

УДК 544.774.54-165

**О. В. Перлова, В. В. Чернецкая**Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФОСФИНОКСИДА  
РАЗНОРАДИКАЛЬНОГО В ПАРАФИНЕ**

Установлено влияние состава твердой и жидкой фаз на некоторые коллоидно-химические свойства (краевой угол смачивания, динамическая вязкость, дисперсность, удельная поверхность) суспензий твердых растворов фосфинооксида разнорадикального (ФОР) в парафине. Определена концентрация твердого раствора ФОР в парафине, оптимальная для использования данного реагента в качестве носителя при флотационном извлечении соединений редких металлов.

**Ключевые слова:** коллоидная химия, фосфинооксид разнорадикальный, парафин, твердый раствор, суспензия.

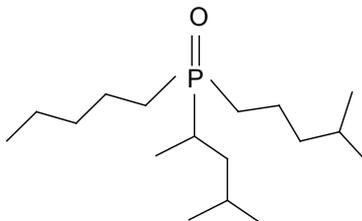
В последние годы остро стоит проблема выделения высокотоксичных компонентов из больших объемов разбавленных растворов, в частности, ионов тяжелых металлов из сточных вод [1]. Для решения этой проблемы целесообразно использовать метод ионной флотации, отличающийся простотой, высокой производительностью и эффективностью [2, 3]. Проблема поиска и подбора флотационных коллекторов, в частности, носителей при реализации сорбционной флотации (флотации с носителем [2, 3]) – одна из наиболее важных в теории и практике ионной флотации. Тонкодиспергированные твердые растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в парафине, представляющие собой шарики парафина, поверхность которых модифицирована ПАВ, являются эффективными флотационными носителями соединений тяжелых металлов [4-9]. Использование таких носителей, хорошо адсорбирующих ионы металлов [10-14] и обладающих высокой естественной гидрофобностью [15], позволяет не только снизить стоимость процесса очистки за счет уменьшения расхода и возможности регенерации носителя, но и предотвратить вторичное загрязнение очищаемых растворов используемыми ПАВ.

Цель работы – установить влияние состава твердой и жидкой фаз на коллоидно-химические свойства суспензий твердых растворов фосфинооксида разнорадикального в парафине для оптимизации процесса флотационного извлечения соединений редких металлов с помощью данных собирателей (носителей).

**Материалы и методы исследования**

Объектами исследования служили твердые растворы ФОР в парафине, концентрация которых изменялась от 0,1 до 1,0 моль/кг, а также их 0,5% водные суспензии. Твердые растворы ФОР в парафине готовили путем растворения в нагретом до 60 – 70 °С (жидком) парафине необходимого количества ФОР и последующего охлаждения раствора.

Для приготовления твердых растворов использовали гомогенизированный парафин с температурой плавления  $53 \pm 2^\circ\text{C}$  и изготовленный на опытном производстве Института органической химии НАН Украины ФОР следующего строения



Суспензии твердых растворов ФОР в парафине получали с помощью ультразвукового диспергатора УЗГ13 – 01/22 с частотой стриктора 22 кГц в течение 300 с. Перед диспергированием воду и диспергируемое вещество, для плавления последнего, нагревали до  $60 - 70^\circ\text{C}$ . При диспергировании твердого раствора ФОР в парафине молекулы ФОР ориентировались на поверхности частиц парафина таким образом, что полярными группами они обращались в воду (полярная жидкость). Суспензию получали путем охлаждения полученной эмульсии до комнатной температуры.

Изучение распределения частиц дисперсной фазы суспензий по размерам проводили по микрофотографиям, полученным с помощью микроскопа марки Sigeta MB-508, снабженного камерой Горяева. Для анализа произвольно выбирали три поля зрения, перемещая образец под микроскопом. Для характеристики дисперсности использовали следующие величины [16]: среднечисленный

$$\bar{d}_{\text{сч}} = \sum n_i d_i / \sum n_i, \text{ среднемассовый диаметр } \bar{d}_{\text{см}} = \sum n_i d_i^4 / \sum n_i d_i^3,$$

коэффициент полидисперсности  $\Pi = \bar{d}_{\text{сч}} / \bar{d}_{\text{см}}$ , относительное содержание частиц  $W_i = (n_i / \sum n_i) \cdot 100\%$  ( $n_i$  – количество частиц фракции диаметром  $d_i$ ).

