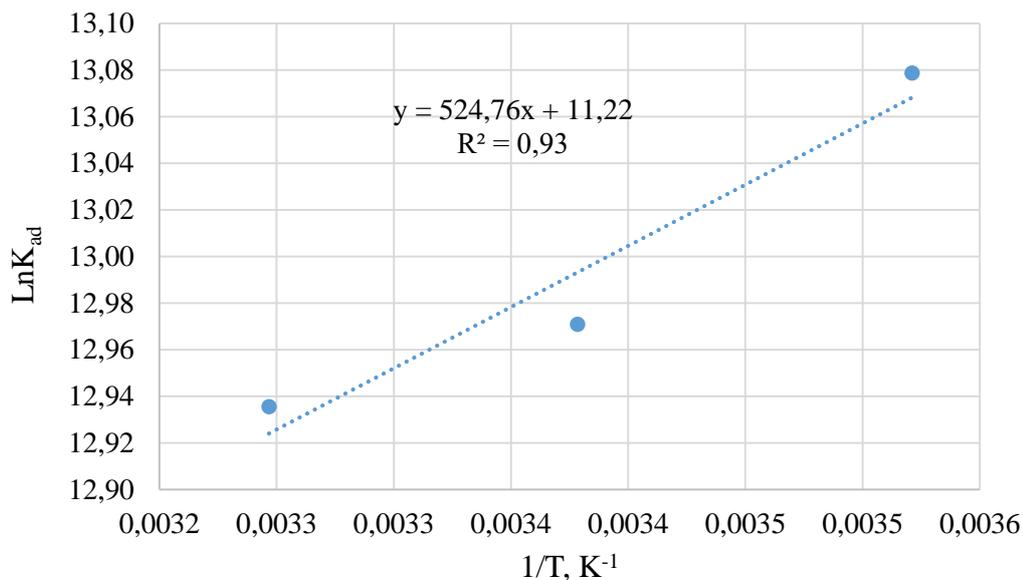


Рисунок 3.36 – Зависимость логарифма константы адсорбции Фосфол-6 от обратной температуры [составлено автором]

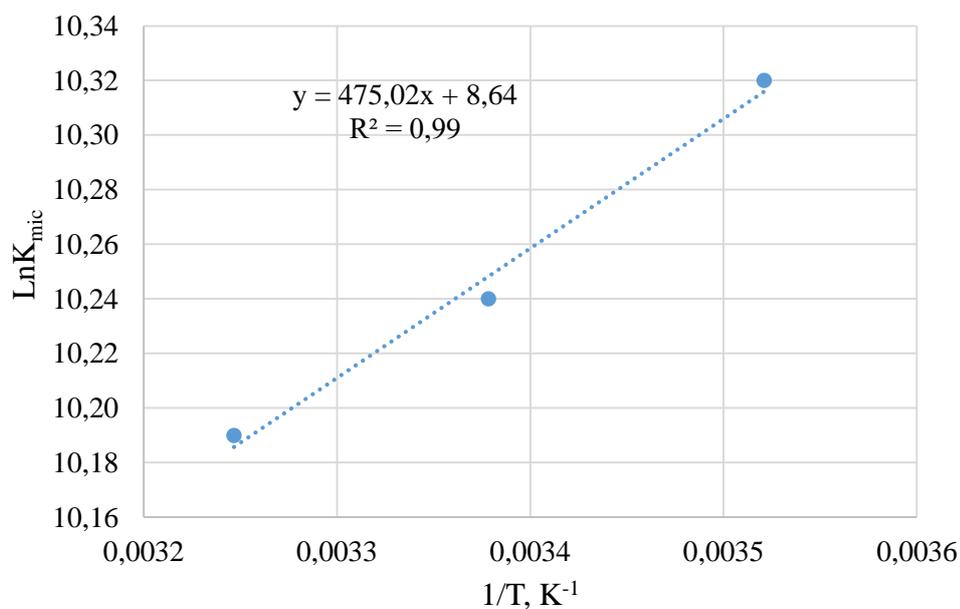


Рисунок 3.37 – Зависимость логарифма константы мицеллизации Фосфол-6 от обратной температуры [составлено автором]

Таблица 3.25 – Термодинамические параметры сорбции Фосфола-6 на границе «жидкость–газ» и в объеме водной фазы [составлено автором]

Параметры	Температура, К		
	284	296	308
ΔG_{ad} , кДж/моль	$-30,9 \pm 1,5$	$-31,9 \pm 1,5$	$-33,1 \pm 1,8$
ΔS_{ad} , Дж/моль·К	$93,4 \pm 4,4$	$93,1 \pm 4,4$	$93,4 \pm 4,9$
ΔH_{ad} , кДж/моль	$-4,36 \pm 0,22$		
ΔG_{mic} , кДж/моль	$-24,4 \pm 1,2$	$-25,2 \pm 1,2$	$-26,1 \pm 1,4$
ΔS_{mic} , Дж/моль·К	$71,9 \pm 3,4$	$71,8 \pm 3,4$	$71,9 \pm 3,8$
ΔH_{mic} , кДж/моль	$-3,95 \pm 0,21$		

Согласно полученным результатам, оба процесса, адсорбция и мицеллизация, являясь самопроизвольными, сопровождаются выделением тепла, проявляя аналогичную зависимость поверхностно-активному Astolan PE40.

3.7 Характеристика физико-химических параметров поверхностных слоев, образованных олеатом натрия и этоксилатами фосфорной кислоты

Зависимости энергии Гиббса, энтальпии и энтропии адсорбции ПАВ от температуры представлены на рисунках 3.38-3.40.

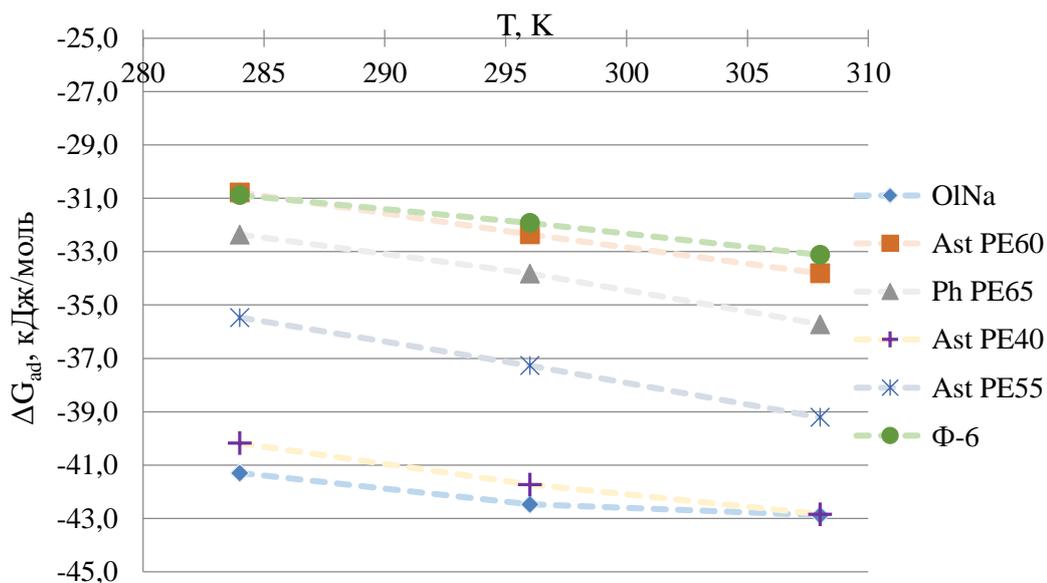


Рисунок 3.38 – Значения энергии Гиббса адсорбции ПАВ в поверхностном слое [составлено автором]

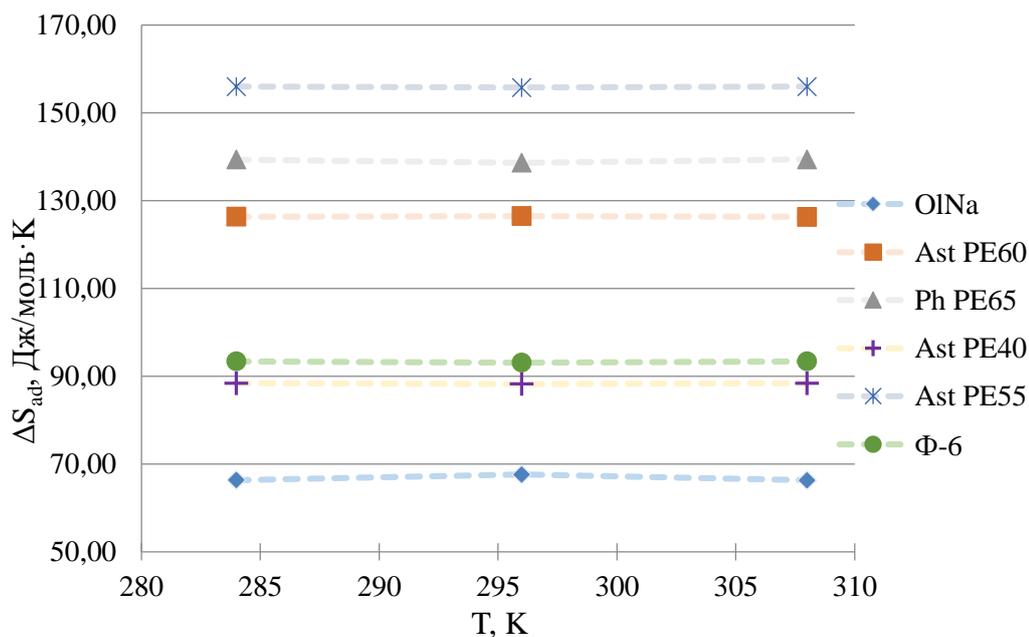


Рисунок 3.39 – Величины энтропии адсорбционного равновесия на границе раздела фаз [составлено автором]

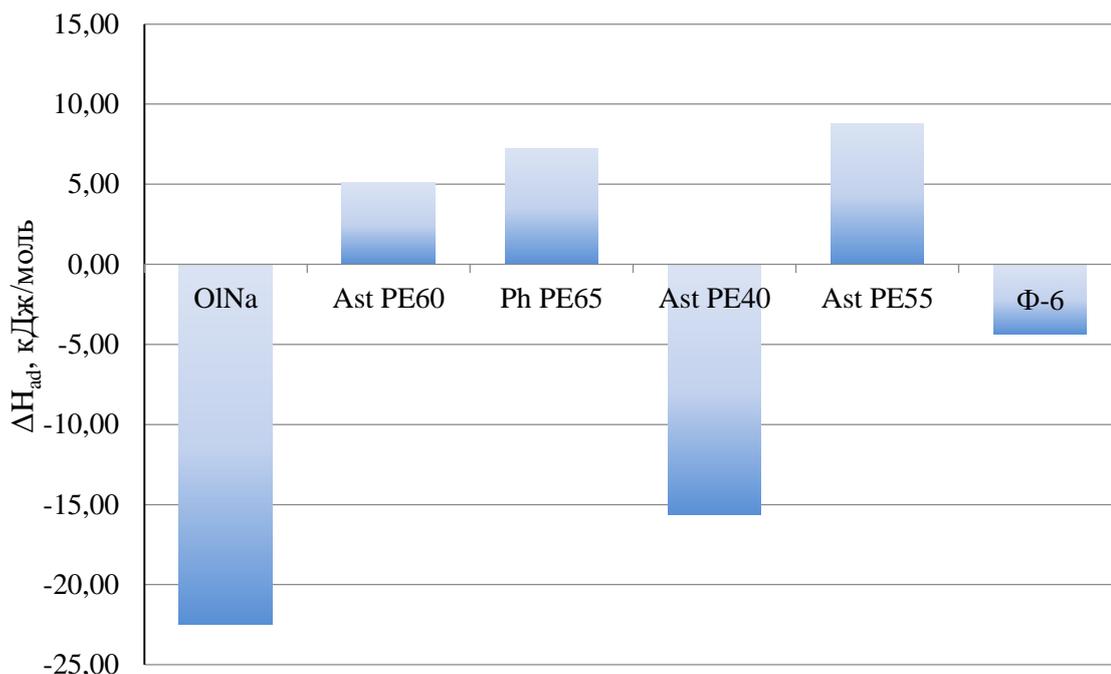


Рисунок 3.40 – Значения тепловых эффектов адсорбции ПАВ на межфазной границе
[составлено автором]

Процесс адсорбции всех ПАВ на межфазной границе сопровождается понижением энергии Гиббса, что характеризует самопроизвольное протекание процесса образования мономолекулярного слоя и объясняется снижением поверхностного натяжения по мере увеличения концентрации ПАВ в растворе. Самые низкие энергии Гиббса образования поверхностного слоя наблюдаются у олеата натрия и поверхностно-активного Astolan PE40. Известно, что чем меньше размер функциональной группы, тем больше площадь межфазной поверхности и тем больше поверхностная энергия Гиббса. Однако олеат-ион имеет более высокое значение площади карбоксильной группы по сравнению с фосфорильной группой Astolan PE40, следовательно, определяющим фактором будет являться не геометрическая площадка функциональных групп, а межмолекулярные взаимодействия в объеме и на поверхности разделе фаз. неполярный (низкополярный) радикал олеата натрия и наличие бензольного кольца в углеводородном радикале Astolan PE40 при небольшой степени этоксилирования, равной 4, определяют гидрофобные свойства ПАВ, причем более значимыми, чем у других фосфорорганических ПАВ, объясняющими более отрицательные значения энергии Гиббса адсорбции на поверхности «вода-воздух».

Влияние на степень гидрофобности радикала оказывают этоксилированные группы - их количество и длина углеводородного радикала. В радикале Фосфола-6, имеющего более короткую углеводородную цепь, наряду с бензольным кольцом содержатся 6 групп (-O-CH₂-CH₂-), которые компенсируют гидрофобность кольца и тем самым определяют менее отрицательную энергию адсорбции. Практическими такими же энергетическими значениями

характеризуется адсорбция с шестью этоксилированными группами Astolan PE60 и Phospholan PE65 на межфазной границе.

Увеличение степени этоксилирования способствует росту гидрофильных свойств углеводородных радикалов. Но ПАВ с наибольшим количеством звеньев (-O-CH₂-CH₂-) n=10 Astolan PE55 имеет более отрицательное значение энергии Гиббса по сравнению с ПАВ, для которых n=6. Очевидно, удлинение углеводородного радикала нивелирует гидрофильный вклад десяти этоксилированных групп.

Отрицательные тепловые эффекты адсорбции проявляют ПАВ с алкильными радикалами, в том числе, содержащими наряду с этоксилированными группами, бензольные кольца. Процессы, сопровождаемые выделением сравнительно небольшого количества теплоты, в пределах 8-23 кДж/моль, характеризуются слабыми силами межмолекулярного взаимодействия.

Тепловые эффекты образования поверхностных слоев ПАВ, имеющих в составе углеводородных радикалов только полярные группы (-O-CH₂-CH₂-), характеризуются невысокими положительными тепловыми эффектами. При растворении вещества происходят процессы разупорядочивания структуры ПАВ, на которые должна быть затрачена энергия, и процесс взаимодействия молекул ПАВ с диполями воды – гидратация, который сопровождается выделением тепла. Преобладающий процесс определяет знак теплового эффекта образования поверхностного слоя. Очевидно, разупорядочивание структуры полярных углеводородных радикалов при растворении имеет большие энергетические затраты по сравнению с гидратацией.

Энтропия образования мономолекулярных слоев ПАВ имеет положительные значения, причем, благодаря четкому разделению на гидрофобную и гидрофильную части молекулы олеата натрия образуют молекулярный слой с высокой степенью порядка, что характеризуется более низкими значениями энтропии.

Наличие этоксилированных групп делает молекулы ПАВ более гибкими, углеводородные цепи могут изгибаться и принимать различные конформации, что усложняет структуру слоя и делает его менее упорядоченным. Это приводит к более высокой энтропии, так как система обладает большим количеством степеней свободы и беспорядка. Увеличение степени этоксилирования (Astolan PE55) способствует повышению энтропии адсорбции ПАВ в ряду этоксилированных эфиров.

Термодинамические параметры мицеллизации ПАВ приведены в таблице 3.26 и графически представлены на рисунках 3.41-3.42.

Таблица 3.26 – Термодинамические параметры образования мицелл ПАВ

	OINa	Ast PE40	Ast PE60	Ast PE55	Ph PE65	Ф-6
ΔG^{284} , кДж/моль	$-19,4 \pm 0,7$	$-24,1 \pm 1,0$	$-24,0 \pm 0,9$	$-24,4 \pm 1,0$	$-23,7 \pm 0,8$	$-24,4 \pm 1,2$
ΔG^{296} , кДж/моль	$-19,9 \pm 0,8$	$-24,8 \pm 1,1$	$-24,9 \pm 0,9$	$-25,2 \pm 1,1$	$-24,5 \pm 0,9$	$-25,2 \pm 1,2$
ΔG^{308} , кДж/моль	$-20,2 \pm 0,7$	$-25,8 \pm 1,2$	$-25,7 \pm 1,1$	$-26,1 \pm 1,1$	$-25,2 \pm 1,0$	$-26,1 \pm 1,4$
ΔS^{284} , Дж/моль·К	$35,3 \pm 1,2$	$70,3 \pm 3,1$	$68,6 \pm 2,4$	$70,8 \pm 2,9$	$66,9 \pm 2,4$	$71,9 \pm 3,4$
ΔS^{296} , Дж/моль·К	$35,8 \pm 1,4$	$69,9 \pm 3,2$	$68,7 \pm 2,5$	$70,6 \pm 3,1$	$67,1 \pm 2,6$	$71,8 \pm 3,4$
ΔS^{308} , Дж/моль·К	$35,3 \pm 1,3$	$70,3 \pm 3,3$	$68,6 \pm 2,7$	$70,8 \pm 3,0$	$66,9 \pm 2,7$	$71,9 \pm 3,8$
ΔH_{mic} , кДж/моль	$-9,34 \pm 0,39$	$-4,10 \pm 0,19$	$-4,53 \pm 0,23$	$-4,26 \pm 0,18$	$-4,68 \pm 0,20$	$-3,95 \pm 0,21$

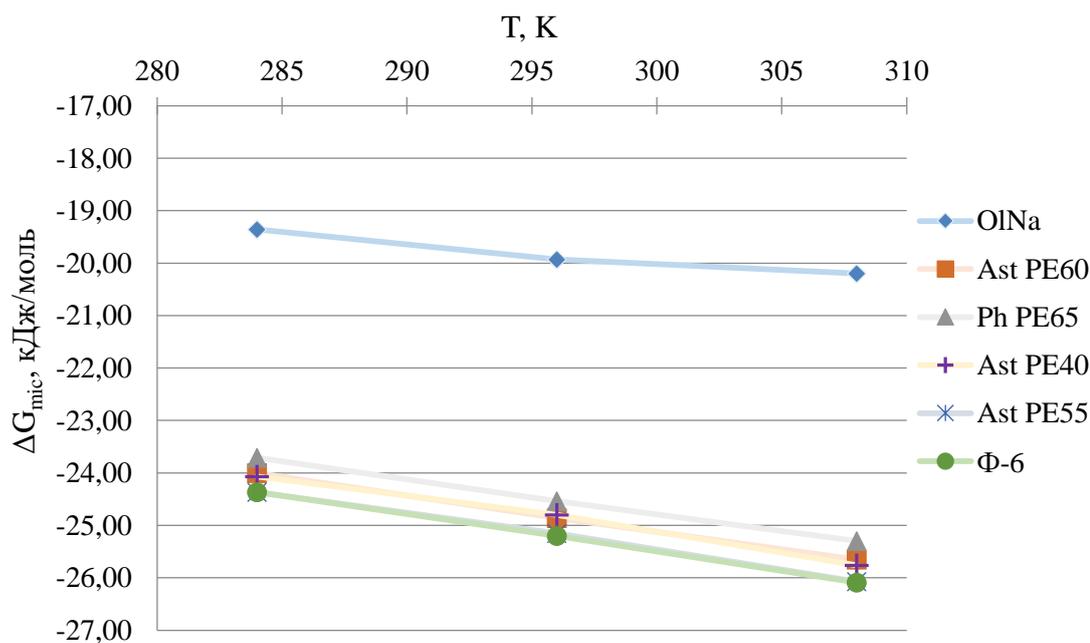


Рисунок 3.41 – Энергия Гиббса образования мицелл ПАВ [составлено автором]

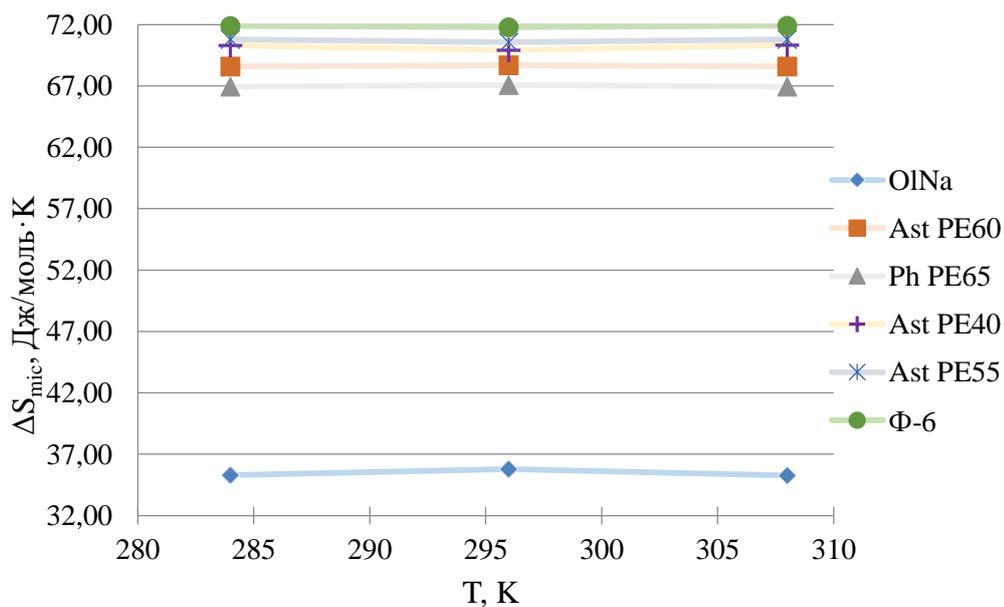


Рисунок 3.42 – Энтропия мицеллизации ПАВ [составлено автором]

Образование мицелл всех ПАВ является самопроизвольным процессом и характеризуется практически одинаковыми значениями энергии Гиббса и энтропии. Отличие термодинамических параметров образования мицелл наблюдается только у олеата натрия.

Процесс сборки мицелл практически не зависит от температуры (в диапазоне заданных) и значения степени этоксилирования ПАВ. Мицеллообразование определяет энтропийный фактор. При объединении молекул ПАВ в мицеллу энтропия должна уменьшаться, так как уменьшается число степеней свободы ПАВ. Однако относительно всей системы «ПАВ – вода» движущей силой мицеллообразования является увеличение энтропии системы в целом за счет нарушения порядка в структуре воды. Объединение углеводородных цепей молекул ПАВ в мицеллу приводит к росту энтропии из-за разрушения структуры воды в системе водородных связей и стремления к вытеснению гидрофобных тел. Этот эффект, связанный с гидрофобным взаимодействием, компенсирует упорядочивание молекул ПАВ в мицеллах и делает процесс термодинамически выгодным.

Экспериментально определено, что в водных растворах энтальпия мицеллообразования невелика и имеет отрицательное значение. С одной стороны образуется упорядоченная структура углеводородных ансамблей, с другой происходит дегидратация и высвобождение из гидрофобных частей структурированной воды. Алгебраическая сумма тепловых эффектов этих процессов характеризуется выделением тепла.

Первое защищаемое положение. Гидрофобно-гидрофильная ориентация этоксилированных ПАВ в поверхностном слое «вода-воздух» и в составе мицелл сопровождается понижением энергии Гиббса с определяющим вкладом энтропийного фактора, возрастающим в адсорбционном слое с увеличением степени этоксилирования углеводородной цепи.

3.8 Выводы по Главе 3

1. Термодинамические характеристики адсорбции и мицеллообразования

Для всех исследованных ПАВ (олеата натрия и этоксилированных эфиров фосфорной кислоты) процессы адсорбции на границе раздела «вода-воздух» и мицеллообразования являются самопроизвольными, что подтверждается отрицательными значениями энергии Гиббса. Установленные значения ККМ этоксилированных ПАВ оказались ниже, чем у олеата натрия, что свидетельствует о их более высокой поверхностной активности.

2. Влияние температуры

С увеличением температуры наблюдается снижение поверхностного натяжения и увеличение ККМ, что связано с ослаблением межмолекулярных взаимодействий в водной фазе.

Энергия Гиббса адсорбции и мицеллообразования демонстрирует незначительное снижение с ростом температуры, что указывает на термодинамическую устойчивость процессов в исследуемом диапазоне температур (284–308 К).

3. Тепловые эффекты и энтропия

Адсорбция олеата натрия и Astolan PE40 сопровождается экзотермическим эффектом, тогда как для Phospholan PE65, Astolan PE60 и Astolan PE55 процесс является эндотермическим. Это обусловлено различиями в структуре углеводородных радикалов и степенью этоксилирования.

Положительные значения энтропии адсорбции и мицеллообразования объясняются разрушением структуры воды и увеличением конфигурационной энтропии углеводородных цепей. Наибольшие значения энтропии наблюдаются для ПАВ с высокой степенью этоксилирования (Astolan PE55).

4. Структурные особенности ПАВ

Олеат натрия образует более упорядоченные адсорбционные слои по сравнению с этоксилированными ПАВ, что проявляется в меньших значениях энтропии.

Наличие бензольного кольца и этоксилированных групп в молекулах ПАВ (Astolan PE40 и Фосфол-6) влияет на их гидрофобно-гидрофильный баланс, что отражается на термодинамических параметрах. Увеличение степени этоксилирования способствует росту гидрофильности, но компенсируется удлинением углеводородного радикала.

5. Мицеллообразование

Процесс мицеллообразования для всех ПАВ характеризуется схожими значениями энергии Гиббса и энтропии, за исключением олеата натрия, что указывает на универсальность механизма агрегации.

Энтальпия мицеллообразования имеет небольшое отрицательное значение, что связано с компенсацией энергетических затрат на упорядочивание молекул в мицеллах и высвобождение структурированной воды.

Полученные результаты демонстрируют, что термодинамические параметры адсорбции и мицеллообразования анионных ПАВ определяются их химической структурой, степенью этоксилирования и температурными условиями. Энтропийный фактор играет ключевую роль в самопроизвольности этих процессов. Выявленные закономерности могут быть использованы для оптимизации состава реагентов в процессах флотации и других технологических приложениях.

ГЛАВА 4 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕШАННЫХ МИЦЕЛЛ ОЛЕАТА НАТРИЯ И ЭТОКСИЛИРОВАННЫХ ЭФИРОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

В процессе исследования флотации апатитовой руды смесью реагентов из класса этоксилированных эфиров фосфорной кислоты с различной степенью этоксилирования (4, 6 и 10) и олеата натрия при $pH = 10$ выявлено, что самая высокая степень извлечения P_2O_5 ($93,3 \pm 1,1$ %) в концентрат обеспечивается использованием бинарной смеси.

Флотация апатита с использованием индивидуальных компонентов, как этоксифосфатов, так и олеата натрия, не позволяет достичь степени извлечения более 88,6 %.

Объединенное действие двух ПАВ на флотацию апатита обуславливает синергетический эффект. Для определения физико-химических параметров смешанных мицелл, образуемых бинарными смесями ПАВ, изучены изотермы поверхностного натяжения смеси с различным мольным соотношением компонентов (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Мольные соотношения компонентов бинарной смеси [составлено автором]

олеат натрия : этоксилированный эфир				
0,2:0,8	0,4:0,6	0,5:0,5	0,6:0,4	0,8:0,2

4.1 Изотермы поверхностного натяжения бинарной смеси олеата натрия и Phospholan PE65 и термодинамическая характеристика смешанных мицелл

Изотермы поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Phospholan PE65 при температурах 284, 296 и 308 К и различных мольных соотношениях компонентов представлены на рисунках 4.1 – 4.5.

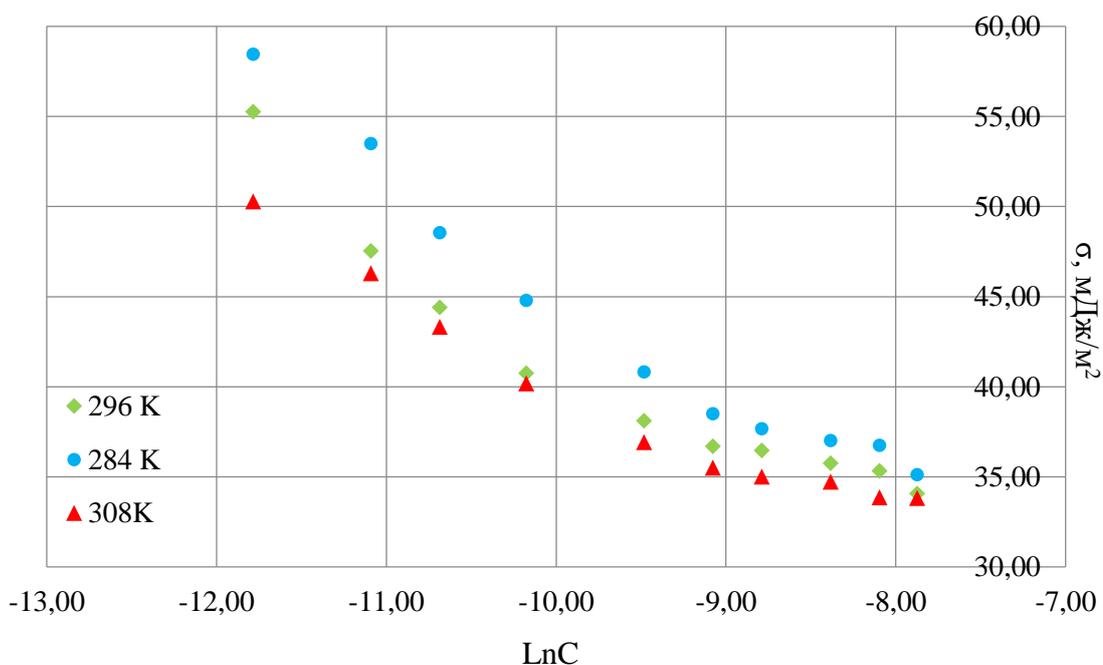


Рисунок 4.1 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Phospholan PE65 (0,2:0,8) от концентрации [составлено автором]

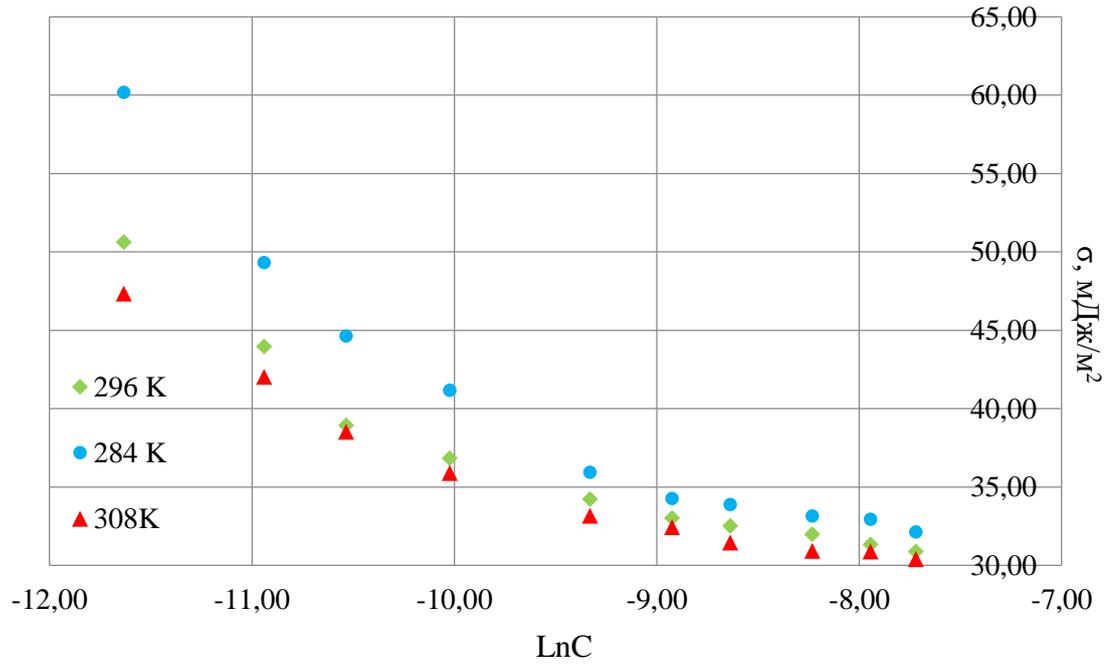


Рисунок 4.2 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Phospholan PE65 (0,4:0,6) от концентрации [составлено автором]

