

УДК 622.765, 544.7

**ИЗУЧЕНИЕ ВОДНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ДИБУТИЛДИКСАНТОГЕНА
И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ
ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПИРОГРАФИТА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

А. А. Карачаров, М. Н. Лихацкий, Ю. Л. Михлин

*Институт химии и химической технологии СО РАН, E-mail: yumikh@icct.ru,
Академгородок, 50, стр. 24, 660036, г. Красноярск, Россия*

Получены и охарактеризованы методами динамического рассеяния света и измерений дзета-потенциала водные микроэмульсии дибутилдиксантогена как активного действующего компонента промышленного флотореагента. Установлено, что типичный гидродинамический диаметр капель диксантогена составляет порядка 300 нм, а их дзета-потенциалы отрицательны. Методом атомно-силовой спектроскопии с коллоидным зондом (микросфера SiO₂) в воде изучено влияние предварительной обработки микроэмульсиями на свойства гидрофобной (пирографит) и гидрофильной (диоксид кремния) поверхностей. Обнаружено возникновение дальнедействующих сил притяжения большой амплитуды, по-видимому капиллярной природы, между зондом и подложками после минутного контакта с диксантогеном. Предполагаем, что силы обусловлены образованием в результате действия диксантогена газовых наноструктур (нанопузырей, полостей и др.) на гидрофобизированной поверхности.

Флотация, дибутилдиксантоген, микроэмульсия, адсорбция, атомно-силовая спектроскопия, динамическое рассеяние света, дзета-потенциал, капиллярные силы, газовые нанопузыри

Во флотации, одном из важнейших процессов переработки минерального сырья цветных металлов, в качестве коллекторов для извлечения и разделения минералов широко используются ксантогенаты щелочных металлов [1, 2]. Действие растворов ксантогенатов приводит к образованию на поверхности минеральных частиц хемосорбированного ксантогената, ксантогенидов тяжелых металлов и диалкилдиксантогенов ((ROC(S)S)₂), причем последние являются доминирующей формой в условиях флотации, например на пирите и других минералах [3, 4], и обладают наибольшим гидрофобизирующим действием. Экспериментально показано, что диксантоген, который, по-видимому, адсорбируется физически, способствует прилипанию пузырька воздуха даже к гидрофильной поверхности [5]. С другой стороны, диксантогены образуются при частичном окислении ксантогенатов в растворах и пульпах и могут, в силу большой гидрофобности и малой растворимости, осаждаться как на извлекаемые минералы, так и на минералы породы, ухудшая селективность флотации. В настоящее время формы нахождения диксантогенов в водных растворах, в том числе характеристики образуемых ими коллоидных частиц (мицелл), практически не изучены. Механизм взаимодействия реагента с твердой фазой, а также “прилипания” пузырька воздуха на гидрофобизированной диксантогеном поверхности изучены очень мало (см. [5] и цитируемые там работы).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-14-00280).

Между тем разработанные в последние годы *in situ* методы, в частности атомно-силовой спектроскопии и спектроскопии (АСМ/АСС), открывают возможности для таких исследований. С помощью измерений АСМ/АСС в воде установлено, что обработка растворами *n*-бутилксантогената калия галенита (PbS) и высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) приводит к появлению на их поверхности наноразмерных газовых пузырьков [6]. Кроме того, возникают дальнедействующие “гидрофобные” силы притяжения, препятствующие отрыву зонда, а также пузырька воздуха от такой поверхности. Предполагается, что по крайней мере на ВОПГ, где хемосорбции ксантогената не происходит, эти явления связаны с сорбцией диксантогена.

