

## СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ КОМБИНАЦИИ СОБИРАТЕЛЕЙ ПРИ АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦЕ «ГАЗ – ЖИДКОСТЬ»

*Дина Владимировна Семьянова*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт горного дела им. Н.А. Чинакала Сибирского отделения РАН, 630091, Россия, г. Новосибирск, Красный проспект, 54, кандидат технических наук, научный сотрудник, тел.(383) 205-30-30 доб. 166, e-mail: d.semjanova@yandex.ru

Известна перспективность использования во флотации комбинации реагентов-собирателей. Синергетический эффект от применения сочетания собирателей проявляется не только при адсорбции на минеральной поверхности, способствуя ее гидрофобизации, но и в снижении поверхностного натяжения на границе раздела «газ-жидкость». Ранее обоснованный механизм действия физической формы сорбции реагента базируется на связи поверхностных характеристик реагентов (поверхностное давление, скорость растекания) и их собирательной силы. Предполагается, что соотношение комбинации реагентов для дальнейшей флотации может быть выбрано исходя из достигаемого максимального синергетического эффекта на границе газ-жидкость. В настоящей работе изучена адсорбция на границе раздела газ-жидкость в водных растворах бинарных смесей лаурилсаркозината натрия и гексадецилтриметиламмоний бромиды. Определены параметры взаимодействия; соотношение компонентов раствора, при котором достигается максимальный синергетический эффект.

**Ключевые слова:** флотация, комбинация реагентов, синергетический эффект, физическая форма сорбции реагента

## SYNERGISTIC EFFECT OF A COMBINATION OF COLLECTORS IN ADSORPTION AT GAS-LIQUID INTERFACE

*Dina V. Semyanova*

Chinakal Institute of Mining, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 54 Krasny prospect, Novosibirsk 630091, Russia, Cand. Sci. (Eng.), Researcher, office: +7 (383) 205 30 30 ext. 166, e-mail: d.semjanova@yandex.ru

The promising nature of flotation with a combination of collecting agents is well known. The synergetic effect of combinations of collectors develops as hydrophobization of a mineral surface during adsorption and as reduction in surface tension at gas-liquid interface. The earlier proved mechanism of physisorption of an agent is based on the connection of its surface characteristics (surface pressure, spreading rate) and their collectability. It is assumed that the ratio of agents in their combination for flotation can be selected from the maximum synergetic effect achieved. This study focuses on adsorption at the gas-liquid interface in aqueous solutions of binary mixtures of *sodium lauroyl sarcosinate* and *hexadecyltrimethylammonium bromide*. The interaction parameters and the ratio of the components in the solution so that the maximum synergetic effect is achieved are determined.

**Keywords:** flotation, combination of agents, synergetic effect, physisorption

## *Введение*

Многочисленными исследованиями [1–9] отмечена перспективность применения при флотационном обогащении в качестве собирателя комбинации реагентов. Высокую эффективность при использовании сочетания реагентов в сравнении с индивидуальными объясняют возникновением синергетического эффекта. Синергистом называется вещество, введение которого в небольшом количестве может значительно повысить эффективность другого реагента [1]. Синергетический эффект от использования сочетания собирателей как правило связывают с увеличением массы адсорбированных минеральной поверхностью реагентов, что приводит к повышению гидрофобности минеральной поверхности [2, 3]. В ряде работ отмечается, что синергетический эффект от использования сочетания собирателей наблюдается не только на границе минерал-жидкость, но и на границе газ-жидкость [4–9]. В [9] приведены данные по флотации каолинита, использовалось сочетание реагентов: додециламин хлорид, жирные кислоты (октановая, декановая, додекановая). Установлено, что смесь реагентов (додециламинхлорид и октановая кислота) обладает собирательной способностью, превышающей собирательную способность додециламинхлорида: 85,47% и 60,86% соответственно. Показано, что в результате использования сочетания реагентов происходит соадсорбция октановой кислоты, что способствует большей гидрофобизации минеральной поверхности; кроме того, авторы предполагают, что сочетание реагентов способствует снижению поверхностного натяжения и приводит к формированию более мелких пузырьков, что так же положительно влияет на флотацию.