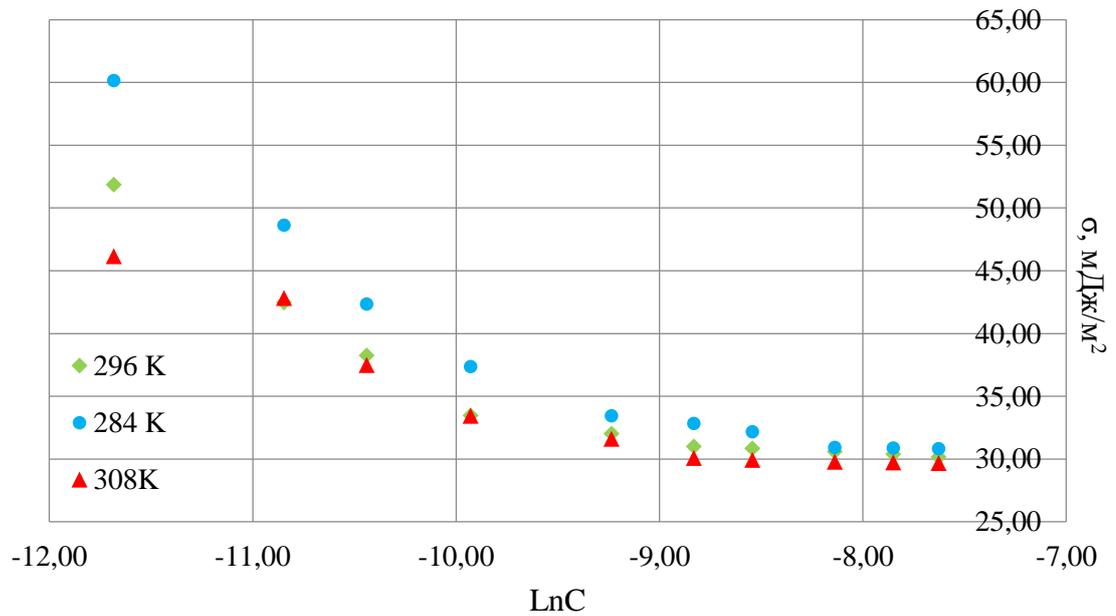


Рисунок 4.3 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Phospholan PE65 (0,5:0,5) от концентрации [составлено автором]

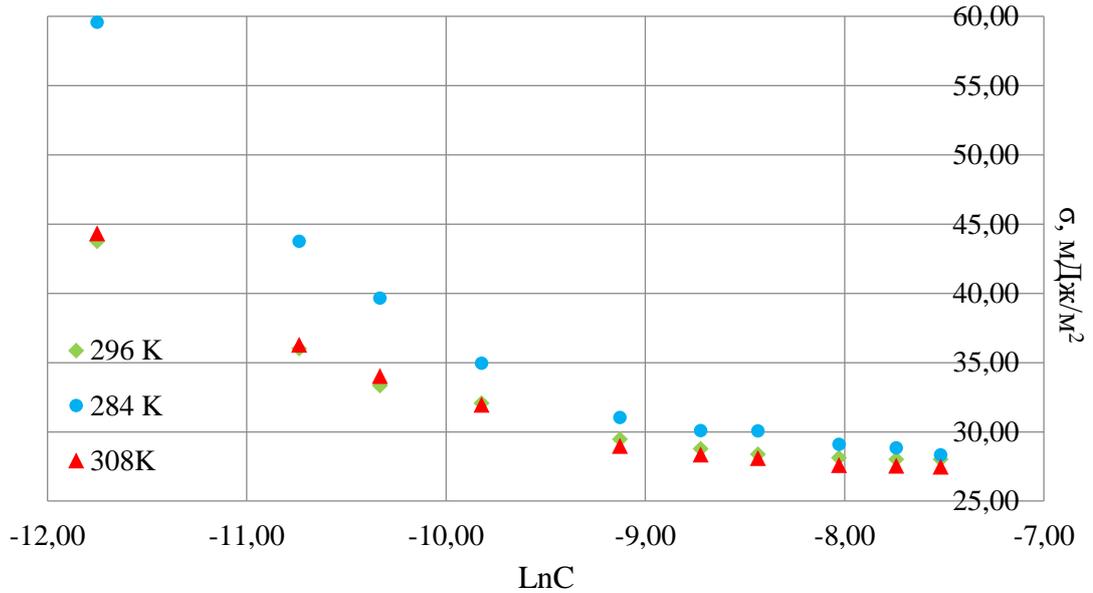


Рисунок 4.4 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Phospholan PE65 (0,6:0,4) от концентрации [составлено автором]

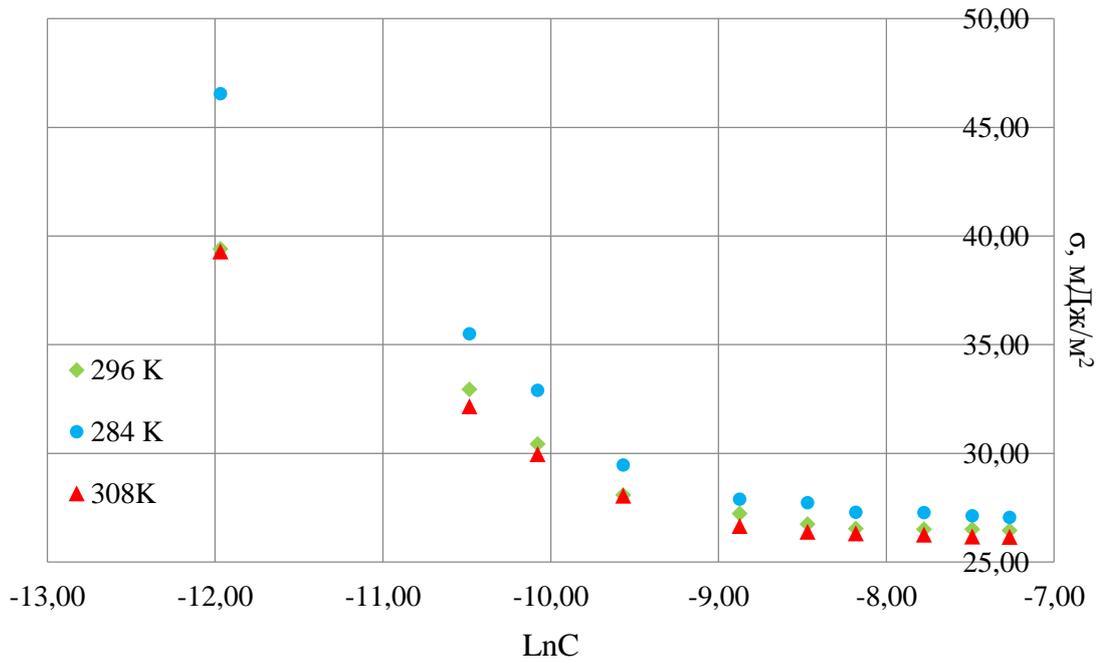


Рисунок 4.5 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Phospholan PE65 (0,8:0,2) от концентрации [составлено автором]

По точкам перегиба зависимостей поверхностного натяжения от логарифма концентрации бинарной смеси ПАВ определены ККМ, графическая зависимость которых от мольной доли компонентов представлена на рисунке 4.6.

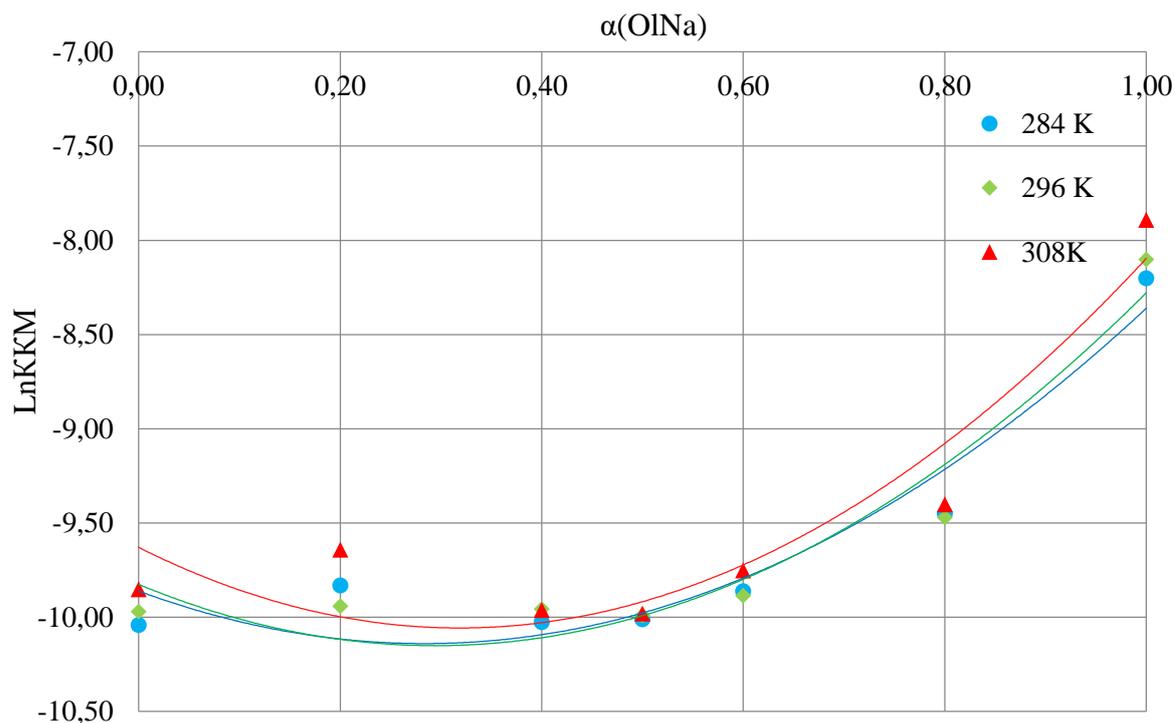


Рисунок 4.6 – Зависимость логарифма ККМ от мольной доли олеата натрия в растворе в бинарной смеси при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

Самые низкие значения ККМ смеси ПАВ наблюдаются при мольном соотношении компонентов: 0,4:0,6; 0,5:0,5; 0,6:0,4. По величинам определенных значений предельной сорбции смеси ПАВ в поверхностном слое «вода-воздух» рассчитаны суммарные площади функциональных групп ПАВ, образующие монослой (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Значения площади функциональных групп смеси олеата натрия и Phospholan PE65 в поверхностном слое [составлено автором]

$\alpha(\text{OlNa})$ Т, К	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
284	56,4	41,7	27,4	27,5	27,3	53,9	80,7
296	57,4	45,3	45,9	37,2	55,2	90,0	131,8
308	62,2	67,2	58,7	57,7	57,5	86,7	147,1

Согласно рассчитанным значениям самые низкие величины площади функциональных групп наблюдаются при тех соотношениях компонентов смеси: 0,4:0,6; 0,5:0,5; 0,6:0,4. Логично, что абсолютная величина площади группы должна быть неизменной, значение которой определяется не геометрической площадкой, а строением и электроотрицательностью функциональной группы. Поэтому полученные значения площади при более высоких температурах объясняются лишь вкладом теплового движения частиц в пространственное расположение групп.

Избыточная энергия Гиббса связана с избыточной энтальпией смешения и избыточной энтропией смешения уравнением (4.1):

$$G^E = H^E + TS^E. \quad (4.1)$$

Согласно теории регулярных растворов, парциальные энтропии компонентов в смешанной мицелле равны парциальным энтропиям компонентов идеальной мицеллы, а энтальпия смешения отлична от нуля.

Для бинарных систем олеат натрия - этоксилированные эфиры избыточная энтальпия смешения равна (4.2):

$$H^E = \beta^m x_{O1}(1 - x_{O1})RT, \quad (4.2)$$

где x_{O1} - молярная доля олеата натрия в мицелле,

β^m - параметр взаимодействия, который характеризует степень неидеальности смешанной системы (4.3):

$$\beta^m = \frac{N_{AB}(E_{O1-O1} + E_{22} - 2E_{O1-2})}{RT}, \quad (4.3)$$

где E_{O1-O1} , E_{22} и E_{O1-2} - энергия взаимодействия между углеводородными радикалами олеата натрия, этоксилированных эфиров фосфорной кислоты и между радикалами в смешанной мицелле.

При подстановке H^E в формулу (4.1), получают выражения для расчета коэффициентов активности в бинарной смеси (4.4) и (4.5):

$$f_{O1} = \exp[\beta^m(1 - x_{O1})^2] \quad (4.4)$$

$$f_2 = \exp[\beta^m x_{O1}^2]. \quad (4.5)$$

Параметр β^m можно условно рассматривать как величину, характеризующую избыточную теплоту смешения, так как в теории регулярных растворов избыточная энтропия смешения равна нулю.

Однако в работе [55] калориметрические измерения избыточной теплоты смешения не совпадают с результатами, полученными с помощью уравнения (4.2). Экспериментальные значения теплоты смешения для смесей анионных и неионогенных ПАВ - этоксилированного гликолевого эфира (НПАВ) с различными этоксилированными сульфатами (АПАВ), значение параметра β^m , соответствующее экспериментальной теплоте смешения, практически в два раза больше по величине, чем полученное с использованием теории регулярных растворов [56].

Следовательно, с учетом отличной от нуля энтропии смешения ПАВ при образовании мицеллы в формулу (4.2) необходимо подставлять избыточную энергию Гиббса (4.6):

$$G^E = \beta^m x_{O1}(1 - x_{O1})RT \quad (4.6)$$

Формулы для нахождения коэффициентов активности при этом остаются неизменными. Таким образом, параметр β^m характеризует избыточную энергию Гиббса при смешении, и его можно определить, зная ККМ смешанного раствора ПАВ C_{mix} [57]. Для этого методом итераций

из выражения, полученного при комбинации уравнений (4.4) и (4.5), необходимо найти мольную долю первого компонента в мицелле X_{Ol}^m по уравнению (2.22).

На основе полученного значения X_{Ol}^m рассчитан параметр взаимодействия β^m (2.23), который характеризует степень неидеальности смешанной системы олеата натрия и Phospholan PE65 на межфазной границе, графическая зависимость которого от молярной доли олеата натрия в мицелле при разных температурах приведена на рисунке 4.7.

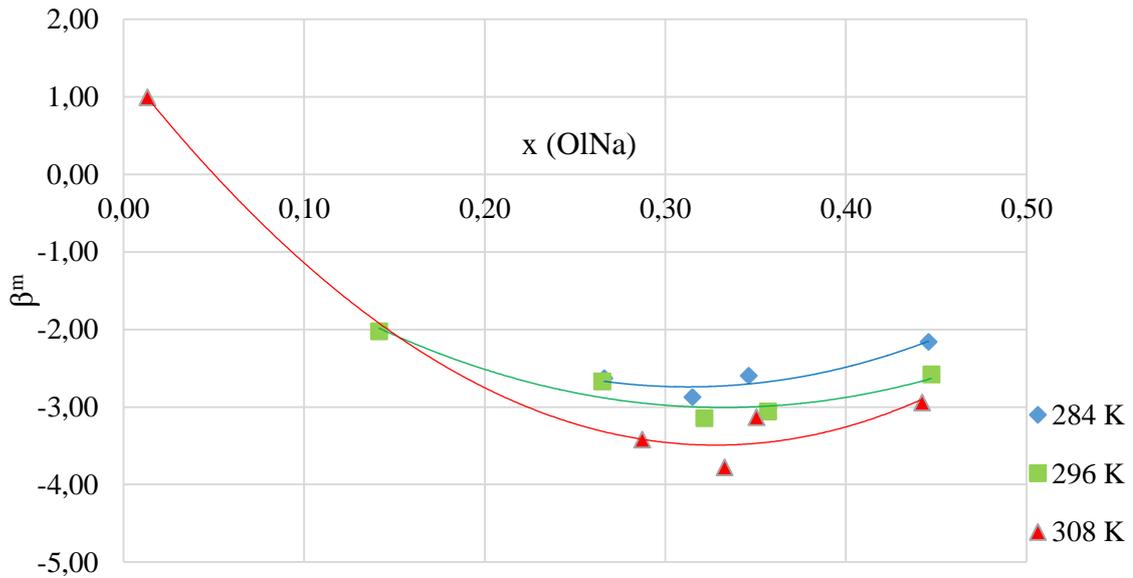


Рисунок 4.7 – Зависимость β^m от молярной доли олеата натрия в мицелле при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

При выполнении условия возникновения синергизма в бинарном растворе ПАВ (таблица 1.3):

$$\ln \left(\frac{C_{OlNa}^{284}}{C_{Ph PE65}} \right) = \ln \left(\frac{0,000275}{0,000044} \right) = 1,84,$$

$$\ln \left(\frac{C_{OlNa}^{296}}{C_{Ph PE65}} \right) = \ln \left(\frac{0,000304}{0,000047} \right) = 1,87,$$

$$\ln \left(\frac{C_{OlNa}^{308}}{C_{Ph PE65}} \right) = \ln \left(\frac{0,0003745}{0,000053} \right) = 1,96,$$

оценили значения коэффициентов активности ПАВ в мицеллярном слое и избыточную энтальпию мицеллизации.

Стандартную энергию мицеллообразования G_{mic} можно рассчитать, выбрав для стандартного начального состояния немицеллярных поверхностно-активных веществ гипотетическое состояние при единичной молярной доле x , но с отдельными ионами, ведущими себя как при бесконечном разбавлении, а для стандартного конечного состояния - саму мицеллу.

Энергия Гиббса образования мицелл рассчитана по формуле (2.18).

Термодинамические параметры поверхностного слоя, образованного бинарной смесью ПАВ, и смешанных мицелл представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Термодинамические параметры образования смешанной мицеллы олеатом натрия и Phospholan PE65 [составлено автором]

Температура 284 К								
$\alpha(\text{OINa})$	LnKKM	$C_{\text{KKM}} \cdot 10^5, \text{ М}$	$x(\text{OINa})$	β^m	f_{OINa}	$f_{\text{Ph PE65}}$	$\Delta H^E, \text{ кДж/моль}$	$\Delta G_{\text{mic}}, \text{ кДж/моль}$
0	-10,04	4,36						$-23,7 \pm 0,8$
0,2	-9,83	5,38		-	-	-	-	$-23,2 \pm 1,0$
0,4	-10,03	4,43	0,27	-2,63	0,24	0,83	$-1,21 \pm 0,05$	$-23,7 \pm 1,1$
0,5	-10,01	4,49	0,31	-2,87	0,26	0,75	$-1,46 \pm 0,06$	$-23,6 \pm 1,1$
0,6	-9,86	5,22	0,35	-2,60	0,33	0,73	$-1,39 \pm 0,06$	$-23,3 \pm 1,0$
0,8	-9,45	7,87	0,45	-2,16	0,51	0,65	$-1,26 \pm 0,06$	$-22,3 \pm 1,0$
1,0	-8,20	27,47						$-19,4 \pm 0,7$
Температура 296 К								
$\alpha(\text{OINa})$	LnKKM	$C_{\text{KKM}} \cdot 10^5, \text{ М}$	$x(\text{OINa})$	β^m	f_{OINa}	$f_{\text{Ph PE65}}$	$\Delta H^E, \text{ кДж/моль}$	$\Delta G_{\text{mic}}, \text{ кДж/моль}$
0	-9,97	46,80						$-24,5 \pm 0,9$
0,2	-9,94	4,82	0,14	-2,03	0,22	0,96	$-0,61 \pm 0,03$	$-24,5 \pm 1,0$
0,4	-9,96	4,75	0,27	-2,67	0,24	0,83	$-1,28 \pm 0,05$	$-24,5 \pm 1,0$
0,5	-9,99	4,59	0,32	-3,15	0,23	0,72	$-1,69 \pm 0,07$	$-24,6 \pm 1,1$
0,6	-9,89	5,09	0,36	-3,06	0,28	0,68	$-1,73 \pm 0,07$	$-24,3 \pm 1,0$
0,8	-9,47	7,71	0,45	-2,58	0,45	0,60	$-1,57 \pm 0,07$	$-23,3 \pm 1,0$
1,0	-8,10	30,35						$-19,9 \pm 0,8$
Температура 308 К								
$\alpha(\text{OINa})$	LnKKM	$C_{\text{KKM}} \cdot 10^5, \text{ М}$	$x(\text{OINa})$	β^m	f_{OINa}	$f_{\text{Ph PE65}}$	$\Delta H^E, \text{ кДж/моль}$	$\Delta G_{\text{mic}}, \text{ кДж/моль}$
0	-9,85	5,27						$-25,2 \pm 1,0$
0,2	-9,64	6,51	0,01	0,99	2,63	1,00	$0,033 \pm 0,001$	$-24,7 \pm 1,1$
0,4	-9,96	4,73	0,29	-3,42	0,18	0,75	$-1,79 \pm 0,08$	$-25,5 \pm 1,1$
0,5	-9,98	4,63	0,33	-3,78	0,19	0,66	$-2,15 \pm 0,09$	$-25,6 \pm 1,1$
0,6	-9,75	5,83	0,35	-3,13	0,27	0,68	$-1,83 \pm 0,08$	$-25,0 \pm 1,1$
0,8	-9,40	8,27	0,44	-2,95	0,40	0,56	$-1,86 \pm 0,08$	$-24,1 \pm 1,1$
1,0	-7,89	37,45						$-20,2 \pm 0,7$

Зависимости величины избыточного теплового эффекта мицеллообразования ПАВ при разных соотношениях мольной доли олеата натрия в растворе и мицелле от температуры представлены на рисунках 4.8. и 4.9.

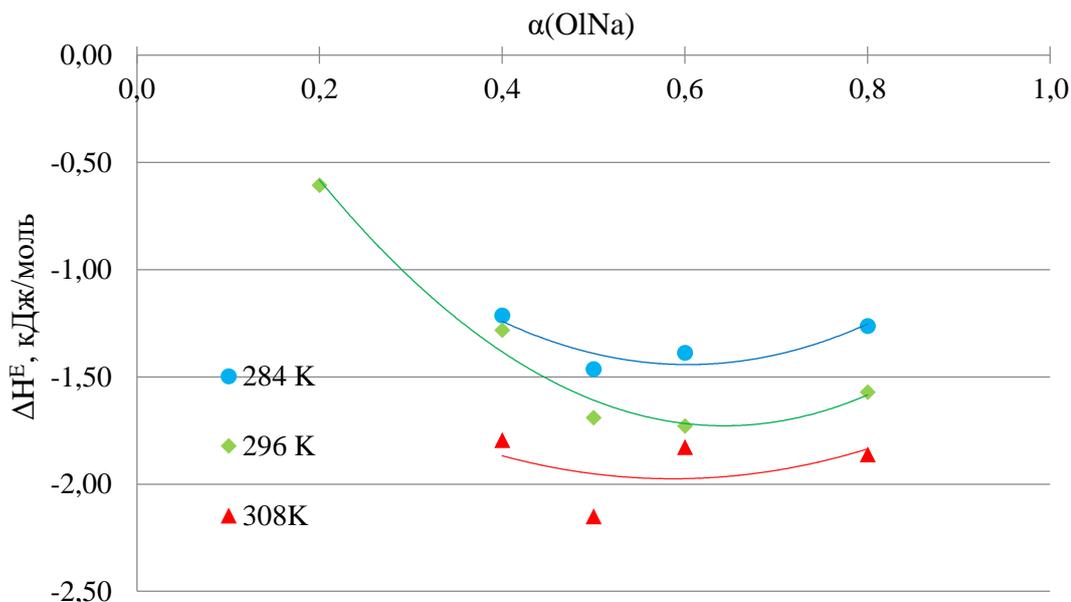


Рисунок 4.8– Зависимость избыточной энтальпии смешения от мольной доли олеата натрия в бинарной смеси при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

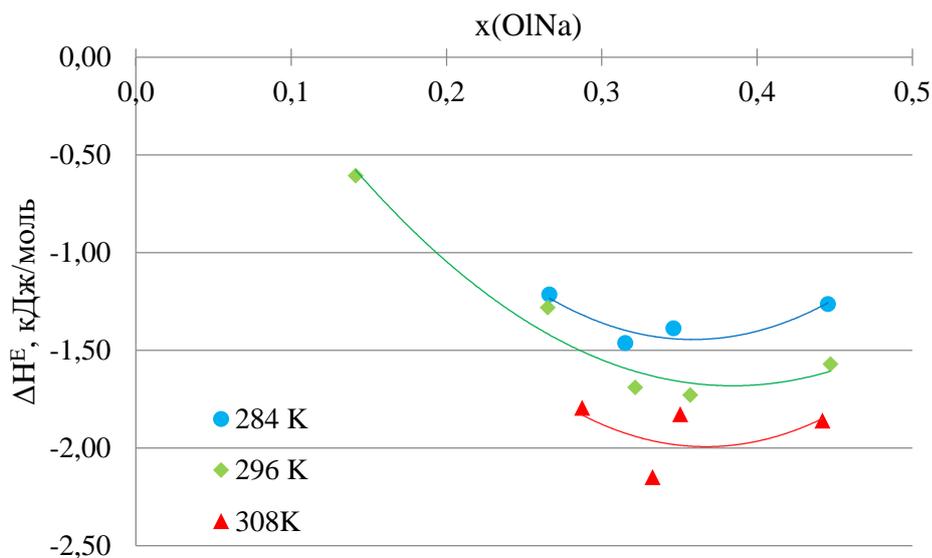


Рисунок 4.9– Зависимость избыточной энтальпии смешения от мольной доли олеата натрия в мицелле при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

Согласно полученным результатам, наблюдается зависимость избыточной энтальпии образования смешанных мицелл ПАВ от соотношения компонентов. Наибольшее взаимодействие между компонентами мицеллы наблюдается при соотношении $x(\text{OlNa}):x(\text{Ph PE65})=0,3:0,7$.

Энергия Гиббса мицеллизации представляет собой несколько энергетических составляющих, учитывающих электростатическое отталкивание функциональных групп, межфазную энергию на поверхности мицелл и межмолекулярные взаимодействия, возникающие в гидрофобных и гидрофильно-гидрофобных углеводородных радикалах. Таким образом,

процесс образования смешанных мицелл характеризуется некоторыми различиями в энергии взаимодействия их молекул с активными центрами этоксилированных групп.

В связи с незначительным изменением энергии Гиббса мицеллизации ΔG_{mic} от мольной доли олеата натрия рассчитали среднее значение ΔG_{mic}^{cp} . По полученным данным построена зависимость энергии Гиббса ΔG_{mic}^{cp} от температуры и определено значение энтропии образования мицелл ΔS_{mic} . По формуле (2.20) рассчитано значение теплового эффекта мицеллизации ΔH_{mic} . Результаты представлены в таблице 4.4 и рисунке 4.10.

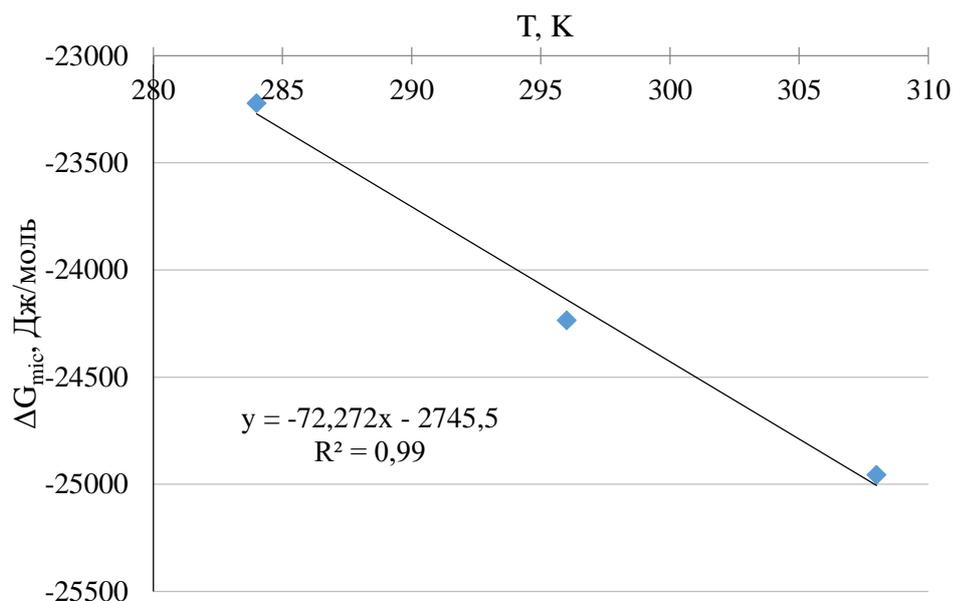


Рисунок 4.10 – Зависимость энергии Гиббса мицеллизации от температуры [составлено автором]

Таблица 4.4 – Значения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования смешанной мицеллы олеатом натрия и Phospholan PE65 [составлено автором]

Т, К	ΔG_{mic}^{cp} , кДж/моль	ΔS_{mic} , Дж/моль·К	ΔH_{mic} , кДж/моль
284	-23,2 ± 1,0	72,3 ± 3,2	-2,70 ± 0,12
296	-24,2 ± 1,0		-2,84 ± 0,12
308	-25,0 ± 1,1		-2,70 ± 0,12

Таким образом, процесс образования смешанной мицеллы олеатом натрия и этоксифосфорным эфиром Phospholan PE65 является самопроизвольным и характеризуется очень незначительным экзотермическим эффектом.

4.2 Изотермы поверхностного натяжения бинарной смеси олеата натрия и Astolan PE40 и термодинамическая характеристика смешанных мицелл

Изотермы поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE40 при температурах 284, 296 и 308 К и различном мольном соотношении: 0,2:0,8; 0,4:0,6; 0,5:0,5; 0,6:0,4; 0,8:0,2 представлены на рисунках 4.11 – 4.15.