Цель настоящей работы — получение и исследование микроэмульсий дибутилдиксантогена, в том числе размеров и некоторых свойств частиц (капель или мицелл) в воде, и его взаимодействия с поверхностью ВОПГ как модельного гидрофобного материала и диоксида кремния как гидрофильного. В исследованиях применен комплекс *in situ* методов, включая спектроскопию динамического рассеяния света, измерений дзета-потенциала, атомно-силовую микроскопию и спектроскопию.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Промышленный *n*-бутиловый ксантогенат калия (KBX) (95 % чистоты) очищали перекристаллизацией в ацетоне. Для синтеза дибутилдиксантогена ((BX)₂) 100 мл раствора *n*-бутилового ксантогената калия (0.3 моль/л) смешивали с эквивалентным количеством водного раствора элементарного йода. Полученную суспензию отстаивали в течение примерно 3 ч до ее расслоения с выделением на дне колбы желтоватой маслянистой жидкости, которую отделяли от маточного раствора и промывали декантацией в воде. Чистота полученного диксантогена подтверждена измерениями оптических спектров поглощения (в гексане) и ЯМР-спектроскопии ядер ¹H и ¹³C в дейтерированном хлороформе и ацетоне и сравнением их с литературными данными [7]. Микроэмульсию диксантогена готовили непосредственно перед проведением экспериментов, диспергируя 2 мкл диксантогената в 100 мл деионизованной воды либо в 100 мл раствора тетрабората калия (5 ммоль/л) с помощью ультразвуковой ванны УЗВ-1.3 (“Сапфир”, Москва) при 35 кГц и мощности излучателя 50 Вт. Другие реагенты имели классификацию не ниже ч.д.а.

В качестве подложек для иммобилизации диксантогена использованы высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) (НТ-МДТ, Москва) и монокристаллические пластины кремния с естественным слоем SiO₂. Поверхность ВОПГ обновляли непосредственно перед экспериментом. Поверхность пластин Si/SiO₂ очищали от загрязнений, промывая последовательно в ацетоне, этиловом спирте и бидистиллированной воде.

Измерения размеров коллоидных частиц методом динамического рассеяния света, или фотонно-корреляционной спектроскопии, и дзета-потенциала осуществляли с помощью прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) при угле рассеяния 173° в универсальной капиллярной U-образной кювете.

Исследования методом атомно-силовой спектроскопии (АСС) и микроскопии (АСМ) проводили с использованием сканирующего зондового микроскопа SolverP47 (НТ-МДТ, Москва), оснащенного 14 мкм сканером, в открытой жидкостной титановой ячейке. Образцы для АСС/АСМ готовили, погружая ВОПГ или пластинку Si/SiO₂ в водный раствор (эмульсию) диксантогена на заданное время (от 10 с до 5 мин), ополаскивали водой и переносили в ячейку с бидистиллированной водой. В АСС исследованиях применяли коллоидные зонды с номинальным диаметром сферической частицы SiO₂ 650 нм (CSG 30_BiO650/Au силовая константа 0.6 Н/м) производства НТ-МДТ, Москва. Скорость подвода во всех экспериментах 1 мкм/мин. Получаемые силовые кривые в виде зависимости сигнала DFL, пропорционального вертикальному изгибу кантилевера, от величины выдвигания пьезосканера ΔZ обработаны в программе SPIP 6.4 (Image Metrology) с получением зависимости силы взаимодействия (нН/м²) от расстояния между зондом и

поверхностью образца. Для получения изображений АСМ в полуконтактной моде использовали прямоугольные кантилеверы, типичная силовая константа 6 Н/м, резонансная частота в жидкости 110 кГц, радиус кривизны иглы порядка 10 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидродинамический диаметр капель дибутилдиксантогена, получаемых редиспергированием фазы дибутилксантогената в бидистиллированной воде и 5 мМ растворе тетрабората калия с помощью ультразвука, а также образующихся при окислении йодом менее концентрированного 0.1 мМ раствора бутилксантогената калия, определен методом динамического рассеяния света; измерен также их дзета-потенциал (рис. 1). В последнем случае эмульсия диксантогена устойчива в течение ~ 1 сут, при этом водная фаза содержит и другие продукты реакции.