Удельную поверхность частиц дисперсной фазы суспензий рассчитывали по уравнению:  $S_{\text{уд.}} = 6 / \bar{d}_{\text{сч}} \cdot \rho$  ( $\rho$  – плотность твердых растворов ФОР в парафине).

Краевой угол смачивания поверхности парафина и твердых растворов ФОР в парафине дистиллированной водой определяли методом растекающейся капли [17].

Динамическую вязкость суспензий измеряли с помощью капиллярного вискозиметра типа ВПЖ–2 (диаметр капилляра составлял 0,82 мм). Плотность суспензий определяли весовым (пикнометрическим) методом. Толщину гидратной оболочки ( $\delta$ ) частиц дисперсной фазы суспензий находили на основании вискозиметрических исследований с использованием уравнения Эйнштейна [16].

В качестве водной фазы использовали дистиллированную воду и  $2 \cdot 10^{-4}$  М растворы солей лантана (III), церия (III), церия (IV) и тория (IV), а именно:  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в присутствии  $0,02$  моль/дм<sup>3</sup> серной кислоты. Значения pH растворов равнялись 2. Подобные системы характерны для сточных вод предприятий уранодобывающей промышленности [18] и производств по переработке монацитовых руд концентри-

рованной серной кислотой с последующим выщелачиванием водой сульфатов РЗЭ и тория [19].

Носитель вводили в сульфатные растворы солей редких металлов в виде 0,5% водной суспензии в количестве 1 моль ФОР на 1 моль металла. В результате взаимодействия суспензии носителя с соединениями редких металлов происходило образование суспензий сублатов (продуктов взаимодействия носителя с извлекаемыми ионами [2]).

Значения рН растворов изменяли с помощью 1 М растворов КОН и  $H_2SO_4$  и измеряли с помощью универсального иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом. В работе использовали электронные аналитические весы OHAUS AR 3130.

### Результаты исследований и их анализ

Проведенные исследования показали (рис. 1, табл. 1), что все изученные системы являются микрогетерогенными (диаметры частиц дисперсной фазы суспензий лежали в пределах от 0,5 до 6 мкм, наиболее часто встречались частицы диаметром 1 мкм) и полидисперсными (коэффициент полидисперсности меньше единицы).

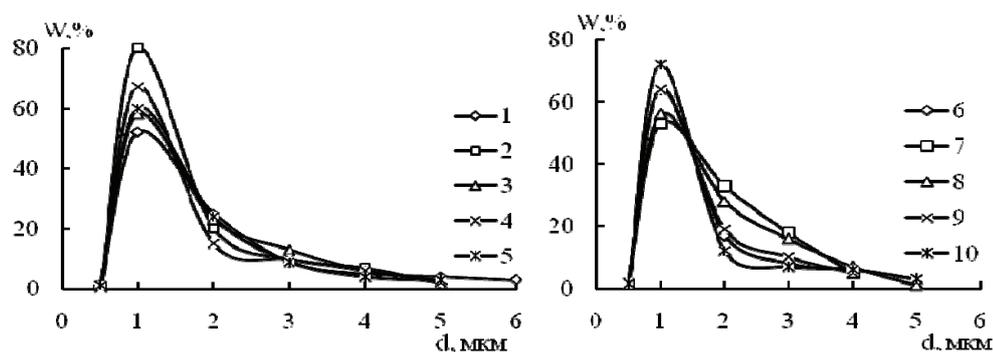


Рис. 1. Относительное содержание (W) частиц различных размеров в исследуемых суспензиях твердых растворов ФОР в парафине.

Концентрация твердого раствора, моль/кг: 0,1 (1), 0,2 (2), 0,3 (3), 0,4 (4), 0,5 (5), 0,6 (6), 0,7 (7), 0,8 (8), 0,9 (9), 1,0 (10).

Среднечисленные и среднемассовые диаметры, удельная поверхность, коэффициенты полидисперсности зависят от концентрации твердых растворов (табл. 1), причем с увеличением количества ФОР в твердом растворе среднечисленный диаметр частиц дисперсной фазы суспензий уменьшается, а их удельная поверхность увеличивается.

Возрастание концентрации твердого раствора ФОР в парафине от 0,1 до 1,0 моль/кг приводит к понижению гидрофобности поверхности (рис. 2 а).

Поверхность твердого раствора ФОР в парафине становится гидрофильной при его концентрации 0,8 моль/кг, а насыщение поверхности парафина фосфорильными группами наблюдается при концентрации твердого раствора 0,9 моль/кг. Динамическая вязкость суспензий и толщина гидратной оболочки частиц их дисперсной фазы (рис. 2 б, в) резко возрастают в области концентраций

твердых растворов ФОР в парафине, соответствующих гидрофильной поверхности их частиц.

Таблица 1  
Влияние концентрации (С) твердых растворов ФОР в парафине на параметры дисперсности, удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) и толщину гидратной оболочки ( $\delta$ ) частиц дисперсной фазы суспензий

С, моль/кг	$\bar{d}_{ср}$ , мкм	$\bar{d}_{ср}$ , мкм	П	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$\delta$ , нм
0,1	1,80	3,93	0,46	3,33	27
0,2	1,70	3,98	0,43	3,54	29
0,3	1,67	3,07	0,55	3,59	33
0,4	1,65	3,55	0,47	3,64	54
0,5	1,64	3,55	0,47	3,65	60
0,6	1,63	3,76	0,43	3,69	66
0,7	1,62	2,49	0,65	3,71	68
0,8	1,60	2,53	0,63	3,76	70
0,9	1,59	3,35	0,48	3,77	95
1,0	1,54	3,78	0,41	3,89	111

Полученные результаты объясняются увеличением количества полярных (фосфорильных) групп ФОР на поверхности частиц парафина. Это приводит к росту количества молекул воды, окружающих каждую полярную группу ПАВ, а, следовательно, к повышению гидрофильности поверхности (рис. 2 а) и возрастанию толщины гидратной оболочки вокруг частиц дисперсной фазы суспензий (табл. 1, рис. 2 в).

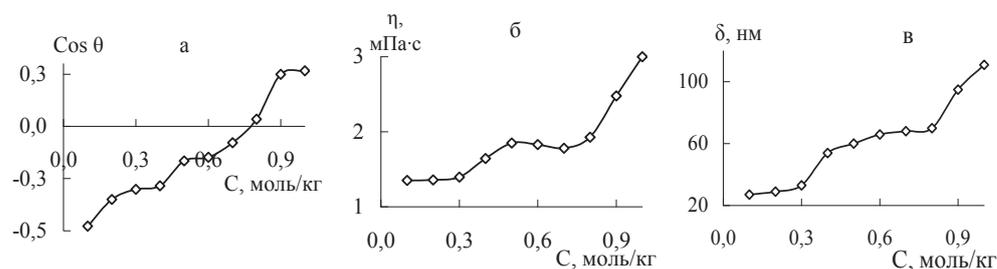


Рис. 2. Влияние концентрации (С) твердых растворов ФОР в парафине на: а – краевой угол смачивания ( $\text{Cos } \theta$ ) их поверхности дистиллированной водой; б – динамическую вязкость ( $\eta$ ) суспензий; в – толщину гидратной оболочки ( $\delta$ ) частиц дисперсной фазы суспензий.

Значение pH водной фазы б.

Изучение коллоидно-химических свойств суспензий тонкодиспергированного твердого раствора ФОР в парафине проводится нами в связи с перспективой использования данного реагента в качестве флотационного носителя соединений редких металлов. Поэтому представляло интерес выяснить влияние рН водной фазы и природы растворенного вещества на краевой угол смачивания поверхности твердого раствора ФОР в парафине дистиллированной водой, динамическую вязкость суспензий сублатов и толщину гидратной оболочки их частиц при постоянной концентрации твердого раствора ФОР в парафине.

Значение рН жидкой фазы (дистиллированной воды) оказывает влияние на коллоидно-химические свойства твердых растворов и частиц дисперсной фазы суспензий (рис. 3). При подкислении суспензий твердых растворов ФОР в парафине от рН 6 до рН 2 косинус краевого угла смачивания поверхности, динамическая вязкость суспензий и толщина гидратной оболочки частиц их дисперсной фазы практически не изменяются. Напротив, при подщелачивании суспензий твердых растворов в парафине от рН 7 до рН 10 наблюдается резкое возрастание динамической вязкости суспензий в связи с увеличением толщины гидратной оболочки частиц дисперсной фазы, сопровождающееся незначительным увеличением гидрофобности поверхности.

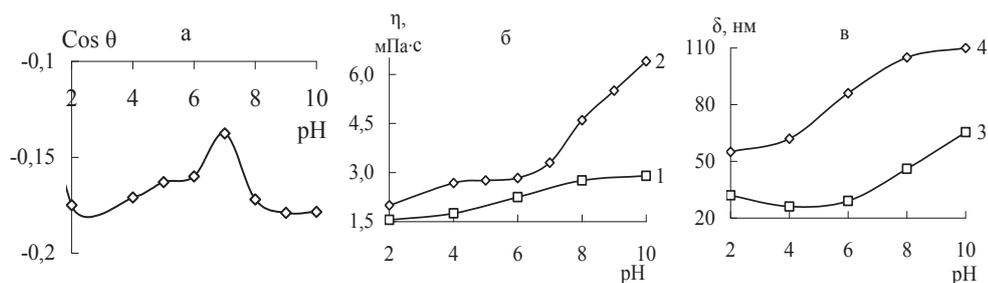


Рис. 3. Влияние значения рН водной фазы на: а – краевой угол смачивания ( $\text{Cos } \theta$ ) поверхности твердого раствора ФОР в парафине дистиллированной водой; б – динамическую вязкость ( $\eta$ ) суспензий; в – толщину гидратной оболочки ( $\delta$ ) частиц дисперсной фазы суспензий носителя (1, 3) и лантансодержащего сублата (2, 4).

Концентрация твердого раствора ФОР в парафине 0,5 моль/кг.

При изменении рН сульфатного раствора лантана (III), содержащего добавку суспензии 0,5 моляльного твердого раствора ФОР в парафине от 2 до 10 динамическая вязкость суспензий сублатов и толщина гидратной оболочки частиц их дисперсной фазы возрастают (рис. 3), причем численные значения данных величин значительно выше, чем в случае суспензий носителя. Это связано, по-видимому, с возрастанием размера частиц дисперсной фазы сублатов в результате адсорбции соединений лантана (III) на поверхности частиц носителя.

Зависимость динамической вязкости суспензий сублатов от концентрации твердых растворов имеет сложный характер (рис. 4). Этот характер аналогичен для суспензий, водной фазой которых являются соли лантана (III) и тория (IV) (рис. 4 а) или соли церия с разными степенями окисления (рис. 4 б). В случае лан-

тан- и торийсодержащих сублатов максимальные значения динамической вязкости суспензий и, соответственно, толщины гидратной оболочки частиц их дисперсной фазы (табл. 2) наблюдаются при использовании 0,2 и 0,5 моляльных твердых растворов ФОР в парафине, а в случае церийсодержащих сублатов – при использовании 0,1, 0,6 и 1,0 моляльных твердых растворов ФОР в парафине.

По-видимому, при использовании перечисленных концентраций носителя происходит его максимально полное взаимодействие с сульфатными и гидроксокомплексами металлов. Это связано с расположением полярных групп ФОР на поверхности шариков парафина, благоприятным для геометрического строения комплексов металлов, присутствующих в растворах при данном рН.

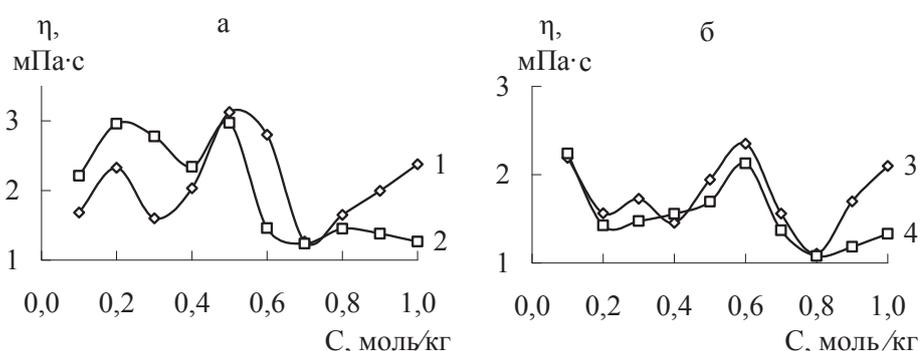


Рис. 4. Влияние концентрации (С) твердых растворов ФОР в парафине на динамическую вязкость ( $\eta$ ) суспензий сублатов, содержащих 1 – лантан (III), 2 – торий (IV), 3 – церий (III) и 4 – церий (IV). Значение рН растворов 2.

Сравнительный анализ величин толщины гидратной оболочки частиц дисперсной фазы суспензий носителя и суспензий сублатов (табл. 2) показал, что при использовании твердых растворов ФОР в парафине с концентрацией 0,1 – 0,6 моль/кг образуются частицы сублатов, имеющие более выраженную гидратную оболочку, чем частицы носителя. При концентрации твердого раствора ФОР в парафине 0,7 – 1,0 моль/кг в большинстве случаев частицы сублатов менее гидратированы, чем частицы носителя. В целом необходимо отметить, что частицы лантан- и торийсодержащих сублатов характеризуются наличием более выраженной гидратной оболочки, чем частицы церийсодержащих сублатов (табл. 2).

Для максимального взаимодействия соединений тория (IV) и лантана (III) с носителем наиболее целесообразно использовать суспензии 0,2 или 0,5 моляльных твердых растворов ФОР в парафине, а церия (III) и (IV) – суспензии 0,1 или 0,6 моляльных твердых растворов ФОР в парафине. При разработке технологии флотационного извлечения соединений редких металлов с помощью изученного носителя необходимо учитывать объем вводимой суспензии, поэтому предпочтение следует отдать более концентрированным твердым растворам.

Таблица 2

Влияние концентрации (С) твердых растворов ФОР в парафине на толщину гидратной оболочки ( $\delta$ ) частиц дисперсной фазы суспензий носителя и сублатов

С, моль/кг	$\delta$ , нм				
	Носитель	Металлсодержащий сублат			
		Торий (IV)	Лантан (III)	Церий (III)	Церий (IV)
0,1	27	94	62	96	93
0,2	29	119	94	37	49
0,3	33	111	51	41	60
0,4	54	92	78	47	39
0,5	60	116	121	81	73
0,6	66	38	89	57	92
0,7	68	14	77	30	47
0,8	70	37	52	17	50
0,9	95	30	73	58	56
1,0	111	17	88	76	76

Таким образом, в качестве носителя соединений редких металлов наиболее целесообразно использовать суспензии твердых растворов ФОР в парафине с концентрацией 0,5 – 0,6 моль/кг и pH 6 – 7. При этих условиях имеет место сбалансированное сочетание на поверхности частиц парафина количества полярных групп ПАВ, способных взаимодействовать с извлекаемыми соединениями, и гидрофобных участков поверхности парафина, способных взаимодействовать с пузырьками воздуха при флотации.

### Литература

1. *Запольський А.К.* Водопостачання, водовідведення та якість води. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с.
2. *Кузькин С.Ф., Гольман А.М.* Флотация ионов и молекул. – М.: Недра, 1971. – 136 с.
3. *Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф.* Коллоидно – химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация. – Киев: УМК ВО, 1982. – 215 с.
4. *Костик В.В.* Тонкодиспергированные твердые растворы ионогенных ПАВ в парафине как флотационные собиратели истинно- и коллоидно-растворенных веществ // Дисс...канд. хим. наук. – Одесса, 1988. – 217 с.
5. *Скрылев Л.Д., Костик В.В., Сазонова В.Ф., Солдаткина Л.М.* Тонкодиспергированные твердые растворы первичных алифатических аминов в парафине как флотационные собиратели ионов урана // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1990. – № 2. – С. 2–6.
6. *Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Эрнандес Р.Г.* Тонкодиспергированные твердые растворы пальмитиновой кислоты в парафине как флотационные собиратели ионов тория // Изв. вузов. Горный журнал. – 1993. – № 2. – С. 126–130.
7. *Менчук В.В., Перлова О.В., Ширькалова А.А., Менчук Е.М.* Флотационное выделение тория (IV) с помощью тонкодиспергированных твердых растворов диалкилфосфиновых кислот в парафине // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, № 5. – С. 482–490.