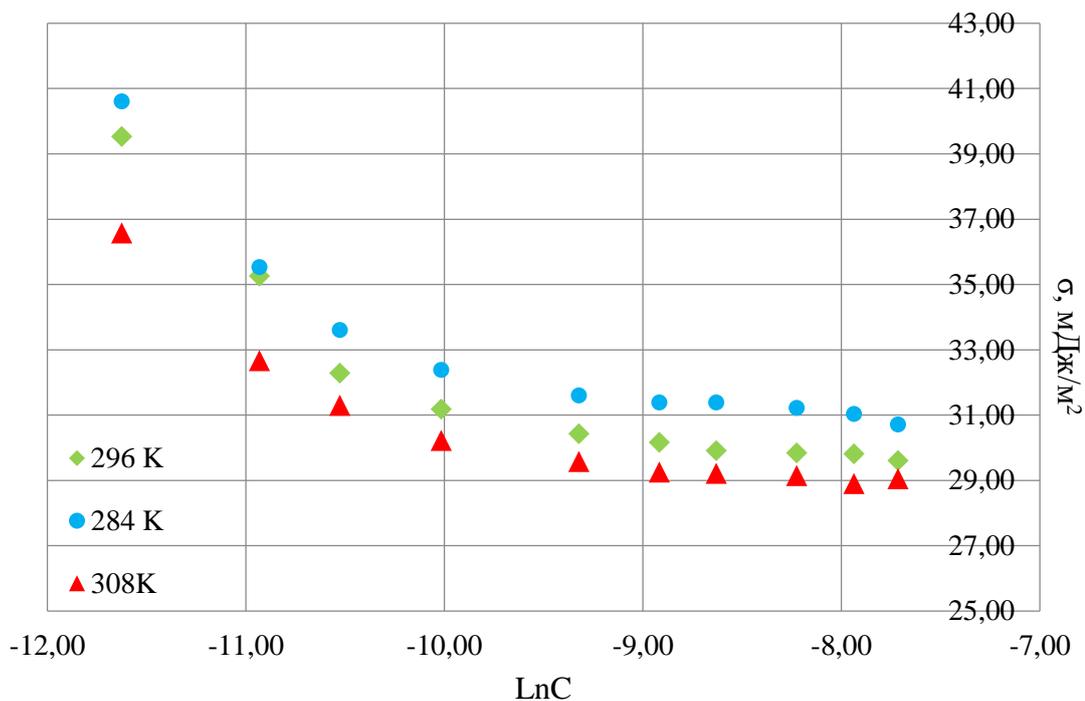


Рисунок 4.11 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE40 (0,2:0,8) от концентрации [составлено автором]

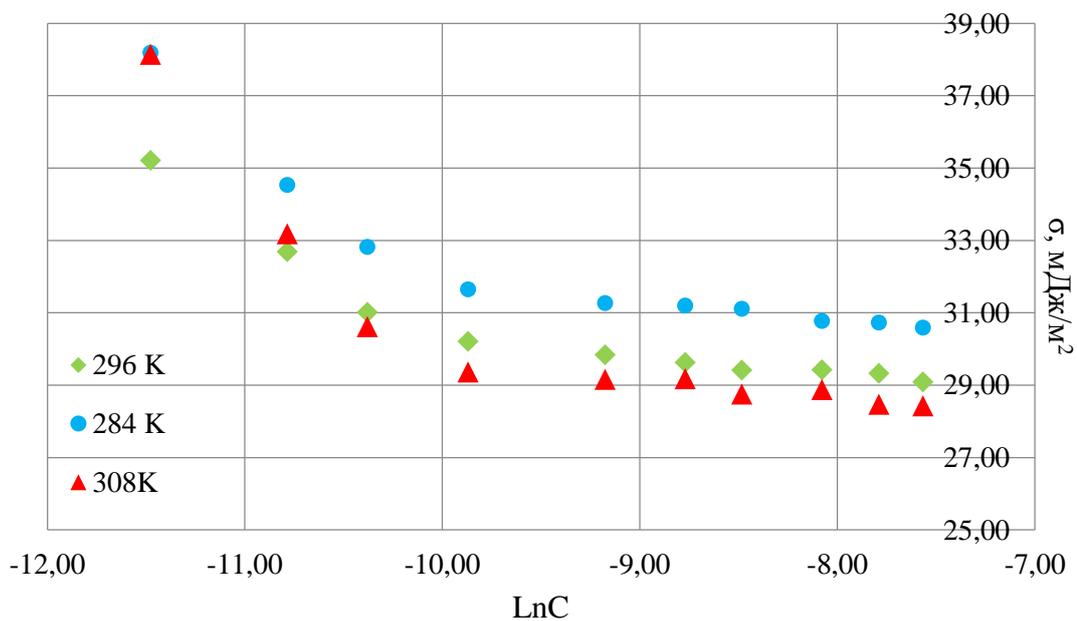


Рисунок 4.12 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE40 (0,6:0,4) от концентрации [составлено автором]

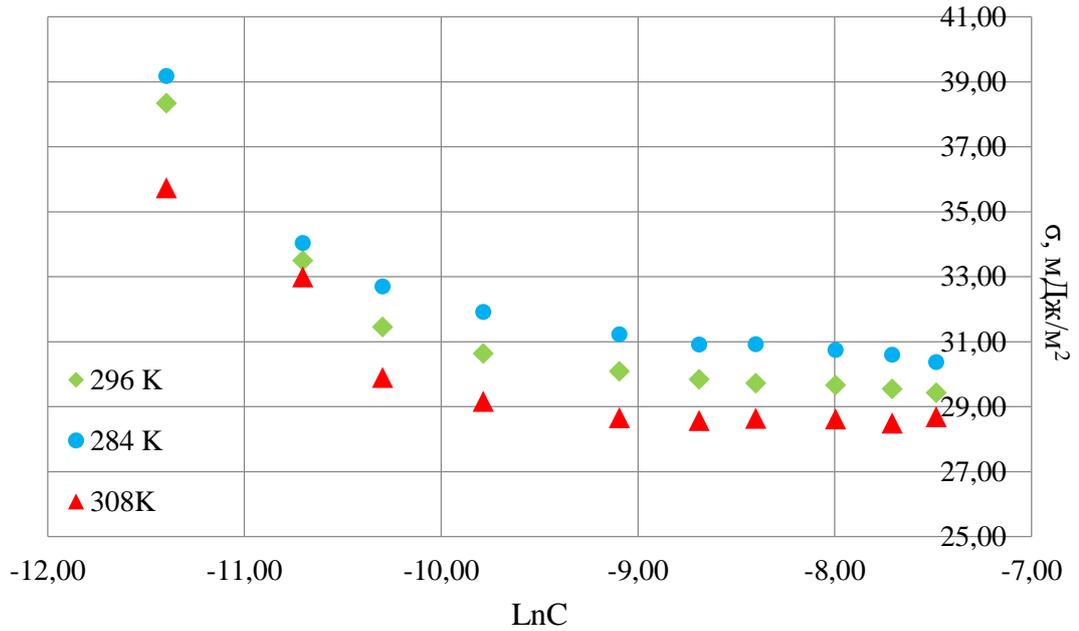


Рисунок 4.13 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE40 (0,5:0,5) от концентрации [составлено автором]

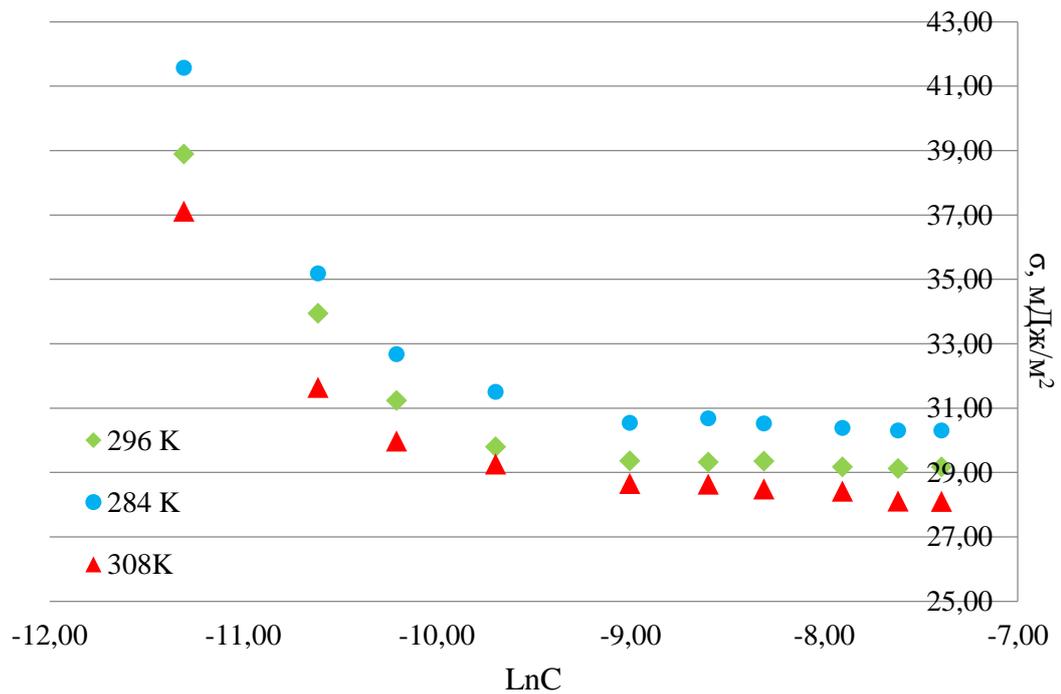


Рисунок 4.14 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE40 (0,4:0,6) от концентрации [составлено автором]

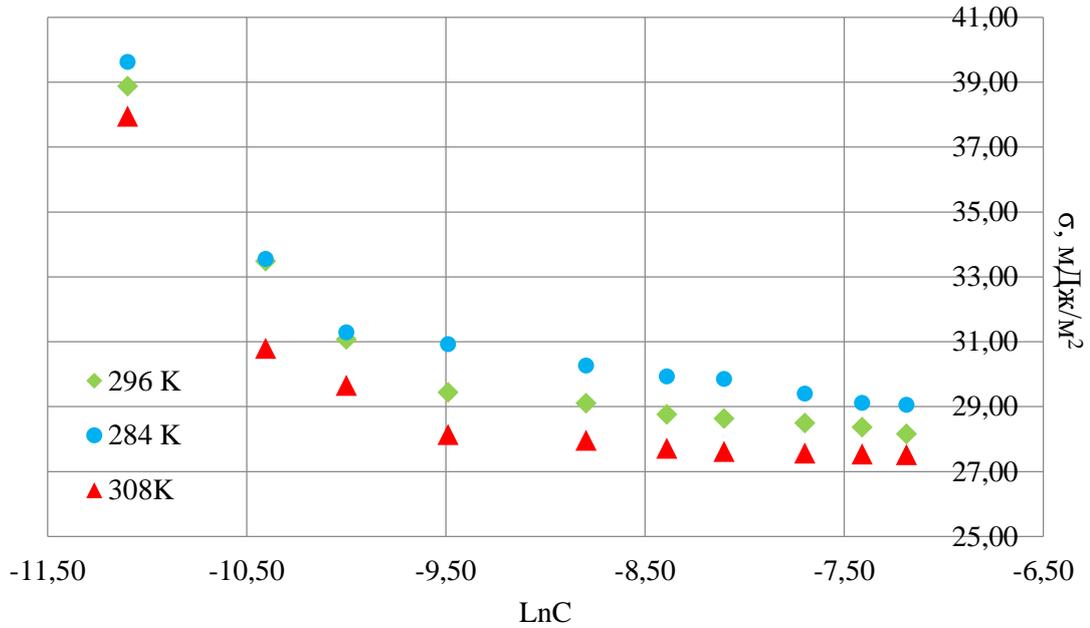


Рисунок 4.15 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE40 (0,8:0,2) от концентрации [составлено автором]

Зависимость логарифма ККМ смеси ПАВ от величины молярной доли олеата натрия представлена на рисунке 4.16.

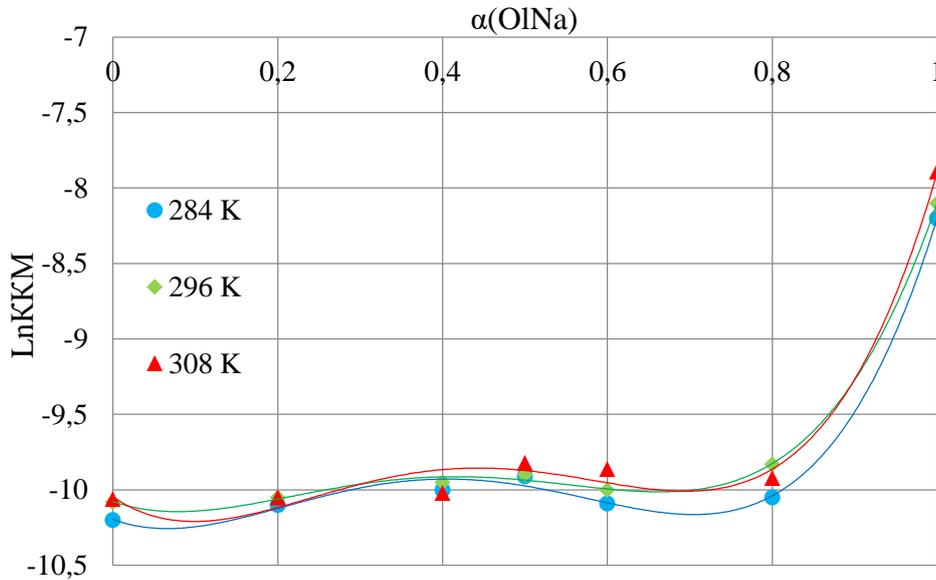


Рисунок 4.16 – Зависимость логарифма ККМ бинарной смеси от мольной доли олеата натрия [составлено автором]

Концентрация мицеллообразования смеси олеата натрия и Astolan PE40, практически, равна «чистому» Astolan PE40. Значения площади функциональной группы смеси ПАВ, рассчитанные по величинам предельной сорбции, представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Значения площади функциональной группы бинарной смеси, содержащей Astolan PE40, в поверхностном слое [составлено автором]

$\alpha(\text{OINa})$ Т, К	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
284 К	68,3	75,7	94,9	86,0	45,7	50,8	80,7
296 К	75,7	75,9	127,3	83,3	58,6	57,0	131,8
308 К	115,6	106,8	76,0	98,1	85,7	54,2	147,1

Зависимости параметра взаимодействия β^m от мольной доли олеата натрия в растворе и мицелле изображены на рисунках 4.17 и 4.18.

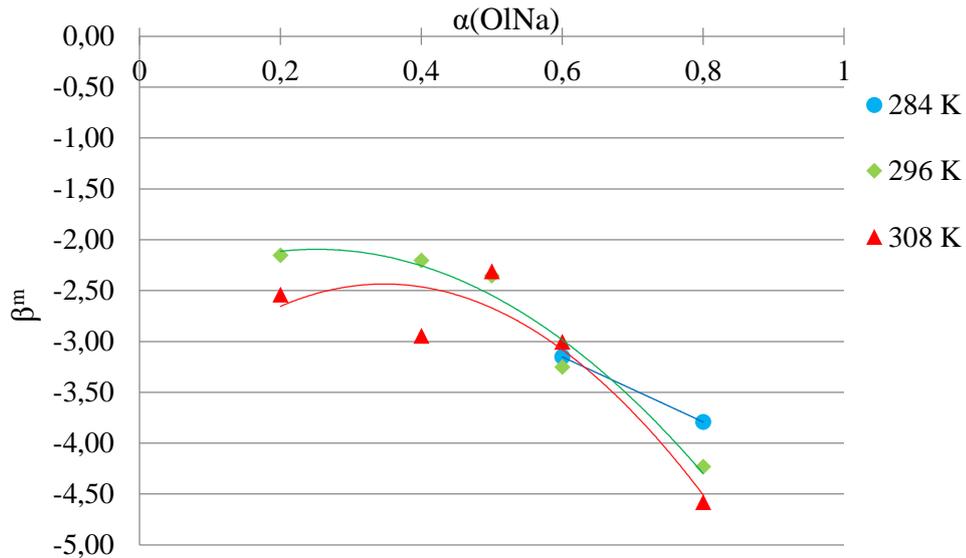


Рисунок 4.17– Зависимость β^m от мольной доли олеата натрия в смеси при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

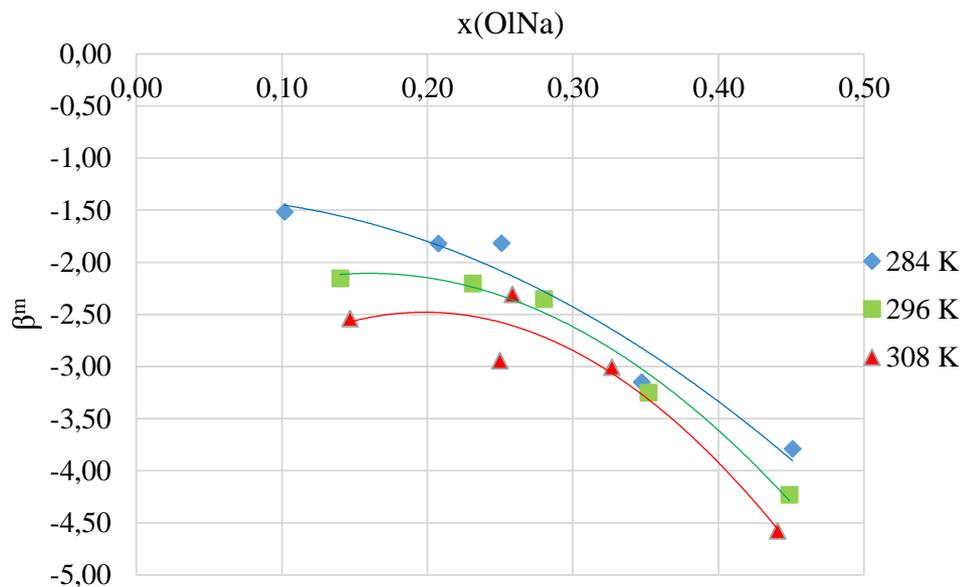


Рисунок 4.18 – Зависимость β^m от мольной доли олеата натрия в мицелле [составлено автором]

При соответствии условию критерия возникновения синергизма (таблица 1.3):

$$\ln\left(\frac{C_{OINa}^{284}}{C_{AstPE40}}\right) = \ln\left(\frac{0,0002747}{0,0000372}\right) = 2,00,$$

$$\ln\left(\frac{C_{OINa}^{296}}{C_{AstPE40}}\right) = \ln\left(\frac{0,0003035}{0,0000419}\right) = 1,98,$$

$$\ln\left(\frac{C_{OINa}^{308}}{C_{AstPE40}}\right) = \ln\left(\frac{0,0003745}{0,0000428}\right) = 2,17,$$

рассчитаны термодинамические параметры образования смешанных мицелл, представленные в таблице 4.6.

Таблица 4.6– Термодинамические параметры образования смешанных мицелл олеатом натрия и Astolan PE40 [составлено автором]

Температура 284 К								
$\alpha(OINa)$	LnKKM	$C_{KKM} \cdot 10^5$, М	$x(OINa)$	β^m	f_{OINa}	$f_{AstPE40}$	ΔH^E , кДж/моль	ΔG_{mic} , кДж/моль
0	-10,20	3,72						-24,1 ± 1,0
0,2	-10,10	4,11	0,10	-1,52	0,29	0,98	-0,33 ± 0,02	-23,9 ± 1,1
0,4	-10,00	4,11	0,21	-1,82	0,32	0,93	-0,71 ± 0,03	-23,6 ± 1,1
0,5	-9,91	4,54	0,25	-1,82	0,36	0,89	-0,81 ± 0,04	-23,4 ± 1,0
0,6	-10,09	4,97	0,35	-3,15	0,26	0,68	-1,69 ± 0,08	-23,8 ± 1,1
0,8	-10,05	4,15	0,45	-3,79	0,32	0,47	-2,31 ± 0,11	-23,7 ± 1,1
1,0	-8,20	27,47						-19,4 ± 0,7
Температура 296 К								
$\alpha(OINa)$	LnKKM	$C_{KKM} \cdot 10^5$, М	$x(OINa)$	β^m	f_{OINa}	$f_{AstPE40}$	ΔH^E , кДж/моль	ΔG_{mic} , кДж/моль
0	-10,08	4,19						-24,8 ± 1,1
0,2	-10,05	4,32	0,14	-2,16	0,20	0,96	-0,64 ± 0,03	-24,7 ± 1,1
0,4	-9,95	4,77	0,23	-2,20	0,27	0,89	-0,96 ± 0,04	-24,5 ± 1,1
0,5	-9,90	5,02	0,28	-2,35	0,30	0,83	-1,17 ± 0,05	-24,4 ± 1,1
0,6	-10,00	4,54	0,35	-3,25	0,26	0,67	-1,83 ± 0,08	-24,6 ± 1,1
0,8	-9,83	5,38	0,45	-4,23	0,28	0,42	-2,47 ± 0,10	-24,2 ± 1,1
1,0	-8,10	30,35						-19,9 ± 0,8
Температура 308 К								
$\alpha(OINa)$	LnKKM	$C_{KKM} \cdot 10^5$, М	$x(OINa)$	β^m	f_{OINa}	$f_{AstPE40}$	ΔH^E , кДж/моль	ΔG_{mic} , кДж/моль
0	-10,06	4,28						-25,8 ± 1,2
0,2	-10,05	4,32	0,15	-2,54	0,16	0,95	-0,81 ± 0,04	-25,7 ± 1,3
0,4	-10,02	4,45	0,25	-2,95	0,19	0,83	-1,41 ± 0,07	-25,7 ± 1,3
0,5	-9,82	5,44	0,26	-2,31	0,28	0,86	-1,13 ± 0,06	-25,2 ± 1,2
0,6	-9,86	5,22	0,33	-3,01	0,26	0,73	-1,69 ± 0,08	-25,3 ± 1,2
0,8	-9,92	4,92	0,44	-4,58	0,24	0,41	-2,89 ± 0,14	-25,4 ± 1,3
1,0	-7,89	37,45						-20,2 ± 0,7

Самые низкие коэффициенты активности у Astolan PE40 в смеси наблюдаются при соотношении ПАВ: 0,8:0,2. При этом же соотношении наблюдаются и минимальные размеры функциональной группы, и самое низкое значение параметра взаимодействия ПАВ.

Избыточная энтальпия мицеллизации принимает наиболее отрицательное значение тоже при данном соотношении ПАВ (рисунки 4.19, 4.20).

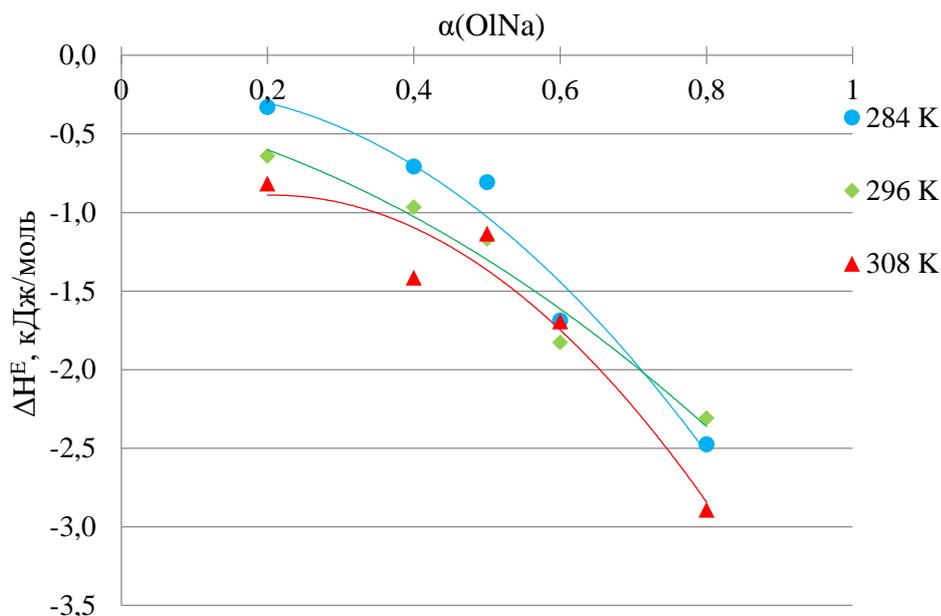


Рисунок 4.19 – Зависимость избыточной энтальпии мицеллизации от мольной доли олеата натрия в растворе при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

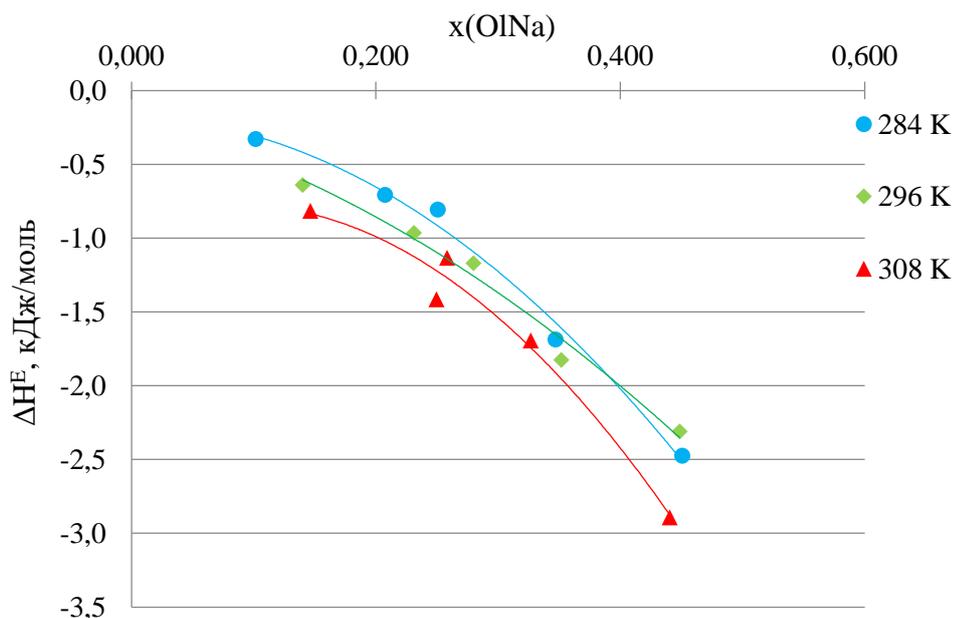


Рисунок 4.20 – Зависимость избыточной энтальпии мицеллизации ПАВ от мольной доли олеата натрия в мицелле [составлено автором]

Полученные результаты определяют наибольшее сродство между компонентами в растворе при соотношении олеата натрия и Astolan PE40 0,8:0,2.

Значение энтропии мицеллизации оценили по зависимости энергии Гиббса мицеллизации ΔG_{mic} от температуры, используя при этом среднее значение энергии (рисунок 4.21). Термодинамические результаты представлены в таблице 4.7.

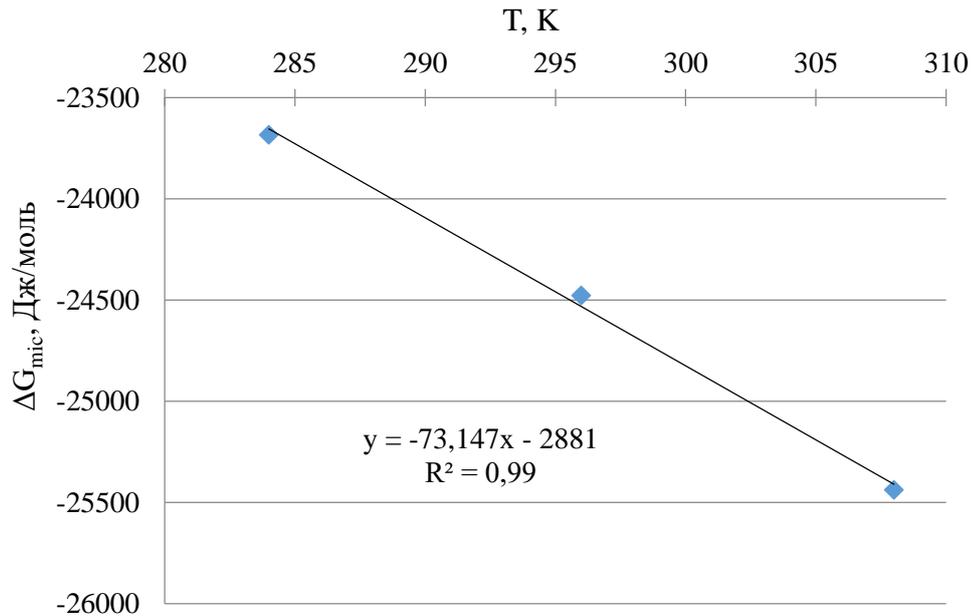


Рисунок 4.21 – Зависимость энергии Гиббса мицеллизации от температуры [составлено автором]

Таблица 4.7 – Значения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования смешанной мицеллы олеатом натрия и Astolan PE40 [составлено автором]

T, К	ΔG_{mic}^{cp} , кДж/моль	ΔS_{mic} , Дж/моль·К	ΔH_{mic} , кДж/моль
284	$-23,7 \pm 1,1$	$73,2 \pm 3,3$	$-2,91 \pm 0,13$
296	$-24,5 \pm 1,1$		$-2,82 \pm 0,13$
308	$-25,4 \pm 1,3$		$-2,91 \pm 0,14$

Процесс образования смешанных мицелл олеатом натрия и этоксифосфорным эфиром Astolan PE40 со степенью этоксилирования равной 4 является самопроизвольным, характеризуется невысоким экзотермическим эффектом.

4.3 Изотермы поверхностного натяжения бинарной смеси олеата натрия и Astolan PE60 и термодинамическая характеристика смешанных мицелл

Изотермы поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE60 при температурах 284, 296 и 308 К в мольных соотношениях с шагом 0,2 представлены на рисунках 4.22 – 4.26.

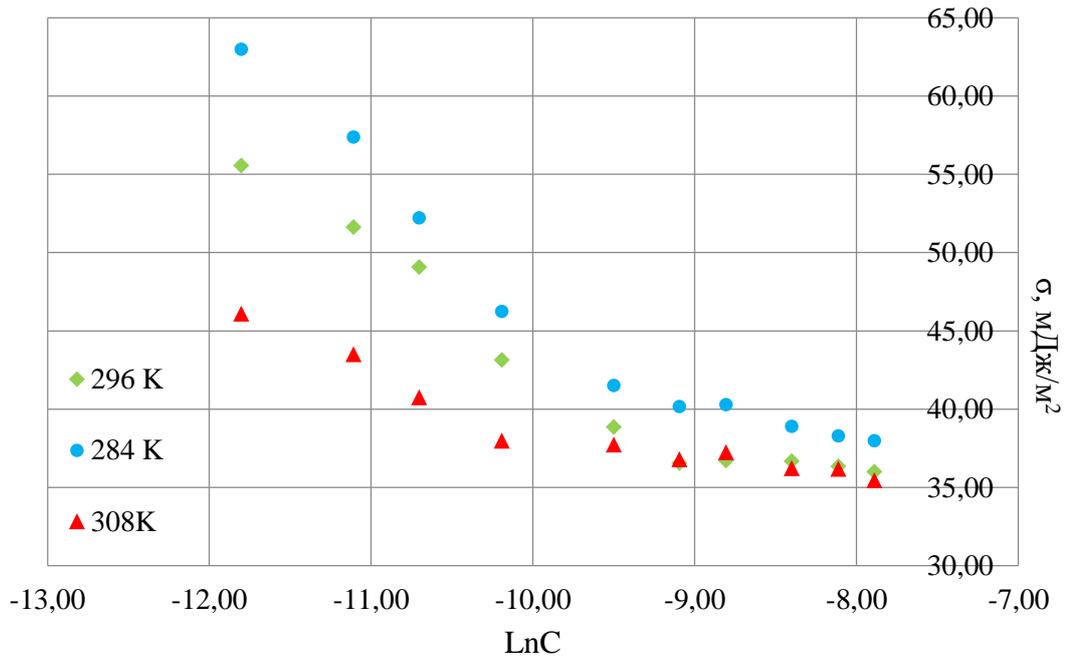


Рисунок 4.22 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE60 (0,2:0,8) от концентрации [составлено автором]

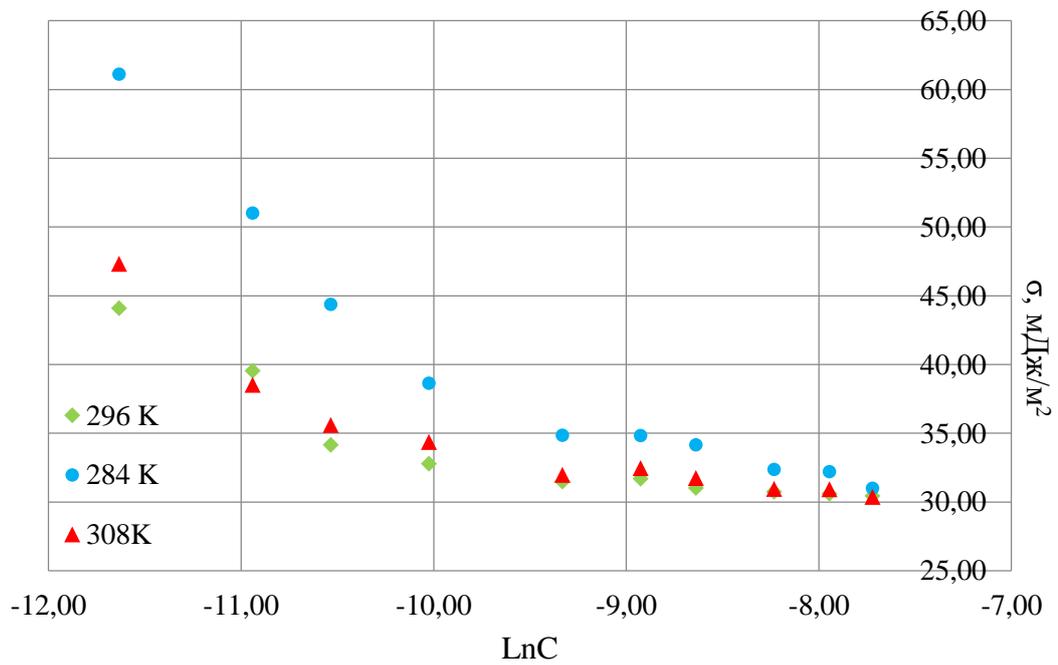


Рисунок 4.23 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE60 (0,4:0,6) от концентрации [составлено автором]

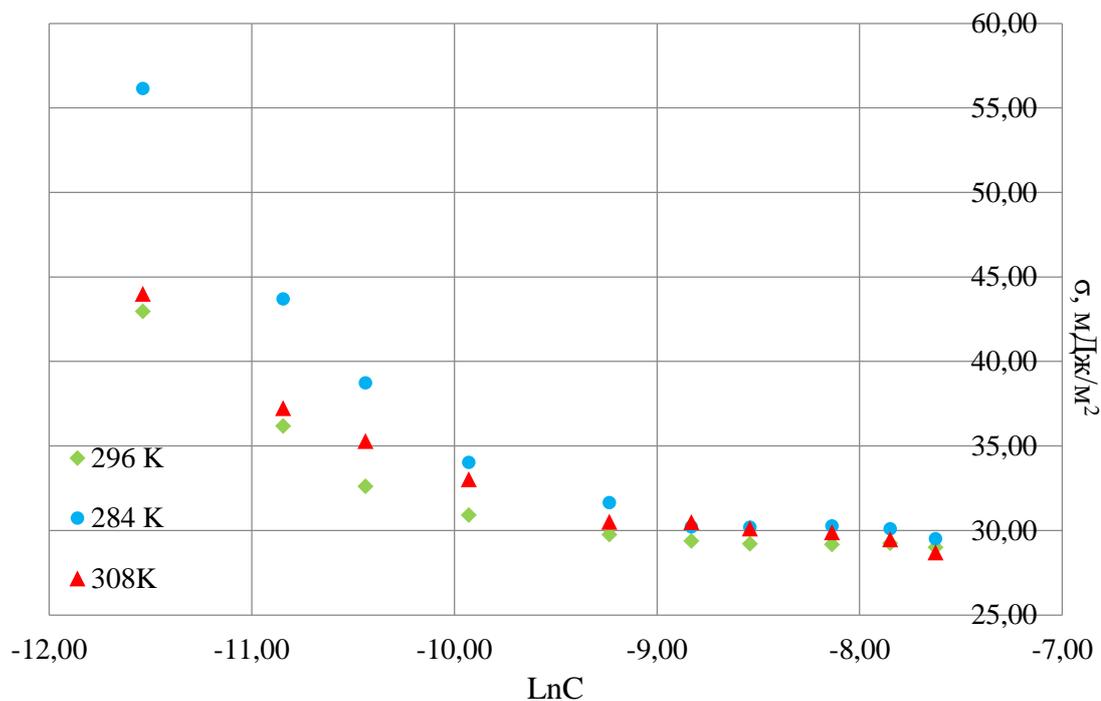


Рисунок 4.24 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE60 (0,5:0,5) от концентрации [составлено автором]