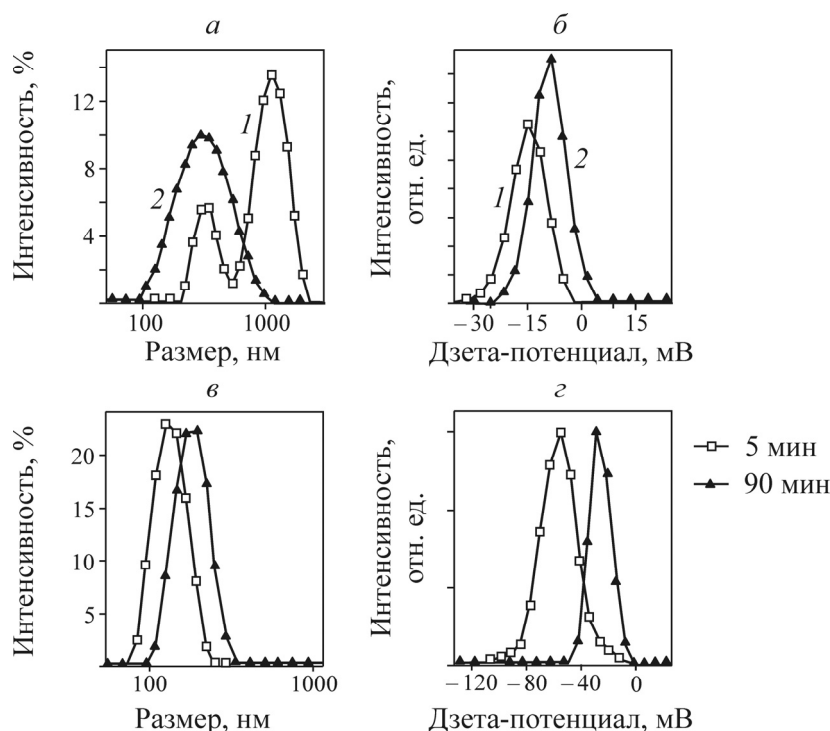


Рис. 1. Гидродинамический диаметр (*а, в*) и дзета-потенциал (*б, г*) капель эмульсии дибутилксантогена, полученной при редиспергировании 2 мкл дибутилксантогена в 100 мл бидистиллированной воды (*а, б*), до (*1*) и после (*2*) центрифугирования и при окислении 0.1 мМ бутилксантогената калия (*в, г*) для разных времен отстаивания

Эмульсия, получаемая диспергированием дибутилдиксантогена ультразвуком (рис. 1*а, б*), состоит из двух фракций капель с гидродинамическим диаметром около 320 нм и 1.1 мкм. Центрифугирование (10 000 об/мин) приводит к удалению микронных капель, и в надосадочном растворе остаются капли со средним диаметром ~ 300 нм. При этом дзета-потенциал изменяется от -14 до -8 мВ. В последующих экспериментах использовались преимущественно “осветленные” коллоидные растворы после центрифугирования, т. е. разбавленные и содержащие только одну фракцию более мелких капель дибутилксантогената. При повышении рН раствора добавлением раствора NaOH также происходит уменьшение абсолютной величины дзета-потенциала и ускоряется укрупнение капель. Можно предположить, что это обусловлено увеличением ионной силы раствора, тогда как взаимодействие щелочи с поверхностью капель менее вероятно. Процесс укрупнения капель идет и при более низких рН и приводит через определенное время (32–48 ч) к разделению жидких фаз.

Средний гидродинамический диаметр капель в системе, непосредственно получаемой окислением 0.1 мМ раствора бутилксантогената йодом, составляет ~180 нм и имеет унимодальный характер распределения. Это можно объяснить тем, что на поверхности адсорбированы анионы раствора, прежде всего, видимо, иодид-ионы, образующиеся в ходе реакции и приводящие к большому отрицательному дзета-потенциалу и, как следствие, к медленному укрупнению капель при соотнесительной стабильности эмульсии (рис. 1*в, г*).

