



УДК 543:541.138.3

## Физико-химические параметры процессов адсорбции дибутилдитиофосфатов щелочных металлов и аммония на границе твердое тело- жидкость

Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С.

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан*

Поступила в редакцию 28.01.2011 г.

### Аннотация

Потенциометрическим методом изучены процессы адсорбции фосфорсодержащих собирателей на пирите при температуре 298 К. Определены величины адсорбции Гиббса, рассчитаны коэффициенты уравнения Френдлиха-Бедеккера. Показано, что для процессов флотации сульфидных руд адсорбционная способность собирателей и константа диссоциации соли могут выступать в качестве критерия подбора флотореагентов.

**Ключевые слова:** адсорбция, потенциометрия, дибутилдитиофосфаты щелочных металлов и аммония, пирит

The adsorption processes of phosphorus containing of collectors on pyrite at the temperature 298 K were studied by potentiometric method. The values of Gibbs adsorptions were determined, the coefficients of Freundlich-Bedekker equation was calculated. It is shown that for flotation processes of sulfide ore the adsorption ability of the collectors and dissociation constant to salts can act as the criterion of flotation reagents selecting.

**Keywords:** adsorption, potentiometer, alkaline metals and ammonium of dibuthyldithiophosphate, pyrite

### Введение

Как известно реакции комплексообразования играют ведущую роль в различных процессах, таких как извлечение тяжелых металлов, растворение минералов при выщелачивании руд, анализ реальных сред, в том числе одно из мест занимают процессы обогащения руд. Так как потребление металла в производстве за последние 10-15 лет возросло в 2 раза, то выплавка стали, получение цветных металлов из черных и полиметаллических руд напрямую зависит от качества обогащенной руды, а следовательно и от селективности и эффективности флотации [1].

### Теоретическая часть

Коллективом авторов [2] рассмотрен процесс флотационного выделения ионов кадмия в форме труднорастворимого гидроксида кадмия (осадка первого

рода). Экспериментально показано, что оптимальный расход собирателя (алкилкарбоксилата калия, алкилсульфата натрия) приближенно совпадает с его критической концентрацией мицеллообразования. Лучшими флотационными собирателями гидроксида кадмия в гомологическом ряду алкилкарбоксилатов калия является тетрадецилкарбоксилат калия, в гомологическом ряду алкилсульфатов натрия - тетрадецилсульфат натрия, адсорбционно-мицеллярное энергетическое соотношение которых, представляющее собой отношение энергии адсорбции Гиббса собирателя на поверхности пузырьков воздуха к энергии мицеллообразования его в растворе, близко к единице, в силу чего они наиболее хорошо адсорбируются на поверхности пузырьков воздуха. Поэтому установление определенных закономерностей изменения физико-химических свойств является актуальным.

В последнее время большое число исследований направлено на электрохимическое изучение процессов протекающих в гетерогенных системах с участием твердой фазы, так в работе [3] рассмотрено электрохимическое растворение сложного халькопиритного концентрата в среде серной кислоты. В связи с этим наиболее эффективным и точным методом изучения равновесий в окислительно-восстановительных и комплексообразующих средах является потенциометрический метод.

### Эксперимент

Все исследования и обработка полученных результатов проводилась по методике [4]. Исходные концентрации диалкилдитиофосфатов щелочных металлов и аммония ( $L$ ) равны  $1 \cdot 10^{-4}$  М. Определение адсорбционной способности проводили по следующей методике: готовят растворы собирателей разных концентраций и делят на две части. В одну часть добавляют по 1 г руды, встряхивают в течение мин. и оставляют на 20-30 мин. для установления равновесия. В это время из оставленных 50 мл отбирают соответствующие аликвоты + 15 мл воды и оттитровывают потенциометрически 0,0001 М раствором сульфата меди с ионоселективным электродом на основе халькозина 3 раза. После проведения процесса адсорбции растворы отфильтровывают, отбрасывая первые 5 мл фильтрата и в фильтрате определяют содержание собирателя. Константы адсорбционного равновесия рассчитывают по формулам  $C_L = C_M \frac{V_M}{V_L}$  (1)

где  $C_L$  и  $C_M$  – соответственно концентрации лиганда и металла;  $V_L$ ,  $V_M$  - их объемы.