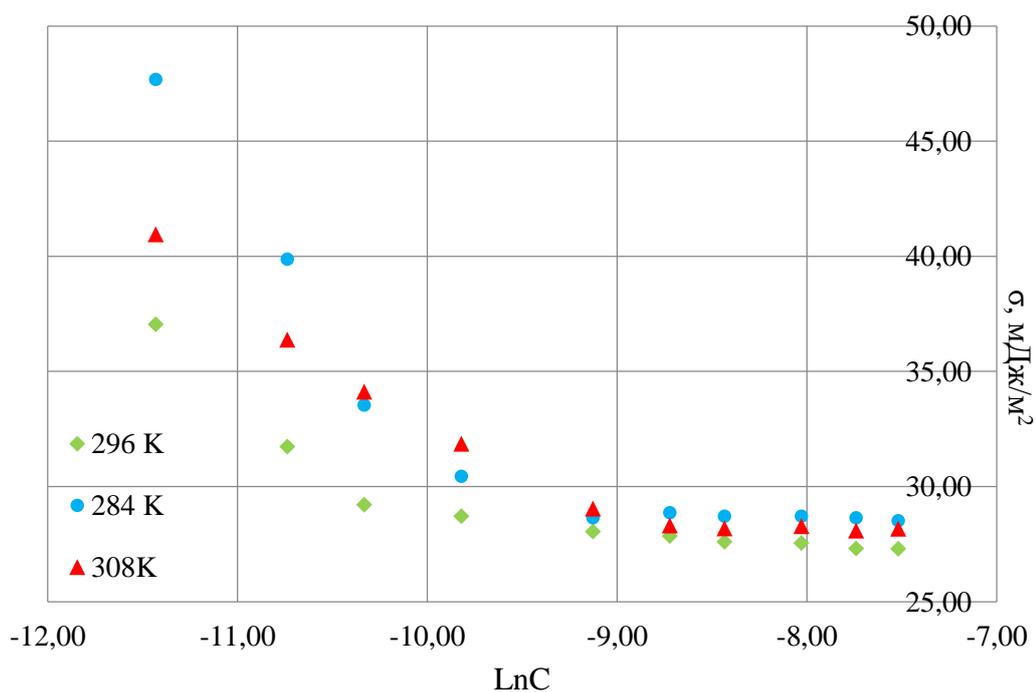


Рисунок 4.25 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE60 (0,6:0,4) от концентрации [составлено автором]

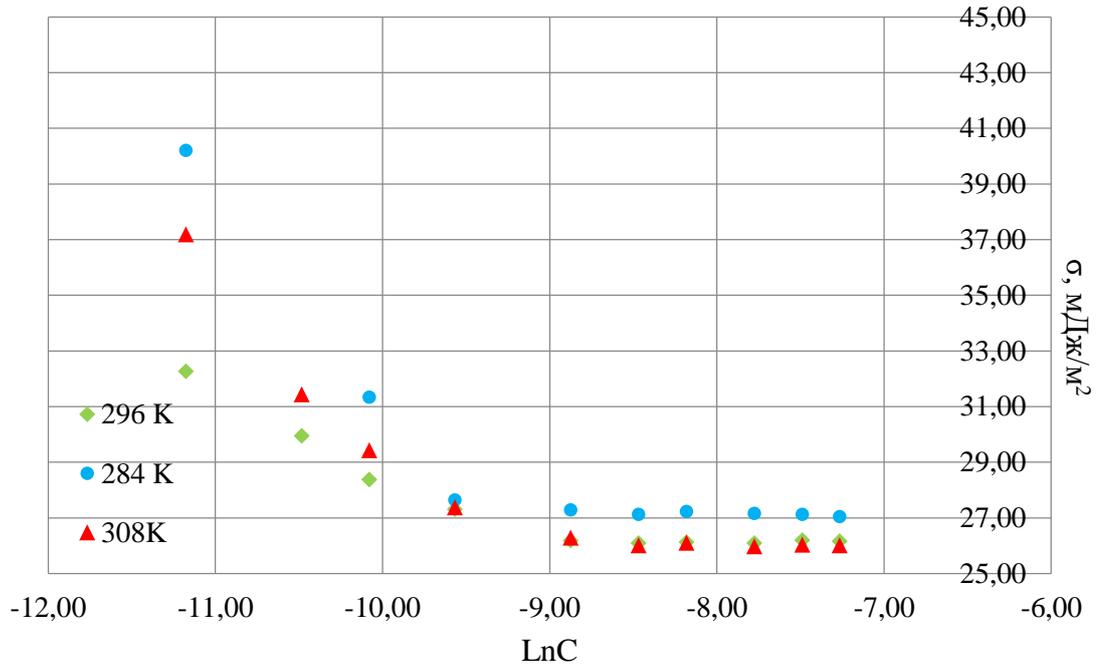


Рисунок 4.26 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE60 (0,8:0,2) от концентрации [составлено автором]

Зависимости логарифма ККМ от мольной доли олеата натрия в растворе представлена на рисунке 4.27.

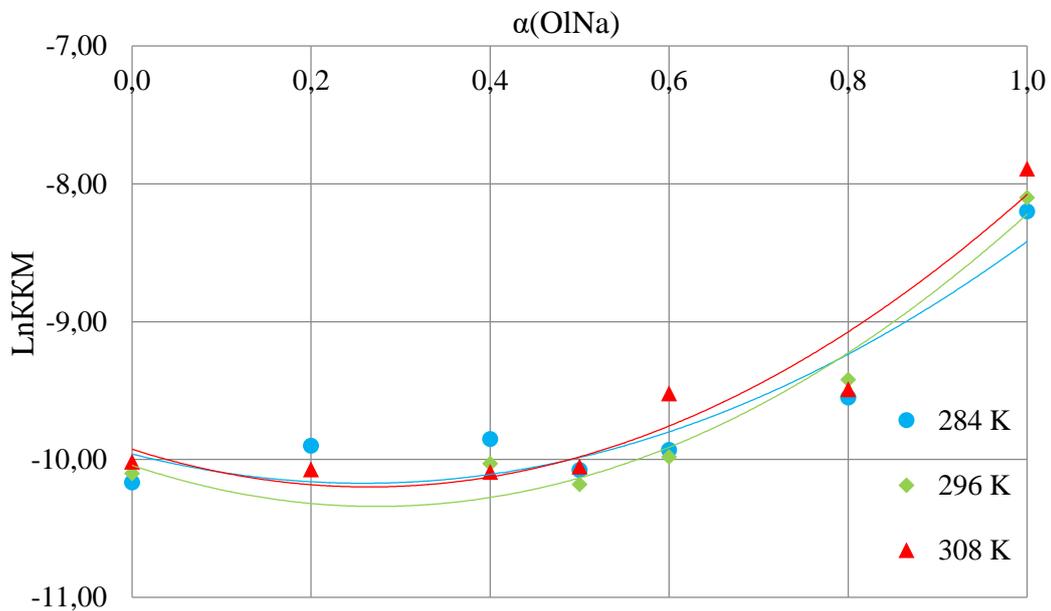


Рисунок 4.27 – Зависимость логарифма ККМ от мольной доли олеата натрия в смеси при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

Значения площади функциональных групп смешанной мицеллы с различным мольным соотношением компонентов представлена в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Значения площади функциональной группы смешанной мицеллы, содержащей Astolan PE60 [составлено автором]

$\alpha(\text{OlNa})$	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
Т, К							
284	48,4	40,4	27,7	24,4	30,9	50,0	80,7
296	65,2	54,2	54,8	43,2	76,1	129,7	131,8
308	72,7	83,3	51,9	52,4	68,0	69,6	147,1

Зависимости параметра взаимодействия β^m при всех мольных соотношениях, по значению которых рассчитаны коэффициенты активности и термодинамические параметры (таблица 4.8), изображены на рисунке 4.28.

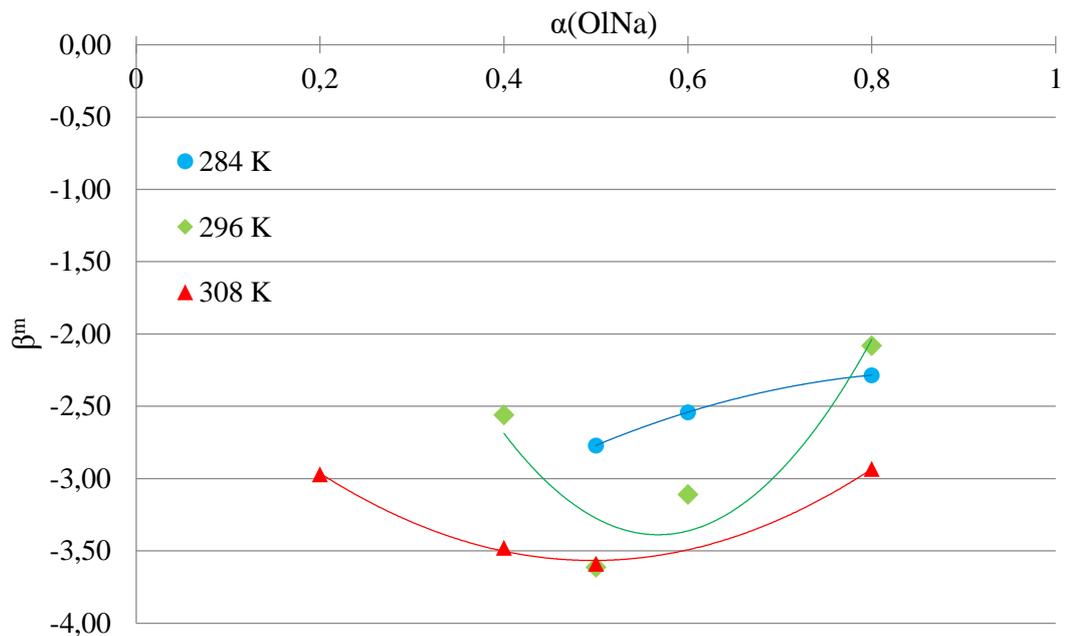


Рисунок 4.28– Зависимость значения β^m от мольной доли олеата натрия в смеси при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

На рисунке 4.29 представлена зависимость параметра взаимодействия β^m от мольной доли олеата натрия в мицелле, для которых соблюдается условие возникновения синергизма

$$|\beta^i| > \left| \ln\left(\frac{c_1}{c_2}\right) \right|:$$

$$\ln\left(\frac{C_{OlNa}^{284}}{C_{Ast PE60}}\right) = \ln\left(\frac{0,0002747}{0,0000385}\right) = 1,97;$$

$$\ln\left(\frac{C_{OlNa}^{296}}{C_{Ast PE60}}\right) = \ln\left(\frac{0,0003035}{0,0000411}\right) = 2,00;$$

$$\ln\left(\frac{C_{OlNa}^{308}}{C_{Ast PE60}}\right) = \ln\left(\frac{0,0003745}{0,0000447}\right) = 2,13.$$

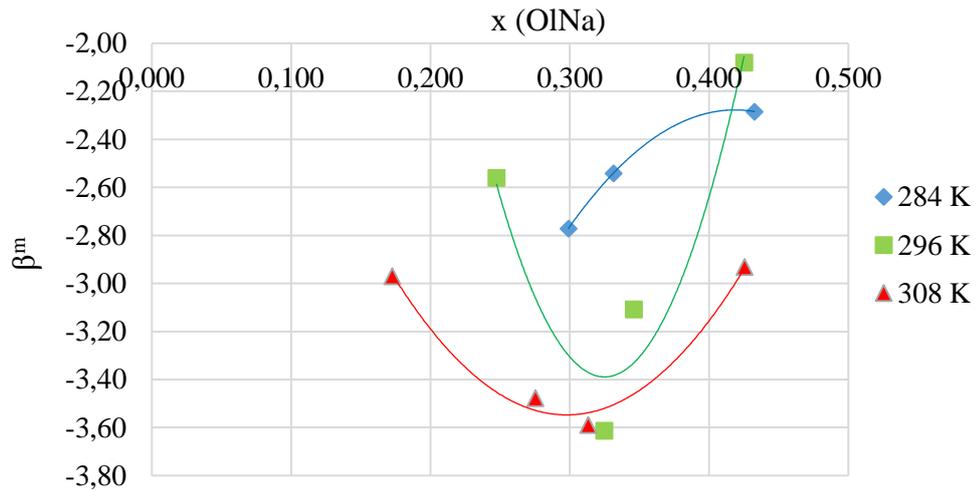


Рисунок 4.29 – Зависимость значения β^m от мольной доли олеата натрия в мицелле [составлено автором]

Термодинамические параметры образования смешанных мицелл представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Термодинамические параметры смешанной мицеллы, образованной олеатом натрия и Astolan PE60 [составлено автором]

Температура 284 К								
$\alpha(\text{OiNa})$	LnKKM	$C_{\text{KKM}} \cdot 10^5, \text{M}$	$x(\text{OiNa})$	β^m	f_{OiNa}	f_{AstPE60}	$\Delta H^E, \text{кДж/моль}$	$\Delta G_{\text{mic}}, \text{кДж/моль}$
0	-10,25	3,54						-24,0 ± 0,9
0,2	-9,90	5,02		-	-	-	-	-23,4 ± 1,1
0,4	-9,85	5,27	0,16	-1,01	0,49	0,98	-0,315 ± 0,013	-23,3 ± 1,1
0,5	-10,08	4,21	0,30	-2,77	0,26	0,78	-1,37 ± 0,06	-23,8 ± 1,1
0,6	-9,93	4,87	0,33	-2,54	0,32	0,76	-1,33 ± 0,06	-23,5 ± 1,1
0,8	-9,55	7,12	0,43	-2,28	0,48	0,65	-1,32 ± 0,06	-22,6 ± 1,0
1,0	-8,20	27,47						-19,4 ± 0,7
Температура 296 К								
$\alpha(\text{OiNa})$	LnKKM	$C_{\text{KKM}} \cdot 10^5, \text{M}$	$x(\text{OiNa})$	β^m	f_{OiNa}	f_{AstPE60}	$\Delta H^E, \text{кДж/моль}$	$\Delta G_{\text{mic}}, \text{кДж/моль}$
0	-9,80	5,55						-24,9 ± 0,9
0,2	-9,22	9,90		-	-	-	-	-22,2 ± 1,0
0,4	-10,03	4,41	0,25	-2,56	0,23	0,85	-1,17 ± 0,05	-24,7 ± 1,1
0,5	-10,18	3,79	0,32	-3,61	0,19	0,68	-1,95 ± 0,08	-25,1 ± 1,1
0,6	-9,98	4,63	0,35	-3,11	0,26	0,69	-1,73 ± 0,07	-24,6 ± 1,1
0,8	-9,42	8,11	0,43	-2,08	0,50	0,69	-1,25 ± 0,05	-23,2 ± 1,0
1,0	-8,10	30,35						-19,9 ± 0,8
Температура 308 К								
$\alpha(\text{OiNa})$	LnKKM	$C_{\text{KKM}} \cdot 10^5, \text{M}$	$x(\text{OiNa})$	β^m	f_{OiNa}	f_{AstPE60}	$\Delta H^E, \text{кДж/моль}$	$\Delta G_{\text{mic}}, \text{кДж/моль}$
0	-10,20	3,72						-25,7 ± 1,1
0,2	-10,07	4,23	0,17	-2,97	0,13	0,92	-1,09 ± 0,05	-25,8 ± 1,2
0,4	-10,09	4,15	0,28	-3,48	0,16	0,77	-1,78 ± 0,09	-25,8 ± 1,2
0,5	-10,05	4,32	0,31	-3,59	0,18	0,70	-1,98 ± 0,10	-25,7 ± 1,2
0,6	-9,52	7,34	0,27	-1,53	0,44	0,90	-0,77 ± 0,03	-24,4 ± 1,2
0,8	-10,07	7,56	0,43	-2,93	0,38	0,59	-1,84 ± 0,09	-24,3 ± 1,2
1,0	-7,89	25,60						-20,2 ± 0,7

Наиболее низкими значениями энергии Гиббса мицеллизации характеризуется бинарная смесь с эквимолярным содержанием компонентов в водной фазе (0,5:0,5) и молярными долями 0,25-0,35 олеата натрия в мицелле (рисунки 4.30-4.31).

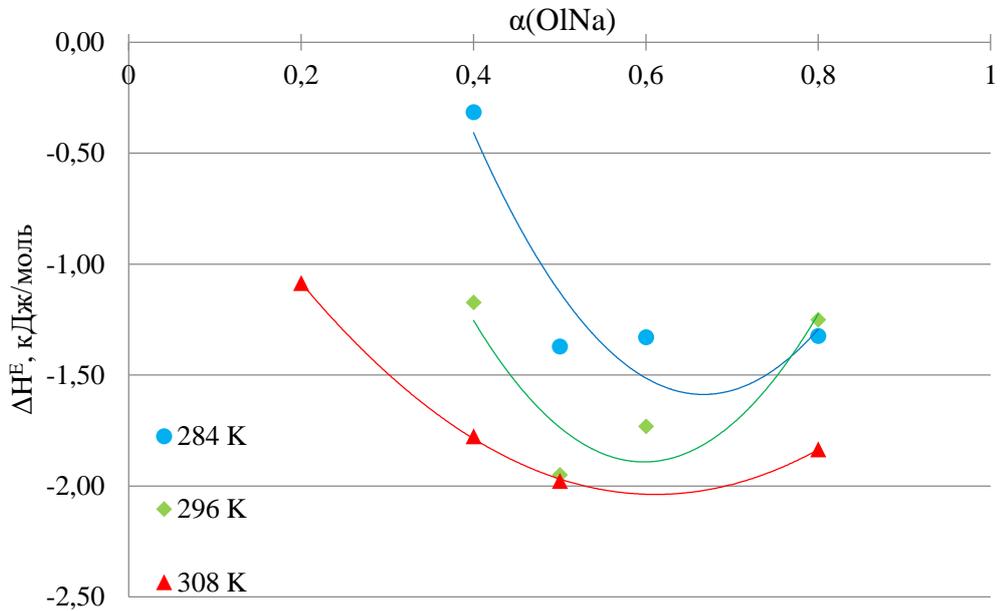


Рисунок 4.30 – Зависимость избыточной энтальпии мицеллизации от молярной доли олеата натрия в растворе [составлено автором]

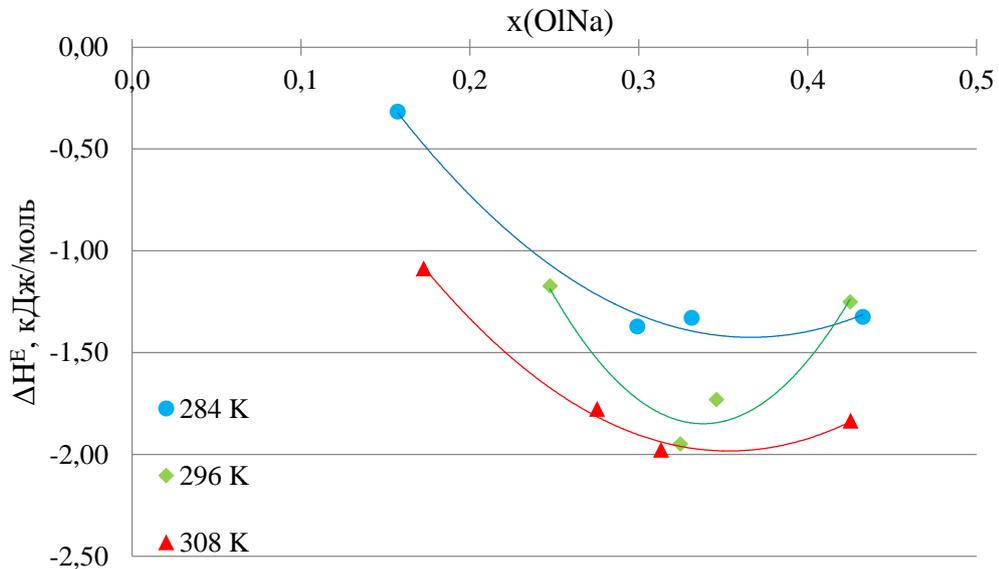


Рисунок 4.31 – Зависимость избыточной энтальпии мицеллизации от молярной доли олеата натрия в мицелле [составлено автором]

Согласно полученным результатам, использование Astolan PE60 в концентрационном диапазоне с молярными долями олеата натрия 0,25-0,4 характеризуется наибольшими отклонениями от идеальной системы и как результат, может обеспечить эффективное извлечение апатита в процессе флотации руды.

Среднее значение энергии Гиббса, энтальпия и энтропия образования мицелл при 284, 296 и 308 К представлены в таблице 4.10, графическое определение энтропии процесса – на рисунке 4.32.

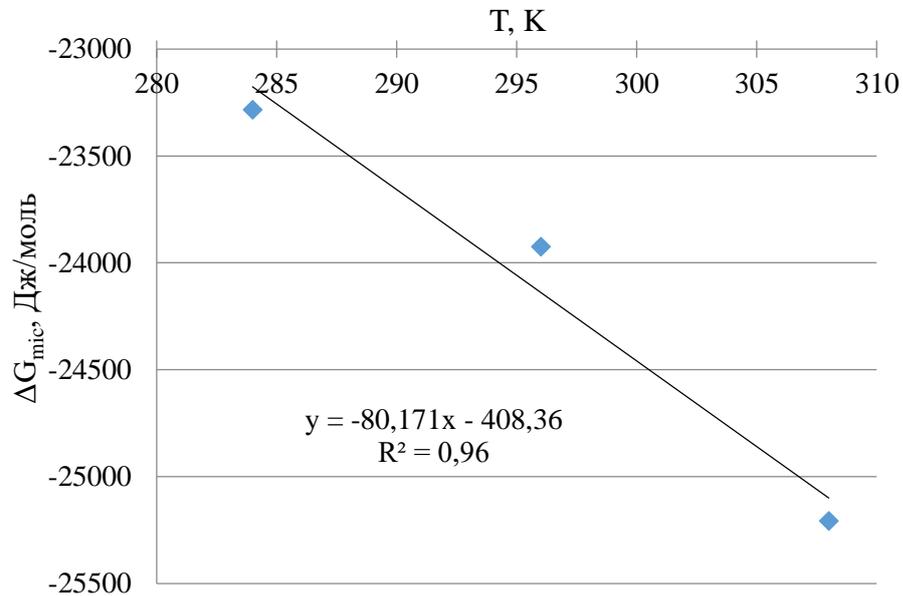


Рисунок 4.32 – Зависимость энергии Гиббса мицеллизации от температуры [составлено автором]

Таблица 4.10 – Значения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования смешанной мицеллы олеатом натрия и Astolan PE60 [составлено автором]

Т, К	ΔG_{mic}^{cp} , кДж/моль	ΔS_{mic} , Дж/моль·К	ΔH_{mic} , кДж/моль
284	-23,3 ± 1,1	80,2 ± 3,5	-0,52 ± 0,02
296	-23,9 ± 1,0		-0,19 ± 0,01
308	-25,2 ± 1,2		-0,52 ± 0,02

Термодинамические параметры образования смешанных мицелл олеатом натрия и этоксифосфорным эфиром Astolan PE60 со степенью этоксилирования равной 6 незначительно отличаются от смесей, содержащих Phospholan PE65 и Astolan PE40.

4.4 Изотермы поверхностного натяжения бинарной смеси олеата натрия и Astolan PE55 и термодинамическая характеристика смешанных мицелл

Изотермы поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE55 при температурах 284, 296 и 308 К представлены на рисунках 4.33 – 4.37.

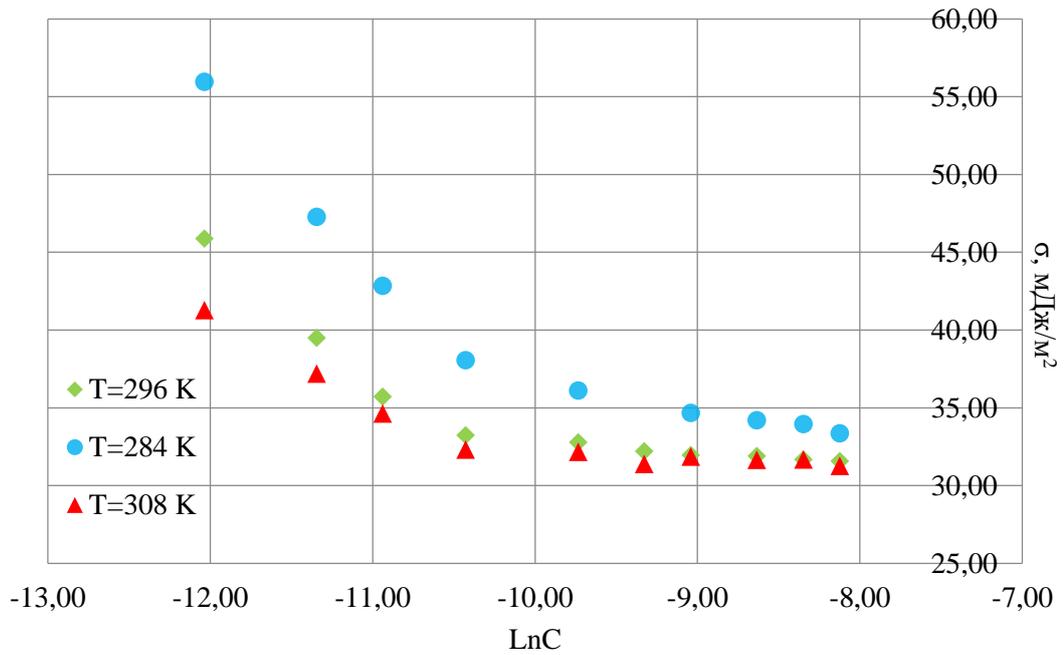


Рисунок 4.33 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE55 (0,2:0,8) от концентрации [составлено автором]

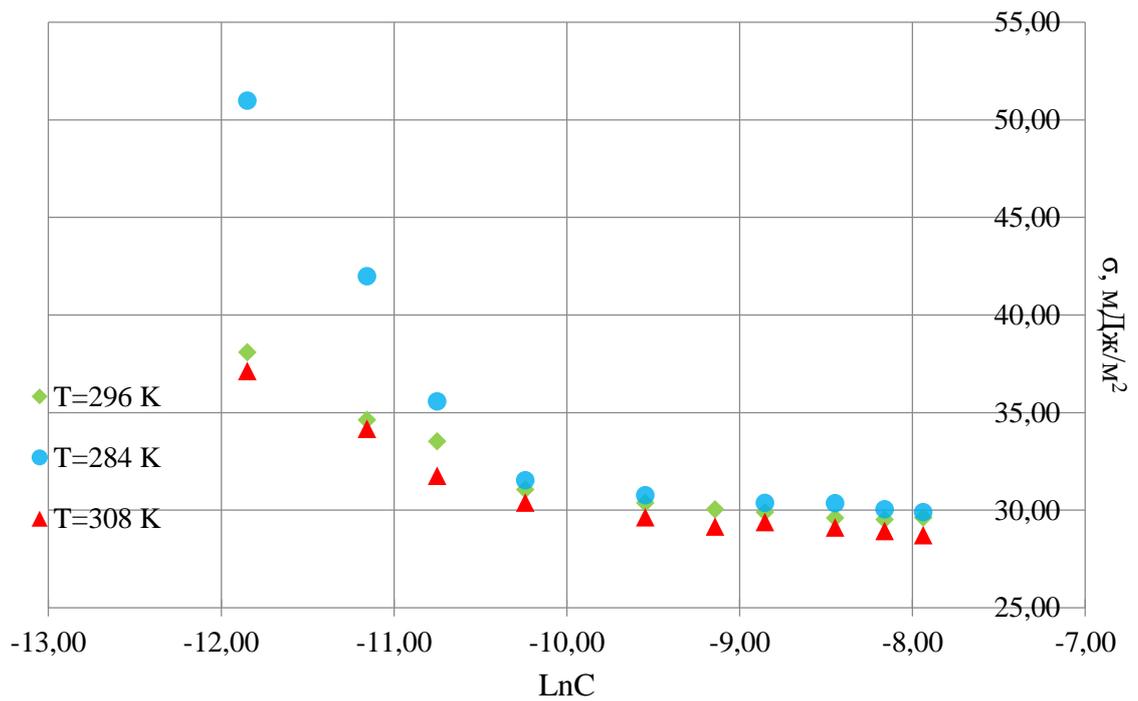


Рисунок 4.34 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE55 (0,4:0,6) от концентрации [составлено автором]

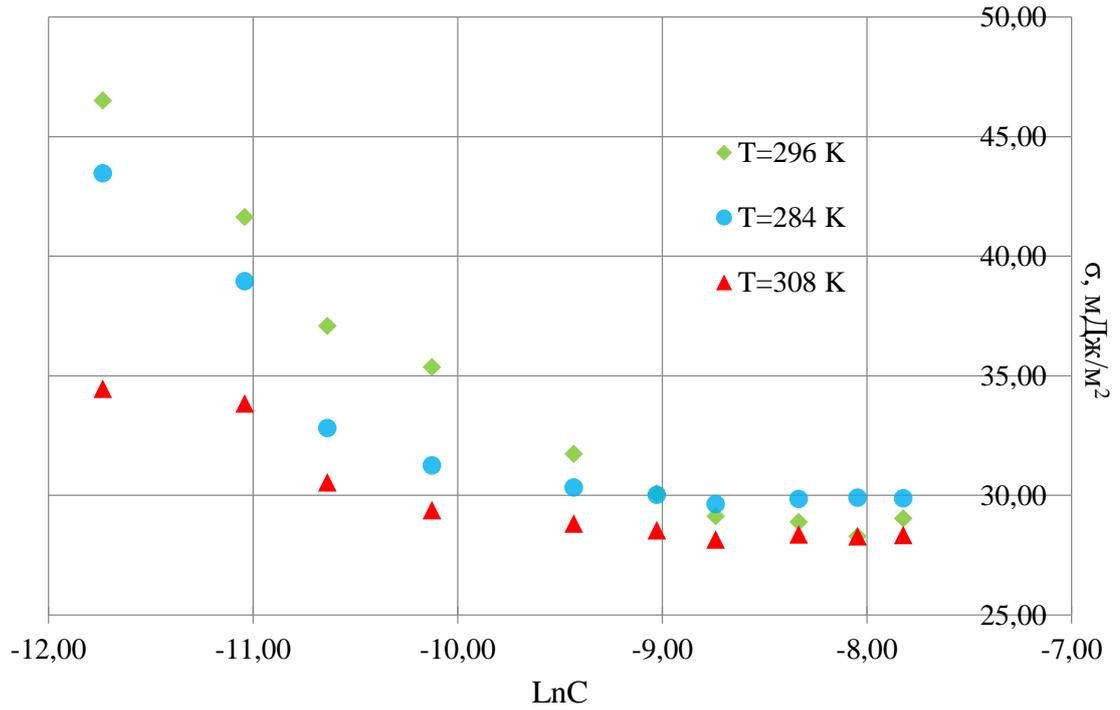


Рисунок 4.35 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE55 (0,5:0,5) от концентрации [составлено автором]

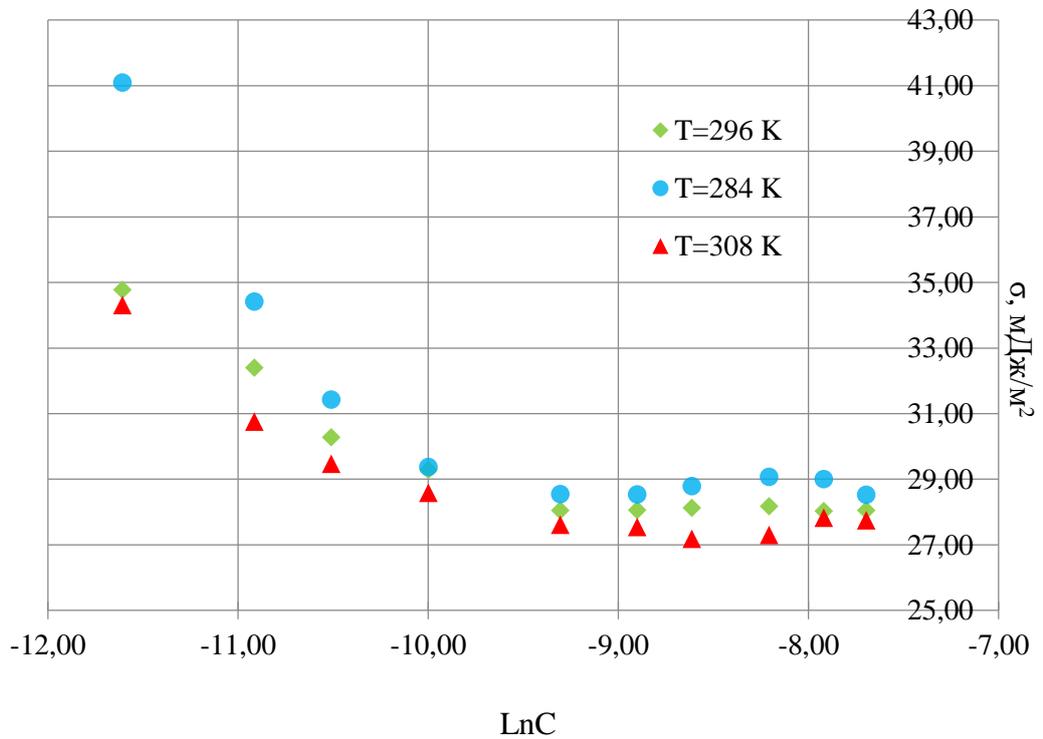


Рисунок 4.36 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE55 (0,6:0,4) от концентрации [составлено автором]

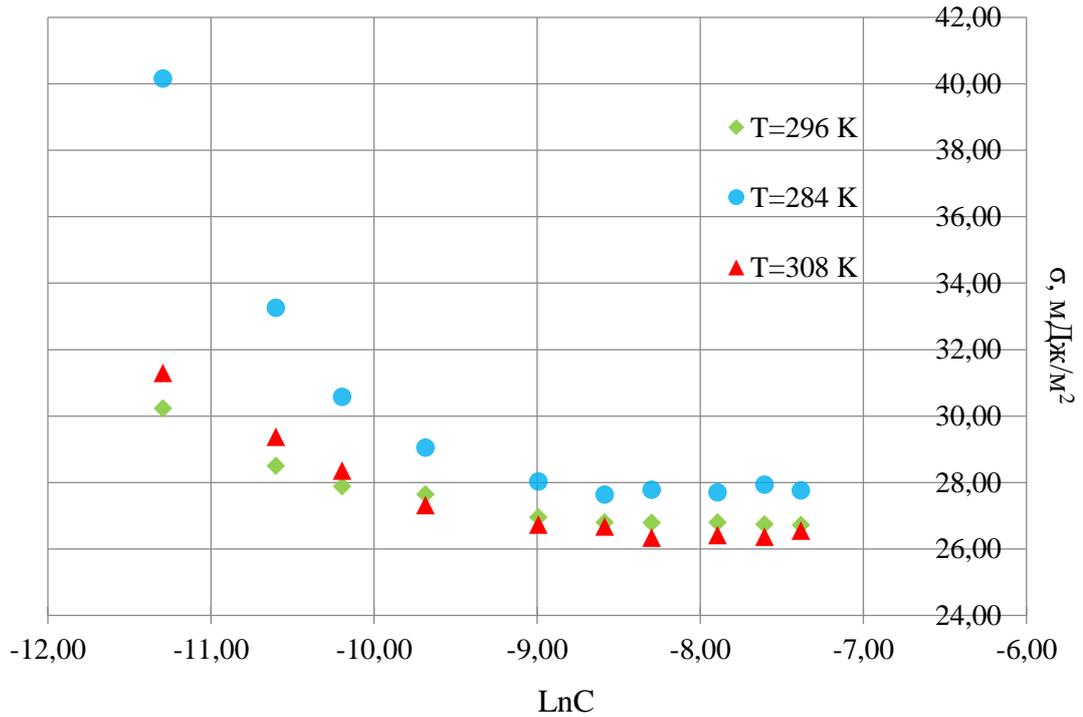


Рисунок 4.37 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE55 (0,8: 0,2) от концентрации [составлено автором]

Низкие значения ККМ и площади полярных групп наблюдаются у бинарной смеси ПАВ, содержащей 0,2-0,4 молярных долей олеата натрия (рисунок 4.38, таблица 4.11).