Авторы [10] отмечают, что смеси поверхностно-активных веществ позволяют более эффективно, по сравнению с индивидуальными веществами, регулировать свойства дисперсных систем. Такое неидеальное поведение смешанных растворов обусловлено неспецифическим взаимодействием между молекулами различных реагентов. Эффект такого взаимодействия проявляется при мицеллообразовании и при формировании адсорбционного слоя на границе газ-жидкость, когда состав образующихся агрегатов отличен от состава исходного раствора. Изучение этих процессов, вычисление параметра взаимодействия бинарных растворов флотационных реагентов позволяет определить соотношение, при котором проявляется максимальный синергизм их действия.

Автором [11] комбинация реагентов рассматривается как сочетание основного собирателя и присадки, в результате взаимодействия которых образуются микрокапли, обладающие низким поверхностным натяжением. Такие микрокапли выполняют функцию физической формы сорбции. Ранее предложенный метод в [12] механизм действия физической формы сорбции реагента основывается на связи поверхностных параметров собирателей (поверхностного натяжения, поверхностного давления, скорости растекания по поверхности воды фронта пленки реагента) с их флотационной активностью. Высокое поверхностное давление в сочетании со скоростью растекания формирует высокую мощность поверхностного потока производных форм реагента, что приводит к сокращению времени индукции и более быстрому образованию флотационного комплекса. Таким образом, выбор соотно-

шения собирателей, при котором достигается максимальный синергетический эффект в снижении поверхностного натяжения, приведет к выбору соотношения реагентов с наибольшей силой физически сорбированного собирателя.

Цель исследования: оценить применимость механизма действия физической формы сорбции реагента к сочетанию собирателей. В ходе работы предполагается определить параметры взаимодействия для сочетания таких реагентов как лаурилсаркозинат натрия и гексадецилтриметиламмоний бромид, на основе установленных параметров определить соотношения компонентов с максимальным синергетическим эффектом для дальнейших флотационных экспериментов.

### **Методы и материалы**

В эксперименте использовали ПАВ фирмы «Sigma Aldrich» (чистота 98%). Общую концентрацию  $C$  растворов смесей меняли от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  моль/л. Мольное соотношение компонентов ( $\alpha$ ) в смесях составляло 0,2; 0,5 и 0,8.

Поверхностное натяжение растворов измеряли методом максимального давления в пузырьке воздуха с помощью тензиометра LAUDA MPT C.

Значения ККМ рассчитаны для смесей аналогичного состава при условии идеального смешения по уравнению Ланге-Бека [10, 13]:

$$\frac{1}{C_{12}} = \frac{\alpha_1}{C_1} + \frac{1-\alpha_1}{C_2} \quad (1),$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – ККМ индивидуальных реагентов;  $C_{12}$  – ККМ смеси;  $\alpha_1$  и  $(1-\alpha_1)$  – доли реагентов в растворе.

При идеальном смешении состав мицеллы, коэффициенты активности компонентов в которой  $f_1=f_2=1$ , рассчитывается по формуле:

$$x_{1\text{ид}}^m = \frac{\alpha_1 C_2}{\alpha_1 C_2 + \alpha_2 C_1} \quad (2)$$

Для термодинамического описания процесса мицеллообразования и определения состава смешанных мицелл использовали известный подход Рубена и Розена, в основе которого лежит теория регулярных растворов.

Уравнение Рубена:

$$\frac{(x_1^m)^2 \ln \left[ \frac{\alpha_1 C_{12}}{x_1^m C_1} \right]}{(1-x_1^m)^2 \ln \left[ \frac{(1-\alpha_1) C_{12}}{(1-x_1^m) C_2} \right]} = 1, \quad (3)$$

где  $\alpha_1$  и  $(1-\alpha_1)$  – доли компонентов в бинарном растворе, в нашем случае  $\alpha_1$  – доля реагента гексадецилтриметиламмоний бромида,  $(1-\alpha_1)$  – доля лаурилсаркозината натрия;  $x_1$  и  $(1-x_1)$  – доли гексадецилтриметиламмоний бромида и лаурилсаркозината натрия в мицелле;  $C_1$ ,  $C_2$  – значения ККМ гексадецилтриметиламмоний бромида и лаурилсаркозината натрия;  $C_{12}$  – ККМ бинарного раствора.