Из полученных значений рассчитывают значение адсорбции по уравнению

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_p)V}{m} \quad (2)$$

где  $C_0$ ,  $C_p$  - начальная и равновесная концентрация раствора, моль/л,  $V$  - объем раствора, в котором происходит процесс адсорбции, мл,  $m$  - количество адсорбента, г.

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + 1/n \lg C_p \quad (3)$$

Значения  $\frac{x}{m}$  и  $C_p$  логарифмируют и определяют постоянные в уравнении

Фрейндлиха – Бедеккера (3) графически или методом наименьших квадратов. Записывают полученное уравнение с числовыми коэффициентами  $K$  и  $n$ :  $K -$

константа соответствующая количеству адсорбированного вещества при  $C_p=1$  моль/л [5]. Расчет термодинамических параметров проводился по приближению Улиха [6]. Согласно общеизвестному уравнению

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT, \quad (4)$$

$$\text{с учетом условия } \Delta_r C_p^0 = const, \quad (5)$$

проиллюстрированного в работе [6] при интегрировании в заданных пределах температур и условия (4), получаем:

$$\ln K_T = \ln K_{298} - \frac{\Delta_r H_{298}}{R} \left( \frac{298-T}{298T} \right) + \frac{\Delta_r C_p}{R} \left[ \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right]. \quad (6)$$

Используя (6) было составлено по 3 системы уравнений для T, K: 308-328, 308-338, 328-338, относительно каждого процесса комплексообразования. Полученные из каждой системы значения  $\Delta H_{298}$  усредняли. Оперируя тем, что константа равновесия ( $\ln K$ ) связана с  $\Delta G_T^0$  известным соотношением:

$$\lg K = -\frac{\Delta G_T^0}{2.303RT}, \quad (7)$$

рассчитаны изменения энергии Гиббса при влиянии температуры и концентрации фонового электролита. Используемые реактивы имели квалификацию «х.ч.», «ч.д.а.».

## Обсуждение результатов

Как известно физико-химические процессы на границе раздела фаз твердое тело - жидкость или твердое тело – газ протекают через несколько стадий: адсорбция вещества на твердой поверхности, взаимодействие вещества с поверхностью, десорбция продуктов реакции. Если же более подробно рассмотреть первую и вторую стадию, то вначале происходит физическая адсорбция вещества на поверхности, затем образуются более прочные электростатические или донорно-акцепторные связи, формируется так называемый адсорбционный комплекс, который затем может, либо распасться на исходные вещества, либо из него будут получены соединения, отличающиеся по составу от исходных веществ. Последнюю стадию можно охарактеризовать как комплексообразование органического собирателя с ионами металлов связанных с кристаллической решеткой минерала. Результаты исследования адсорбционного равновесия на границе раздела твердое тело – жидкость на примере систем пирит – дибутилдитиофосфат щелочного металла и пирит – дибутилдитиофосфат аммония приведены в таблицах 1- 4.

Таблица 1. Результаты потенциометрического определения адсорбционного равновесия в системе пирит – дибутилдитиофосфат натрия при T=298 K

№ раствора	$C_0 \cdot 10^3$ , моль/л	$C_p \cdot 10^3$ , моль/л	$x/m$	$\lg C_p$	$\lg(x/m)$	$\bar{V} \pm \delta_{V_{\text{титр}}}$
1	5.00	7.25	- 0.113	-2.140	-	14.5±2.77
2	4.50	7.75	-0.163	-2.111	-	15.5±2.08
3	2.80	1.40	0.07	-2.854	-1.155	7.0±1.39
4	2.90	1.10	0.09	-2.959	-1.046	5.5±1.39
5	1.35	0.65	0.035	-3.187	-1.456	6.5±0.69
6	1.45	1.60	-0.0075	-2.796	-	16.0±6.93