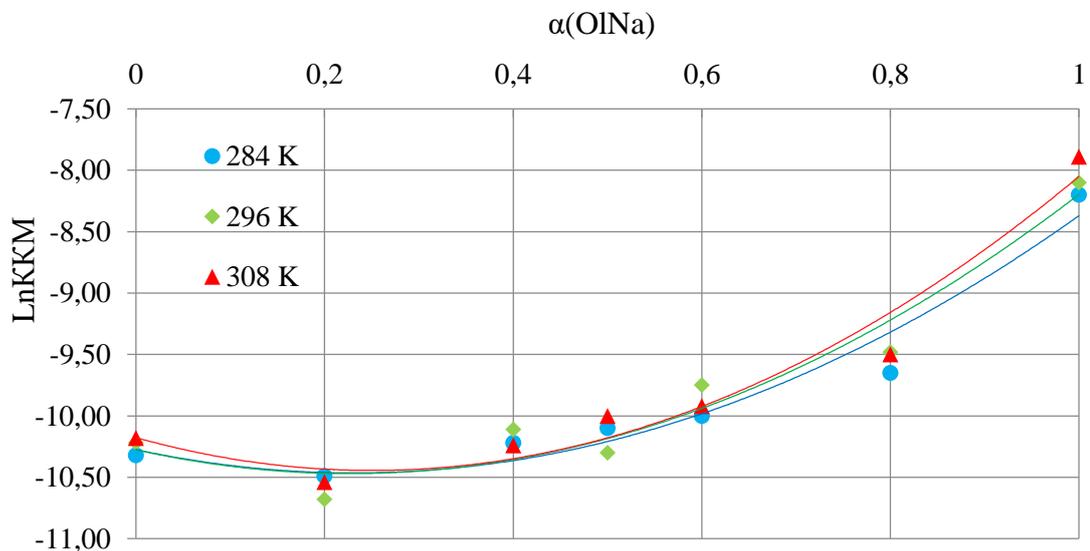


Рисунок 4.38 – Зависимость значения логарифма ККМ от мольной доли олеата натрия при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

Таблица 4.11 – Значения площади функциональной группы бинарной смеси, содержащей Astolan PE55 [составлено автором]

$\alpha(OINa)$ Т, К	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
284	58,5	32,7	32,6	48,5	53,0	56,1	80,7
296	104,8	44,0	95,1	49,5	114,8	248,5	131,8
308	121,5	70,6	98,3	132,1	118,3	170,9	147,1

При этих же молярных долях олеата в смеси наблюдается самое высокое физико-химическое сродство двух ПАВ (рисунок 4.39).

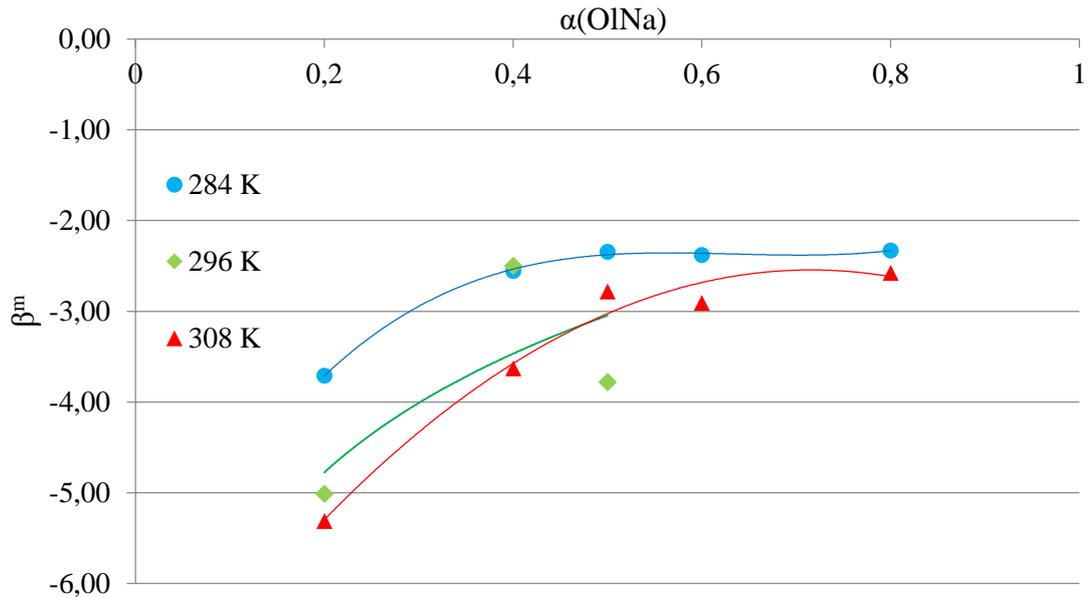


Рисунок 4.39– Зависимость β^m от мольной доли олеата натрия в растворе при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

Условием критерия возникновения синергизма и антагонизма в бинарном растворе ПАВ является соответствие неравенствам, представленным в таблице 1.3 [86]:

$$\ln\left(\frac{C_{OINa}^{284}}{C_{Ast PE55}}\right) = \ln\left(\frac{0,0002747}{0,0000330}\right) = 2,12.$$

$$\ln\left(\frac{C_{OINa}^{296}}{C_{Ast PE55}}\right) = \ln\left(\frac{0,0003035}{0,0000364}\right) = 2,12.$$

$$\ln\left(\frac{C_{OINa}^{308}}{C_{Ast PE55}}\right) = \ln\left(\frac{0,0003745}{0,0000379}\right) = 2,29.$$

Рассчитанные термодинамические параметры исследуемых ПАВ представлены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Термодинамические параметры агрегации олеата натрия и Astolan PE55 в зависимости от соотношения компонентов и температуры [составлено автором]

Температура 284 К								
$\alpha(\text{OINa})$	LnKKM	$C_{\text{KKM}} \cdot 10^5, \text{M}$	$x(\text{OINa})$	β^m	f_{OINa}	f_{AstPE55}	$\Delta H^E, \text{кДж/моль}$	$\Delta G_{\text{mic}}, \text{кДж/моль}$
0	-10,32	3,30						-24,4 ± 1,0
0,2	-10,49	2,78	0,21	-3,71	0,097	0,852	-1,44 ± 0,07	-24,8 ± 1,2
0,4	-10,22	3,64	0,24	-2,55	0,225	0,868	-1,09 ± 0,05	-24,1 ± 1,1
0,5	-10,10	4,11	0,27	-2,34	0,282	0,848	-1,08 ± 0,05	-23,9 ± 1,1
0,6	-10,00	4,54	0,31	-2,38	0,321	0,797	-1,20 ± 0,06	-23,6 ± 1,1
0,8	-9,65	6,44	0,42	-2,33	0,452	0,669	-1,34 ± 0,06	-22,8 ± 1,1
1,0	-8,42	27,47						-19,4 ± 0,7
Температура 296 К								
$\alpha(\text{OINa})$	LnKKM	$C_{\text{KKM}} \cdot 10^5, \text{M}$	$x(\text{OINa})$	β^m	f_{OINa}	f_{AstPE55}	$\Delta H^E, \text{кДж/моль}$	$\Delta G_{\text{mic}}, \text{кДж/моль}$
0	-10,22	3,64						-25,2 ± 1,1
0,2	-10,68	2,30	0,27	-5,01	0,06	0,69	-2,54 ± 0,11	-26,2 ± 1,1
0,4	-10,11	4,07	0,23	-2,50	0,23	0,87	-1,09 ± 0,05	-24,8 ± 1,1
0,5	-10,30	3,36	0,32	-3,79	0,17	0,68	-2,02 ± 0,09	-25,3 ± 1,1
0,6	-9,75	5,83	0,27	-1,65	0,42	0,88	-0,81 ± 0,03	-23,9 ± 1,0
0,8	-9,48	7,64	0,41	-2,04	0,49	0,71	-1,21 ± 0,05	-23,3 ± 1,0
1,0	-8,10	30,35						-19,9 ± 0,8
Температура 308 К								
$\alpha(\text{OINa})$	LnKKM	$C_{\text{KKM}} \cdot 10^5, \text{M}$	$x(\text{OINa})$	β^m	f_{OINa}	f_{AstPE55}	$\Delta H^E, \text{кДж/моль}$	$\Delta G_{\text{mic}}, \text{кДж/моль}$
0	-10,18	3,79						-26,1 ± 1,1
0,2	-10,54	2,65	0,25	-5,31	0,06	0,74	-2,38 ± 0,10	-27,0 ± 1,1
0,4	-10,24	3,57	0,27	-3,63	0,14	0,77	-1,82 ± 0,08	-26,2 ± 1,1
0,5	-10,00	4,54	0,27	-2,78	0,23	0,82	-1,40 ± 0,06	-25,6 ± 1,1
0,6	-9,92	4,92	0,31	-2,91	0,25	0,75	-1,60 ± 0,07	-25,4 ± 1,1
0,8	-9,50	7,49	0,40	-2,57	0,40	0,66	-1,58 ± 0,07	-24,3 ± 1,0
1,0	-7,89	37,45						-20,2 ± 0,7

Зависимости энергии Гиббса мицеллизации от молярной доли олеата натрия в растворе и мицелле изображены на рисунке 4.40-4.41.

Согласно полученным результатам использование Astolan PE55 в смеси ПАВ должно быть эффективным при невысоком количественном содержании олеата натрия с мольной долей 0,2-0,4.

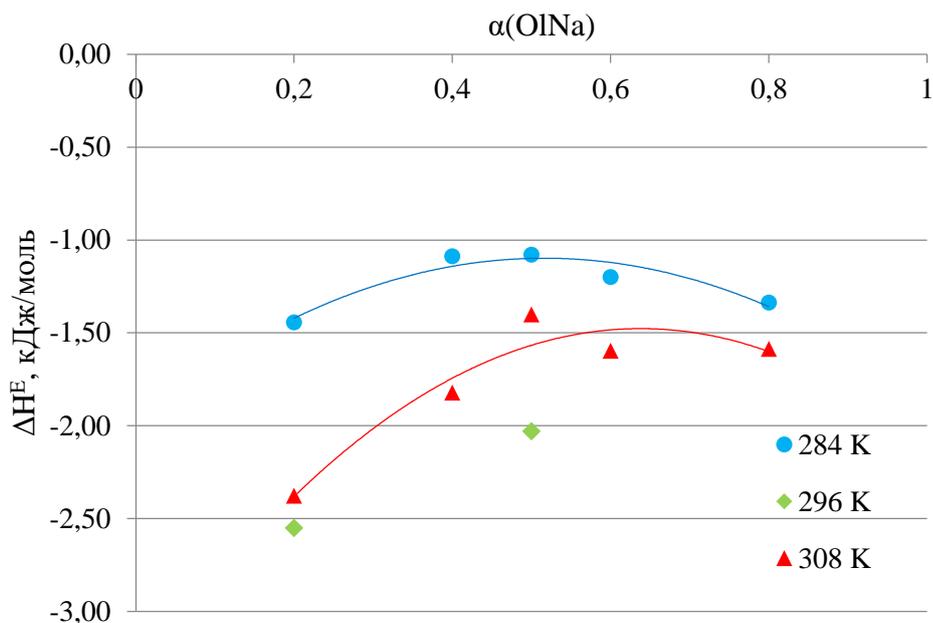


Рисунок 4.40– Зависимость избыточной энтальпии образования мицеллы от мольной доли олеата натрия в растворе при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

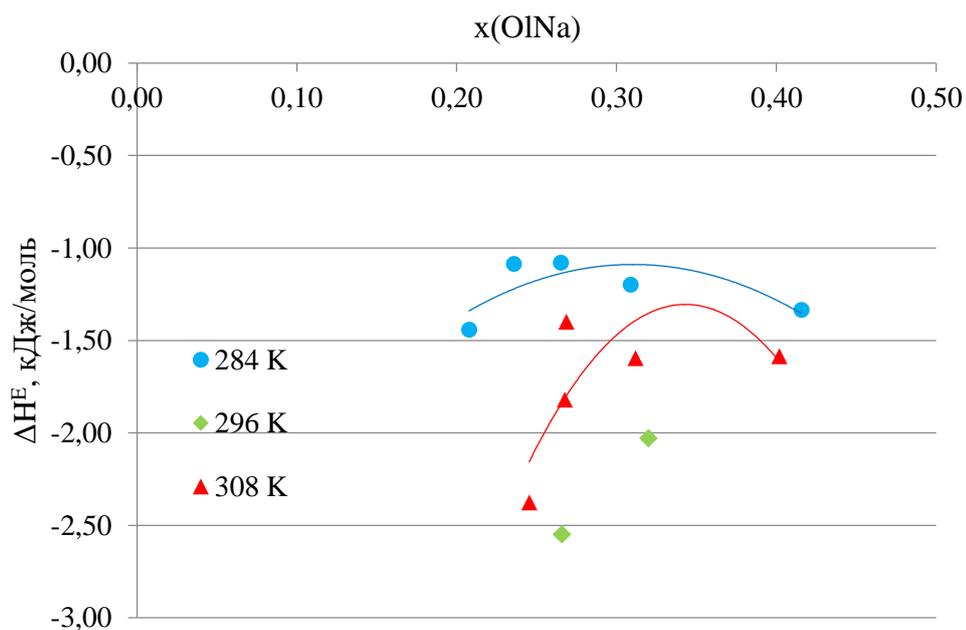


Рисунок 4.41– Зависимость избыточной энтальпии мицеллизации от мольной доли олеата натрия в мицелле при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

Значение энтропии мицеллизации, определенное по графической зависимости средней энергии Гиббса ΔG_{mic}^{cp} от температуры (4.42), величины тепловых эффектов приведены в таблице 4.13.

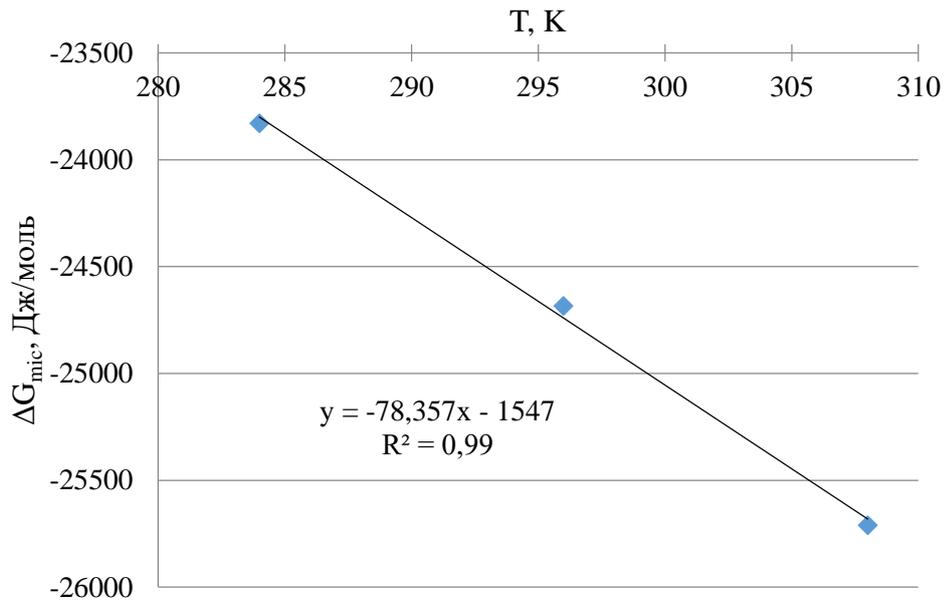


Рисунок 4.42 – Зависимость энергии Гиббса мицеллизации от температуры [составлено автором]

Таблица 4.13 – Значения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования смешанной мицеллы олеатом натрия и Astolan PE55 [составлено автором]

T, K	ΔG_{mic}^{cp} , кДж/моль	ΔS_{mic} , Дж/моль·К	ΔH_{mic} , кДж/моль
284	$-23,8 \pm 1,1$	$78,4 \pm 3,4$	$-1,58 \pm 0,07$
296	$-24,7 \pm 1,1$		$-1,49 \pm 0,06$
308	$-25,7 \pm 1,1$		$-1,58 \pm 0,07$

Процесс образования смешанных мицелл олеатом натрия и этоксифосфорным эфиром Astolan PE55 является самопроизвольным и экзотермическим.

4.5 Изотермы поверхностного натяжения бинарной смеси олеата натрия и Фосфола-6 и термодинамическая характеристика смешанных мицелл

Изотермы поверхностного натяжения смеси олеата натрия и этоксифосфорного эфира с бензольным кольцом в углеводородном радикале Фосфола-6 при температурах 284, 296 и 308 К и различном мольном соотношении: 0,2:0,8; 0,4:0,6; 0,5:0,5; 0,6:0,4; 0,8:0,2 представлены на рисунках 4.43 – 4.47.

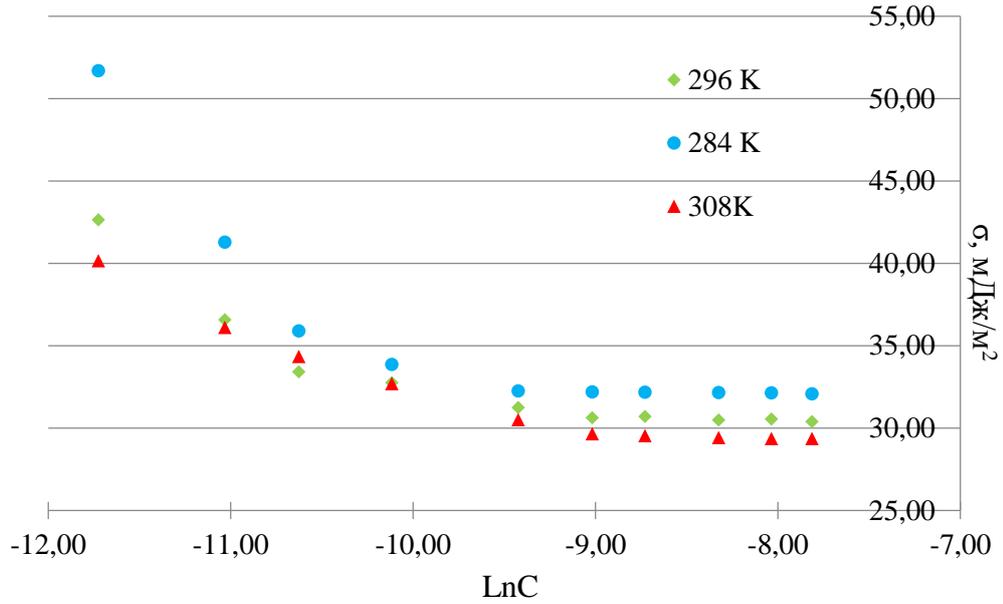


Рисунок 4.43 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Фосфола-6 (0,2:0,8) от концентрации [составлено автором]

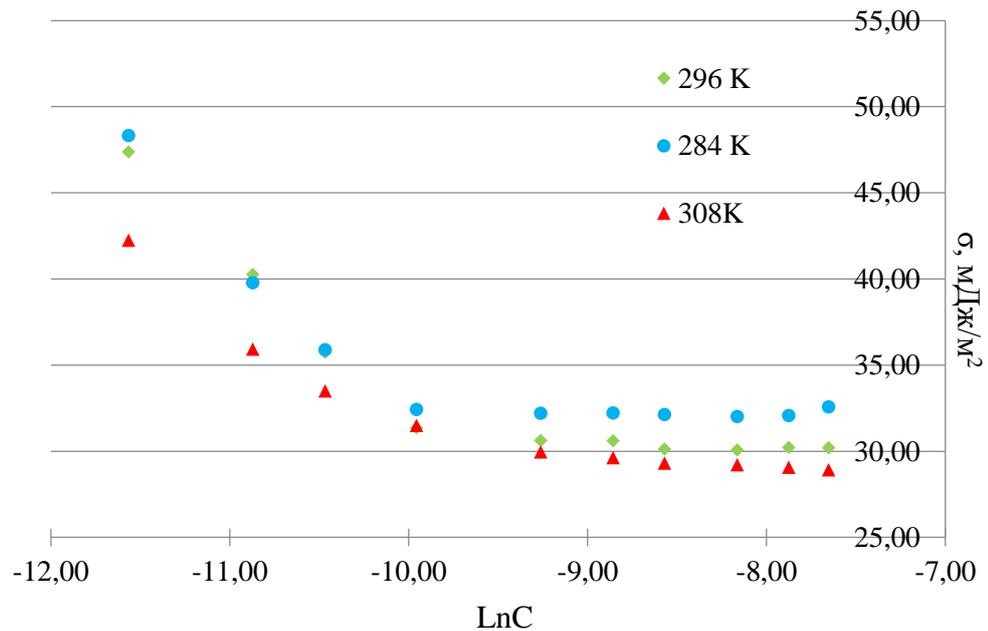


Рисунок 4.44 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Фосфола-6 (0,4:0,6) от концентрации [составлено автором]

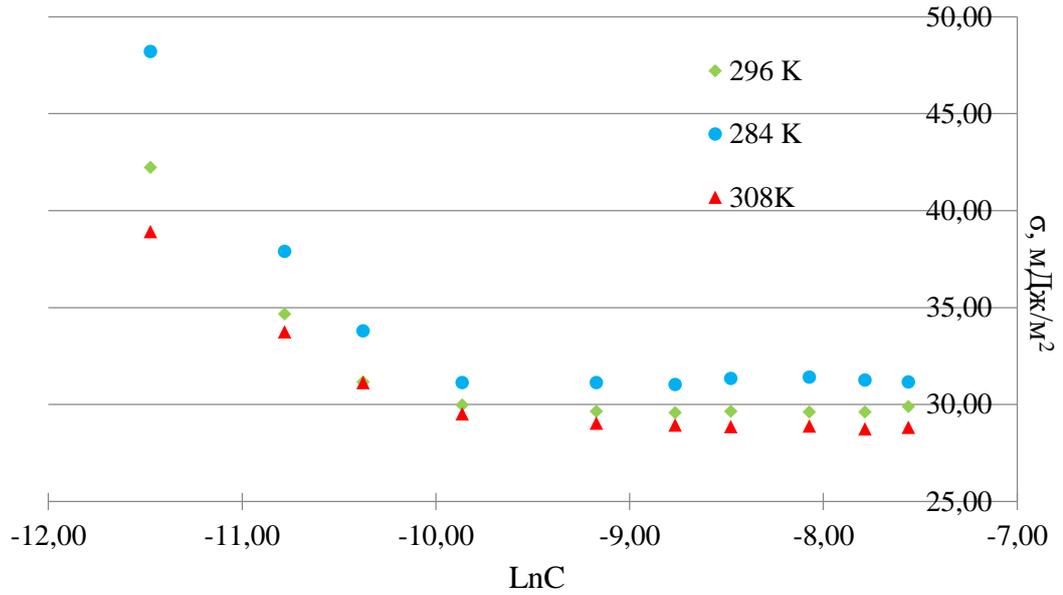


Рисунок 4.45 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Фосфола-6 (0,5:0,5) от концентрации [составлено автором]

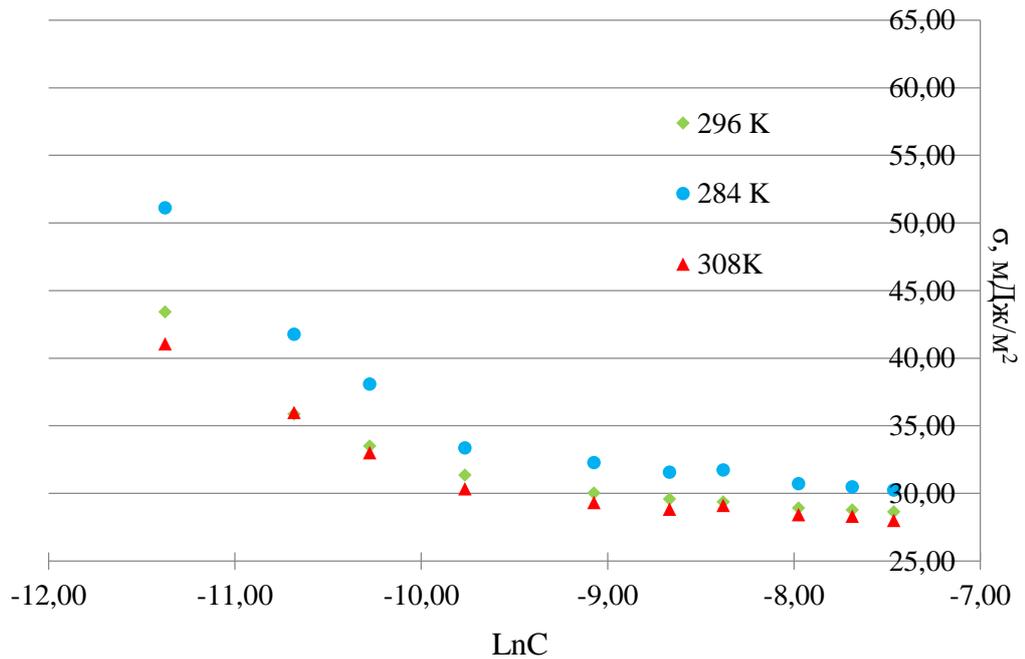


Рисунок 4.46 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Фосфола-6 (0,6:0,4) от концентрации [составлено автором]

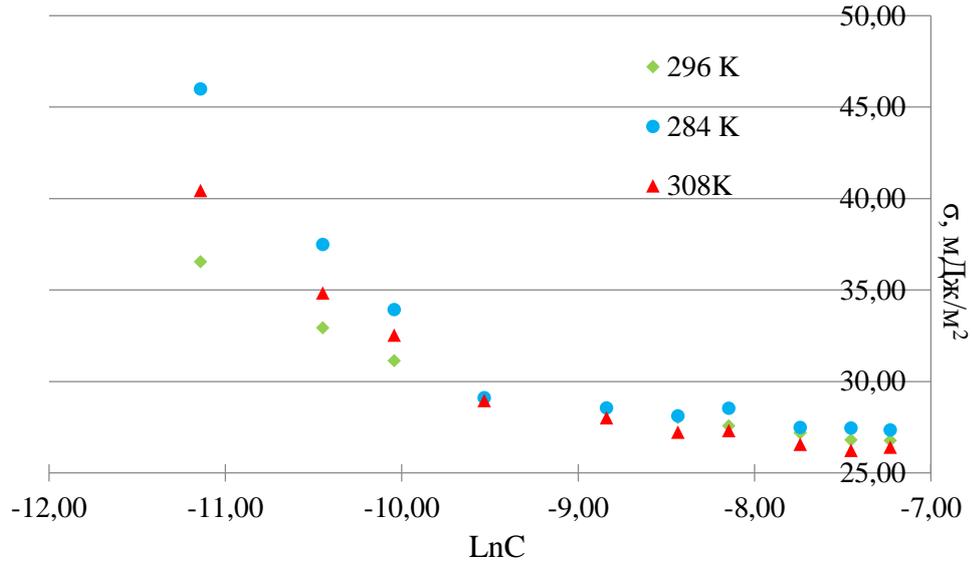


Рисунок 4.47 – Зависимость поверхностного натяжения смеси олеата натрия и Astolan PE55 (0,8: 0,2) от концентрации [составлено автором]

Зависимость логарифма ККМ от мольной доли олеата натрия изображена на рисунке 4.48, значения площади функциональных групп – в таблице 4.14 и зависимость параметра взаимодействия между компонентами ПАВ – на рисунке 4.49.

