

УДК 544.77.052.5:547.295.5

В. Ф. Сазонова, М. К. Кожемяк

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии
ул. Дворянская, 2, Одесса 65026, Украина
e-mail: vsazonova@onu.edu.ua

МЕХАНИЗМ ФЛОТАЦИИ ТОНКОЭМУЛЬГИРОВАННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Установлено, что механизм флотации тонкоэмульгированных жирных кислот определяется знаком и величиной электрокинетического потенциала капель жирных кислот и пузырьков воздуха, а также соотношением сил притяжения и отталкивания между каплями и пузырьками, которые, в свою очередь, являются функциями рН среды. Показано, что в слабо кислой среде (рН 6) степень извлечения составляет 97%, процесс флотации описывается кинетическим уравнением первого порядка, а взаимодействие капель и пузырьков осуществляется в отсутствие энергетического барьера отталкивания между ними. При увеличении кислотности среды (до рН 2) степень извлечения уменьшается до 40%, порядок кинетического уравнения изменяется с первого на второй, а закрепление капель на поверхности пузырьков воздуха происходит в результате дальнего взаимодействия (в дальнем потенциальном минимуме на кривой зависимости потенциальной энергии взаимодействия капель и пузырьков от расстояний между ними).

Ключевые слова: флотация, эмульсия, жирные кислоты, электрокинетический потенциал, энергетический барьер отталкивания.

Жирные кислоты, как индивидуальные (каприловая, пеларгоновая, каприновая, ундекановая, лауриновая), так и их фракции (в основном $C_7 - C_9$) широко используются при экстракционном извлечении и разделении цветных и редких металлов (медь, кобальт, никель, рений, вольфрам, молибден, лантан и др. [1-5]). В процессе экстракции жирные кислоты в результате капельного уноса попадают в сточные воды и технологические растворы, что затрудняет переработку последних и создает угрозу загрязнения открытых водоемов неочищенными сточными водами. Наиболее рациональным решением указанной проблемы является извлечение эмульгированных жирных кислот методом флотации. Опыт показывает [6-8], что при соблюдении оптимального режима флотационного процесса концентрацию эмульгированных органических жидкостей в сточных водах можно снизить на 96-98%. В общем случае, для выяснения оптимальных условий флотации необходимы сведения о ее скорости и характере элементарных стадий, т.е. о механизме флотации.

Целью данной работы явилось выяснение механизма флотации тонкоэмульгированных жирных кислот путем изучения влияния рН среды на кинетику их флотационного выделения.

Объектами исследования служили высокодисперсные эмульсии каприловой ($C_7H_{15}COOH$), пеларгоновой ($C_8H_{17}COOH$), каприновой ($C_9H_{19}COOH$) и ундекановой

(C₁₀H₂₁COOH) кислот. Эмульсии получали в отсутствие эмульгатора путем ультразвукового диспергирования жирных кислот в дистиллированной воде. Радиус капель эмульсий, определенный микроскопически с помощью бинокулярного микроскопа типа БИОЛАМ АУ-26У4.2 (ЛОМО), снабженного камерой Горяева, лежал в пределах 2,5 – 6,0 мкм, а наиболее вероятный радиус (r_n) составлял 3,2 мкм. Расчет кривых распределения осуществляли по методике, описанной в литературе [9]. Радиус пузырьков воздуха, определенный фотографически, равнялся 75 мкм.

Извлечение дисперсной фазы эмульсий осуществляли на флотационной установке пневматического типа [10], основной частью которой являлась стеклянная колонка, дном которой и одновременно диспергатором воздуха служила стеклянная пористая пластинка, позволяющая получать пузырьки радиусом 70-80 мкм. Объем раствора, заливаемого в колонку равнялся 100 см³, а расход воздуха – 0,037 см³ на 1 см² пористой пластинки. Об эффективности флотации судили по степени извлечения жирной кислоты $\alpha = [(C_0 - C) \cdot 100] / C_0$. Концентрацию кислоты в эмульсии до (C₀) и после (C) флотации определяли экстракционно-фотометрически [11] при соблюдении условий, описанных в работе [12]. Расчет энергии гетерокоагуляционного взаимодействия капель эмульсий и пузырьков воздуха в элементарном акте флотации осуществляли с помощью теории ДЛФО, уравнения которой приведены в работе [12]. Электрокинетический (ζ) потенциал капель эмульсий и шариков парафина, имитирующих пузырьки воздуха [13], определяли методом микроэлектрофореза [14], а величину ζ -потенциала рассчитывали с помощью уравнения Смолуховского [15].