Диксантоген обладает высокой адгезией к твердым поверхностям, поэтому время контакта микроэмульсий с ВОПГ и SiO₂ ограничено, как правило, 1 мин; более длительный контакт не позволял затем подвести зонды к поверхности образца, возможно, из-за образования больших капель диксантогена или приповерхностных газовых структур. После обработки подложек микроэмульсиями надежно обнаружить поверхностные продукты взаимодействия с помощью полуконтактной АСМ с острым зондом не удается. Это может указывать на то, что капли диксантогена удаляются при промывке и переносе в ячейку с водой или(и) образуют тонкую, до нескольких молекулярных слоев, однородную пленку; кроме того, наблюдались некоторые признаки, что отдельные капли могли легко смещаться зондом.

На рис. 2 показаны характерные зависимости силы взаимодействия коллоидного SiO₂ зонда от расстояния до поверхности пиррографита в воде до и после обработки диксантогеном. Силловые кривые, полученные на свежееобновленной поверхности ВОПГ, обнаруживают притяжение зонда к поверхности на расстоянии около 25 нм; при отводе (отрыве) наблюдается один скачок за счет упругости кантилевера, и сила взаимодействия достигает нулевого значения на расстоянии от поверхности ВОПГ чуть более 100 нм. После нескольких секунд предварительного контакта с эмульсией диксантогена при подводе значительно возрастают силы притяжения и расстояние, на котором происходит скачок зонда в контакт (примерно 50 нм в случае 0.65 мкм зонда). Силы притяжения и дальноедействие особенно велики при отрыве и удалении зонда от поверхности; кривые отвода имеют сложную форму, как правило с несколькими ступеньками.

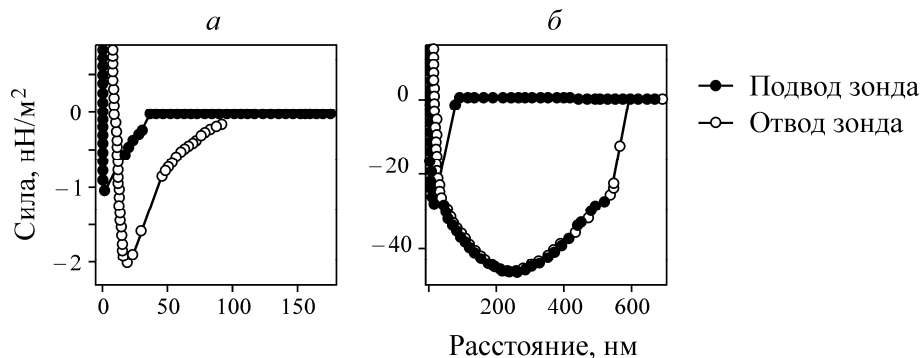


Рис. 2. Типичные зависимости силы взаимодействия от расстояния между коллоидным зондом и поверхностью высокоориентированного пиррографита при подводе и отводе зонда в воде: без обработки (а) и после предварительной обработки пиррографита в микроэмульсии 0.1 мМ дибутилового диксантогената в течение 30 с (б)

При подводе коллоидного зонда к исходной поверхности SiO₂ (рис. 3) на силовых кривых наблюдаются небольшие силы отталкивания, обусловленные электростатическим взаимодействием поверхностей одинакового состава, заряженных отрицательно в воде с рН 5.5 (у SiO₂ изоэлектрическая точка ~2). Характер кривых при отводе, который можно описать как слабое притяжение, объясняется небольшой деформацией зонда при контакте с подложкой. После 60 с

экспозиции в микроэмульсии диксантогена при подводе зонда вместо отталкивания возникают незначительные силы притяжения. Притяжение заметно возрастает на кривых отвода, но амплитуда сил и их дальное действие остаются в несколько раз ниже, чем на ВОПГ при меньших временах экспозиции.