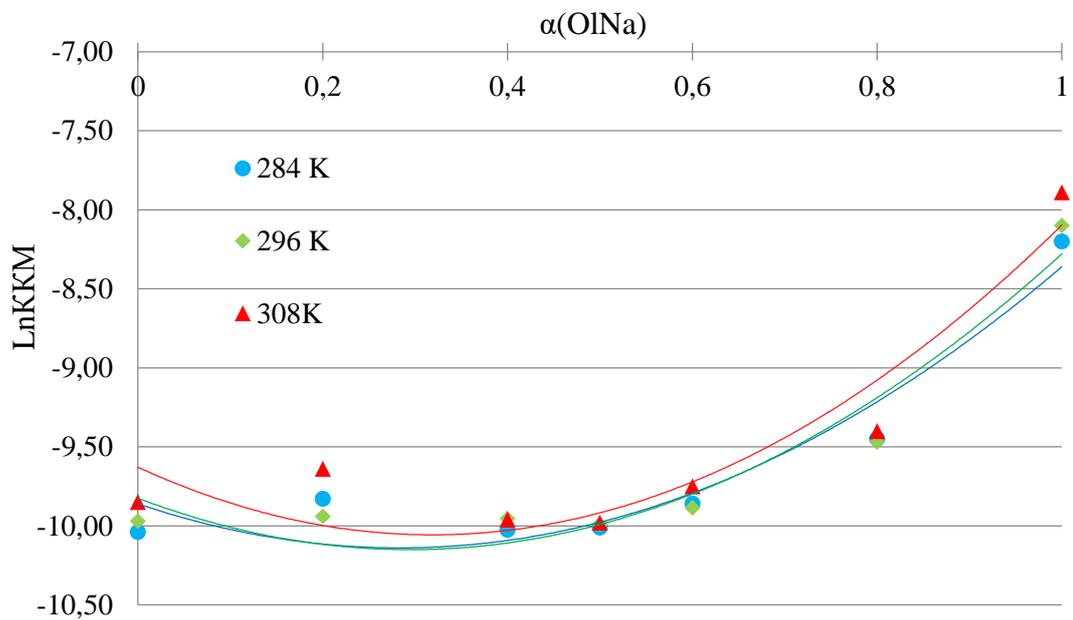


Рисунок 4.48 – Зависимость логарифма ККМ бинарной смеси от мольной доли олеата натрия при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

Таблица 4.14 – Значения площади функциональной группы бинарной смеси, содержащей Фосфол-6 [составлено автором]

$\alpha(\text{OINa})$ Т, К	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
284	28,6	27,0	32,4	29,5	32,6	34,3	80,7
296	49,3	64,0	38,6	40,2	44,3	82,2	131,8
308	92,2	90,9	63,1	59,6	58,0	58,4	147,1

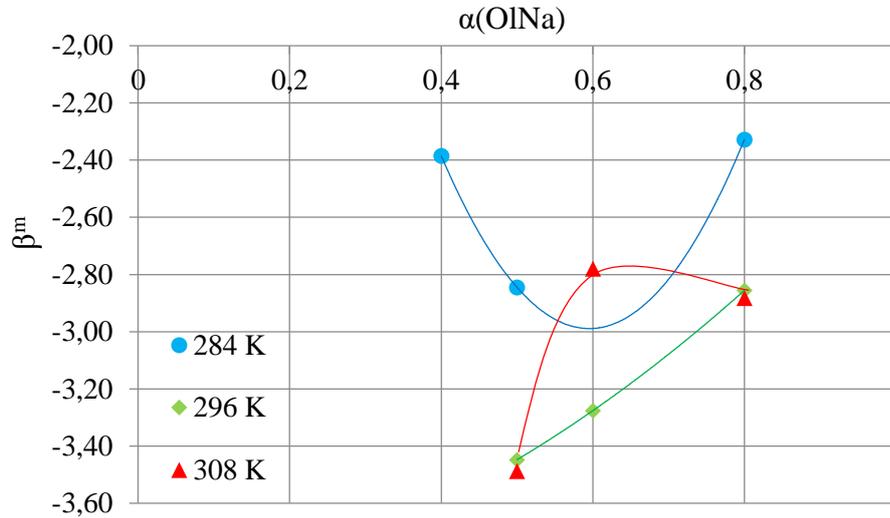


Рисунок 4.49 – Зависимость β^m от мольной доли олеата натрия в растворе при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

Учитывая критерий соответствия синергизму (таблица 1.3):

$$\ln\left(\frac{C_{\text{OINa}}^{284}}{C_{\Phi-6}}\right) = \ln\left(\frac{0,000275}{0,000033}\right) = 2,12,$$

$$\ln\left(\frac{C_{\text{OINa}}^{296}}{C_{\Phi-6}}\right) = \ln\left(\frac{0,000304}{0,000036}\right) = 2,14,$$

$$\ln\left(\frac{C_{\text{OINa}}^{308}}{C_{\Phi-6}}\right) = \ln\left(\frac{0,0003745}{0,000038}\right) = 2,30,$$

определили термодинамические параметры исследуемых ПАВ (таблица 4.15).

Таблица 4.15 – Термодинамические характеристики мицеллы на основе олеата натрия и Фосфола-6 [составлено автором]

Температура 284 К								
$\alpha(\text{OINa})$	LnKКМ	$C_{\text{ККМ}} \cdot 10^5$, М	$x(\text{OINa})$	β^m	f_{OINa}	$f_{\Phi-6}$	ΔH^E , кДж/моль	$\Delta G_{\text{мицелл}}$, кДж/моль
0	-10,32	3,30						$-24,4 \pm 1,2$
0,2	-10,01	4,49		-	-	-	-	$-23,6 \pm 1,0$
0,4	-10,19	3,75	0,23	-2,38	0,241	0,884	$-0,99 \pm 0,04$	$-24,1 \pm 1,0$
0,5	-10,20	3,72	0,29	-2,85	0,236	0,791	$-1,38 \pm 0,06$	$-24,1 \pm 1,0$
0,6	-9,93	4,87	0,29	-2,05	0,361	0,837	$-1,00 \pm 0,04$	$-23,5 \pm 1,0$
0,8	-9,65	6,44	0,42	-2,33	0,452	0,669	$-1,34 \pm 0,05$	$-22,8 \pm 0,9$
1,0	-8,20	27,47						$-19,4 \pm 0,7$

Продолжение таблицы 4.15

Температура 296 К								
$\alpha(\text{OINa})$	LnKKM	$C_{\text{KKM}} \cdot 10^5, \text{ М}$	$x(\text{OINa})$	β^m	f_{OINa}	$f_{\Phi-6}$	$\Delta H^E, \text{ кДж/моль}$	$\Delta G_{\text{mic}}, \text{ кДж/моль}$
0	-10,24	3,57						$-25,2 \pm 1,2$
0,2	-10,09	4,15	0,07	-1,02	0,41	1,00	$-0,16 \pm 0,01$	$-24,8 \pm 1,0$
0,4	-9,935	4,84	0,16	-1,29	0,40	0,97	$-0,43 \pm 0,02$	$-24,5 \pm 1,0$
0,5	-10,24	3,57	0,31	-3,45	0,19	0,72	$-1,81 \pm 0,07$	$-25,2 \pm 1,0$
0,6	-10,11	4,07	0,34	-3,28	0,24	0,69	$-1,80 \pm 0,07$	$-24,9 \pm 1,0$
0,8	-9,69	6,19	0,42	-2,86	0,39	0,60	$-1,72 \pm 0,07$	$-23,9 \pm 1,0$
1,0	-8,10	30,35						$-19,9 \pm 0,8$
Температура 308 К								
$\alpha(\text{OINa})$	LnKKM	$C_{\text{KKM}} \cdot 10^5, \text{ М}$	$x(\text{OINa})$	β^m	f_{OINa}	$f_{\Phi-6}$	$\Delta H^E, \text{ кДж/моль}$	$\Delta G_{\text{mic}}, \text{ кДж/моль}$
0	-10,19	3,75						$-26,1 \pm 1,4$
0,2	-9,58	6,91		-	-	-	-	$-24,5 \pm 1,1$
0,4	-9,90	5,02	0,16	-1,59	0,33	0,96	$-0,56 \pm 0,02$	$-25,4 \pm 1,1$
0,5	-10,15	3,91	0,30	-3,49	0,18	0,74	$-1,86 \pm 0,08$	$-26,0 \pm 1,1$
0,6	-9,90	5,02	0,31	-2,78	0,26	0,77	$-1,51 \pm 0,06$	$-25,4 \pm 1,1$
0,8	-9,58	6,91	0,41	-2,88	0,36	0,62	$-1,78 \pm 0,08$	$-24,5 \pm 1,1$
1,0	-7,89	37,45						$-20,2 \pm 0,7$

Зависимости энергии Гиббса образования мицеллы от мольной доли олеата натрия изображены на рисунке 4.50-4.51.

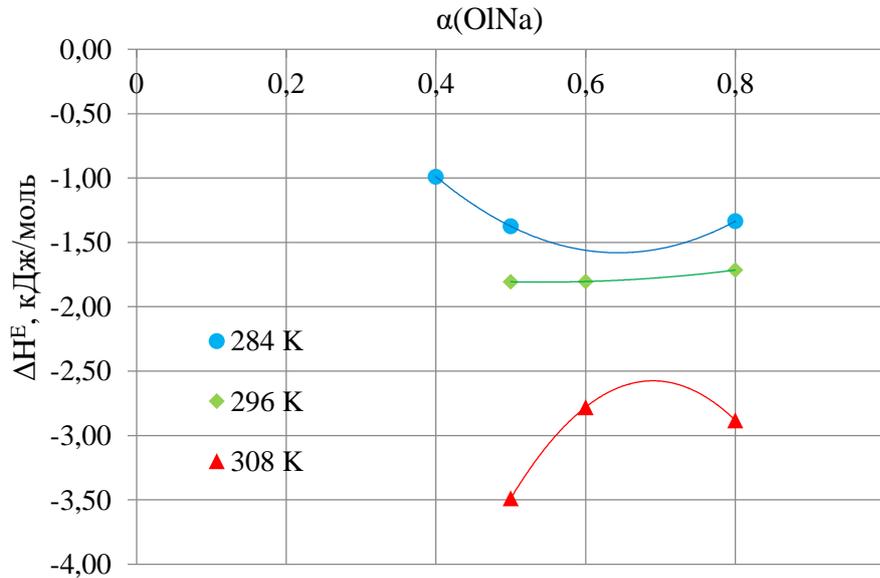


Рисунок 4.50– Зависимость избыточной энтальпии мицеллизации от мольной доли олеата натрия в мицелле при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

Ожидаемая эффективность использования данной смеси ПАВ в процессе флотации апатита - в мольном диапазоне олеата натрия 0,5-0,8 в растворе.

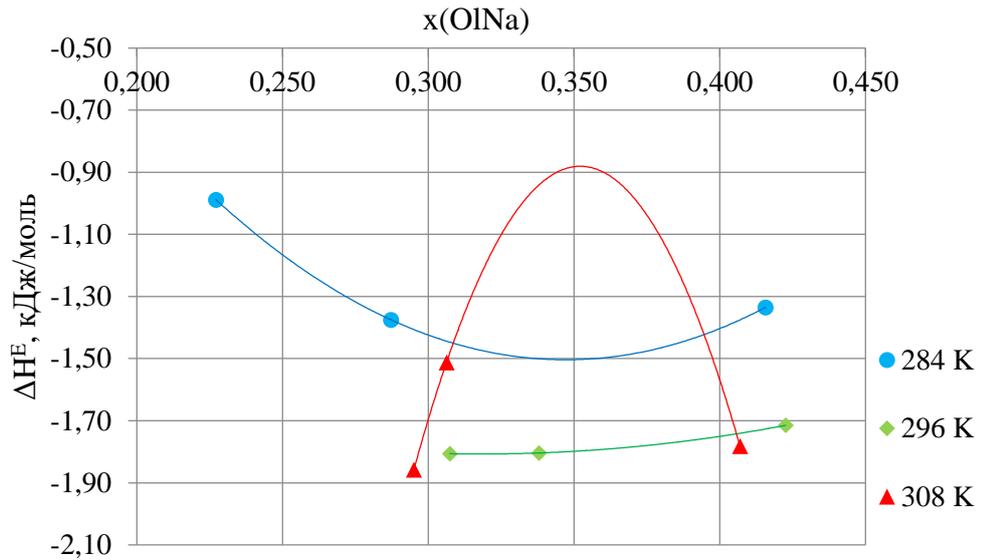


Рисунок 4.51– Зависимость избыточной энтальпии мицеллизации от мольной доли олеата натрия в мицелле при температурах 284, 296 и 308 К [составлено автором]

Среднее значение ΔG_{mic}^{cp} , энтропия и энтальпия образования смешанных мицелл представлены в таблице 4.16 и на рисунке 4.52.

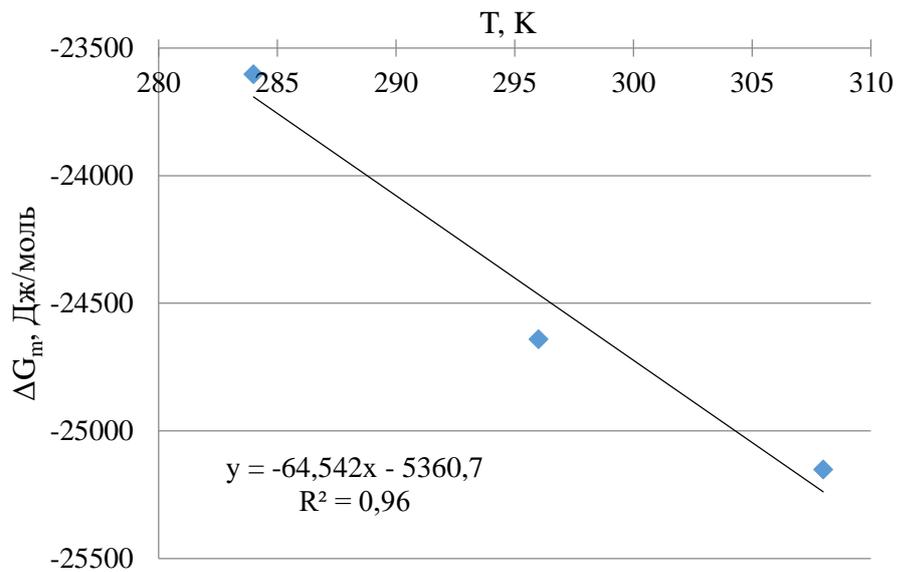


Рисунок 4.52 – Зависимость энергии Гиббса мицеллизации от температуры [составлено автором]

Таблица 4.16 – Значения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования смешанной мицеллы олеатом натрия и Фосфол-6 [составлено автором]

Т, К	ΔG_m^{cp} , кДж/моль	ΔS_m , Дж/моль·К	ΔH_m , кДж/моль
284	$-23,6 \pm 1,0$	$64,5 \pm 2,7$	$-5,27 \pm 0,22$
296	$-24,6 \pm 1,0$		$-5,54 \pm 0,22$
308	$-25,2 \pm 1,1$		$-5,27 \pm 0,22$

4.6 Физико-химические параметры смешанных мицелл, образованных олеатом натрия и этоксилами фосфорной кислоты

Величины минимальных значений параметра взаимодействия между анионными ПАВ и избыточной энтальпией образования мицеллы, а также значения энергии Гиббса, теплового эффекта и энтропии мицеллизации представлены в таблице 4.17 и на рисунках 4.53-4.57.

Таблица 4.17 – Значения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования смешанных мицелл ПАВ при разных температурах [составлено автором]

	T, K	β^m	ΔH^E , кДж/моль	x(OiNa)	x(PE)	ΔG_m , кДж/моль	ΔS_m , Дж/моль·К	ΔH_m , кДж/моль
OiNa:Ph PE65 $\alpha(\text{OiNa}) = 0,5$	284	-2,87	$-1,46 \pm 0,06$	0,315	0,685	$-23,2 \pm 1,0$	$72,3 \pm 3,2$	$-2,70 \pm 0,12$
	296	-3,15	$-1,69 \pm 0,07$	0,322	0,678	$-24,2 \pm 1,0$		$-2,84 \pm 0,12$
	308	-3,78	$-2,15 \pm 0,09$	0,333	0,666	$-25,0 \pm 1,1$		$-2,70 \pm 0,12$
OiNa:Ast PE55 $\alpha(\text{OiNa}) = 0,2$	284	-3,71	$-1,44 \pm 0,07$	0,208	0,792	$-23,8 \pm 1,1$	$78,4 \pm 3,4$	$-1,58 \pm 0,07$
	296	-5,31	$-2,38 \pm 0,11$	0,266	0,734	$-24,7 \pm 1,1$		$-1,49 \pm 0,06$
	308	-5,01	$-2,54 \pm 0,10$	0,245	0,755	$-25,7 \pm 1,1$		$-1,58 \pm 0,07$
OiNa:Ast PE60 $\alpha(\text{OiNa}) = 0,5$	284	-2,77	$-1,37 \pm 0,06$	0,299	0,701	$-23,3 \pm 1,1$	$80,2 \pm 3,5$	$-0,52 \pm 0,02$
	296	-3,61	$-1,95 \pm 0,08$	0,325	0,675	$-23,9 \pm 1,0$		$-0,19 \pm 0,01$
	308	-3,59	$-1,98 \pm 0,10$	0,313	0,687	$-25,2 \pm 1,2$		$-0,52 \pm 0,02$
OiNa:Ast PE40 $\alpha(\text{OiNa}) = 0,8$	284	-3,79	$-2,31 \pm 0,11$	0,451	0,549	$-23,7 \pm 1,1$	$73,2 \pm 3,3$	$-2,91 \pm 0,13$
	296	-4,23	$-2,47 \pm 0,10$	0,449	0,551	$-24,5 \pm 1,1$		$-2,82 \pm 0,13$
	308	-4,58	$-2,89 \pm 0,14$	0,441	0,559	$-25,4 \pm 1,3$		$-2,91 \pm 0,14$
OiNa:Ф-6 $\alpha(\text{OiNa}) = 0,5$	284	-2,85	$-1,38 \pm 0,06$	0,287	0,713	$-23,6 \pm 1,0$	$64,5 \pm 2,7$	$-5,27 \pm 0,22$
	296	-3,45	$-1,81 \pm 0,07$	0,307	0,693	$-24,6 \pm 1,0$		$-5,54 \pm 0,22$
	308	-3,49	$-1,86 \pm 0,08$	0,295	0,705	$-25,2 \pm 1,1$		$-5,27 \pm 0,22$

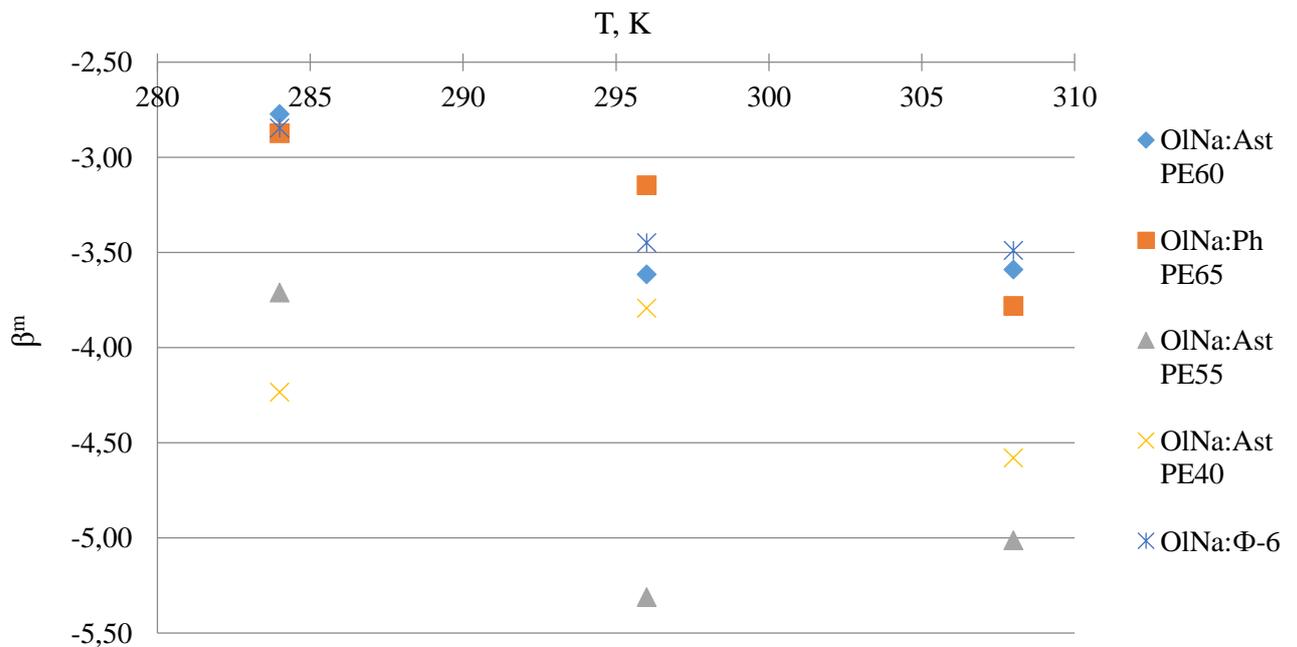


Рисунок 4.53 – Зависимость минимальных значений параметра взаимодействия олеата натрия с этоксилированными эфирами в смешанных мицеллах от температуры [составлено автором]

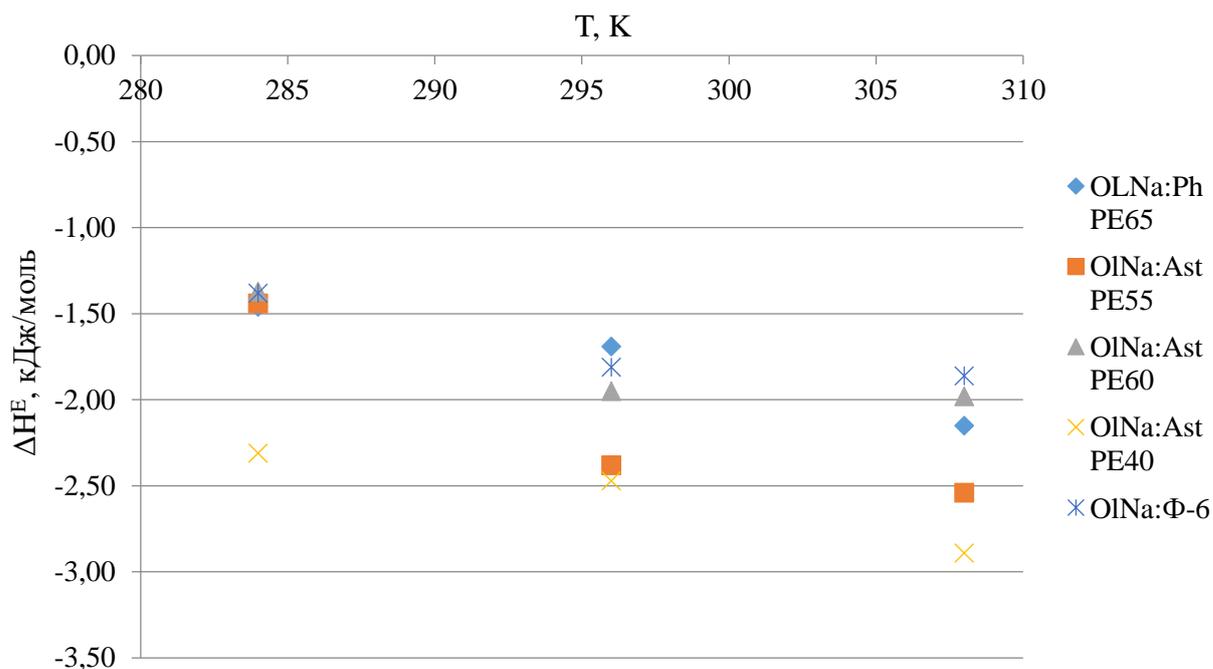


Рисунок 4.54 – Зависимость избыточной энтальпии образования смешанной мицеллы олеата натрия и этоксилированных эфиров (при минимальном значении параметра взаимодействия) от температуры [составлено автором]

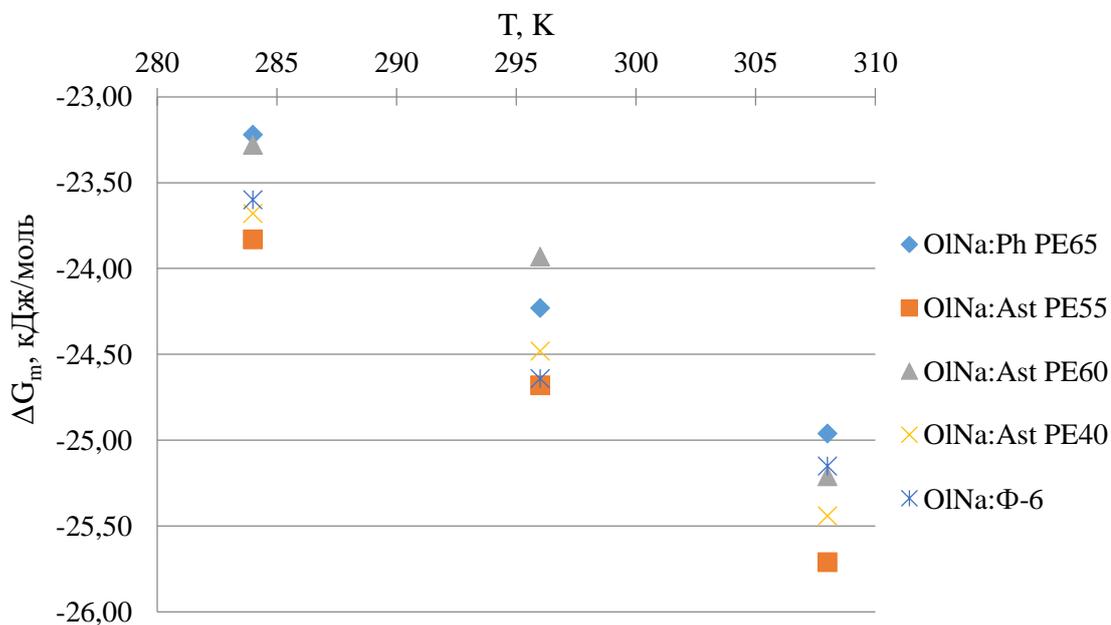


Рисунок 4.55 – Зависимость энергии Гиббса образования смешанной мицеллы олеата натрия и этоксилированных эфиров (при минимальном значении параметра взаимодействия) [составлено автором]

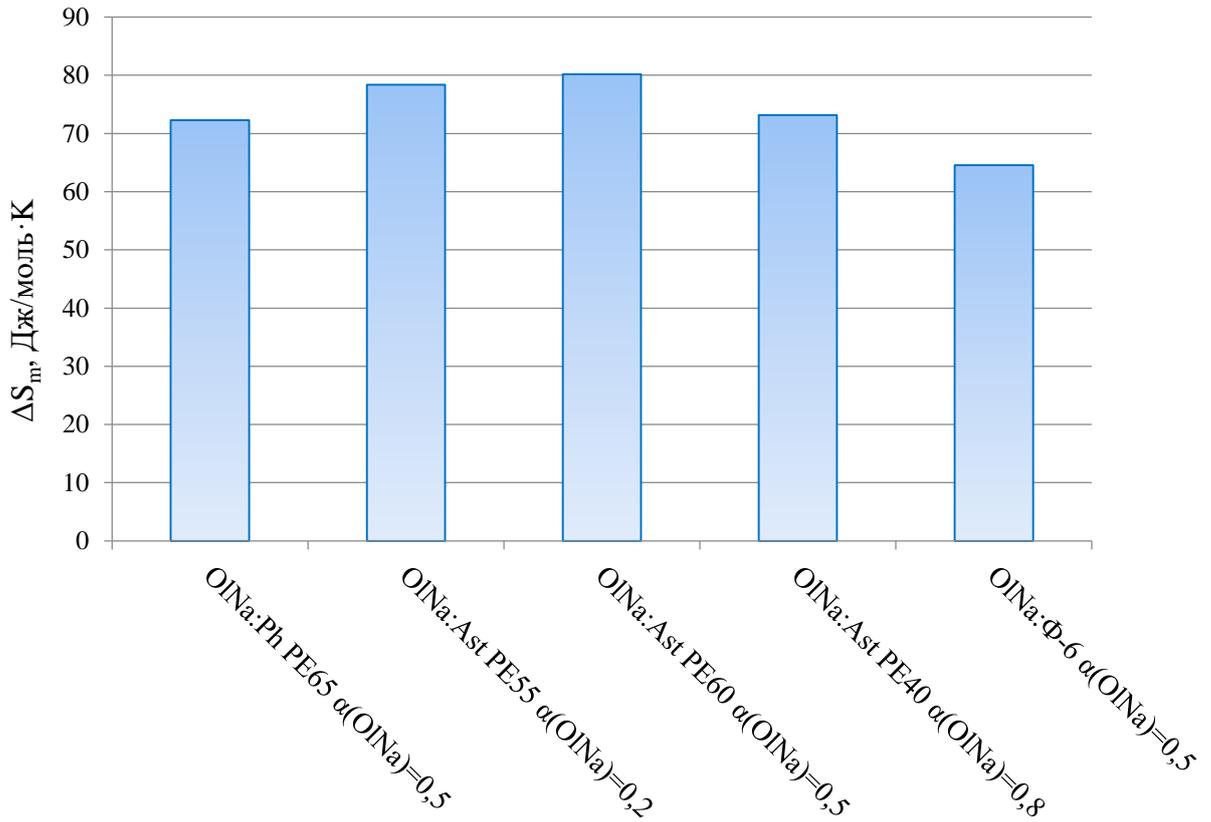


Рисунок 4.56 – Энтропия образования смешанных мицелл [составлено автором]

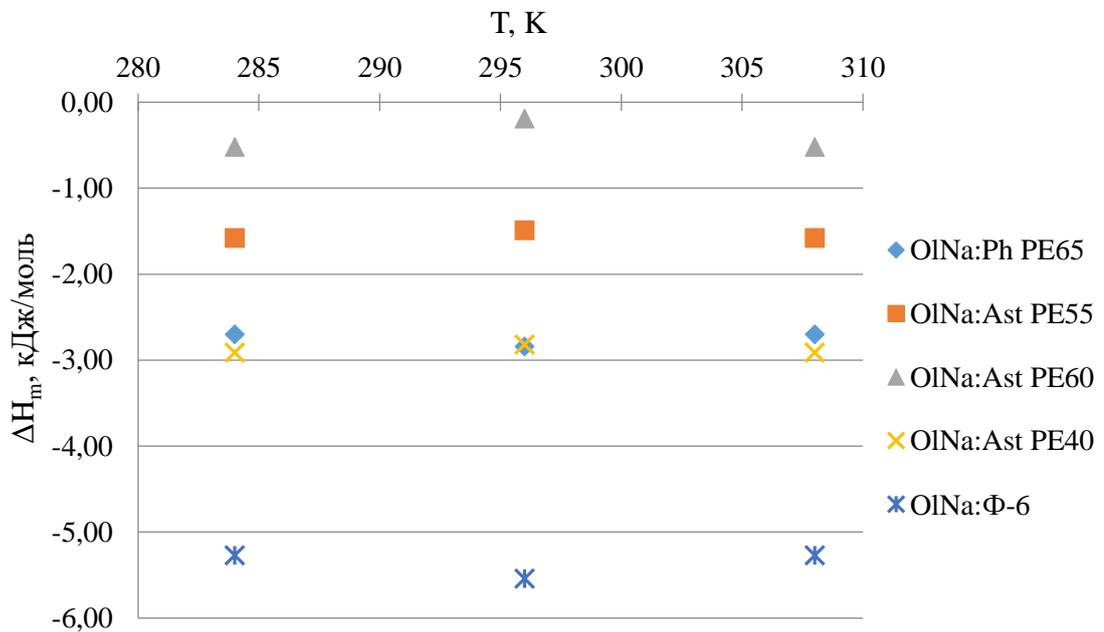


Рисунок 4.57 – Тепловые эффекты образования смешанных мицелл [составлено автором]

Самые низкие значения параметра взаимодействия наблюдаются в смешанных мицеллах олеата натрия с Astolan PE40 и Astolan PE 55 при 296-308 К, при этом доля олеата в смешанной мицелле с Astolan PE 40 составляет 0,45, доля в смешанной мицелле с Astolan PE55 самая низкая по сравнению с другими ПАВ – 0,2.

Таким образом, энергия взаимодействия в смешанных мицеллах зависит от природы поверхностно-активных веществ и их соотношения в смеси. Характер взаимодействия мицелл в ядре определяет форму, строение и их размер.

Существенную роль играет зависимость величины Ван-дер-Ваальсова взаимодействия от природы углеводородной цепи, длины и строения. Межмолекулярные взаимодействия с энергией, не превышающей 10–20 кДж/моль, определяют полярность и поляризуемость углеводородных радикалов. Под полярностью радикала понимают неравномерное распределение электрического заряда, наличие отрицательных и положительных полюсов. Поляризуемостью является способность молекулы или ее фрагмента приобретать электрический дипольный момент под действием внешнего электрического поля. Поляризуемость молекул будет определяться поляризуемостью входящих в них атомов, геометрической конфигурацией, количеством и кратностью связей и другими факторами.

Ковалентная связь углеводородного радикала обладает способностью изменять свою полярность под влиянием внешнего поля, причем π -связи поляризуются гораздо легче, чем σ связи.

Очевидно, более низкие значения параметра взаимодействия ПАВ в смешанных мицеллах объясняются в случае использования Astolan PE40 поляризуемостью π -связи олеинового радикала, доля которого составляет 0,45, практически эквивалентная доле этоксилированного эфира. В смешанной мицелле на основе Astolan PE55 доля олеата сравнительно невелика – 0,2, вероятно, существенный вклад в энергию межмолекулярных взаимодействий вносит полярность радикала этоксилированного эфира с самой высокой степенью этоксилирования $n=10$.

Практические одинаковые значения параметра взаимодействия наблюдаются во всех смешанных мицеллах ПАВ со степенью этоксилирования $n=6$, в том числе и Фосфол-6. Во всех смешанных мицеллах доля олеата составляет 0,3 и равнозначный параметр взаимодействия для всех ПАВ, очевидно, определяется как поляризуемостью двойной связи олеинового радикала, так и поляризационной способностью этоксилированных групп.

Все энтальпии образования мицелл характеризуются незначительным выделением тепла. Самое высокое значение теплового эффекта наблюдается в случае образования мицеллы с Фосфолом-6 и Astolan PE40. И Фосфол-6, и Astolan PE40 имеют в своем составе бензольное кольцо, которое тоже участвует в межмолекулярных взаимодействиях с олеиновым радикалом. Возможно, именно наличие бензольного кольца в составе ПАВ определяет более отрицательное значение теплоты образования мицеллы.

Основным энергетическим эффектом, обуславливающим отрицательное значение энергии Гиббса образования мицеллы, является энтропийный фактор. Процессы образования

смешанных мицелл характеризуются положительными значениями энтропии, причем наибольшее значение энтропии мицеллизации наблюдается у длинноцепочечного Astolan PE55.

На рисунке 4.58 представлены линейные размеры мицелл на основе индивидуальных ПАВ и бинарных ПАВ, рассчитанные с использованием турбидиметрического метода измерения размеров частиц мицеллярных растворов.