Таблица 2. Результаты потенциометрического определения адсорбционного равновесия в системе пирит – дибудилдифтиофосфат калия при T=298 К

№ раствора	$C_0 \cdot 10^3$ , моль/л	$C_p \cdot 10^3$ , моль/л	$x/m$	$\lg C_p$	$\lg(x/m)$	$\bar{V} \pm \delta_{V_{\text{титр}}}$
1	6.50	3.25	0.1625	-2.49	-0.789	6.5±0.69
2	5.50	5.75	-0.0125	-2.24	-	11.5±0.69
3	2.40	1.10	0.065	-2.96	-1.187	5.5±0.69
4	2.60	1.00	0.08	-3.00	-1.097	5.0±2.77
5	1.40	0.55	0.0425	-3.26	-1.372	5.5±0.69
6	0.70	1.10	-0.02	-2.96	-	11.0±1.39

При этом отрицательные значения величины адсорбции для некоторых концентраций дибудилдифтиофосфата натрия, калия, аммония свидетельствуют о слабом взаимодействии собирателя с поверхностью минерала, однако в целом процесс адсорбции протекает самопроизвольно. В связи с этим были получены кривые адсорбции для указанных реагентов (рисунки 1-4). Анализ изотерм адсорбции показал, что при увеличении равновесной концентрации собирателя количество адсорбированного вещества на поверхности пирита возрастает. Проводя оценку влияния процессов окисления-восстановления, на ход флотации и на состояние сульфидильных собирателей, необходимо учесть, что сульфидные минералы, обладающие электронной проводимостью могут выступать как доноры или акцепторы электронов [3]. Поэтому на их поверхности могут протекать реакции окисления иона диалкилдифтиофосфата в дисульфид, реакция восстановления кислорода ( $E^0=+0,401$  В). В случае пирита как донора электронов, на его поверхности могут осуществляться следующие превращения: изменение степени окисления железа от двух до трех ( $E^0=+0,771$  В), окисление диалкилдифтиофосфатов, восстановление трехвалентного железа. С другой стороны прочность связи минерала с пузырьком воздуха определяется потенциалом реакции окисления диалкилдифтиофосфата в дисульфид и является условием гидрофобизации поверхности. Согласно величинам стандартных потенциалов для дибудилдифтиофосфата и диизопропилдифтиофосфата 0,102 и 0,176 В соответственно, диизопропилдифтиофосфат в меньшей степени подвержен окислению (таблица 5). Поскольку процесс адсорбции диалкилдифтиофосфатов протекает в слабокислой либо в нейтральной среде, то образование дисульфида возможно за счет окисления диалкилдифтиофосфата кислородом, адсорбированным на поверхности пирита.

Таблица 3. Результаты потенциометрического определения адсорбционного равновесия в системе пирит – дибудилдифтиофосфат аммония при T=298 К

№ раствора	$C_0 \cdot 10^3$ , моль/л	$C_p \cdot 10^3$ , моль/л	$x/m$	$\lg C_p$	$\lg(x/m)$	$\bar{V} \pm \delta_{V_{\text{титр}}}$
1	9.00	4.25	0.2375	-2.37	-0.624	8.5 ± 0.69
2	6.25	5.50	0.0375	-2.26	-1.426	11.0±2.77
3	1.90	2.10	-0.01	-2.68	-	10.5±0.69
4	2.80	0.87	0.0967	-3.06	-1.015	4.3±2.08
5	1.40	0.85	0.0275	-3.07	-1.561	8.5±2.08
6	0.60	1.10	-0.025	-2.96	-	11.0±1.39

Таблица 4. Результаты потенциметрического определения адсорбционного равновесия в системе пирит – диизопропилдитиофосфат натрия при T=298 К

№ раствора	$C_0 \cdot 10^3$ , моль/л	$C_p \cdot 10^3$ , моль/л	$x/m$	$\lg C_p$	$\lg(x/m)$	$\bar{V} \pm \delta_{V_{\text{титр}}}$
1	3.00	2.75	0.0125	-2.56	-1.903	$5.5 \pm 0.69$
2	4.75	3.00	0.0875	-2.52	-1.058	$6.0 \pm 0$
3	2.30	1.20	0.055	-2.92	-1.260	$6.0 \pm 1.39$
4	1.60	0.67	0.0467	-3.18	-1.331	$5.0 \pm 0$
5	1.20	0.90	0.015	-3.05	-1.824	$9.0 \pm 1.39$
6	1.15	1.10	0.0025	-2.96	-2.602	$11.0 \pm 1.39$

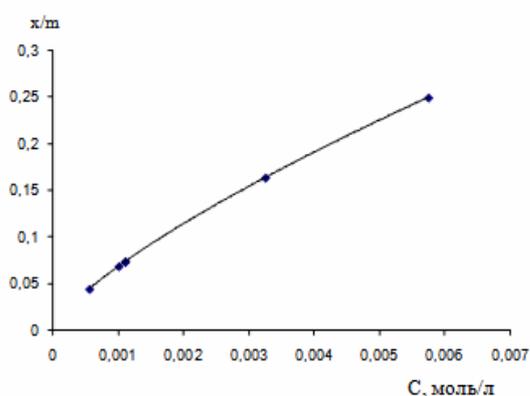


Рис. 1. Изотерма адсорбции калий бутилового аэрофлота на пирите

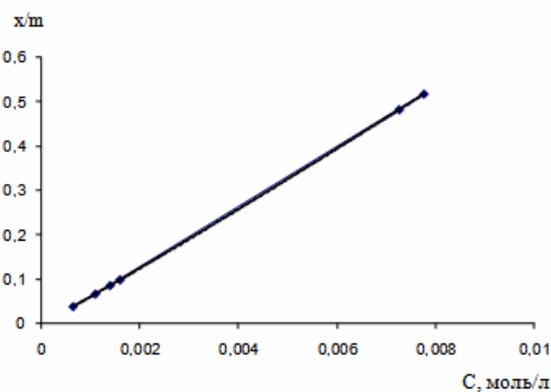


Рис. 2. Изотерма адсорбции натрий бутилового аэрофлота на пирите

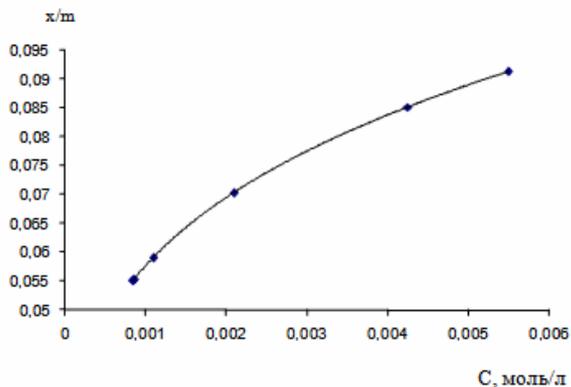


Рис. 3. Изотерма адсорбции аммоний бутилового аэрофлота на пирите

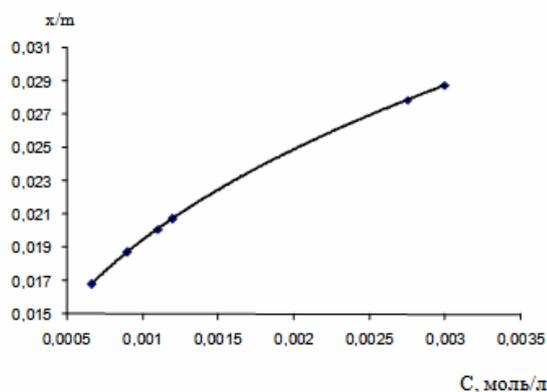


Рис. 4. Изотерма адсорбции натрий изопропилового аэрофлота на пирите

Показано, что дибутилдитиофосфат натрия является наиболее селективным реагентом при флотации пирита, который связывается в адсорбционный комплекс, за счет донорно-акцепторного взаимодействия между атомами металла и атомами серы лиганда. В то время как для диалкилдиитиофосфата аммония имеет место лишь физическая адсорбция и образование мономолекулярного слоя на поверхности руды. Собиратели по уменьшению адсорбционной способности можно расположить в следующей последовательности  $(C_4H_9O)_2PS_2Na \gg (C_4H_9O)_2PS_2K > (C_4H_9O)_2PS_2NH_4 > (i-C_3H_7O)_2PS_2Na$ , аналогичным образом изменяется и энергия гидратации катионов в водном растворе для однотипных анионов [7].

Таблица 5. Константы в уравнении Френдлиха - Бедеккера на границе пирит-раствор флотореагента при 298 К

CuSO <sub>4</sub>	x/m=KC <sup>n</sup>			-Δ <sub>r</sub> G <sub>298</sub> <sup>o</sup> , кДж/моль	lgK <sub>p</sub>
	n	lg K	K		
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> -Na	1.048	1.93	84.23	10.99	22.67
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> -K	0.74	1.06	11.39	6.03	
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub>	-0.27	-0.43	0.37	-2.46	
(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> -Na	-0.36	-0.64	0.23	-3.64	20.17

По данным кондуктометрических измерений [4] константы диссоциации указанных солей изменяются в ряду (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>Na > (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>K > (i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>Na > (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>, что позволяет судить о более сильном взаимодействии иона калия с дибутилдителиофосфат-анионом, по сравнению с ионом натрия. Указанные выше константы диссоциации солей щелочных металлов и аммония находятся в симбатной зависимости с величинами констант равновесия процесса адсорбции. Данное поведение может быть интерпретировано и с позиций принципа ЖМКО, согласно, которому диизопропилдителиофосфат-анион является более жестким, относительно дибутилдителиофосфат-аниона, вследствие значительного +I - эффекта радикала и высокой электронной плотности на атоме серы, равно как ион натрия, более жесткий, поскольку имеет меньший радиус, чем ион калия. Поэтому наибольшей прочностью отличаются соединения типа жесткий катион - жесткий анион и мягкий катион - мягкий анион. В работе [8] на основе концепции донорно-акцепторного взаимодействия флотореагентов с минералами, рассматриваемыми как твердые кислоты или основания, все поверхностные реакции были разделены на три типа в зависимости от механизма их протекания. В нашем случае имеют место реакции первого и второго типа (электрон-донорно-акцепторные и донорно-акцепторные с обменом частиц).

Далее были определены термодинамические параметры процессов образования комплексов ионов железа (II) с дибутилдителиофосфатами натрия и калия (таблица 6). Из данных таблицы 6 видно, что повышение ионной силы стабилизирует систему, в случае дибутилдителиофосфата натрия это связано, с повышенной склонностью ионов железа (II) к гидролизу, усиливающейся при высоких ионных силах. Рассматривая влияние ионной силы, отметим, что данный фактор проявляет разрушающее действие на гидратное окружение комплекса, усиливая энергетическую составляющую.

Некоторое увеличение стабильности второй гидратной сферы (ионная сила 0,75) связано с достраиванием данной оболочки ионами фонового электролита, восполняющими отрицательный заряд, молекул воды образовывавших гидратную сферу [7]. Однако, для дибутилдителиофосфата калия введение нитрата натрия является нежелательным, так как возможно протекание реакций обмена катионов лиганда и фонового электролита и взаимодействие нитрат-ионов с ионом металла комплексообразователя. С количественной точки зрения данные реакции можно охарактеризовать посредством константы обмена  $\lg K_{обм} = \lg \beta - pK_o$  (таблица 6); увеличение  $\lg K_{обм}$  с ионной силой свидетельствует о возрастании интенсивности реакций комплексообразования, а уменьшение - говорит о ее снижении. Поэтому флотацию пирита с использованием дибутилдителиофосфата натрия следует

проводить в присутствии сильных электролитов, а в случае дибутилдитиофосфата калия в среде не содержащей солей щелочных металлов и сильных кислот.