8. Перлова О.В., Кацарская Е.В. Флотационное выделение тория (IV) из разбавленных сульфатных растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов трибутилфосфата в парафине // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 3. – С. 199–202.
9. Перлова О.В., Ширькалова А.А. Флотационное извлечение соединений урана (VI) из разбавленных водных растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов триалкиламина в парафине // Вода: химия и экология. – 2012. – № 11. – С. 35–40.
10. Скрялев Л.Д., Костик В.В., Стрельцова Е.А. Адсорбция оксоанионов вольфрама тонкодиспергированными твердыми растворами первичных алифатических аминов в парафине // Укр. хим. журнал. – 1988. – Т. 54, № 5. – С. 480–484.
11. Скрялев Л.Д., Костик В.В., Пурич А.Н., Данилюк А.Ю. Адсорбция ванадат-ионов тонкодиспергированными твердыми растворами первичных алифатических аминов в парафине // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1987. – № 5. – С. 22–26.
12. Perlova O.V., Sazonova V.F., Pivneva V.V. The trialkylamine thin-dispersed solid solutions in paraffin as the uranium (VI) adsorbents // Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application. – X Ukrainian-Polish Symposium, September 26 – 30, 2006. – Proceedings, part 2. – Lviv, 2006. – P. 18–19.
13. Perlova O.V., Strel'tsova O.O., Perlova N.O., Menchuk V.V. Sorption of the thorium (IV) compounds on paraffin surface modified by surfactants // Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application. – XII Polish – Ukrainian Symposium, August 24 – 28, 2010. – Kielce-Ameliówka, 2010. – P. 107.
14. Перлова О.В. Термодинамика и механизм адсорбции соединений тория (IV) частицами твердых растворов триалкиламина в парафине // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – № 5. – С. 171–175.
15. Поверхностно-активные вещества: Справочник / А.А. Абрамзон, В.В. Бочаров, Г.М. Гаевой и др. // Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979. — 376 с.
16. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
17. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества: Синтез, анализ, свойства, применение. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
18. Бахуров В.Г., Луценков И.К., Шашкина Н.Н. Радиоактивные отходы урановых заводов. – М.: Атомиздат, 1965. – 151 с.
19. Косынкин В.Д., Селивановский А.К., Федулова Т.Т. Технология получения индивидуальных редкоземельных элементов из монацитовых концентратов // Минеральное сырье. – 2000. – № 2. – 102 с.

Стаття надійшла до редакції 23.05.14

### О. В. Перлова, В. В. Чернецкая

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
химический факультет, кафедра физической та коллоидной химии,  
вул. Дворянская, 2, Одеса, 65082, Украина

## КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУСПЕНЗІЙ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ФОСФІНОКСИДУ РІЗНОРАДИКАЛЬНОГО В ПАРАФІНІ

### Резюме

Встановлено вплив складу твердої і рідкої фаз на деякі колоїдно-хімічні властивості (крайовий кут змочування, динамічна в'язкість, дисперсність, питома поверхня) суспензій твердих розчинів фосфіноксиду різнорадикального (ФОР) в парафіні. Визначена концентрація твердого розчину ФОР в парафіні, оптимальна для використання цього реагенту в якості носія при флотаційному вилученні сполук рідкісних металів.

**Ключові слова:** колоїдна хімія, фосфіноксид різнорадикальний, парафін, твердий розчин, суспензія.

**O. V. Perlova, V. V. Chernetskaya**

I.I.Mechnikov Odessa national university,  
Department of Physical and Colloidal Chemistry,  
Dvoryanskaya st, 2, Odessa, 65082, Ukraine

## **COLLOIDAL-CHEMICAL PROPERTIES OF THE SUSPENSIONS OF DIFFERENT RADICAL PHOSPHINE OXIDE IN PARAFFIN SOLID SOLUTIONS**

### **Summary**

The influence of the composition of the solid and liquid phases to some colloid-chemical properties (wetting angle, dynamic viscosity, dispersion, specific surface) of the suspensions of different radical phosphine oxide (DRPO) solid solutions in paraffin. The concentration of the solid solution of DRPO in paraffin, optimum for using this reagent as a carrier during flotation extracting of rare metals compounds were determined.

**Keywords:** colloidal chemistry, different radical phosphine oxide, paraffin, solid solution, suspension