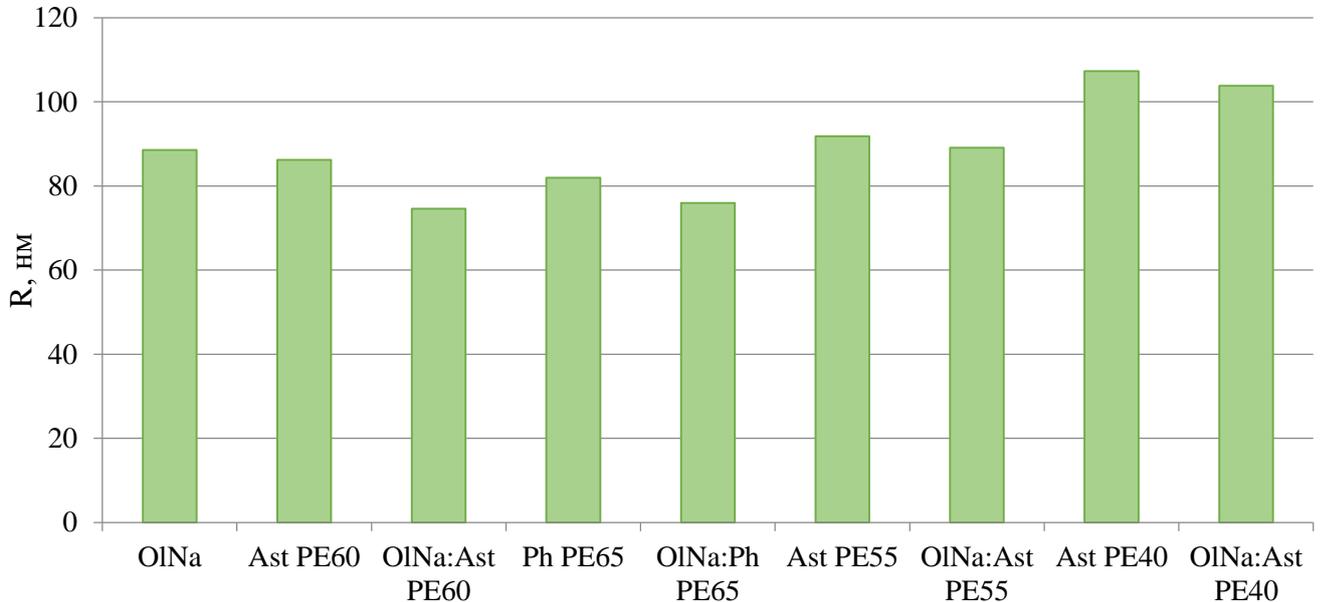


Рисунок 4.58 – Радиусы мицелл индивидуальных ПАВ и бинарных смесей [составлено автором]

Самыми большими линейными размерами характеризуются мицеллы на основе Astolan PE40 и Astolan PE55 с олеатом натрия, имеющие самые низкие значения параметра взаимодействия. Очевидно, размер мицелл будет зависеть не только от величины межмолекулярного взаимодействия, но и от молекулярной геометрии входящих в нее молекул поверхностно-активного вещества.

Второе защищаемое положение. Процесс образования смешанных мицелл на основе анионных ПАВ характеризуется отрицательными значениями энергии Гиббса, обусловленными высокими положительными величинами энтропии мицеллизации, определяющими межмолекулярную устойчивость и возникновение синергизма в процессе флотации апатитовой руды.

4.7 Выводы по Главе 4

1. Синергетический эффект в бинарных смесях ПАВ:

Использование бинарных смесей олеата натрия и этоксилированных эфиров фосфорной кислоты (Phospholan PE65, Astolan PE40, Astolan PE60, Astolan PE55, Фосфол-6) обеспечивает более высокую степень извлечения P_2O_5 по сравнению с индивидуальными компонентами. Это свидетельствует о синергетическом эффекте при совместном действии ПАВ.

2. Параметр взаимодействия (β^m):

Наибольшее физико-химическое сродство между компонентами мицелл наблюдается при соотношении олеата натрия и этоксилированных эфиров, близком к 0,3:0,7. Наименьшие значения параметра взаимодействия характерны для смесей с Astolan PE40 и Astolan PE55, что связано с поляризуемостью их углеводородных радикалов.

3. Термодинамические параметры:

Процесс образования смешанных мицелл является самопроизвольным, о чём свидетельствуют отрицательные значения энергии Гиббса. Энтропия мицеллизации имеет положительные значения, что указывает на её ведущую роль в процессе мицеллообразования. Тепловые эффекты незначительны и носят экзотермический характер.

4. Влияние структуры ПАВ:

Наибольшие линейные размеры мицелл характерны для смесей с Astolan PE40 и Astolan PE55, что связано с их молекулярной геометрией и наличием бензольного кольца, усиливающего межмолекулярные взаимодействия.

Результаты расчета физико-химических параметров смешанной мицеллизации указывают на то, что отрицательные значения G_{mic} обусловлены в основном большими положительными величинами энтропии мицеллизации S_{mic} , отрицательные значения H_{mic} намного меньше произведения $T \cdot S_{mic}$. Следовательно, процесс мицеллообразования регулируется в первую очередь ростом энтропии, а движущей силой процесса является тенденция лиофобной группы поверхностно-активного вещества к переходу из среды растворителя внутрь мицеллы. Это значимое увеличение энтропии при мицеллизации в водной среде объясняется двумя факторами: 1. структурированием молекул воды, окружающих углеводородные цепи в водной среде, что приводит к увеличению энтропии системы, когда углеводородные цепи удаляются из водной среды во внутреннюю часть мицеллы — «гидрофобное связывание»; 2. увеличением свободы гидрофобной цепи в неполярной внутренней части мицеллы по сравнению с водной средой.

Любые структурные факторы, которые могут влиять на взаимодействия растворителя с лиофобными группами или взаимодействия между лиофобными группами внутри мицеллы, будут влиять на G_{mic} и, следовательно, на значение ККМ.

ГЛАВА 5 ФЛОТАЦИЯ АПАТИТА ОЛЕАТОМ НАТРИЯ И ЭТОКСИЛИРОВАННЫМИ ЭФИРАМИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

5.1 Флотация мономинеральной фракции индивидуальными ПАВ

Для установления соответствия собирательной активности ПАВ рассчитанным термодинамическим критериям проведены флотационные эксперименты с использованием мономинеральной фракции апатита.

Зависимость степени извлечения мономинеральной фракции апатита от концентрации ПАВ представлены на рисунке 5.1.

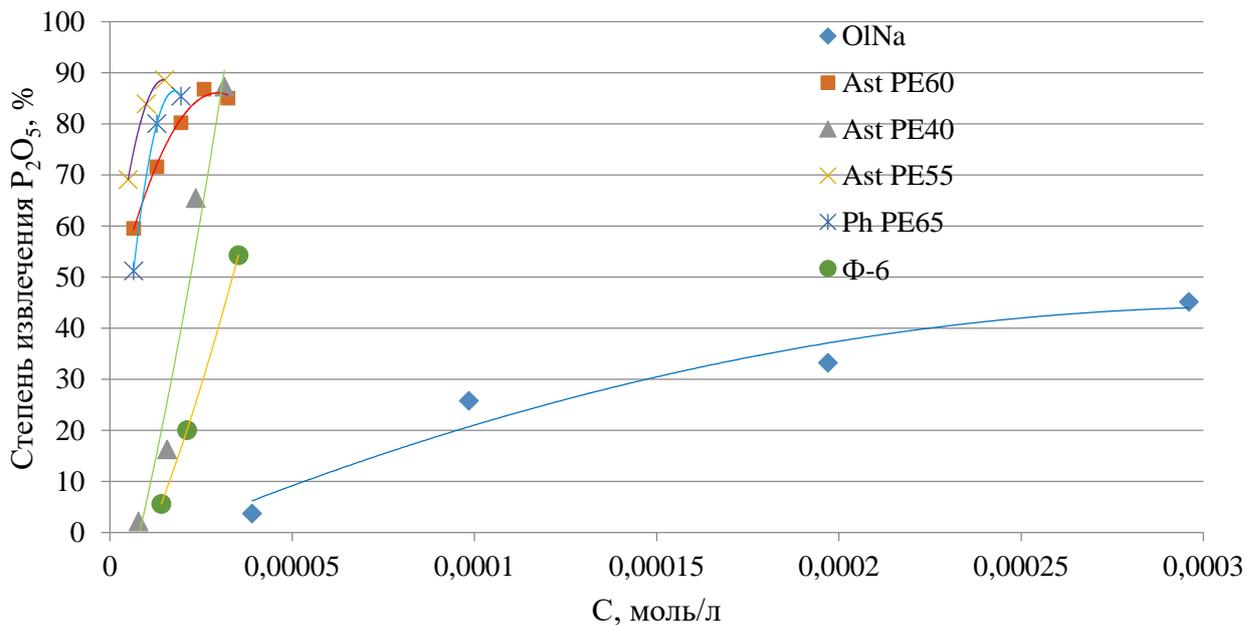


Рисунок 5.1 –Зависимость степени извлечения мономинеральной фракции апатита от концентрации индивидуальных собирателей [составлено автором]

Согласно полученным данным, ПАВ из класса этоксилированных эфиров фосфорной кислоты обладают повышенной флотационной активностью к апатиту по сравнению с олеатом натрия, что объясняется большим физико-химическим сродством фосфорильной группы в щелочной среде к поверхности апатита. Наблюдается рост активности фосфорных эфиров с увеличением числа этоксилированных звеньев.

Предположительно, атом кислорода этоксилированной группы вносит вклад в повышение энергии связывания собирателя с минеральной поверхностью апатита.

Атомы кислорода этоксилированных групп, предположительно, могут взаимодействовать с атомами кальция кристаллической решетки фтор-апатита (рисунок 5.2) через промежуточную молекулу воды за счет образования водородных связей по аналогии с этоксилатом первичного спирта и поверхностью гидроксида кальция Ca(OH)₂, на котором формируются сорбционный слой поверхностно-активного веществ с химически-связанной водой [95]. В работе [29],

посвященной изучению сорбции нонилфенолполиэтоксилированных сульфатов установлено, что с увеличением длины этоксилированной цепочки, насыщение минеральной поверхности достигается при меньших равновесных концентрациях вещества в растворе, что также указывает на преимущественно параллельную ориентацию ПАВ к минеральной поверхности.

В работе [46], исследуется адсорбция молекул воды на поверхности фтор-апатита методом квантово-химического моделирования, основанного на теории функциональной плотности. Установлено, что молекула H_2O может образовывать стабильные хемосорбционные структуры с поверхностью фторапатита (001) в виде одно-, двух- и трехцентровой адсорбции, каждая из которых связана с поверхностными атомами кальция. Соответствующие энергии адсорбции составляют 64,817; 98,712 и 139,620 кДж/моль. Атом Ca может связываться с O молекулы H_2O , причем ионное взаимодействие обеспечивают состояние O 2p и Ca 4s, а длина связи составляет около 2,3 Å, что близко к длине связи Ca-O в объеме фтор-апатита. Вполне вероятно, что атом O этоксильного звена ($-CH_2CH_2-O-$) вносит сопоставимый энергетический вклад в формирование устойчивой связи между минеральной поверхностью и молекулой собирателя (рисунок 5.2).

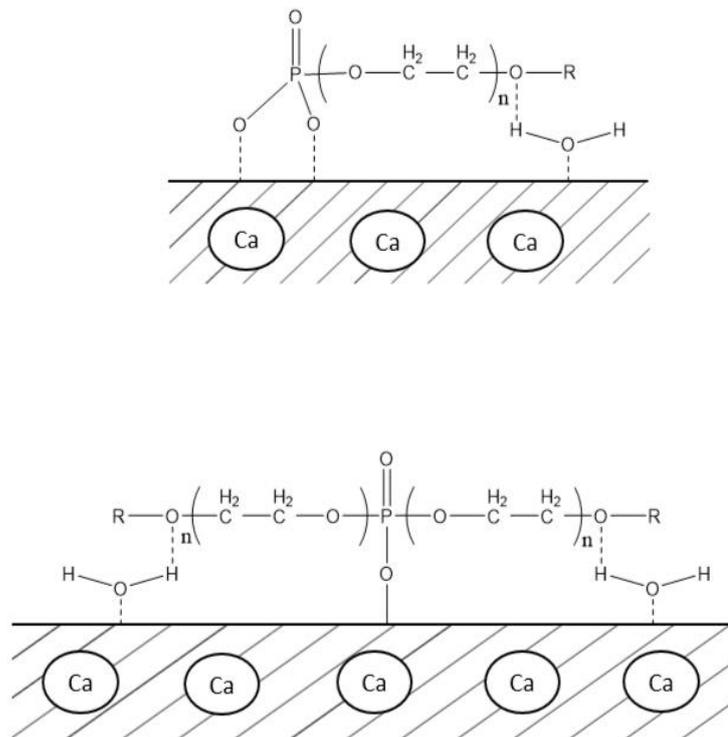


Рисунок 5.2 - Предположительная форма сорбции этоксилированного фосфорного моно- эфира (сверху) и ди- эфира (снизу) на поверхности фторапатита [составлено автором]

5.2 Флотация мономинеральной фракции бинарной смесью олеата натрия и этокси фосфорных эфиров

Для оценки влияния параметра взаимодействия β^m между молекулами ПАВ в мицелле на флотационную активность проведены исследования флотации мономинеральной фракции $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

Зависимости степени извлечения апатита в процессе флотации от концентрации бинарной смеси олеата натрия и этоксилированных эфиров фосфорной кислоты в различном мольном соотношении представлены на рисунках 5.3-5.7.

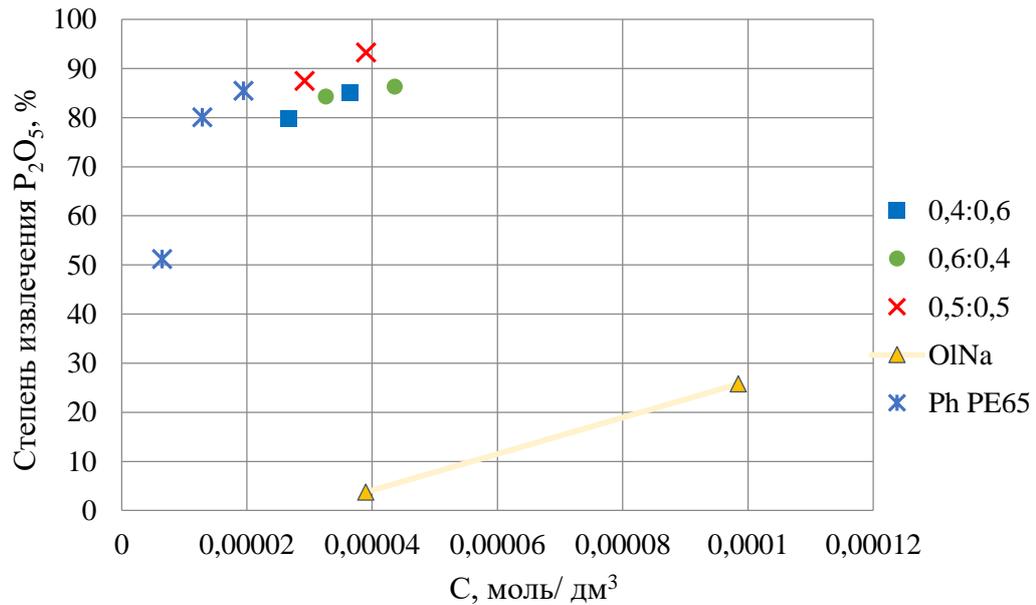


Рисунок 5.3 – Зависимость степени извлечения апатита от концентрации бинарной смеси и индивидуальных ПАВ олеата натрия и Phospholan PE65 [101]

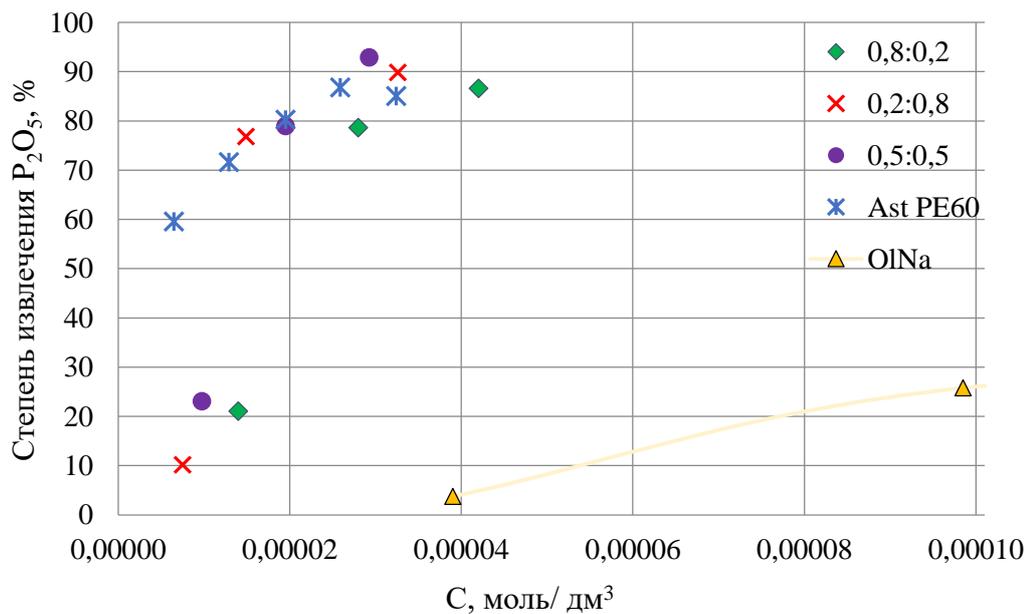


Рисунок 5.4 – Зависимость степени извлечения апатита от концентрации бинарной смеси и индивидуальных ПАВ олеата натрия и Astolan PE60 [составлено автором]

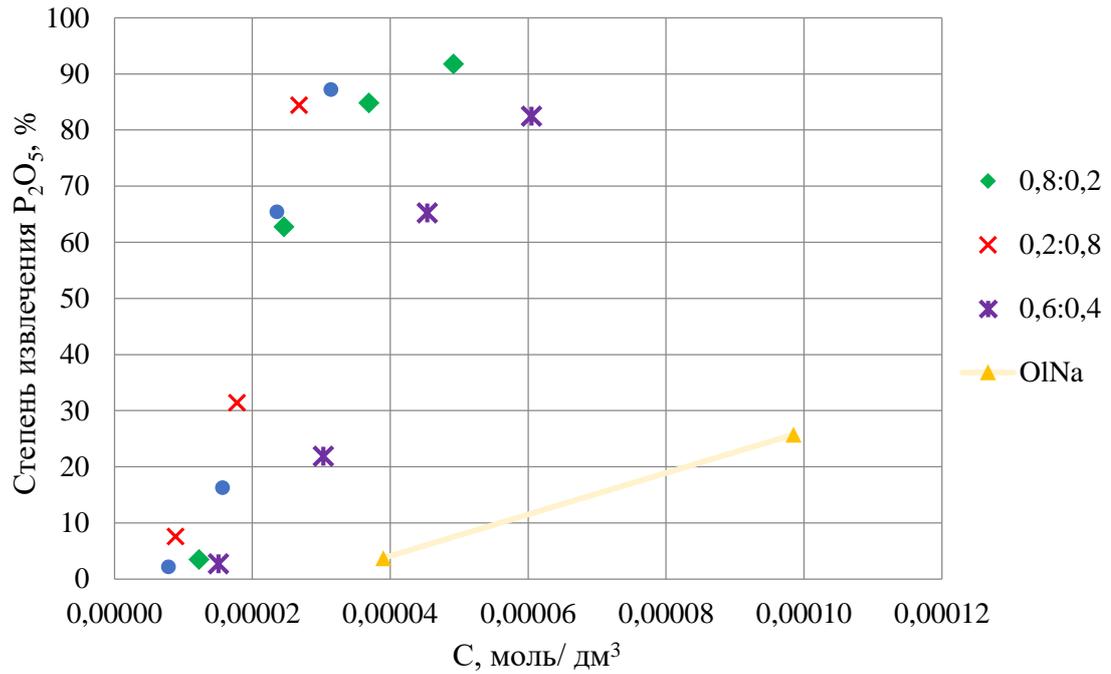


Рисунок 5.5 – Зависимость степени извлечения апатита от концентрации бинарной смеси и индивидуальных ПАВ олеата натрия и Astolan PE40 [составлено автором]

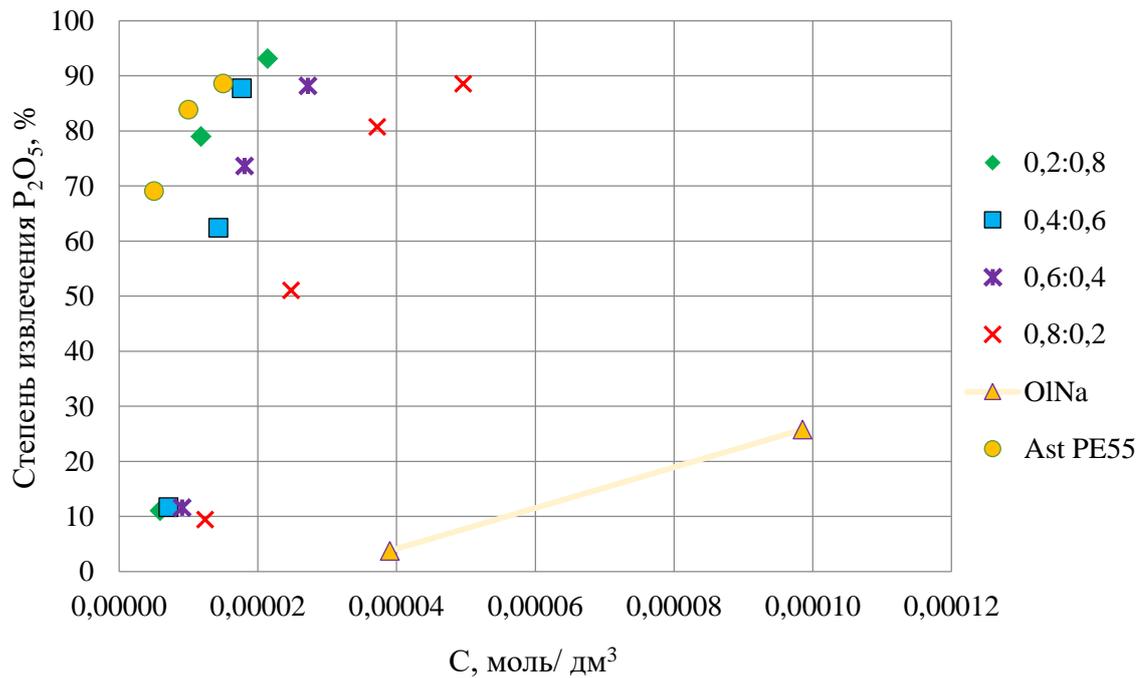


Рисунок 5.6 – Зависимость степени извлечения апатита от концентрации бинарной смеси и индивидуальных ПАВ олеата натрия и Astolan PE55 [составлено автором]

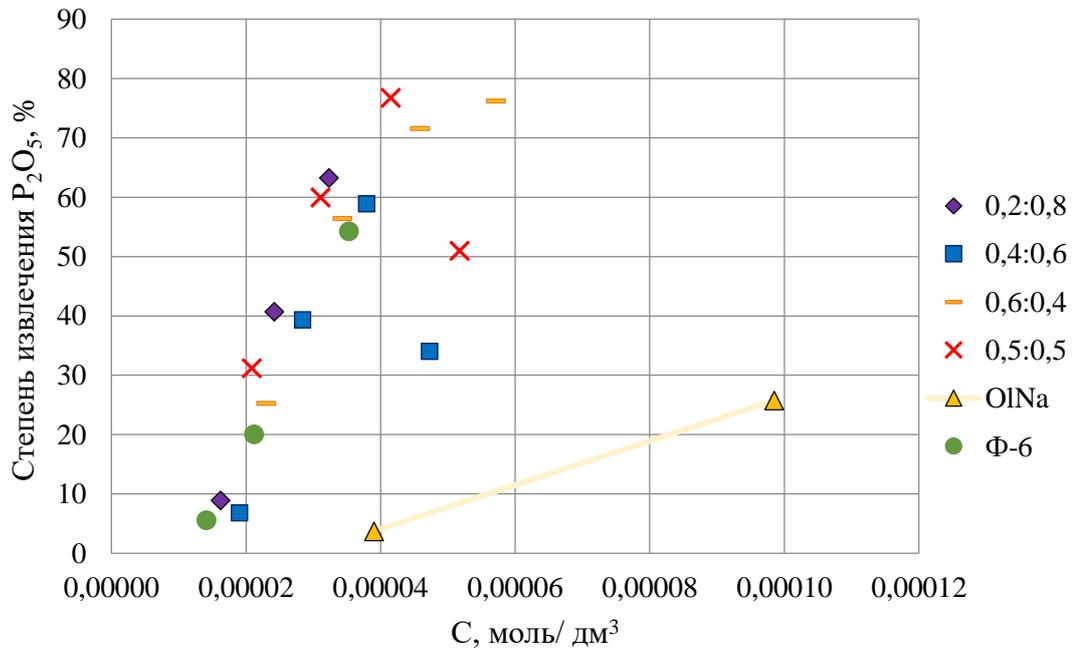


Рисунок 5.7 – Зависимость степени извлечения апатита от концентрации бинарной смеси и индивидуальных ПАВ олеата натрия и Фосфола-6 [51]

Согласно полученным результатам наибольшую степень извлечения апатита обеспечивает использование смеси олеата натрия и Phospholan PE65, а также олеата натрия и Astolan PE60 в мольном соотношении 0,5:0,5, что соответствует самым отрицательным значениям параметра межмолекулярного взаимодействия и самой низкой энергии Гиббса образования мицелл.

Использование смеси Astolan PE40 : олеат натрия = 0,2:0,8; Astolan PE55 : олеат натрия = 0,8:0,2 и Фосфол-6 : олеат натрия = 0,5:0,5, энергия Гиббса мицеллизации которых имеет самое низкое значение, при флотации апатита характеризуется наиболее высокой степенью извлечения.

Самую высокую степень извлечения обеспечивает использования смеси ПАВ, содержащей фосфорорганические эфиры со степенью этоксилирования $n=6$ и линейным алкильным радикалом. Более низкая степень извлечения наблюдается в процессе флотации смесью олеата натрия и Фосфола-6, в углеводородном радикале которого присутствует бензольное кольцо.

Использование любых бинарных смесей на основе этоксилированных эфиров способствует повышению эффективности флотации по сравнению с использованием индивидуальных ПАВ.

5.3 Выводы по Главе 5

1. Этоксилированные эфиры фосфорной кислоты демонстрируют более высокую флотационную активность по отношению к апатиту по сравнению с олеатом натрия. Это обусловлено большим физико-химическим сродством фосфорильной группы к поверхности

апатита в щелочной среде. Активность фосфорных эфиров возрастает с увеличением числа этоксилированных звеньев.

2. Атом кислорода этоксилированной группы способствует повышению энергии связывания собирателя с поверхностью апатита, вероятно, за счет взаимодействия с атомами кальция кристаллической решетки фторапатита через промежуточные молекулы воды и образование водородных связей.

3. Смеси, содержащие фосфорорганические эфиры с линейным алкильным радикалом и степенью этоксилирования $n=6$, обеспечивают самую высокую степень извлечения апатита. Наличие бензольного кольца в углеводородном радикале снижает эффективность флотации. Наибольшая степень извлечения апатита достигается при использовании бинарных смесей олеата натрия с этоксилированными эфирами фосфорной кислоты, такими как Phospholan PE65 и Astolan PE60, в мольном соотношении 0,5:0,5.

4. Использование бинарных смесей на основе этоксилированных эфиров фосфорной кислоты повышает эффективность флотации апатита по сравнению с применением индивидуальных ПАВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной диссертационной работе решена актуальная научная задача, связанная с определением термодинамических характеристик адсорбционных слоев анионных ПАВ на границе раздела фаз «вода–воздух». Установлены закономерности формирования смешанных и индивидуальных мицелл, что позволило разработать методику прогнозирования синергетического эффекта при флотации апатита без проведения дополнительных флотационных испытаний.

Полученные результаты вносят значительный вклад в развитие физико-химии поверхностных явлений и флотационного обогащения полезных ископаемых. Разработанный подход обеспечивает возможность оптимизации состава реагентных смесей на основе анализа их термодинамических свойств, что способствует повышению эффективности процессов минерального обогащения.

1. На основании полученных экспериментальных данных по изотермам поверхностного натяжения установлены ККМ индивидуальных анионоактивных ПАВ и их смесей, рассчитаны значения предельной сорбции и площади поперечного сечения функциональной группы.

2. Определены термодинамические параметры адсорбционных слоев индивидуальных ПАВ и установлено, что адсорбция ПАВ на межфазной границе происходит самопроизвольно из-за повышения поверхностного давления и зависит от молекулярной структуры. Процесс сорбции этоксилированных ПАВ на границе раздела фаз «вода-воздух» характеризуется эндотермическим эффектом, если в составе углеводородного радикала не содержится бензольное кольцо.

3. Определены термодинамические параметры процесса мицеллообразования индивидуальных анионоактивных ПАВ. Установлено, что образование мицелл исследуемых ПАВ является самопроизвольным процессом, значение ΔG_{mic} для всех фосфорорганических соединений находится в диапазоне от $-19,4 \pm 0,7$ до $-24,3 \pm 1,2$ кДж/моль. Процесс мицеллообразования является экзотермическим с определяющим значением энтропийного фактора.

4. Определены термодинамические параметры процесса образования смешанных мицелл и рассчитаны их линейные размеры. Процесс образования мицелл является самопроизвольным с определяющим энтропийным вкладом и невысоким экзотермическим эффектом. Наибольшим линейным размером обладают фосфорные эфиры со степенью этоксилирования равной 4 и 10. Вероятно, размер мицеллы определяется не столько силой межмолекулярного взаимодействия, сколько геометрическими параметрами молекул поверхностно-активного вещества, входящих в их состав.

5. Установлен синергетический эффект бинарной смеси олеата натрия и этоксилированных эфиров фосфорной кислоты флотации апатита в щелочной среде $\text{pH} = 10$. Наибольшее отрицательное значение параметра межмолекулярного взаимодействия β^m характеризует высокую флотационную активность использования бинарной смеси ПАВ.

Дальнейшее развитие темы диссертации (например, исследование ПАВ с новыми функциональными группами для оценки влияния химической структуры на термодинамику мицеллообразования и адсорбции) позволит разработать программное обеспечение для автоматизированного прогнозирования синергетических эффектов на основе термодинамических данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов, А.А. Химия флотационных систем / А.А. Абрамов, С.Б. Леонов, М.М. Сорокин. – М. : Недра, 1982. – 312 с.
2. Баландинский Д.А. Физико-химические особенности применения этоксилированных эфиров фосфорных кислот в составе композиции анионных ПАВ для повышения флотационного извлечения апатита / Баландинский Д.А., Горбачева А.А. // Актуальные проблемы недропользования : Тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых. Том 1. Санкт-Петербург, 2022. С. 221-223.
3. Горбачева, А.А. Влияние смеси анионных поверхностно-активных веществ на флотацию апатита // Химия и химическая технология в XXI веке : Материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова. Т. 1. Томск, 2023 год. – С. 385-386.
4. Горбачева, А.А. Сорбция олеата натрия и оксиэтилированных эфиров фосфорной кислоты на поверхности раздела фаз // Международная научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева: Материалы международной научно-практической конференции. Том 1. Тюмень, 2023. – С. 117-118.
5. Горбачева, А.А. Термодинамические характеристики сорбции олеата натрия на поверхности раздела фаз вода-воздух / А.А. Горбачева, Д.А. Баландинский, О.В. Черемисина, М.А. Пономарева, И.С. Зайцев // Естественные и технические науки. - 2023. - № 1(176). – С. 28-37. (ВАК-МБД (СА (pt)), № 568 ред. 30.12.2022).
6. Гуляева, Е.В. Влияние композиций ПАВ на синтез наночастиц CdS / Е.В. Гуляева, М.Ю. Королева, Е.В. Юртов // Успехи в химии и химической технологии. — 2011. — № 8 (124). — С. 45–49.
7. Зверевич, В.В. Основы обогащения полезных ископаемых / В.В. Зверевич, В.А. Перов. - М.: Недра, 1971. - 216 с.
8. Иващенко, О.В., [и др.] Влияние минералогических свойств апатит-нефелиновых руд на их обогатимость // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. - 2023. - Т. 20. - С. 570-578. DOI: 10.31241/FNS.2023.20.071.
9. Колесников, В.А. Повышение эффективности электрофлотационной очистки сточных вод производства печатных плат от ионов меди в присутствии комплексообразователей, поверхностно-активных веществ и флокулянтов / В.А. Колесников, А.Ф. Губин, О.Ю. Колесникова, А.В. Перфильева // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – № 5. – С. 598-603.

