

Ш.К.Амерханова, Р.М.Шляпов, К.З.Рахимжанов, Д.Е.Рахимжанова

Карагандинский государственный университет им Е.А.Букетова

## ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Потенциометрлік әдіс көмегімен d-металдар мен калий диалкилдитиофосфат комплекс-терінің тұрақтылық константалары анықталды. Кондуктометрлік өлшеу нәтижелерге негізделіп, комплекс құрамы 1:1 екені есептелді. Температуралық тәуелдікке сүйене отырып, маңызды термодинамикалық параметрлер есептелді. Су құрылысының өзгеру негізінен фондық электролиттің әсері мен оның дегидраттық қабілеті түсіндіріледі.*

*Potential meter the method determines constants of stability of complexes of d-metals with potassium dibuthildithiophosphate. According to results conductivity meter measurements it is revealed, that complexes have structure equal 1:1. On the basis of temperature dependence the important thermodynamic parameters are designed. It is shown, that influence of background electrolyte is expressed in change of structure of water, and also in dehydration to ability.*

Флотация среди методов обогащения полезных ископаемых занимает в настоящее время ведущее место, что определяется ее высокой универсальностью (по отношению к рудам разных типов), высокими технологическими показателями и относительно высокой рентабельностью [1]. Причем развитие определенной теории как в области физической химии, так и металлургии и других направлений предусматривает установление определенных закономерностей изменения физико-химических свойств, а также кинетических и термодинамических параметров изучаемых систем.

Поэтому наиболее принципиальными являются разработки в области теории флотационных процессов, базирующиеся на явлении гидрофобных взаимодействий. Необходимо отметить, что первыми на публикацию Г.Немеси и Х.Шераги (1962 г.) откликнулись исследователи флотационных процессов: к 1968 г. ими было получено, как минимум, два экспериментальных результата, подтверждающих теснейшую связь между гидрофобными взаимодействиями (ГФБВ) и флотопроцессами [2–6].

В связи с этим исследования процессов взаимодействия ионов никеля (II) и меди (II) с дибутилдитиофосфатом калия, а также определение их термодинамических характеристик являются актуальными и представляют теоретический и практический интерес.

### *Экспериментальная часть*

Измерения электропроводности растворов проводили на кондуктометре марки ОК-2. Все исследования и обработка полученных результатов проводились по известной методике [7]. Исходные концентрации диалкилдитиофосфата калия и натрия ( $L$ ) и соли меди (II) и никеля (II) были равны  $1 \cdot 10^{-4}$  М. В качестве фонового электролита использовали раствор  $\text{NaNO}_3$ . Используемые реактивы имели квалификацию «х.ч.», «ч.д.а.» и «ос.ч.».

В последнее время большое число исследований направлено на электрохимическое изучение процессов, протекающих в гетерогенных системах с участием твердой фазы. Так, в работе [8] 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.

### *Обсуждение результатов*

В данной работе кондуктометрическим методом определены состав и константа диссоциации дибутилдитиофосфорной кислоты  $pK = 2,49$ , на основании которой были построены кривые распределения комплексных форм для систем дибутилдитиофосфат калия — ионы  $\text{Ni}^{2+}$ , дибутилдитиофосфат — ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , приведенные на рисунке 1 при  $25^\circ\text{C}$  и ионной силе 0,1. Показано, что состав комплексов переходных металлов с дибутилдитиофосфатом калия равен 1:1, полученные результаты находятся в соответствии с кривыми распределения (рис. 1).

Анализ кривых распределения для ионов меди показывает, что в области больших концентраций лиганда от  $10^{-2}$  до 1,0 М преобладает  $\text{ML}_2$  форма, в интервале концентраций дибутилдитиофосфата калия от  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  М доминирует комплекс состава  $\text{ML}$ , мольная доля которого составляет 0,61. В случае ионов никеля концентрация комплекса состава  $\text{M:L} = 1:2$  максимальна при содержании

дибутилдитиофосфата калия от  $10^{-4}$  до  $1,0$  М, в то время как монолигандный комплекс преобладает в том же интервале концентраций, как в случае ионов меди, мольная доля данного соединения составляет 0,066.

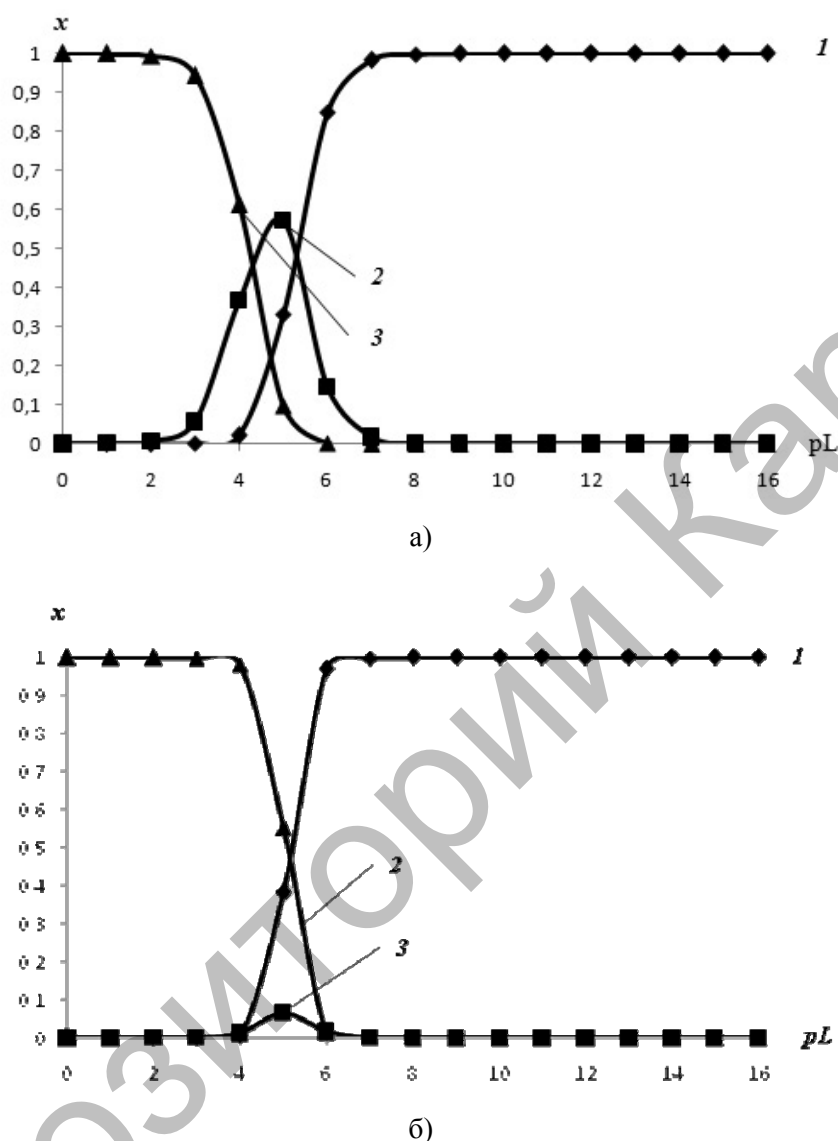


Рис. 1. Кривые распределения комплексных форм дибутилдитиофосфатов меди (а) и никеля (б), ионная сила 0,1: 1 —  $xM$ , 2 —  $xML_2$ , 3 —  $xML$

Далее были определены концентрации комплексных форм дибутилдитиофосфатов меди и никеля для концентрации лиганда  $10^{-4}$  М. В первом случае содержание комплекса состава 1:1 равно  $3,66 \cdot 10^{-5}$  М, комплекса состава 1:2 —  $6,13 \cdot 10^{-5}$  М, во втором — содержание форм  $ML$  и  $ML_2$  соответственно равно  $1,18 \cdot 10^{-6}$  и  $9,81 \cdot 10^{-5}$  М. Следовательно, для ионов меди при данной концентрации лиганда сосуществуют комплексы обоих составов, а для дибутилдитиофосфатов никеля — только  $ML_2$ . Поэтому в расчетах констант равновесия для ионов меди необходимо учитывать присутствие комплексов состава 1:1. Это, видимо, связано с процессами восстановления ионов меди дибутилдитиофосфатом калия, что позволяет рассматривать дибутилдитиофосфаты в рамках теории, предложенной для ксантогенатов, с той лишь разницей, что для последних характерны более сильное взаимодействие с ионом металла и большая интенсивность окислительно-восстановительных процессов.

Следующим этапом работы было определение констант равновесия диалкилдитиофосфатных комплексов ионов меди и никеля при влиянии ионной силы ( $I$ ) и температуры (298–318 К) (рис. 2, 3).

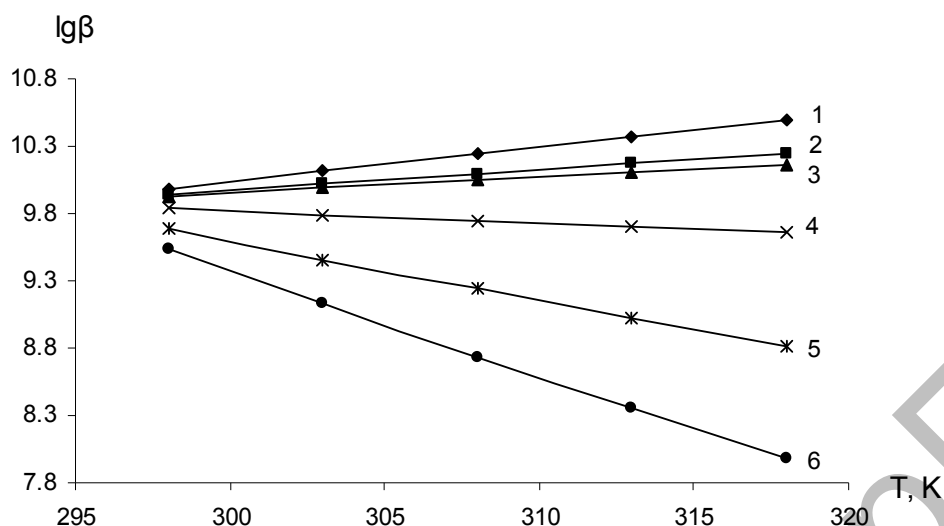


Рис. 2. Температурная зависимость констант стабильности комплексов ионов меди (II) с дибутилдифосфатом калия: 1 — 0I; 2 — 0,075I; 3 — 0,10I; 4 — 0,250I; 5 — 0,500I; 6 — 0,750I

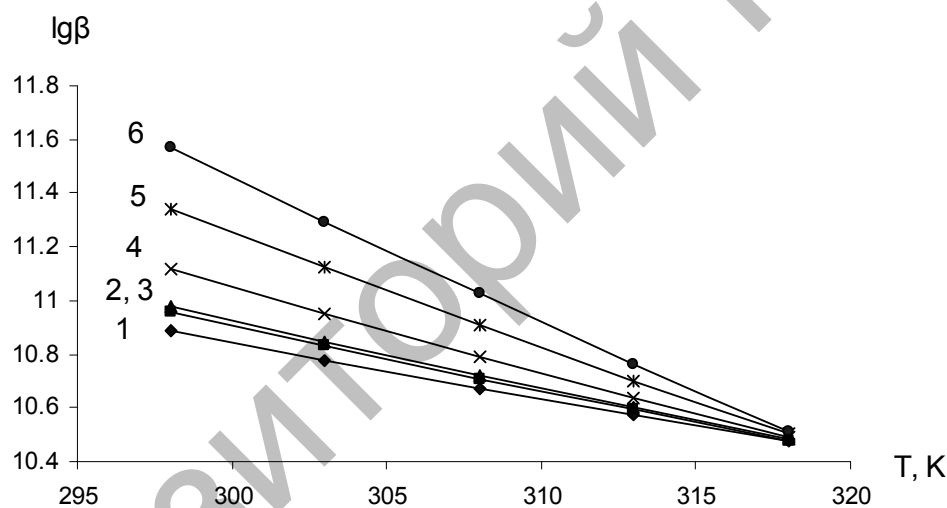


Рис. 3. Температурная зависимость констант стабильности комплексов ионов никеля с дибутилдифосфатом калия при влиянии ионной силы: 1 — 0I; 2 — 0,075I; 3 — 0,10I; 4 — 0,250I; 5 — 0,500I; 6 — 0,750I

Показано, что при увеличении содержания фонового электролита в растворе наблюдается снижение стабильности в интервале температур 298–318 К, что говорит о замещении молекул лиганда анионами соли в первой гидратной оболочке иона металла комплексообразователя. Как видно из рисунка 2, возрастание температуры от 298 до 318 К приводит к увеличению устойчивости образующихся соединений (ионная сила 0–0,1), что позволяет сделать предположение об эндотермическом характере реакций. Возрастание устойчивости комплексов с повышением температуры вызвано разрушением гидратных оболочек как иона комплексообразователя, так и молекул лиганда. Однако в интервале ионной силы 0,25–0,75 имеет место обратный процесс, т.е. ионы фонового электролита участвуют в реакциях формирования комплексов.

Как видно из данных температурной зависимости констант устойчивости комплексов ионов меди и никеля с дибутилдифосфатом калия, повышение температуры в большинстве случаев приводит к снижению стабильности указанных соединений. Это связано, прежде всего, с изменением гидратного окружения иона металла комплексообразователя. Так, например, для иона меди (II) величина энтропии гидратации ( $-\Delta_h S^0$ ) составляет 246,0 Дж/моль·К, а для иона никеля (II) она равна

277,2 Дж/моль·К [9], т.е. ион никеля менее гидратирован по сравнению с ионом меди, и поэтому в большей степени подвержен отрицательному влиянию температуры, чем ион  $\text{Cu}^{2+}$ .

С другой стороны, немаловажным фактором, оказывающим влияние на стабильность комплексов, является природа среды. В данном случае это влияние ионной силы раствора (рис. 3). Так, увеличение содержания фонового электролита до 0,75 моль/л при низких температурах (298–313 К) способствует увеличению констант устойчивости ксантогенатных комплексов никеля, тогда как при  $T = 318$  К присутствие фонового электролита не оказывает существенного влияния на константы стабильности. В первом случае это связано с дегидратирующим действием ионов калия, которые координируют молекулы воды, увеличивая тем самым комплексообразующую способность ионов никеля, во втором (для ионов меди) — обусловлено протеканием конкурирующих реакций с участием нитрат-ионов [10].

Однако приведенные выше данные, касающиеся констант равновесия, недостаточно информативны. В связи с этим был проведен расчет основных термодинамических параметров изученных процессов (приведены в таблицах 1 и 2).

Таблица 1

**Термодинамические характеристики процессов комплексообразования  
в системе  $\text{Cu}^{2+}$ -дибутилдифосфат калия**

$I$	$-\Delta_r H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_r H_{303}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_r H_{308}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_r H_{313}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_r H_{318}^{\circ}$ , кДж/моль
0	-46,18	-46,16	-46,14	-46,12	-46,10
0,075	-27,43	-27,42	-27,41	-27,4	-27,39
0,1	-21,19	-21,18	-21,17	-21,16	-21,15
0,25	16,30	16,30	16,29	16,28	16,28
0,5	78,79	78,76	78,72	78,69	78,66
0,75	141,27	141,21	141,16	141,10	141,04
$I$	$-\Delta_r G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_r G_{303}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_r G_{308}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_r G_{313}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_r G_{318}^{\circ}$ , кДж/моль
0	56,98	58,71	60,44	62,17	63,90
0,075	56,72	58,14	59,55	60,96	62,37
0,1	56,64	57,94	59,25	60,55	61,86
0,25	56,13	56,80	57,46	58,13	58,80
0,5	55,27	54,88	54,49	54,09	53,70
0,75	54,42	52,97	51,51	50,06	48,60
$I$	$-\Delta_r S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{303}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{308}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{313}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{318}^{\circ}$ , Дж/моль·К
0	-346,17	-340,49	-335,16	-330,16	-325,46
0,075	-282,41	-277,79	-273,46	-269,39	-265,56
0,1	-261,16	-256,89	-252,89	-249,13	-245,60
0,25	-133,63	-131,49	-129,48	-127,59	-125,81
0,5	78,90	77,51	76,21	74,99	73,84
0,75	291,44	286,51	281,90	277,57	273,49

Данные, представленные в таблице 1, свидетельствуют о преобладании энтропийного слагаемого в общую энергию стабилизации системы для низких ионных сил, тогда как для ионной силы 0,5 и 0,75 в большей степени проявляется энергетическая составляющая. Показано, что увеличение ионной силы приводит к уменьшению поглощения тепла, что способствует снижению устойчивости образующихся комплексных соединений. С другой стороны, при низких ионных силах высокая стабильность комплексов обусловлена присутствием как нитрат ионов, так и молекул воды. Дальнейшее повышение ионной силы приводит к снижению стабильности системы, вследствие разрушения водородных связей между ионами металла и молекулами воды.