Рассчитанные мольные доли ПАВ в смешанной мицелле позволяют определить значение параметра взаимодействия  $\beta_m$  между молекулами:

$$\beta_m = \ln[\alpha_1 C_{12} / (x_1^m C_1)] / [(1 - x_1^m)^2], \quad (4)$$

Если рассчитанный параметр  $\beta_m$  удовлетворяет двум условиям  $\beta_m < 0$  и  $|\beta_m| < \left| \ln \frac{C_1}{C_2} \right|$ , можно говорить о синергизме действия компонентов бинарного раствора.

Расчет коэффициентов активности компонентов в смешанной мицелле:

$$f_1^m = \exp[\beta_m (1 - x_1^m)^2]; \quad (5)$$

$$f_2^m = \exp[\beta_m (x_1^m)^2] \quad (6)$$

Представления о мицеллообразовании в растворах смесей ПАВ были распространены на адсорбцию ПАВ из смешанных растворов на границе раздела фаз газ-жидкость. Выражения для расчета состава смешанных адсорбционных слоев ( $x_1^\sigma$  и  $x_2^\sigma$ ) и параметра взаимодействия  $\beta_\sigma$  имеют вид:

$$\frac{(x_1^\sigma)^2 \ln \left[ \frac{\alpha_1 C_{12}^\sigma}{x_1^\sigma C_1^\sigma} \right]}{(1 - x_1^\sigma)^2 \ln \left[ \frac{(1 - \alpha_1) C_{12}^\sigma}{(1 - x_1^\sigma) C_2^\sigma} \right]} = 1, \quad (7)$$

$$\beta_\sigma = \ln[\alpha_1 C_{12}^\sigma / (x_1^\sigma C_{12}^\sigma)] / [(1 - x_1^\sigma)^2] \quad (8)$$

Для проведения расчетов на изотермах поверхностного натяжения проводят сечение  $\sigma = \text{const}$  и по точкам пересечения этой прямой с изотермами поверхностного натяжения определяют концентрации растворов индивидуальных ПАВ ( $C_1$  и  $C_2$ ) и смесей ( $C_{12}$ ) при которых достигается выбранное значение поверхностного натяжения. Полученные значения подставляют в 7 и 8.

Для определения состава смешанных адсорбционных слоев и параметров взаимодействия в слоях были выбраны четыре сечения: 55, 50, 45 и 40 мН/м.  $x_1$  – мольная доля гексадецилтриметиламмоний бромида в смешанных адсорбционных слоях.

### Результаты

Изотермы поверхностного натяжения растворов в индивидуальных ПАВ и их смесей (рис. 1) типичны для растворов мицеллообразующих ПАВ: с ростом концентрации поверхностное натяжение сначала снижается, а при достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) принимает постоянное значение. ККМ лаурилсаркозината натрия и гексадецилтриметиламмоний бромида составили 0,01 и 0,0009 моль/л соответственно. Определенные по изломам на изотермах поверхностного натяжения ККМ бинарных растворов, вычисленные значения ККМ при условии идеального смешения (по уравнению 1) приведены в табл. 1.

В таблице 2 приведены результаты расчетов состава смешанных адсорбционных слоев ( $x_1^\sigma$  и  $x_2^\sigma$ ) и параметра взаимодействия  $\beta_\sigma$  по формулам 7 и 8.