Для выяснения механизма флотационного извлечения тонкоэмульгированных жирных кислот, анализ кинетических закономерностей процесса флотации осуществляли с позиций формальной кинетики [16] и позиций теории гетерокоагуляции (теории ДЛФО), базирующейся на представлениях Б.В. Дерягина, Л.Д. Ландау, Фервея и Овербека [17]).

Изучение процесса флотации с позиций формальной кинетики показало, что флотационное извлечение тонкоэмульгированных жирных кислот из эмульсий с рН 5 и 6 хорошо описывается уравнением первого порядка (рис. 1а, кривые 1-4 и 1б, кривая 2)

$$-\frac{dC}{dt} = K \cdot C, \quad (1)$$

или в интегральной форме

$$\lg(A - \alpha) = \lg A - \frac{K}{2,303} \cdot t, \quad (2)$$

(A – максимальное (при данных условиях опыта) количество выделенной жирной кислоты, %; α – количество жирной кислоты, выделенной за время t, %; K – константа скорости флотации, мин⁻¹), а из эмульсий с рН 2 – второго (рис. 1б, кривая 1)

$$-\frac{dC}{dt} = K \cdot C^2, \quad (3)$$

или в интегральной форме

$$K \cdot t = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}. \quad (4)$$

Изменение порядка кинетического уравнения можно объяснить, если предположить,

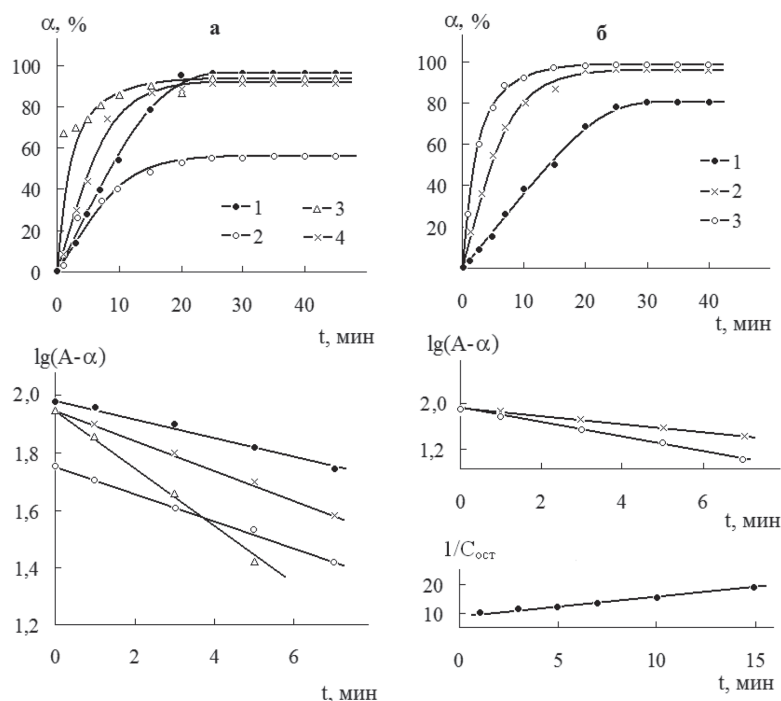


Рис.1. Кинетика флотационного извлечения: **а** – каприловой (1), пеларгоновой (2), каприновой (3) и ундекановой (4) кислот из эмульсий с рН 5; **б** – каприловой кислоты из эмульсий с рН: 2 – (1), 5 – (2), 6 – (3).

что процесс флотации дисперсной фазы эмульсий жирных кислот включает в себя две последовательно протекающие стадии, первой из которых является переход флотируемых капель на поверхность пузырьков воздуха и их адсорбция на пузырьках, а второй – коагуляция адсорбированных капель. Так как скорость первой стадии следует уравнению первого порядка, а скорость второй – второго, то логично предположить, что при рН 5 и 6 лимитирующей стадией флотации является стадия перехода капель на поверхность пузырьков воздуха, а при рН 2 – стадия коагуляции.