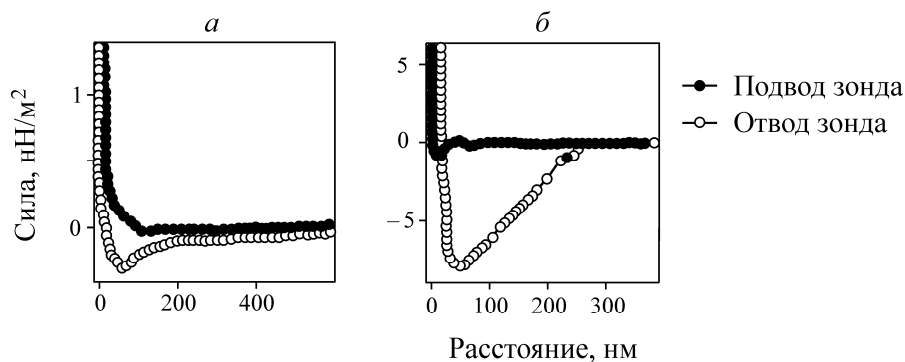


Рис. 3. Зависимости силы взаимодействия от расстояния между коллоидным зондом и поверхностью диоксида кремния при подводе и отводе зонда в воде: без обработки (а) и после предварительной обработки SiO_2 в микроэмульсии 0.1 мМ дибутилового диксантогената в течение 30 с (б)

Увеличение (появление) сил притяжения является, безусловно, результатом действия диксантогена, который значительно большее влияние оказывает на свойства гидрофобной поверхности ВОПГ, чем гидрофильного SiO_2 . Поскольку на поверхности пирографита, как и диоксида кремния, число функциональных групп мало, взаимодействие носит преимущественно характер физической адсорбции. Притяжение между зондом и обработанной поверхностью особенно ярко выражено при росте расстояния после контакта (отводе зонда). Амплитуды сил, их дальное действие (сотни нанометров) и вид кривых можно объяснить образованием “мостика” [8] из нескольких волокон жидкого диксантогена, которые удлиняются и поочередно разрываются с ростом расстояния. Однако это требует значительной адгезии диксантогена к поверхности зонда (диоксиду кремния), которая сравнительно невелика.

Наиболее вероятной представляется капиллярная природа сил притяжения [9–12], связанная с образованием субмикронных газовых структур на поверхности, обработанной диксантогеном. Существование нанопузырей высотой до нескольких десятков нанометров, плоских “наноблин” высотой до 2 нм, упорядоченных слоев молекул азота, кислорода доказано во многих работах, выполненных на ВОПГ после обработки по методике “замена растворителя” [8–13]. Газовые пузыри наблюдали и на поверхности SiO_2 после его гидрофобизации [14]. Ранее были обнаружены домены, отнесенные к газовым нанопузырям, и капиллярные силы притяжения, подобные описанным, на поверхности галенита и ВОПГ после их обработки растворами бутилового и этилового ксантогенатов в течение 10–20 мин [6].

Влияние диксантогена проявляется при значительно меньших экспозициях даже на поверхности SiO_2 . Можно предположить, что именно незначительные количества диксантогена, образующиеся в растворах ксантогената на поверхности минерала или осаждающиеся из объема раствора, способствуют формированию поверхностных газовых структур.

Селективность взаимодействия с различными подложками требует дальнейшего изучения с точки зрения флотации. Следует также указать, что, во-первых, роль газовых наноструктур значительно сильнее выражена при отводе зонда (или пузырька воздуха), во-вторых, диксантоген, безусловно, не является уникальным реагентом, вызывающим описанные явления.