10. Кондратьев, С.А. Собирабельная активность и избирательность работы физической формы сорбции карбоновых кислот во флотационном процессе/ С.А. Кондратьев, И.И. Бакшеева, Д.В. Семьянова // ФТПРПИ. – 2017. – №6. – С. 163-171.
11. Митрофанова, Г.В. Особенности действия реагента-собиравателя из класса алкиловых эфиров фосфорной кислоты при флотации апатит-нефелиновых руд / Г.В. Митрофанова, Е.В. Черноусенко, А.А. Компанченко, А.И. Калугин // Записки Горного института. — 2024. — Т. 268. — С. 637–645.
12. Митрофанова, Г.В. Флотационное выделение титанитового концентрата из апатит-нефелин-титанитовых руд аномальных зон Хибинских месторождений / Г.В. Митрофанова, В.В. Марчевская, А.Е. Таран // Записки Горного института. - 2022. - Т. 256. - С. 560-566. DOI: 10.31897/PMI.2022.81.
13. Митрофанова, Г.В. Совершенствование режимов нефелиновой флотации из складированных отходов обогащения апатит-нефелиновых руд хибинских месторождений / Г.В. Митрофанова, В.В. Марчевская, Т.Н. Перункова // Цветные металлы. — 2022. — № 8. DOI: 10.17580/tsm.2022.08.01.
14. Никитина, И.В. Повышение эффективности флотации труднообогатимых апатит-нефелиновых руд с использованием селективных реагентов собирателей / И.В. Никитина, А.Е. Таран, Т.Н. Перункова, Г.В. Митрофанова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2021. – № 11. – С. 95–108. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_11_0_95.
15. Опанасенко, О.Н. Стабилизация нефтяных дисперсий композициями поверхностно-активных веществ / О.Н. Опанасенко, Н.П. Крутько, О.Л. Жигалова, О.В. Лукша, Т.А. Козинец // Доклады Национальной академии наук Беларуси. — 2017. — Т. 61, № 1. — С. 47-53.
16. Панкова, Е.П. Изучение процессов мицеллообразования в водных растворах алкилполиглюкозидов и смесях поверхностно-активных веществ на их основе / Е.П. Панкова, А.П. Дремук, К.И. Киенская // Бултеровские сообщения. — 2018. — Т. 55, № 8. — С. 66–72.
17. Патент №2810351 Российская Федерация, МПК В03D 1/014 (2006.01); В03D 101/02 (2006.01); СПК В03D 1/014 (2023.08); В03D 2201/02 (2023.08). Состав реагентной смеси для флотации. Заявка №2023116330: заявл. 21.06.2023, опубл. 27.12.2023 / О.В. Черемисина, **А.А. Горбачева**, Д.А. Баландинский, В.В. Сергеев; патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». – 8 с.
18. Поваренных, А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. – Киев : Наукова думка. 1966. – 548 с.

19. Сорокин, М.М. Флотация: Модификаторы. Физические основы. Практика : учеб.пособие / М.М. Сорокин. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2016. – 372 с.
20. Тетенькин, Д.Д. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2022 году / Д.Д. Тетенькин, Е.И. Петров // Государственный доклад. — Москва, 2023.
21. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебник для вузов / Ю.Г. Фролов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Химия, 1998. — 464 с.
22. Чантурия, В.А. Закономерности флотации несulfидных минералов oleиновой кислотой / В.А. Чантурия, С.А. Кондратьев // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2014. — № 1. — С. 162-170.
23. Чантурия, В.А. Современные методы изучения сорбции жирнокислотных собирателей на минералах апатит-штаффелитовых руд / В.А. Чантурия, Ю.Е. Брыляков, Е.В. Копорулина, М.В. Рязанцева, И.Ж. Бунин, И.А. Хабарова, А.Н. Краснов // // ФТПРПИ. — 2014. – №4. – С. 136 -147.
24. Чантурия, В.А., Химия поверхностных явлений при флотации / В.А. Чантурия, Р.Ш. Шафеев. – М. : Недра, 1977. – 191 с.
25. Черемисина, О.В. Синергетический эффект поверхностно-активных веществ в процессе флотации апатитовых руд / О.В. Черемисина, А.А. Горбачева, Д.А. Баландинский // Актуальные проблемы технического и технологического обеспечения инновационного развития : Сборник статей по итогам Международной научно-практической конференции. Стерлитамак, 2022. – С. 144-147.
26. Черемисина, О.В. Синергизм в бинарной системе анионных ПАВ из класса этоксифосфатов и жирных кислот / Черемисина О.В., Баландинский Д.А., Горбачева А.А., Малевинская К.А., Гилев М.А. // Естественные и технические науки. – 2025. - №1 (200). – С. 206-218. (ВАК-МБД (СА (pt)), № 593 ред. 31.12.2023).
27. Шаповалов, Н.А., и др. Изучение влияния различных видов собирателей и депрессоров на флотацию железосодержащих минералов михайловского месторождения / Н.А. Шаповалов, А.А. Крайний, А.И. Городов, И.С. Макущенко // Фундаментальные исследования. — 2014. — № 9. — С. 318-323.
28. Шаповалов, Н.А. Флотационное обогащение железистых кварцитов : монография / Н.А. Шаповалов, А.А. Крайний, Е.В. Кичигин [и др.]. — Белгород : Издательство БГТУ, 2014. — 171 с.

29. Abdollahi, S. [et al.] A new mixture of anionic collectors for improvement of apatite floatability // *Minerals Engineering*. — 2025. — Vol. 222. — P. 109129. — DOI: 10.1016/j.mineng.2024.109129.
30. Agneta, M. Investigating synergism and antagonism of binary mixed surfactants for foam efficiency optimization in high salinity / M. Agneta, Li Zhaomin, C. Zhang, G. Gwamba // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. — 2019. — Vol. 175. — P. 489-494. — DOI: 10.1016/j.petrol.2018.12.074.
31. Aleksandrova, T.N. Increasing the efficiency of phosphate ore processing using flotation method / T.N. Aleksandrova, A. Elbendari // *Journal of Mining Institute*. — 2021. — Vol. 248. — P. 260-271. DOI: 10.31897/PMI.2021.2.10.
32. Amjad, S. [et al.] Application of anionic-nonionic mixed micellar system for solubilization of methylene blue dye // *Journal of Molecular Liquids*. — 2023. — Vol. 369, № 1. — P. 120958. — DOI: 10.1016/j.molliq.2022.120958.
33. Anneken, D.J. Fatty Acids / D.J. Anneken, S. Both, R. Christoph, G. Fieg, Udo Steinberner, A. Westfechtel // *Encyclopedia of industrial chemistry*. — 2012. — Vol. 14. — P. 73-116.
34. Atrafi, A. Frothing properties of fatty acids collectors : PhD Thesis / A. Atrafi. — Vancouver, 2015. — 161 p.
35. Attia, M.A., et al. Foam separation of radio-molybdenum oxyanions (99MoO_4^{2-}) incorporated into Co(II)/Al(III) layered double hydroxide using anionic surfactant / M.A., M.A. Hamoud, M.A. Ghamry, M.R. Mahmoud // *Applied Radiation and Isotopes*. — 2025. — Vol. 215. — P. 111577. DOI: 10.1016/j.apradiso.2024.111577.
36. Bai, Y. [et al.] Synergistic mechanism of mixed cationic/anionic collectors on lepidolite flotation from the perspective of improving the performance of flotation foam // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2023. — Vol. 656. — P. 130354. — DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.130354.
37. Burlatsky, S.F. [et al.] Surface tension model for surfactant solutions at the critical micelle concentration // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2013. — Vol. 393, № 1. — P. 151-160. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.10.020.
38. Cao, Q. [et al.] Synergistic effect of dodecyl sulfonate on apatite flotation with fatty acid collector // *Separation Science and Technology*. — 2016. — Vol. 51, № 8. — P. 1389-1396. DOI: 10.1080/01496395.2016.1147467.
39. Chang, Z. The adsorption behavior of surfactants on mineral surfaces in the presence of electrolytes - a critical review / Z. Chang, X. Chen, Y. Peng // *Minerals Engineering*. - 2018. - Vol. 121, No 1. - P. 66-76. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.03.002.

40. Chernyshova, I.V. Adsorption of fatty acids on iron (Hydr)oxides from aqueous solutions / I.V. Chernyshova, S. Ponnurangam, P. Somasundaran // *Langmuir*. - 2011. - № 27. - P.10007 – 10018.
41. Cruz, N. The interaction of clay minerals with gypsum and its effects on copper–gold flotation / N. Cruz, Y. Peng, E. Wightman, Ning Xu // *Minerals Engineering*. — 2015. — Vol. 77. — P. 121–130. DOI: 10.1016/j.mineng.2015.03.010.
42. Dong L. [et al.] A critical review on the flotation of calcium-containing minerals // *Separation and Purification Technology*. — 2025. — Vol. 360. — Art. 131082. — DOI: 10.1016/j.seppur.2024.131082.
43. Eggenberger, D.N. The solubilities of the normal saturated fatty acids in water / D.N. Eggenberger, F.K. Broome, A.W. Ralston, H.J. Harwood // *Contribution from the Research Laboratory of Amour and Company*. – 1949. – P.1108-1100.
44. Elbendary, A. Influence of operating parameters on the flotation of the Khibiny Apatite-Nepheline Deposits / A. Elbendary, T.N. Aleksandrova, N.V. Nikolaeva // *Journal of Materials Research and Technology*. — 2019. — Vol. 8, № 6. — P. 5080-5090. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.08.027.
45. El-Mofty, S.E. Role of calcium ions and their interaction with depressants in phosphate flotation / S.E. El-Mofty, A.A. El-Midany // *Chemical Papers*. — 2018. — Vol. 72, № 10. — P. 2641-2646. DOI: 10.1007/s11696-018-0499-2.
46. Eskanlou, A. [et al.] Effect of Al³⁺ and Mg²⁺ on the flotation of fluorapatite using fatty- and hydroxamic-acid collectors – A multiscale investigation // *Applied Surface Science*. - 2022. - Vol. 572. - Art. 151499. - DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151499.
47. Fan, X. [et al.] On the mechanism of Ca(OH)₂ structure modulation by surfactants: Experimental and calculative studies // *Journal of Molecular Liquids*. — 2024. — Vol. 403. — Art. 124918. — DOI: 10.1016/j.molliq.2024.124918.
48. Foo, K.Y. Insights into Modeling of Adsorption Isotherm Systems / K.Y. Foo, B.H. Hameed // *Chemical Engineering Journal*. — 2010. — Vol. 156, № 1. — P. 2-10. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
49. Gazem, A. Synergistic enhancement of oil recovery: Integrating anionic-nonionic surfactant mixtures, SiO₂ nanoparticles, and polymer solutions for optimized crude oil extraction / A. Gazem, S. Krishna // *Petroleum*. — 2024. — DOI: 10.1016/j.petlm.2024.10.001.
50. Geng, T. [et al.] Synergistic effect of binary mixtures contained newly cationic surfactant: Interaction, aggregation behaviors and application properties // *Journal of Molecular Liquids*. — 2017. — Vol. 232. — P. 36-44. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.02.055.
51. Cheremisina O.V. Synergistic effect of a mixture of ethoxyphosphoric esters and sodium oleate in aqueous solutions / Cheremisina O.V., **Gorbacheva A.A.**, Balandinsky D.A., Yunizhou Luo,

Ponomareva M.A. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. - 2024. – Vol. 685. – PP. 1 - 10.

52. Gonçalves, R.A. Cationic surfactants: A review / R.A. Gonçalves, K. Holmberg, B. Lindman // *Journal of Molecular Liquids*. — 2023. — Vol. 375, № 1. — P. 121335. — DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121335.

53. Gonçalves, R.A. Double-Chain Cationic Surfactants: Swelling, Structure, Phase Transitions and Additive Effects / R.A. Gonçalves, Y. Lam, B. Lindman // *Molecules*. — 2021. — Vol. 26, no. 13. — P. 3946. — DOI: 10.3390/molecules26133946.

54. Hanumantha Rao, K. Mechanism of oleate interaction on salt-type minerals, Part II. Adsorption and electrokinetic studies of apatite in the presence of sodium oleate and sodium metasilicate / K. Hanumantha Rao, Britt-Marie Antti, E. Forssberg // *International Journal of Mineral Processing*. — 1990. — Vol. 28, No 1-2. — P. 59-79. DOI: 10.1016/0301-7516(90)90027-V.

55. Holland, P.M. Modeling mixed surfactant systems // *Mixed surfactant systems : [сборник]* / edited by P.M. Holland, D.N. Rubingh. — Washington, DC : American Chemical Society, 1992. — P. 31-44. — (ACS Symposium Series ; vol. 501).

56. Holland, P.M. Nonideal mixed micellar solutions // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 1986. — Vol. 26. — P. 111-129.

57. Holland, P.M. Nonideal multicomponent mixed micelle model / P.M. Holland, D.N. Rubingh // *Journal of Physical Chemistry*. — 1983. — Vol. 87, № 11. — P. 1984-1990.

58. Hou, L. Synergistic effects of an amphiphilic drug (propranolol hydrochloride) with cationic surfactants in an aqueous medium: A physicochemical study / L. Hou, B. Wu, Y. Han, H. Qi // *Journal of Molecular Liquids*. — 2024. — Vol. 408. — P. 125327. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.125327.

59. Huang, W., et al. Effects of common ions on the flotation of fluorapatite and dolomite with oleate collector / W. Huang, W. Liu, W. Zhong, X. Chi, F. Rao // *Minerals Engineering*. — 2021. — Vol. 174, № 19. — P. 107213. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107213.

60. Imane, A. Direct flotation of low-grade Moroccan phosphate ores: a preliminary micro-flotation study to develop new beneficiation routes / A. Imane, M. Derqaoui, A. Abdelmoughit, A. Yaacoubi, Khalid El Amari, A. Etahiri, A. Baçaoui // *Arabian Journal of Geosciences*. — 2020. — Vol. 13. — P. 1251-1262.

61. Javadian, S. Electrolyte effect on mixed micelle and interfacial properties of binary mixtures of cationic and nonionic surfactants / S. Javandi, H. Gharibi, Z. Bromand, B. Sohrabi // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2008. — Vol. 318, № 2. — P. 449-456. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.11.005.

62. Jiao, F. [et al.] Synergistic effect and co-adsorption mechanism of a mixed collector on the flotation separation of spodumene from feldspar // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and*

Engineering Aspects. — 2023. — Vol. 676, № 5. — P. 132314. — DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.132314.

63. Jin, S. [et al.] Flotation of cassiterite using alkyl hydroxamates with different carbon chain lengths: a theoretical and experimental study // Minerals Engineering. — 2021. — Vol. 170, no. 1-2. — P. 107025. — DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107025.

64. Junjian, Y. [et al.] Effect of the morphology of adsorbed oleate on the wettability of a collophane surface // Applied Surface Science. — 2018. — DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.03.020.

65. Khan, A.B. [et al.] Transition from antagonistic to synergistic interaction in mixed micellar system by increase in alkyl chain length of alkyl trimethylammonium bromide // Journal of the Indian Chemical Society. — 2022. — Vol. 99, № 1. — P. 100309. — DOI: 10.1016/j.jics.2021.100309.

66. Khuwijitiaru, P. Solubility of saturated fatty acids in water at elevated temperatures / P. Khuwijitiaru, S. Adach, R.i Matsuno // Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry. — 2002. — V.66 (8).— P.1723 – 1726.

67. Kondratev, S.A. Collectability and Selectivity of Physical Adsorption of Carboxylic Acids in Flotation / S.A. Kondratev, I.I. Baksheeva, D.V. Semianova // Journal of Mining Science. — 2017. — Vol. 53, No. 6. — P. 1116-1123. DOI: 10.1134/S1062739117063209.

68. Kondratev, S.A. Relation between Hydrocarbon Radical Structure and Collecting Abilities of Flotation Agent / S.A. Kondratev, D.V. Semianova // Journal of Mining Science. — 2018. — Vol. 54, No. 6. — P. 1024-1034. DOI: 10.1134/S1062739118065180.

69. Kondratev, S.A. Assessment of collecting activity of physically sorbed reagentson the example of easily floatable coking coal sludge / S.A. Kondratev, T.A. Khamzina // Journal of Mining Institute. — 2022. — Vol. 256. — P. 549-559. DOI: 10.31897/PMI.2022.52.

70. Kondratyev, S.A. A revisit of selection the efficiency criterion for flotation reagents of fatty acids class / S.A. Kondratev, D.V. Semianova // Eurasian Mining. — 2017. — Vol. 1. — P. 24-29. DOI: 10.17580/em.2017.01.07.

71. Konopleva, N.G. [et al.] Typomorphism of fluorapatite in the Khibiny alkaline pluton, Kola Peninsula // Geology of Ore Deposits. — 2015. — Vol. 57, No. 7. — P. 576-588. DOI: 10.1134/S1075701514070071.

72. Koopal, L.K., and other. The effect of cationic surfactants on wetting, colloid stability and flotation of silica / L.K. Koopal, T. Goloub, A. De Keizer, M.P. Sidorova // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 1999. — Vol. 151, No. 1-2. — P. 15-25. DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00389-6.

73. Li, H., and other. π - π stack driven competitive /complementary adsorption of aromatic compounds on MIL-53(Al) / H. Li, C. Lin, R. Ma, Y. Chen // Chemosphere. — 2023. — Vol. 337. — P. 139377. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.139377.

74. Liao, R. [et al.] Synthesis, physicochemical property, and antibacterial activity of novel nonionic 1-alkylaminoglycerol Gemini surfactants // *Arabian Journal of Chemistry*. — 2023. — Vol. 16, No. 10. — P. 105111. DOI: 10.1016/j.arabjc.2023.105111.
75. Liu, G. Molecular design of flotation collectors: A recent progress / G. Liu, X. Yang, H. Zhong // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2017. — Vol. 246. — P. 181-195. DOI: 10.1016/j.cis.2017.05.008.
76. Liu, R. [et al.] Flotation separation mechanisms of fluorapatite and muscovite by fatty acid and polyoxymethylene ether phosphate in hard water // *Separation and Purification Technology*. — 2025. — Vol. 360. — P. 131126. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.131126.
77. Liu, Y. [et al.] New focus of the cloud point/Krafft point of nonionic/cationic surfactants as thermochromic materials for smart windows // *Chemical Communications*. — 2022. — Vol. 58, No. 17. — P. 2814-2817. DOI: 10.1039/D1CC06605F.
78. Luciani, L. Poly(ethoxy) anionic surfactants: micellization and adsorption at the solid/liquid interface / L. Luciani, R. Denoyel, J. Rouquerol // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2001. — Vol. 178, No. 1-3. — P. 297-312. DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00720-2.
79. Marabini, A.M. Chelating reagents for flotation / A.M. Marabini, M. Ciriachi, P. Plescia, M. Barbaro // *Minerals Engineering*. — 2007. — Vol. 20, No. 10. — P. 1014-1025. DOI: 10.1016/j.mineng.2007.03.012.
80. Meng, Q. Separation mechanism of ilmenite from titanite with mixed BHA/NaOL collector / Q. Meng, Y. Xu, Z. Yuan, X. Zhao, Y. Du // *Minerals Engineering*. — 2022. — Vol. 176. — P. 107363. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107363.
81. Miao, Y. [et al.] Co-adsorption of NaOL/SHA composite collectors on cassiterite surfaces and its effect on surface hydrophobicity and floatability // *Separation and Purification Technology*. — 2023. — Vol. 308, No. 1. — P. 122954. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.122954.
82. Miao, Y. Experimental and MD study on the effect of SDS/OHA mixed collector co-adsorption on cassiterite flotation / Y. Miao, Q. Feng, W. Su, S. Bai // *Separation and Purification Technology*. — 2024. — P. 126635. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.126635.
83. Miao, Y. Co-adsorption mechanism of NaOL/OHA mixed collectors and its contribution to surface hydrophobicity of micro-fine ilmenite: An experimental and molecular dynamics simulation study / Y. Miao, S. Wen, Q. Feng, S. Bai // *Journal of Molecular Liquids*. — 2025. — Vol. 411. — P. 125689. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.125689.
84. Mitrofanova, G.V. Flotation separation of titanite concentrate from apatite-nepheline-titanite ores of anomalous zones of the Khibiny deposits / G.V. Mitrofanova, V.V. Marchevskaya, A.E. Taran // *Journal of Mining Institute*. — 2022. — Vol. 256. — P. 560-566. DOI: 10.31897/PMI.2022.81.

85. Mokhtari-Shourijeh, Z. Synthesis of porous aminated PAN/PVDF composite nanofibers by electrospinning: Characterization and Direct Red 23 removal / Z. Mokhtari-Shourijeh, S. Langari, L. Montazerghaem, N.M. Mahmoodi // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. — 2020. — Vol. 8, No. 4. — P. 103876. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103876.
86. Olagunju, K.O. Dynamic relationships among phosphate rock, fertilisers and agricultural commodity markets: Evidence from a vector error correction model and Directed Acyclic Graphs / K.O. Olagunju, S. Feng, M. Patton // *Resources Policy*. — 2021. — Vol. 74. — P. 102301. DOI: 10.1016/j.resourpol.2021.102301.
87. Phaodee, P. Anionic and Cationic Surfactant Synergism: Minimizing Precipitation, Microemulsion Formation, and Enhanced Solubilization and Surface Modification / P. Phaodee, D.A. Sabatini // *Journal of Surfactants and Detergents*. — 2021. — Vol. 24, №4. — P. 551-562. DOI: 10.1002/jsde.12512.
88. Pugh, R.J. Flotation depressant action of poly(oxyethylene)alkyl ethers on talc / R.J. Pugh, K. Tjus // *Colloids and Surfaces*. — 1990. — Vol. 47. — P. 179-194. DOI: 10.1016/0166-6622(90)80071-B.
89. Quast, K. Literature review on the interaction of oleate with non-sulphide minerals using zeta potential // *Minerals Engineering*. — 2016. — Vol. 94, №(10-20). — P. 10-20. DOI: 10.1016/j.mineng.2016.04.016.
90. Quast, K.B. A review of hematite flotation using 12-carbon chain collectors // *Minerals Engineering*. — 2000. — V. 13. — № 13. — P. 1361-1376.
91. Rai, B. Design of highly selective industrial performance chemicals: A molecular modelling approach / B. Rai, Pradip // *Mol. Simul.* — 2008. — Vol. 34, №. 15. — p. 1209-1214. DOI: 10.1080/08927020802350927.
92. Roose, P. Amines, aliphatic / P. Roose, K. Eller, E. Henkes, R. Rossbacher, H. Hoke // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. — 2015. — P. 1-55. DOI: 10.1002/14356007.a02_001.pub2.
93. Rosen, M.J. *Surfactants and Interfacial Phenomena* / M.J. Rosen. — 3rd ed. — Hoboken : John Wiley & Sons, 2004. — 444 p.
94. Ruan, Y. [et al.] Effects of metal ions on the flotation of apatite, dolomite and quartz // *Minerals*. — 2018. — Vol. 8, No. 4. — P. 141. DOI: 10.3390/min8040141.
95. Ruan, Y. Review on Beneficiation Techniques and Reagents Used for Phosphate Ores / Y. Ruan, Y. He, Chi // *Minerals*. — 2019. — Vol. 9., №4. — P. 253. DOI: 10.3390/min9040253.
96. Ruan, Y. Synergetic effect of cottonseed fatty acid salt and nonionic surfactant NP-4 in the froth flotation of siliceous-calcareous phosphate rock / Y. Ruan, B. Deng, D. He, R. Chi // *Colloids*

and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2021. — Vol. 622. — P. 126650. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126650.

97. Sajid, M. [et al.] Synoptic view on P ore beneficiation techniques // Alexandria Engineering Journal. — 2022. — Vol. 61, No. 4. — P. 3069-3092. DOI: 10.1016/j.aej.2021.08.039.

98. Santos, H.L. [et al.] Synergetic effects of fatty acids in amazon oil-based collectors for phosphate flotation // Minerals Engineering. — 2023. — Vol. 191. — P. 107932. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107932.

99. Scherlund, M. Stabilization of a thermosetting emulsion system using ionic and nonionic surfactants / M. Scherlund, M. Malmsten, A. Brodin // International Journal of Pharmaceutics. — 1998. — Vol. 173, №(1-2). — P. 103-116. DOI: 10.1016/S0378-5173(98)00219-1.

100. Schuricht, F. Removal of perfluorinated surfactants from wastewater by adsorption and ion exchange — Influence of material properties, sorption mechanism and modeling / F. Schuricht, E.S. Borovinskaya, W. Reschetilowski // Journal of Environmental Sciences. — 2017. — Vol. 54. — P. 160-170. DOI: 10.1016/j.jes.2016.06.011.

101. Sergeev, V.V. Interaction Features of Sodium Oleate and Oxyethylated Phosphoric Acid Esters with the Apatite Surface / V.V. Sergeev, O.V. Cheremisina, A.T. Fedorov, **A.A. Gorbacheva**, D.A. Balandinsky // ACS Omega. — 2022. — Vol. 7, No. 3. — P. 3016-3023.

102. Shah, S.K. Synergistic and antagonistic effects in micellization of mixed surfactants / S.K. Shah, G. Chakraborty, A. Bhattarai, R. De // Journal of Molecular Liquids. — 2022. — Vol. 368. — P. 120678. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.120678.

103. Sharma, S. Phosphorus fertilizer: from commodity to speciality — from fertilizing the field to fertilizing the plant / S. Sharma, P.S. Bindraban, C.O. Dimkpa, R. Pandey // Current Opinion in Biotechnology. — 2024. — Vol. 90. — P. 103198. DOI: 10.1016/j.copbio.2024.103198.

104. Sivamohan, R. Adsorption of oleate species at the fluorite-aqueous solution interface / R. Sivamohan, P. de Donato, J.M. Cases // Langmuir. — 1990. — V. 6. — P. 637 – 644.

105. Sizaire, E. Enzyme stability with essential oils and surfactants. Growing towards green disinfectant detergents / E. Sizaire, S. Di Scipio, J.M. Vicaria, A.I. García López, F. Ríos // Journal of Molecular Liquids. — 2024. — Vol. 405. — P. 125032. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.125032.

106. Somasundaran, P. Dimerization of oleat in aqueous solutions / P. Somasundaran, K.P. Ananthapadmanabhan, I.B. Ivanov // Journal of colloid and interface science. — 1984. — V.99. — № 1. — P.128 – 135.

107. Sun, R. [et al.] Effect of sulfuric acid pretreatment on flotation performance of calcite and fluorite // Minerals Engineering. — 2023. — Vol. 203. — P. 108301. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108301.

108. Theander, K. Synergism and foaming properties in mixed nonionic/fatty acid soap surfactant systems / K. Theander, R.J. Pugh // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2003. — Vol. 267, №1. — P. 9-17. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00482-X
109. Tian, J. [et al.] Adsorption mechanism of new mixed anionic/cationic collectors in a spodumene-feldspar flotation system // *Chemical Engineering Science*. — 2017. — Vol. 164. — P. 99-107. DOI: 10.1016/j.ces.2017.02.013.
110. Vaclavkova, S., and other. Fertilizer and Soil Solubility of Secondary P Sources-The Estimation of Their Applicability to Agricultural Soils / Š. Václavková, M. Šyc, J. Moško, M. Pohořelý, K. Svoboda // *Environmental Science and Technology*. — 2018. — Vol. 52, №17. — P. 1-28. DOI: 10.1021/acs.est.8b02105.
111. Wang, Q. [et al.] The composition, microstructure, interaction with polysaccharides of casein micelles and their potential application as drug delivery-a review // *Food Bioscience*. — 2025. — Vol. 65. — P. 106068. DOI: 10.1016/j.fbio.2025.106068.
112. Wang, Z. [et al.] Effect of clay crystal structure on froth rheology in flotation // *Powder Technology*. — 2024. — Vol. 435. — P. 119395. DOI: 10.1016/j.powtec.2024.119395.
113. Wennerstrom, H. Ionic surfactants with divalent counterions / H. Wennerstrom, A. Khan, B. Lindman, // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 1991. — V. 34. — P. 433 – 449. DOI:10.1016/0001-8686(91)80054-N.
114. Wu, J. [et al.] Anisotropic adsorption of xanthate species on molybdenite faces and edges and its implication on the flotation of molybdenite fines // *Minerals Engineering*. — 2024. — Vol. 207. — P. 108571. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108571.
115. Wu, Y. [et al.] Selective flotation separation of molybdenite and talc by yeast infusion with H₂O₂ peroxidation // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2024. — Vol. 682, No. 5. — P. 132931. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.132931.
116. Xiaoping, L. [et al.] Study on the construction of anionic-cationic surfactant binary mixed system and its wettability alteration performance in tight reservoirs // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2022. — Vol. 633. — P. 127737. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.127737.
117. Xie, J. [et al.] Effects of structure of fatty acid collectors on the adsorption of fluorapatite (001) surface: A first-principles calculations // *Applied Surface Science*. — 2018. — Vol. 444. — P. 699-709. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.03.105.
118. Xie, L. [et al.] Surface interaction mechanisms in mineral flotation: Fundamentals, measurements, and perspectives // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2021. — Vol. 295. — P. 102491. DOI: 10.1016/j.cis.2021.102491.

119. Xing, J. [et al.] Sorption of organic contaminants by biochars with multiple porous structures: Experiments and molecular dynamics simulations mediated by three-dimensional models // *Journal of Hazardous Materials*. — 2023. — Vol. 458, №15. — P. 131953. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.131953.

120. Xu, Y. Study on the flotation behavior and interaction mechanism of ilmenite with mixed BHA/NaOL collector / Y. Xu, Z. Yuan, X. Zhao, Y. Du // *Minerals Engineering*. — 2021. — Vol. 170. — P. 107034. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107034.

121. Yang, S. [et al.] Investigations on the synergistic effect of combined NaOl/SPA collector in ilmenite flotation // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2021. — Vol. 628. — P. 127267. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.127267.

122. Yu, P. [et al.] Synergism mechanism of the combined NaOL-SDBS collector at solid-liquid interface and its response to flotation separation of ilmenite from pyroxene // *Surfaces and Interfaces*. — 2024. — Vol. 51. — P. 104760. DOI: 10.1016/j.surfin.2024.104760.

123. Zeng, M. [et al.] Interaction mechanism of interfacial nano-micro bubbles with collectors and its effects on the fine apatite flotation // *Applied Surface Science*. — 2025. — Vol. 682. — P. 161736. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.161736.

124. Zhang, J. Crystal properties and interaction with flotation reagent of fluorapatite and dolomite / J. Zhang, H. Li, Y. Chai, Q. Zhang // *Minerals Engineering*. — 2023. — Vol. 201. — P. 108204. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108204.

125. Zhang, M. Effect of clay minerals on pulp rheology and the flotation of copper and gold minerals / M. Zhang, Y. Peng // *Minerals Engineering*. — 2015. — Vol. 70. — P. 8-13. DOI: 10.1016/j.mineng.2014.08.014.

126. Zhang, P. Biochars change the sorption and degradation of thiacloprid in soil: Insights into chemical and biological mechanisms / P. Zhang, H. Sun, L. Min, C. Ren // *Environmental Pollution*. — 2018. — Vol. 236. — P. 158-167. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.01.030.

127. Zhuo, X. [et al.] Synergistically effective flotation enrichment of vitrinite by Na removal for high-Na high-inertinite low-rank Zhundong coal // *Journal of Cleaner Production*. — 2023. — Vol. 428, No. 20. — P. 139433. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.139433.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт внедрения

УТВЕРЖДАЮ
Главный инженер
Кировского филиала АО «Апатит»
В.С. Онуфриенко
« 10 » 2024 г.
М.П.



АКТ
о внедрении (использовании) результатов
кандидатской диссертации
Горбачевой Александры Андреевны
по научной специальности (1.4.4, Физическая химия)

Комиссия (специальная) в составе:

Председатель: А.И. Калугин, директор департамента по обогатительному производству;

Члены комиссии: А.Ю. Барабаш, главный специалист обогатительного отдела;
Ю.В. Плешаков, начальник лаборатории технологии обогащения и контроля руды Аналитического центра.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему **«Физико-химические параметры адсорбционных слоев олеата натрия и этоксилированных эфиров фосфорной кислоты»**, представленной на соискание ученой степени кандидата наук, могут быть использованы в инновационной деятельности Кировского филиала АО «Апатит» (Акционерное общество «Апатит») при разработке темы «Исследование поверхностных свойств апатит-нефелиновой руды и взаимодействия флотационных реагентов с апатитом» в виде экспериментальных данных для подбора оптимального состава технологической собирательной смеси.

Использование указанных результатов позволит подбирать и оптимизировать состав собирательной смеси для флотации труднообогатимых апатит-нефелиновых руд.

Результаты использовались при выполнении НИР по Договор № КФА-09-0000784 от 01.12.2023.

Председатель комиссии

Директор департамента
по обогатительному производству, к.т.н.



А.И. Калугин

Члены комиссии:

Главный специалист обогатительного отдела



А.Ю. Барабаш

Начальник лаборатории технологии обогащения
и контроля руды Аналитического центра,
к.т.н.



Ю.В. Плешаков

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Свидетельство о получении патента на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2810351**СОСТАВ РЕАГЕНТНОЙ СМЕСИ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Черемисина Ольга Владимировна (RU), Горбачева Александра Андреевна (RU), Баландинский Даниил Андреевич (RU), Сергеев Василий Валерьевич (RU)*

Заявка № 2023116330

Приоритет изобретения 21 июня 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 27 декабря 2023 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 21 июня 2043 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов