

На правах рукописи

Горбачева Александра Андреевна



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

Специальность 1.4.4. Физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2025

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Черемисина Ольга Владимировна

Официальные оппоненты:

Суходолов Николай Геннадьевич

доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», кафедра коллоидной химии, доцент;

Пошвина Татьяна Александровна

кандидат химических наук, общество с ограниченной ответственностью "Алкорус Инжиниринг", ведущий специалист.

Ведущая организация - федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится **02 июля 2025 г. в 11:00** на заседании диссертационного совета ГУ.4 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, **аудитория № 1171а.**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского Горного университета императрицы Екатерины II и на сайте www.spmi.ru.
Автореферат разослан 30 апреля 2025 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



ГЕРАСИМОВ
Андрей Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 исследования

В отечественной и зарубежной литературе достаточно подробно описано явление возникновения синергизма между

ионогенными и неоионогенными 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., Beena 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 анионактивными 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.

Целью работы является 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 заключается в установление 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 (рН=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).

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 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, pH-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

АПВ, 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, 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 (далее – Перечень ВАК), в 2 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент на изобретение.

Структура 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, обозначены цели и решаемые задачи исследования, сформулированы защищаемые научные положения и практическая значимость.

Первая глава посвящена выявлению особенностей влияния поверхностных характеристик ПАВ на флотационную активность, описанию физико-химического подхода к изучению систем образования адсорбционных слоев и мицелл ПАВ.

Во второй главе описаны используемые экспериментальные и расчетные методы анализа поверхностных явлений, представлены характеристики используемых ПАВ, приведены их структурные формулы, определен алгоритм проведения исследования.

В третьей главе представлены результаты исследования поверхностных адсорбционных слоев индивидуальных ПАВ: получены изотермы

поверхностного натяжения при различных температурах, рассчитаны термодинамические параметры сорбции на границе раздела «жидкость-газ», определены термодинамические свойства ассоциации ПАВ.

В четвертой главе изложены результаты образования термодинамически устойчивых дисперсных систем в результате ассоциации олеата натрия с этоксилированными эфирами фосфорной кислоты, установлена зависимость термодинамических параметров от мицеллярного состава частиц и рассчитаны значения тепловых эффектов и энтропий образования смешанных мицелл.

В пятой главе представлены результаты флотации мономинеральной фракции апатита индивидуальными ПАВ и бинарными смесями. Дана оценка соответствия полученных теоретических данных экспериментальным результатам получения флотационного концентрата P_2O_5 .

В заключении изложены основные научные и практические результаты диссертации.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

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.

Молекулы АПАВ 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 (ККМ). Получены изотермы поверхностного натяжения индивидуальных ПАВ при 284, 296 и 308 К. Измерения проводились при постоянстве ионной силы, обеспечиваемой присутствием NaCl концентрацией 0,01М, и pH = 10.

Поверхностная избыточная концентрация (Γ_m , моль/м²), выведенная из общей формы уравнения адсорбции Гиббса, имеет вид (1):

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

где $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; σ – поверхностное натяжение ПАВ при активности $a_{\text{пав}}$, мДж/м²; $a_{\text{пав}}$ – активность ПАВ в растворе.

Величина Γ_m рассчитана по угловой зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации ПАВ.

Значение поверхностного натяжения для растворов полностью диссоциированного ПАВ типа электролита 1:1 (олеат натрия) имеет вид (2):

$$d\sigma = -RT(\Gamma_+ d\ln a_+ + \Gamma_- d\ln a_-). \quad (2)$$

Учитывая электронейтральность раствора, где $\Gamma_+ = \Gamma_- = \Gamma$ и $a_{\text{пав}} = a_+^{v+} a_-^{v-} = a_+ a_- = a_{\pm}^2$ («+» и «-» относится к катиону и аниону) и $a_{\pm} = f_{\pm} m_{\pm}$, где $a_{\pm}$ – средняя ионная активность ПАВ, $f_{\pm}$ – средний ионный коэффициент активности и $m_{\pm}$ – средняя ионная моляльная концентрация, уравнение (2) приобретает вид (3):

$$d\sigma = -2RT\Gamma d(\ln m_{\pm} + \ln f_{\pm}). \quad (3)$$

Учитывая низкую концентрацию солевого фона (0,01М) и концентрацию ПАВ много меньше 10⁻² моль/л, можно пренебречь величиной $f_{\pm}$ и выражение (3) примет вид (4):

$$d\sigma = -2RT\Gamma d\ln m_{\pm} = -RT\Gamma d\ln m_{\text{пав}}, \quad (4)$$

где $m_{\text{пав}}$ – суммарная моляльная концентрация электролитов: моно- и ди-эфира фосфорной кислоты.

Для всех использованных в работе этоксилированных ПАВ с молярным содержанием моно-эфира «1» и ди-эфира «2» = 1,5:1, получаем (5):

$$\begin{aligned} d\sigma = -RT\Gamma d\ln a_{\text{пав}} &= -RT(\Gamma_1 0.6 dm_{\text{пав}} + 0.4 \Gamma_2 dm_{\text{пав}}) = \\ &= -RT\Gamma d\ln m_{\text{пав}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Площадь поперечного сечения молекулы в ангстрем (S_m) на границе раздела фаз определяли по формуле (6):

$$S_m = \frac{10^{16}}{N_A \cdot \Gamma_m}, [\text{\AA}^2], \quad (6)$$

где N_A – число Авогадро.

Параметры адсорбционных слоев индивидуальных ПАВ, рассчитанные по изотермам поверхностного натяжения, представлены в таблице 1. С увеличением температуры понижается поверхностное натяжение, так как растет давление насыщенного пара, что ведёт к увеличению концентрации молекул в газовой фазе и к уменьшению нескомпенсированности сил на поверхности раздела фаз.

Площадь поперечного сечения молекулы ПАВ в поверхностном слое определяется строением функциональной группы и ее полярностью. С ростом температуры наблюдается кажущееся ее увеличение в мономолекулярном слое вследствие теплового движения молекул воды и ПАВ. Размер функциональной группы этоксилированных эфиров в молекулярном поверхностном слое меньше размера карбоксильной группы олеатона, что объясняется, вероятно, различием в полярности, электростатических взаимодействиях, а главное - наличием гидрофильного сегмента ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) в составе радикала.

Для расчета физико-химических 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), выраженной на единицу объема фазы соответственно, где $G^0 = -RT \ln(\pi/a)$. Стандартное состояние для поверхностной фазы - гипотетический монослой ПАВ при его плотнейшей упаковки, но при поверхностном давлении, равном нулю.

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

Стандартная энергия Гиббса на границе раздела «вода-воздух» рассчитана по данным поверхностного натяжения вблизи ККМ (7):

$$\Delta G_{ad}^0 = RT \ln a_{nav} - \pi \cdot S_m \cdot N_A. \quad (7)$$

Рассчитанные величины энергии Гиббса адсорбции в зависимости от температуры представлены на рисунке 1. 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. Неполярный радикал олеата натрия и наличие бензольного кольца в углеводородном радикале Astolan PE40 при небольшой степени этоксили-

рования, равной 4, определяют гидрофобные свойства ПАВ, причем более значимые, чем у других фосфорорганических ПАВ, что выражается в больших отрицательных значениях 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 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.

Изменение энергии Гиббса ΔG_{mic}^0 агрегации отдельных молекул ПАВ в мицеллы определялось по формуле (8):

$$\Delta G_{mic}^0 = RT(\ln KKM). \quad (8)$$

Рассчитанные значения энергии Гиббса мицеллообразования в зависимости от температуры для исследуемых ПАВ представлены на рисунке 2. Образование мицелл всех ПАВ является самопроизвольным процессом и характеризуется практически одинаковыми значениями энергии Гиббса, отличие термодинамических параметров образования мицелл наблюдается только у олеата натрия.

Используя уравнения изобары, оценены значения тепловых эффектов образования поверхностного слоя и мицелл индивидуальными ПАВ: $\ln K = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S^0}{R}$, и оценены величины энтропии: $\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}$, где ΔS^0 , Дж/(моль·К) и ΔH^0 , кДж/моль – стандартные энтропия и энтальпия процесса образования адсорбционного

слоя/мицеллообразования. Значения тепловых эффектов и энтропий адсорбции и мицеллизации ПАВ представлены на рисунках 3-6.

Отрицательные тепловые эффекты адсорбции проявляют ПАВ с алкильными радикалами, в том числе содержащими наряду с этоксилированными группами бензольные кольца (рисунок 3).