Таблица 6. Термодинамические характеристики процессов образования комплексов ионов железа (II) с фосфорсодержащими лигандами при влиянии ионной силы при 298 К

L	I	lgβ	$\Delta \lg\beta \cdot 10^3$	$-\Delta_r H_{298}^o$ , кДж/моль	$-\Delta_r G_{298}^o$ , кДж/моль	$-\Delta_r S_{298}^o$ , Дж/ (моль·К)	lg $K_{обм}$
$(C_4H_9O)_2PS_2Na$	0	8.47	3.45	-58.73	48.35	-359.31	4.77
	0.1	8.59	2.90	-49.27	49.01	-329.83	4.67
	0.5	9.06	0.67	-11.45	51.69	-211.88	5.04
	0.75	9.35	0.72	12.19	53.36	-138.16	5.33
$(C_4H_9O)_2PS_2K$	0	11.59	0.96	-16.37	66.11	276.76	7.03
	0.1	11.39	0.55	-9.36	64.96	249.42	6.60
	0.5	10.59	1.10	18.66	60.40	140.06	5.70
	0.75	10.09	2.13	36.18	57.55	71.70	5.21

### Заключение

Таким образом, впервые рассчитаны физико-химические характеристики реакций комплексообразования ионов железа (II) с фосфорсодержащими лигандами. Были определены термодинамические параметры адсорбционного равновесия дибутилдитиофосфат щелочных металлов и аммония – пирит, позволяющие проводить оценку как возможности проведения флотации, так и пригодности собирателя.

### Список литературы

1. Жарменов А. А. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. II Т. Астана, 2003.
2. Стрельцова Е.А., Мунтян О.Г., Гончаренко Л.К. Флотационное выделение ионов кадмия // Журн. Химия и Химическая Технология. Иваново. 2004. №1.
3. Амерханова Ш. К. Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика. Караганда: Изд-во «Профобразование», 2002.
4. Каретников Г. С., Козырева Н. А., Кудряшов И. В. Практикум по физической химии. М.: Высш. шк., 1986.
5. Григоров О.Н., Карпова И.Ф., Кузьмина В.П. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М.: Химия, 1964.
6. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975.
7. Бакеев М. И. Гидратация и физико-химические свойства растворов электролитов. - Алма-Ата: Наука, 1978.
8. Рябой В. И. О поверхностных реакциях флотореагентов с минералами на основе их донорно-акцепторного взаимодействия // Обогащение руд. Москва, 2008. № 6.

**Амерханова Шамшия Кенжегазиновна** - д.х.н., профессор, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан, Караганда, тел. 8-7212-416218

**Шляпов Рустам Маратович** - к.х.н., ст. преподаватель, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан, Караганда

**Уали Айтолкын Сайлаубеккызы** - к.х.н., ст. преподаватель, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан, Караганда

**Amerkhanova Shamshiya K.** - the Doctor of Chemistry, professor, the Karaganda state university named after E.A. Buketov, Kazakhstan, Karaganda, E-mail: [amerkhanova\\_sh@mail.ru](mailto:amerkhanova_sh@mail.ru)

**Shljapov Rustam M.** - Cand.Chem.Sci., The Karaganda state university named after E.A. Buketov, the senior lecturer, Kazakhstan, Karaganda

**Uali Aitolkyn S.** - Cand.Chem.Sci., The Karaganda state university named after E.A.Buketov, the senior lecturer, Kazakhstan, Karaganda