Действительно, уравнение (1) было получено [18] на основании допущения о том, что количество флотируемых капель жирных кислот, перешедших на поверхность пузырьков воздуха за время контакта пузырьков с эмульсией, пропорционально их концентрации, а лимитирующей стадией процесса флотации является стадия перехода капель из эмульсии на поверхность пузырьков воздуха. В свою очередь, уравнение (2) было получено [19] на основании предположения о том, что скорость перехода капель на поверхность пузырьков воздуха пропорциональна концентрации капель в эмульсии на свободной (не занятой каплями) поверхности пузырьков. При этом принималось, что лимитирующей стадией флотации является ламинарная [20] (поверхностная) коагуляция адсорбированных капель, происходящая вследствие увеличения их концентрации вблизи пузырьков воздуха и пропорциональная квадрату концентрации капель. Таким образом, изменение порядка кинетического уравнения объясняется изменением характера лимитирующей стадии.

Расчет энергии гетерокоагуляционного взаимодействия капель жирной (каприловой)

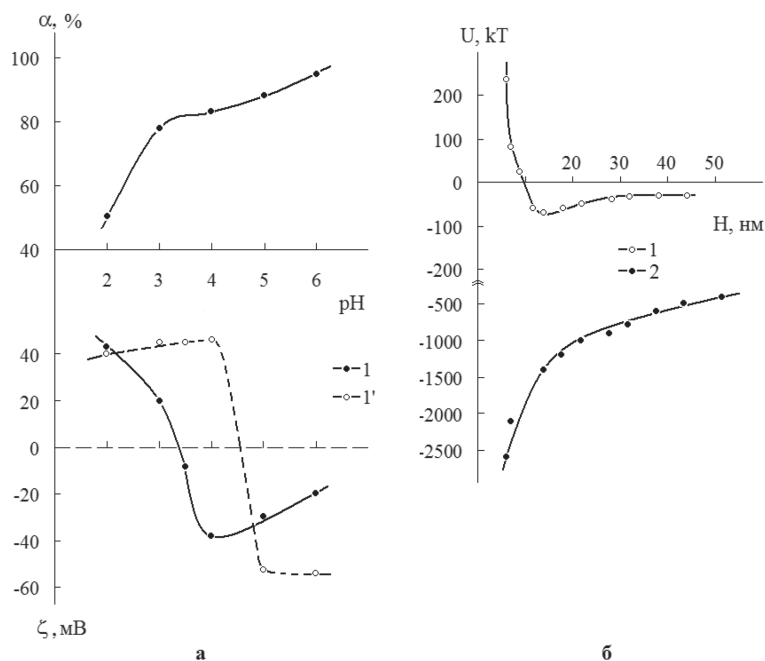


Рис. 2. Влияние pH среды на: **а** – степень (α) флотационного выделения каприловой кислоты и электрокинетический (ζ) потенциал капель дисперсной фазы эмульсий каприловой кислоты (1) и пузырьков воздуха (1'); **б** – потенциальные кривые взаимодействия пузырьков воздуха и капель каприловой кислоты. Значение pH эмульсий: 2 – (1); 6 – (2).

кислоты и пузырьков воздуха с помощью уравнений теории ДЛФО показал (рис. 2б), что оно может осуществляться как в отсутствие, так и при наличии энергетического барьера отталкивания (U).

При pH 6 сближение капель и пузырьков происходит в отсутствие энергетического барьера отталкивания (рис. 2б, кривая 2), что обеспечивает высокую степень извлечения (97%) каприловой кислоты, несмотря на то, что капли и пузырьки при pH 6 имеют одинаковые по знаку ζ -потенциалы (рис. 2а), что должно было бы приводить к их отталкиванию. Однако, согласно теории ДЛФО, сближение двух одноименно, но неодинаково заряженных поверхностей (при условии постоянства потенциалов диффузных слоев, что имеет место в рассматриваемом случае) сопровождается сначала возрастанием сил отталкивания, которые достигают определенного максимального значения при утоньшении прослойки жидкости между поверхностями, а затем сменяются неограниченно возрастающим притяжением. В этом случае кинетика флотационного извлечения жирной кислоты описывается уравнением (1), поскольку лимитирующей (более медленной) стадией, из-за преодоления сил отталкивания, является стадия сближения капель и пузырьков.

При pH 2 наблюдается инверсия знака ζ -потенциала капель и пузырьков (рис. 2а). При этом ζ -потенциал капель и пузырьков приобретают не только одинаковый знак, но и практически одинаковое численное значение, что приводит к их взаимному отталкиванию. Как следствие, на потенциальной кривой взаимодействия капель и пузырьков $U(H)$ появляется

высокий энергетический барьер ($U > 200$ кТ), а кинетическое уравнение флотации в рамках теории ДЛФО принимает вид

$$-\frac{dC}{dt} = K_0 \cdot C \cdot e^{-U/kT}, \quad (5)$$

где C – концентрация флотируемых капель в момент времени t ; $K = K_0 \cdot e^{-U/kT}$ – константа скорости флотации; K_0 – предэкспонента, характеризующая скорость флотации в отсутствие энергетического барьера отталкивания ($U=0$); $e^{-U/kT}$ – множитель, имеющий смысл фактора замедления скорости флотации W ($W = f\left(\frac{1}{U}\right)$), который показывает, что скорость гетерокоагуляционного взаимодействия капли с пузырьком воздуха определяется величиной энергетического барьера отталкивания.

Кроме того, при рН 2 при большой высоте энергетического барьера отталкивания на кривой $U(H)$ появляется глубокий вторичный (дальний) потенциальный минимум ($U = -75$ кТ) (рис. 26, кривая 1). Поэтому можно полагать, что закрепление капель на поверхности пузырьков происходит в результате дальнего взаимодействия. Согласно Ефремову [21], фиксация частиц дисперсной фазы в дальнем потенциальном минимуме вблизи чужеродной поверхности (в нашем случае поверхности пузырьков воздуха) становится достаточно прочной лишь при коллективном взаимодействии (ламинарной коагуляции [20]) капель друг с другом, что обеспечивает возможность флотационного извлечения тонкоэмульгированных жирных кислот. Ламинарная коагуляция капель происходит на расстояниях от поверхности пузырька, соответствующих равновесной толщине прослойки жидкости между пузырьком и каплей. Образование агрегатов капель повышает их флотационную активность за счет образования на поверхности пузырька многоточечных контактов [22], препятствующих отрыву агрегатов от пузырька гидродинамическим потоком жидкости. Этим и объясняется сравнительно высокая степень извлечения (40 %) при данных, сравнительно неблагоприятных, условиях.

Наличие ламинарной коагуляции капель приводит к изменению порядка кинетического уравнения, которое принимает вид уравнения второго порядка (уравнение 3), поскольку лимитирующими стадиями процесса флотации являются стадии коагуляции одноименно заряженных капель и гетерокоагуляции одноименно заряженных капель и пузырьков.

В заключение отметим, что время необходимое для максимально полного извлечения жирных кислот при заданных условиях эксперимента (температура 20°C, расход воздуха 0,037 см³ на 1 см² пористой перегородки) не превышает 25 мин (рис. 1а). Значения константы скорости (K) извлечения жирных кислот флотацией при рН 6, найденные путем графического решения уравнения (2), равняются:

Кислота	$C_7H_{15}COOH$	$C_8H_{17}COOH$	$C_9H_{19}COOH$	$C_{10}H_{21}COOH$
K , мин ⁻¹	0,035	0,043	0,107	0,06

Таким образом, на механизм флотации тонкоэмульгированных жирных кислот существенное влияние оказывают знак и величина ζ -потенциала капель и пузырьков воздуха, а также соотношение сил притяжения и отталкивания между каплями и пузырьками, которые определяют вид кинетического уравнения процесса флотации и являются, в свою очередь, функциями рН среды.