Тепловые эффекты образования поверхностных слоев ПАВ, имеющих в составе углеводородных радикалов только полярные группы ($-O-CH_2-CH_2-$), 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 способствует повышению энтропии адсорбции ПАВ в ряду этоксилированных эфиров.

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.

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.

Для определения физико-химических параметров смешанных мицелл, образуемых бинарными смесями ПАВ, изучены изотермы поверхностного натяжения смеси с различным мольным соотношением компонентов олеат натрия/этоксифилированные эфиры: 0,2/0,8; 0,4/0,6; 0,5/0,5; 0,6/0,4; 0,8/0,2 при температурах 284, 296 и 308 К.

Характер межмолекулярного взаимодействия и стабильность смешанной мицеллы оценили с использованием модели Розена регулярных растворов. Избыточная энергия Гиббса (G^E) связана с избыточной энтальпией смешения (H^E) и избыточной энтропией (S^E) смешения уравнением (9):

$$\Delta G^E = \Delta H^E - T \Delta S^E \quad (9)$$

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 (10):

$$H^E = \beta^m x_1^H (1 - x_1^H) RT, \quad (10)$$

где x_1^H - молярная доля олеата натрия в мицелле, β^m - параметр взаимодействия, который характеризует степень неидеальности смешанной систем.

При подстановке H^E в формулу (9) получаются выражения для расчета коэффициентов активности в бинарной смеси (11):

$$f_{O1} = \exp[\beta^m (1 - x_{O1})^2] \text{ и } f_2 = \exp[\beta^m x_{O1}^2]. \quad (11)$$

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

Для бинарных смесей ПАВ рассчитали доли компонентов в составе мицеллы (X_i^m) по уравнению (12):

$$\frac{[(X_1^m)^2 \ln(\frac{m_{mix}\alpha_1}{m_1 X_1^m})]}{(1-X_1^m)^2 \ln[m_{mix}(1-\alpha_1)/m_2(1-X_1^m)]} = 1, \quad (12)$$

где α_1 и $(1-\alpha_1)$ – мольные доли ПАВ в водном растворе; X_1^m – мольные доли олеата натрия в смешанной мицелле; m_{mix} , m_1 и m_2 – ККМ смеси ПАВ и каждого из компонентов, соответственно.

На основе полученного значения X_1^m оценили параметр взаимодействия ПАВ в смешанной мицелле β^m (13):

$$\beta^m = \frac{\left[\ln\left(\frac{m_{mix}\alpha_1}{m_1 X_1^m}\right) \right]}{(1-X_1^m)^2}. \quad (13)$$

Условием критерия возникновения синергизма и антагонизма в бинарном растворе ПАВ является соответствие неравенствам, представленным в таблице 2.

Таблица 2 – Условие критерия возникновения синергизма и антагонизма в бинарном растворе ПАВ

Синергизм: 1. $\beta^i < 0$	Антагонизм: 1. $\beta^i > 0$
2. $ \beta^i > \left \ln\left(\frac{m_1}{m_2}\right) \right $	2. $ \beta^i > \left \ln\left(\frac{m_1}{m_2}\right) \right $

Стандартную энергию мицеллообразования G_{mic} определили, выбрав для стандартного начального состояния немицеллярных ПАВ гипотетическое состояние при единичной мольной доле x , но с отдельными ионами, ведущими себя как при бесконечном разбавлении, а для стандартного конечного состояния – саму мицеллу.

Зависимость избыточной энтальпии смешения этоксилированных ПАВ от мольной доли олеата натрия в мицелле представлены на рисунке 7.

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

Графическая зависимость значений параметра взаимодействия олеата натрия с этоксилированными эфирами в смешанных мицеллах от температуры представлена на рисунке 8. Величины минимальных значений параметра взаимодействия между ПАВ и избыточной энтальпии образования мицеллы, а также значения энергии Гиббса, теплового эффекта и энтропии мицеллизации представлены в таблице 3 и на рисунках 9-11.

Энергия взаимодействия в смешанных мицеллах зависит от природы ПАВ 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. 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 $n = 6$. 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 взаимо-

действиях 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 12 представлены линейные размеры мицелл на основе индивидуальных ПАВ и бинарных ПАВ, рассчитанные с использованием турбидиметрического метода измерения размеров частиц мицеллярных растворов. Для всех бинарных мицелл характерно уменьшение линейных размеров по сравнению с мицеллами на основе индивидуальных ПАВ.

Таким образом, 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.

На основании значений параметра межмолекулярного взаимодействия и избыточной энтальпии мицеллообразования ПАВ с раз-

личной долей олеата натрия сделаны выводы, что отрицательное значение β^m свидетельствует о вероятностной высокой флотационной активности ПАВ в смеси. Причем все этоксилированные эфиры проявляют физико-химическое сродство к олеату натрия.

Для оценки влияния параметра взаимодействия β^m между молекулами ПАВ в мицелле на флотационную активность проведена флотация 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 рисунке 13.

В процессе флотации апатитовой руды смесью реагентов из класса этоксилированных эфиров фосфорной кислоты с различной степенью этоксилирования и олеата натрия при $\text{pH} = 10$ установлено, что самая высокая степень извлечения P_2O_5 ($93,3 \pm 1,1 \%$) в концентрат обеспечивается использованием бинарной смеси. Наибольшую степень извлечения апатита обеспечивает использование смеси ПАВ, содержащей фосфорорганические эфиры со степенью этоксилирования $n=6$ и линейным алкильным радикалом (Phospholan PE65, Astolan PE60), в мольном соотношении 0,5: 0,5, что соответствует самым отрицательным значениям параметра β^m и самой низкой энергии Гиббса образования мицелл. Использование смеси Astolan PE40: OI_{Na} = 0,2:0,8; Astolan PE55:OI_{Na} = 0,8:0,2, избыточные энтальпии образования смешанных мицелл которых имеет самое низкое значение, обеспечивают более высокую степень извлечения апатита по сравнению с использованием 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 ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. **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. – С. 28-37.

2. Черемисина, О.В. Синергизм в бинарной системе анионных ПАВ из класса этоксифосфатов и жирных кислот / О.В. Черемисина, Д.А. Баландинский, **А.А. Горбачева**, К.А. Малевинская, М.А. Гилев // Естественные и технические науки. – 2025. - №1 (200). – С. 206-218.

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и цитирования Scopus:

3. 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.

4. Cheremisina O.V. Synergistic effect of a mixture of ethoxyphosphoric esters and sodium oleate in aqueous solutions / O.V. Cheremisina, **A.A. Gorbacheva**, D.A. Balandinsky, Luo Yunizhou, M.A. Ponomareva // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2024. – Vol. 685. – PP. 1 - 10.

Патенты:

5. Патент №2810351 Российская Федерация, МПК B03D 1/014 (2006.01); B03D 101/02 (2006.01); СПК B03D 1/014 (2023.08); B03D 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.

Таблица 1 - Характеристика поверхностных слоев, образованных олеатом натрия и этоксилированными эфирами, на границе раздела «вода-воздух»

ПАВ	T, K	ККМ, мкмоль/дм ³	σ , мДж/м ²	π , мДж/м ²	Γ_m , мкмоль/м ²	S_m , Å ²
Олеат натрия	284	275,0	26,88	45,52	2,06	80,74
	296	304,0	26,65	46,35	1,26	131,83
	308	374,0	25,36	46,64	1,13	147,14
Phospholan PE65	284	44,4	46,50	25,50	2,95	56,39
	296	47,0	44,65	27,35	2,89	57,40
	308	53,0	41,10	30,90	2,67	62,19
Astolan PE40	284	37,36	32,80	39,20	2,43	68,25
	296	42,08	30,80	41,20	2,19	75,68
	308	42,72	30,45	41,55	1,44	115,55
Astolan PE60	284	38,49	48,75	23,25	3,43	48,41
	296	41,08	46,30	25,70	2,55	65,18
	308	44,71	44,00	28,00	2,28	72,73
Astolan PE55	284	32,97	40,50	31,50	2,84	58,52
	296	36,43	37,60	34,40	1,58	104,78
	308	37,92	34,70	37,30	1,37	121,49
Фосфол-6	284	32,97	34,20	37,80	5,80	28,62
	296	35,71	33,00	39,00	3,37	49,29
	308	37,54	31,20	40,80	1,80	92,21