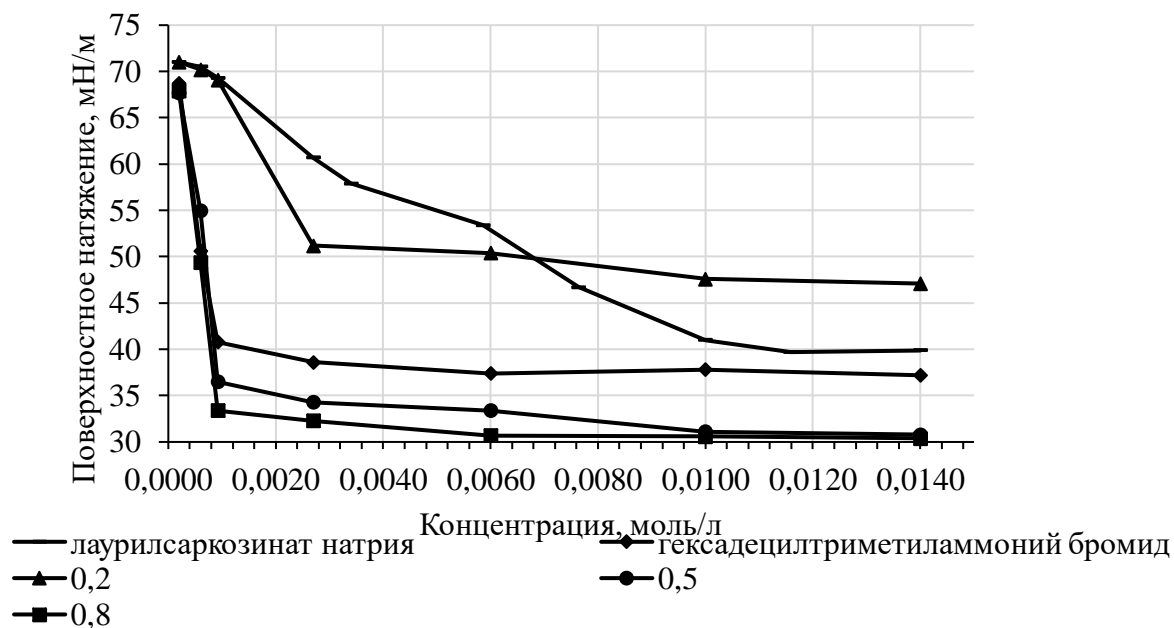


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения в растворах ПАВ

Таблица 1

Характеристики смешанного мицеллообразования в бинарном растворе ПАВ: гексадецилтриметиламмоний бромид (компонент 1) – лаурилсаркозинат натрия (компонент 2)

$\alpha_1$	ККМ смеси, моль/л		$x_1^m$		$\beta_m$
	Идеал.	Экспер.	Идеал.	Экспер.	
0,2	0.003	0.0028	0.74	0.68	-0,87
0,5	0.0016	0.0007	0.92	0.67	-5,00
0,8	0.0011	0.0008	0.98	0.81	-9,51

Таблица 2

Расчет параметров взаимодействия и состава смешанных адсорбционных слоев гексадецилтриметиламмоний бромида - лаурилсаркозината натрия на межфазной поверхности газ-жидкость

$\sigma$ , мН/м		$\alpha$		
		0,2	0,5	0,8
55	$\beta\sigma$	0,89	-2.69	-4.11
	$x_1^\sigma$	0.76	0.72	0.76
50	$\beta\sigma$	-2.12	-3.06	-2.77
	$x_1^\sigma$	0.84	0.73	0.94
45	$\beta\sigma$	-	-4.27	-5.29
	$x_1^\sigma$	-	0.66	0.73
40	$\beta\sigma$	-	-6.54	-7.01
	$x_1^\sigma$	-	0.62	0.69

## Обсуждение

Согласно расчетам, из бинарных растворов лаурилсаркозината натрия и гексадецилтриметиламмоний бромиды формируются смешанные адсорбционные слои на границе раздела газ-жидкость. Параметр взаимодействия  $\beta$  имеет отрицательное значение практически на всем диапазоне рассмотренных концентраций (таблица 2). Следовательно, на границе раздела газ-жидкость возникает синергетический эффект при взаимодействии исследуемых компонентов, который проявляется в большем снижении поверхностного натяжения и формировании более высокого поверхностного давления. Кроме того, для смесей с  $\alpha=0,5$  и  $0,8$  ККМ ниже, чем ККМ индивидуальных ПАВ.