ВЫВОДЫ

В работе установлено, что размер и заряд поверхности капель дибутилдиксантогена зависят от состава водного раствора и условий диспергирования; типичный гидродинамический диаметр капель в отсутствие поверхностно-активных ионов равен примерно 300 нм, а дзета-потенциал — около -10 мВ. С помощью атомно-силовой спектроскопии в воде обнаружено, что уже кратковременная предварительная обработка высокоориентированного пирографита и диоксида кремния эмульсией диксантогена приводит к появлению дальнедействующих сил притяжения большой амплитуды между подложками и зондом (микросфера диоксида кремния). Взаимодействие значительно больше при отводе зонда, чем при его приближении, и сильнее выражено для гидрофобной поверхности ВОПГ, чем для гидрофильного SiO_2 . Обосновано предположение, что силы притяжения имеют капиллярную природу и обусловлены образованием газовых нанопузырей и полостей в результате адсорбции диксантогена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Абрамов А. А.** Флотационные методы обогащения. — М.: Горная книга, 2008.
2. **Buckley A. N., Hope G. A., and Woods R.** Metals from sulfide minerals: the role of adsorption of organic reagents in processing technologies, in: K. Wandelt, S. Thurgate (Eds.), *Solid-Liquid Interfaces, Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 2000, Vol. 85.
3. **Kartio I., Laajalehto K., Suoninen E., Karthe S., and Szargan R.** Technique for XPS measurements of volatile adsorbed layers: application to studies of sulphide flotation, *Surf. Interface Anal.*, 1992, Vol. 18.
4. **Zhang Y., Cao Z., Cao Y., Sun C.** FTIR studies of xanthate adsorption on chalcopyrite, pentlandite and pyrite surfaces, *J. Mol. Struct.*, 2013, Vol. 1048.
5. **Вигдергауз В. Е., Кондратьев С. А.** О роли диксантогената в пенной флотации // ФТПРПИ. — 2009. — № 4.
6. **Mikhlin Y. L., Karacharov A. A., and Likhatski M. N.** Effect of adsorption of butyl xanthate on galena, PbS, and HOPG surfaces as studied by atomic force microscopy and spectroscopy and XPS, *Int. J. Miner. Proc.*, In press. DOI:10.1016/j.minpro, 2015, Vol. 144.
7. **Juncal L. C., Tobón Y. A., Piro O. E., Della Védova C. O., and Romano R. M.** Structural, spectroscopic and theoretical studies on dixanthogens: $(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_2$, with R = n-propyl and isopropyl, *New. J. Chem.* 2014, Vol. 38.
8. **Thormann E., Simonsen A. C., Hansen P. L., and Mouritsen O. G.** Interactions between a polystyrene particle and hydrophilic and hydrophobic surfaces in aqueous solutions, *Langmuir*, 2000, Vol. 24.
9. **Hampton M. A., Nguyen A. V.** Nanobubbles and the nanobubble bridging capillary force, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 2010, Vol. 154.
10. **Troncoso P., Saavedra J. H., Acuña S. M., Jeldres R., Concha F., and Toledo P. G.** Nanoscale adhesive forces between silica surfaces in aqueous solutions, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2014, Vol. 424.
11. **Walczyk W., Schönherr H.** Dimensions and the profile of surface nanobubbles: Tip-nanobubble interactions and nanobubble deformation in atomic force microscopy, *Langmuir*, 2014, Vol. 30.
12. **Tabor R. F., Grieser F., Dagastine R. R., and Chan D.Y.C.** The hydrophobic force: measurements and methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, Vol. 16.
13. **Lu Y.-H., Yang C.-W., Fang C.-K., Ko H.-C., and Hwan I.-S.** Interface-induced ordering of gas molecules confined in a small space, *Sci. Rep.* 2014, Vol. 4. 7189; DOI:10.1038/srep07189.
14. **Yang J., Duan J., Fornasiero D., and Ralston J.** Very small bubble formation at the solid-water interface, *J. Phys. Chem. B.*, 2003, Vol. 107.