Примечание – $\pi = \sigma_0 - \sigma$ - поверхностное давление, мДж/м²

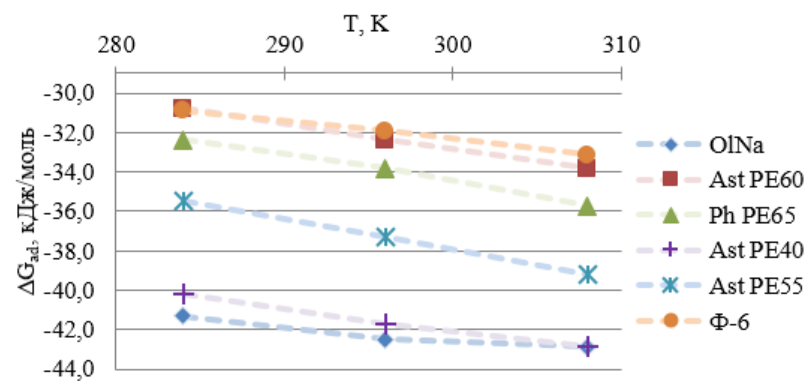


Рисунок 1 – Значения энергии Гиббса адсорбции ПАВ в поверхностном слое

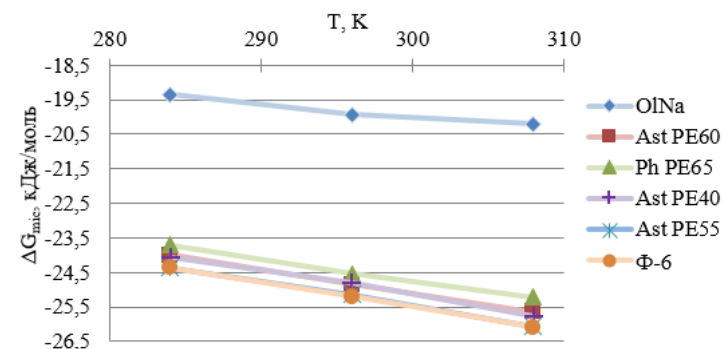


Рисунок 2 – Значения энергии Гиббса мицеллизации ПАВ в объеме водной фазы

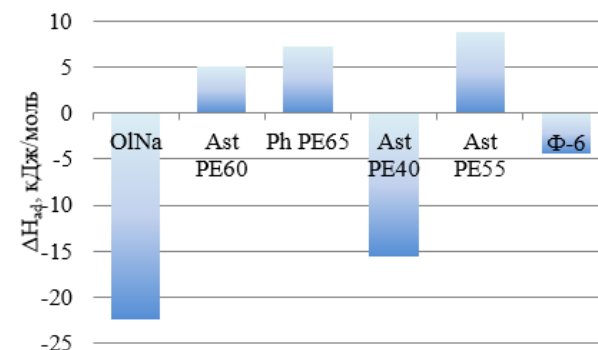


Рисунок 3 – Значения тепловых эффектов адсорбции ПАВ на межфазной границе

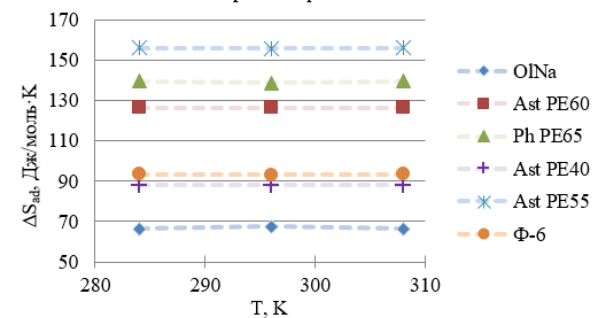


Рисунок 4 – Величины энтропии адсорбционного равновесия на межфазной границе

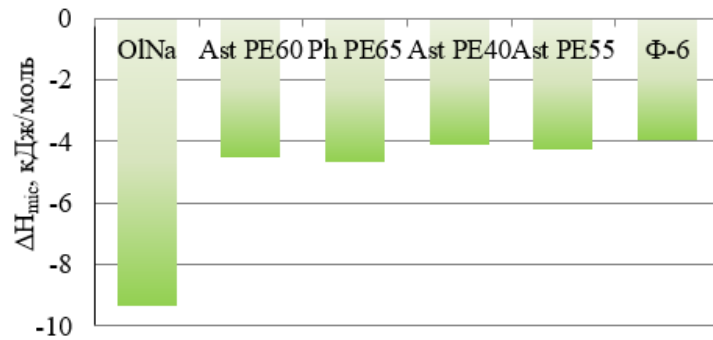


Рисунок 5 – Тепловые эффекты мицеллизации ПАВ

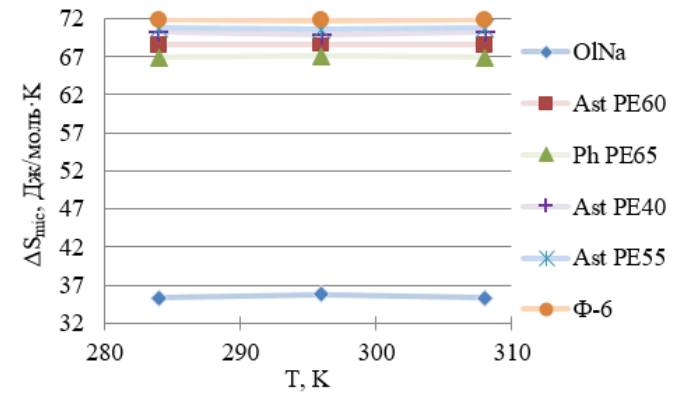


Рисунок 6 – Энтропия мицеллизации ПАВ

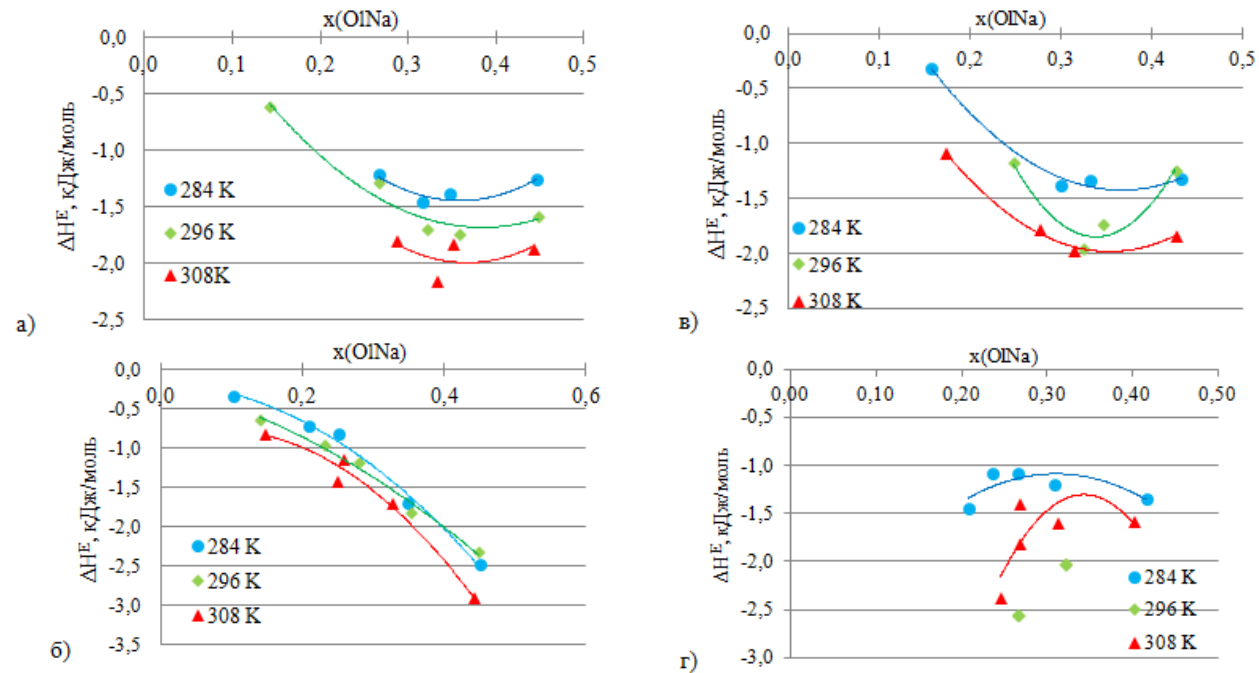


Рисунок 7 – Зависимость избыточной энтальпии смешения от мольной доли олеата натрия в мицелле с а) Phospholan PE65; б) Astolan PE40; в) Astolan PE60; г) Astolan PE55

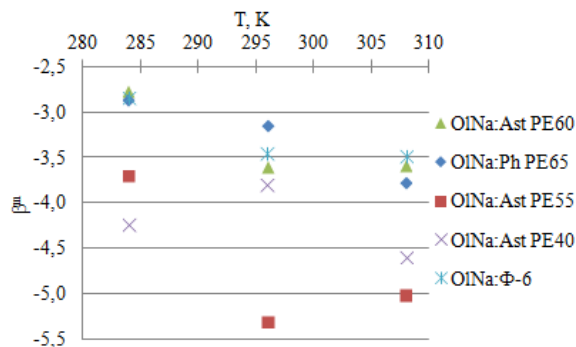


Рисунок 8 – Зависимость минимальных значений параметра взаимодействия олеата натрия с этоксилированными эфирами в смешанных мицеллах от температуры

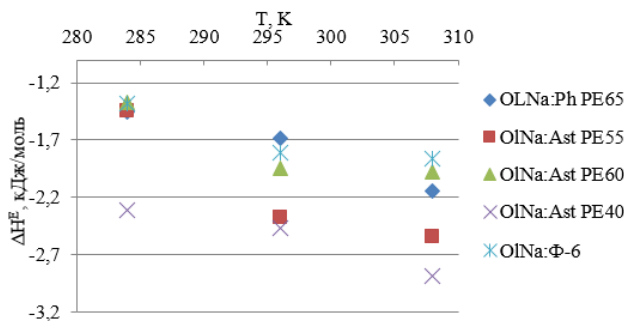


Рисунок 9 – Зависимость избыточной энтальпии образования смешанной мицеллы олеата натрия и этоксилированных эфиров (при $\min \beta^m$) от температуры

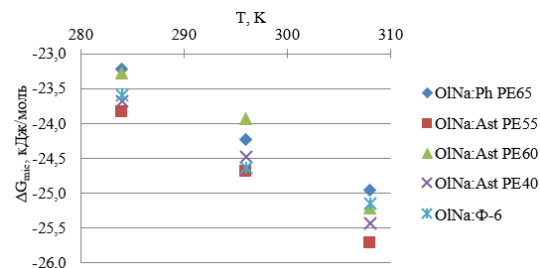


Рисунок 10 – Зависимость энергии Гиббса образования смешанной мицеллы олеата натрия и этоксилированных эфиров (при $\min \beta^m$) от температуры

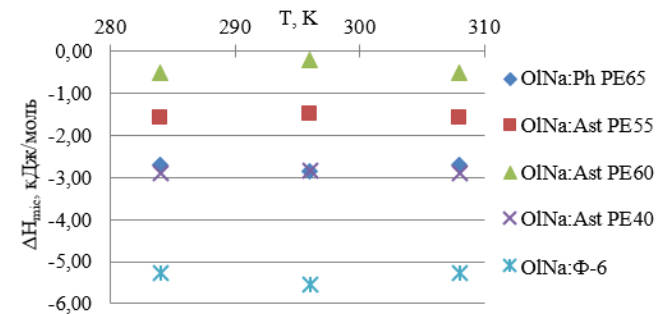


Рисунок 11 – Тепловые эффекты образования смешанных мицелл

Таблица 3 – Значения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования смешанных мицелл ПАВ при разных температурах

α	T, K	β^m	ΔH^E , кДж/моль	x(OI Na)	x(PE)	ΔG^{mic} , кДж/моль	ΔS^{mic} , Дж/моль·K	ΔH^{mic} , кДж/моль
OI Na: Ph PE65 $\alpha(\text{OI Na}) = 0,5$	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	$-25,0 \pm 1,1$		$-2,70 \pm 0,12$
OI Na: Ast PE55 $\alpha(\text{OI Na}) = 0,2$	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	$-25,7 \pm 1,1$		$-1,58 \pm 0,07$
OI Na: Ast PE60 $\alpha(\text{OI Na}) = 0,5$	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	$-25,2 \pm 1,2$		$-0,52 \pm 0,02$
OI Na: Ast PE40 $\alpha(\text{OI Na}) = 0,8$	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	$-25,4 \pm 1,3$		$-2,91 \pm 0,14$
OI Na: Ф-6 $\alpha(\text{OI Na}) = 0,5$	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	$-25,2 \pm 1,1$		$-5,27 \pm 0,22$

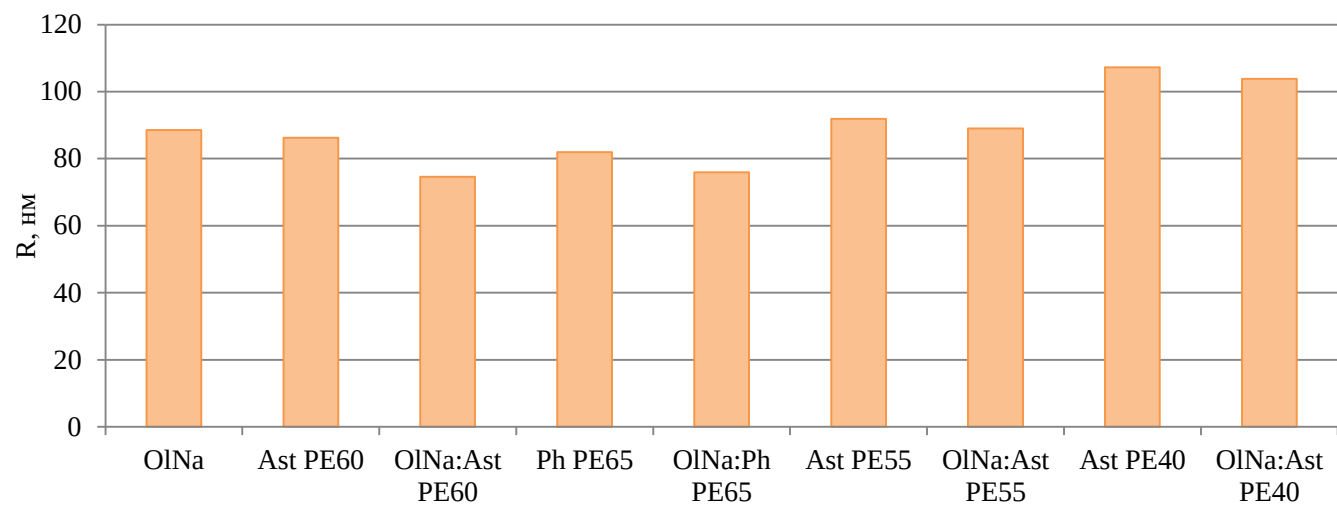


Рисунок 12 – Радиусы мицелл индивидуальных ПАВ и бинарных смесей

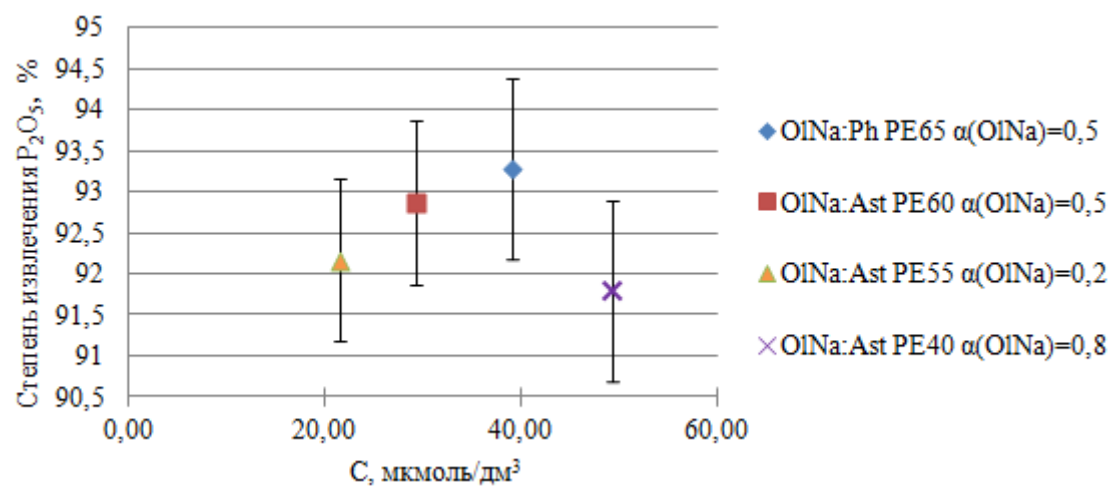


Рисунок 13 – Зависимость степени извлечения апатита от концентрации смеси ПАВ