## Заключение

Используя теорию регулярных растворов, можно составлять сочетание смеси таким образом, чтобы достигался максимальный эффект в снижении поверхностного натяжения. Согласно предложенной теории, возникающая при этом физическая форма сорбции реагента будет обладать высокой мощностью поверхностного потока. При образовании флотационного комплекса это приведет к сокращению времени индукции и повышению флотационной активности смеси реагентов. Дальнейшие эксперименты предполагают проведение флотационных экспериментов с использованием сочетаний рассмотренных реагентов в соотношении  $0,5$  и  $0,8$ .

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Yong-jie Bu, Run-qing Liu, Wei Sun, Yue-hua Hu Synergistic mechanism between SDBS and oleic acid in anionic flotation of rhodochrosite // International Journal of Minerals and Materials. – 2015. – V. 22. – N 5. – P.447-452.
2. Игнаткина В.А., Бочаров В.А. Основные принципы выбора селективных собирателей при флотации минералов с близкими флотационными свойствами // Семинар №24. – 2006. – С. 334 – 340.
3. Hao J., Ya G., Khoso S.A., Wanying J., Yuehua H. A new approach for characterization of hydrophobization mechanisms of surfactants on muscovite surface // Separation and purification technology. – 2019. – V. 209. – P.936-945.
4. Alexandrova L., Hanumantha Rao K., Forsberg K.S.E., Grigorov L., Pugh R.J. The influence of mixed cationic-anionic surfactants on the three-phase contact parameters in silica-solution systems // Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects. – 2011. – V. 373. – P.145-151.
5. Hanumantha Rao K., Forsberg K.S.E. Mixed collector systems in flotation // International Journal of Mineral Processing. – 1997. – V. 51. – P.67-79.
6. Helbig C., Baldauf H., Mahnke J., Stockelhuber K.W., Schulze H.J. Investigation of Langmuir monofilms with anionic /cationic collector mixtures // International journal of mineral processing. – 1998. – V. 53. – P.135-144.
7. Tian J., Xu L., Deng W., Jiang H., Gao Z., Hu Y. Adsorption mechanism of new anionic/cationic collectors in a spodumene-feldspar system // Chemical Engineering Science. – 2017. – P. 99 – 107.
8. Valdiviezo E., Oliveira J.F. Synergism in aqueous solutions of surfactant mixtures and its effect on the hydrophobicity of mineral surfaces // Minerals Engineering. – 1993. – V.6. – N 6. – P.655-61.

9. Liang S., Jinbo Z., Lingyun L., Huaifa W. Flotation of fine kaolinite using dodecylamine chloride/fatty acids mixture as collector // Powder Technology. – 2017. – V. 312. – P.159-165.
10. Женевская А.С, Митрофанова Г.В. Синергизм действия в бинарном растворе неионогенного и анионного поверхностно-активных веществ // Труды Кольского научного центра РАН. – 2020. – №3 - 4. – Т.11. – С.62 – 68.
11. Кондратьев С.А. Синергетический эффект от применения сочетания флотационных реагентов-собирателей // Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья (Плаксинские чтения 2013): Материалы Международного совещания (Томск, 16 – 19 сентября 2013 г.). – Томск: 15 августа 2013. – С. 240 – 243.
12. Кондратьев, С.А. Физическая форма сорбции реагента и ее назначение во флотации. – Новосибирск: Наука, 2018. – 184с.
13. Соболева О.А., Кривобокова М.В. Смешанные мицеллы и адсорбционные слои неионогенного поверхностно-активного вещества с катионным (мономерным и димерным)// Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2004. – №5. – Т.45. – С.344-349.

© Д. В. Семьянова, 2021