Литература

1. Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция: принципы и применение в металлургии. – М.: Металлургия, 1983. – 480 с.
2. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. – М.: Наука, 1984. – 144 с.
3. Ежовска-Тершебятовска Б, Копач С., Кумульский Т. Редкие металлы. – М.: Мир, 1979. – 369 с.
4. Меретуков М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. – М.: Недра, 1985. – 256 с.
5. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1982. – 98 с.
6. Сазонова В.Ф., Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Кожемяк М.А. О флотационном выделении алифатических спиртов из их разбавленных эмульсий // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 68, №10. – С. 96 – 99.
7. Сазонова В.Ф., Перлова О.В., Кожемяк М.А. Флотацијне виділення тонкоемулгованих нафтовених кислот // Вісник ОНУ. – 2002.- Т.6, № 5–6. – С.21 – 25.
8. Скрылев Л.Д., Небеснова Т.В., Сазонова В.Ф. Гетерокоагуляционная модель флотационного выделения тонкоэмульгированных растительных масел // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1997. – №4. – С. 59 – 63.
9. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Фролова Ю.Г., Гродского А.С. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
10. 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 журн. – 1993, №2. – С. 126 – 130.
11. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 245 с.
12. Сазонова В.Ф., Кожемяк М.А., Скубская Ю.Э. Интенсификация процесса флотационного выделения тонкоэмульгированной пеларгоновой кислоты // Вісник ОНУ. – 2007.- Т.12, № 10. – С.102 – 112.
13. Collins G.L., Motarjemi M., Jameson G. J. A method for measuring the charge on small gas bubbles // J. Colloid and Interface Sci. – 1978. – 63, №1. – Р. 69 – 75.
14. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. Воюцкого С.С., Панича Р.М. – М.: Химия, 1974. – 224 с.
15. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
16. Скрылев Л.Д., Аманов К.Б. Кинетика ионной флотации // Ж. прикл. химии. – 1073. – Т.46, №4. – С.819 – 824.
17. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985.– 398 с.
18. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Легенченко И.А. О перспективах использования пенного фракционирования в практике выделения и разделения ионов редкоземельных элементов. – В.сб.: Химия и технология редких и рассеянных элементов. Вып. 1. – Ереван: Изд-во Ерев. ун-та, 1981. – С. 199 – 207.
19. Свиридов В.В., Каковкина Т.Ф., Скрылев Л.Д. Кинетика флотации дисперсной фазы эмульсий // Журн. прикл. химии. – 1985. – Т. 58, № 3. – С. 532 – 537.
20. Ермоленко Н.Ф., Пленина Г.Н. Ламинарная коагуляция коллоидной гидроокиси железа // Коллоидн. журн. – 1939. – Т.5, №2. – С. 193 – 199.
21. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. – Л.: Химия, 1971. – 192 с.
22. Кузькин С.Ф., Гольман А.М. Флотация ионов и молекул. – М.: Недра, 1971. – 136 с.

В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

Кафедра фізичної та колоїдної хімії

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

E-mail: v.sazonova@onu.edu.ua

МЕХАНІЗМ ФЛОТАЦІЇ ТОНКОЕМУЛЬГОВАНИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ

Резюме

Встановлено, що механізм флотації тонкоемультгованих жирних кислот визначається знаком і величиною електрокінетичного потенціалу крапель жирних кислот і бульбашок повітря, а також співвідношенням сил притягання і відштовхування між краплями бульбашками, які, в свою чергу, є функціями рН середовища. Показано, що у слабкокислому середовищі (рН 6) ступень вилучення складає 97%, процес флотації описується кінетичним рівнянням першого порядку, а взаємодія крапель і бульбашок здійснюється у відсутності енергетичного бар'єру відштовхування між ними. При збільшенні кислотності середовища (до рН 2) ступень вилучення зменшується до 40%, порядок кінетичного рівняння змінюється з першого на другий, а закріплення крапель на поверхні бульбашок повітря відбувається в результаті дальньої взаємодії (в дальньому потенціальному мінімумі на кривій залежності потенціальної енергії взаємодії крапель і бульбашок від відстані між ними).

Ключові слова: флотація, емульсія, жирні кислоти, електрокінетичний потенціал, енергетичний бар'єр відштовхування.

V. F. Sazonova, M. A. Kojemyak

Odessa I.I. Mechnikov National University,

Department of Physical and Colloidal Chemistry,

Dvoryanskaya St., 2, Odessa 65026, Ukraine

E-mail: v.sazonova@onu.edu.ua

THE MECHANISM OF FLOTATION ISOLATION FINE-EMULSIFIED FATTY ACIDS

Summary

It is positioned, that the flotation mechanism fine-emulsified fatty acids is defined by a sign and value of an electrokinetic potential of fatty acids drops and air bubbles, and also a parity of attractive forces and pushing away between drops and air bubbles which, in turn, are functions pH medium. It is shown, that in the subacidic medium (pH 6) extraction degree makes 97 %, flotation process is described by the kinetic equation of the first order, and interaction of drops and air bubbles is carried out in absence of energy barrier of pushing away between them. At increase in acidity of medium (pH 2) extraction degree decreases to 40 %, order of the kinetic equation changes from the first on the second, and fastening of drops on a surface of air bubbles occurs as a result of distant interaction (in a distant potential minimum on the graph of potential energy of interaction of drops and air bubbles from distances between them).

Keywords: flotation, emulsion, fatty acids, electrokinetic potential, energy barrier of pushing away.