Анализ данных по энтропии свидетельствует об изменении структуры комплекса. Так, в интервале ионной силы 0–0,25 комплексы имеют более рыхлую структуру, т.е. нитрат-ионы внедряются во внешнюю сферу комплекса и проявляют стабилизирующую функцию. Показано, что повышение температуры в случае низких ионных сил способствует незначительному уменьшению энтропии, что позволяет судить об удалении молекул растворителя, координационно связанных с ионом металла,

что приводит к упрочнению связей металл–лиганд. В то же время для концентраций фонового электролита 0,5 и 0,75 М резкое снижение энтропии связано с протеканием процессов замещения нитрат ионами молекул лиганда и растворителя в ближней гидратной сфере.

Т а б л и ц а 2

**Термодинамические параметры процессов образования комплексов ионов  $Ni^{2+}$  с дибутилдителиофосфатом калия**

$I$	$-\Delta_r H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_r H_{303}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_r H_{308}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_r H_{313}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_r H_{318}^{\circ}$ , кДж/моль
0	37,37	37,36	37,34	37,33	37,31
0,075	43,22	43,2	43,18	43,16	43,15
0,1	45,16	45,15	45,13	45,11	45,09
0,25	56,85	56,83	56,81	56,78	56,76
0,5	76,33	76,3	76,27	76,24	76,21
0,75	95,81	95,77	95,73	95,69	95,66
$I$	$-\Delta_r S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{303}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{308}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{313}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{318}^{\circ}$ , Дж/моль·К
0	-83,04	-83,09	-83,14	-83,19	-83,24
0,075	-64,74	-64,8	-64,85	-64,91	-64,96
0,1	-58,64	-58,7	-58,76	-58,82	-58,87
0,25	-22,03	-22,11	-22,18	-22,26	-22,33
0,5	38,98	38,88	38,77	38,68	38,58
0,75	99,99	99,86	99,73	99,61	99,49

Установлено, что для ионов никеля увеличение экзотермичности с ионной силой связано с упрочнением связи металл–лиганд за счет отщепления молекул воды, связанных с ионом металла. В то же время слабая зависимость энтальпии от температуры позволяет судить о формировании прочного лабильного комплекса, аналогичного таковому для меди. Более низкие величины энергетического вклада в общую стабильность системы для комплексов никеля с дибутилдителиофосфатом калия обусловлены прежде всего особенностями электронного строения иона металла комплексообразователя, а также относительно низкой комплексообразующей способностью ионов никеля.

Сравнивая изменение энергии Гиббса для процессов взаимодействия ионов меди и никеля с фосфорсодержащими собирателями (рис. 4), можно сделать вывод, что температура служит фактором, нивелирующим влияние плотности заряда на гидратное окружение, а следовательно, и на стабильность комплексов, именно при низкой ионной силе. Тогда как для высоких концентраций фонового электролита имеет место обратное, т.е. увеличение температуры дестабилизирует комплексы ионов меди сильнее, чем никеля.

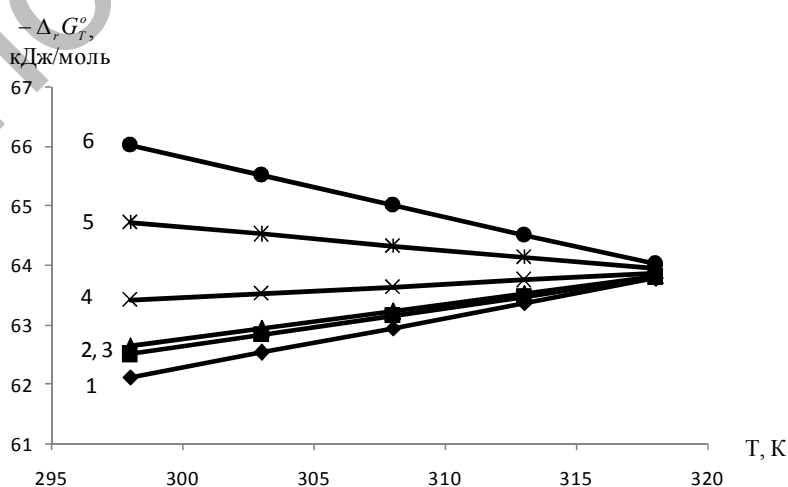


Рис. 4. Изменение энергии Гиббса образования комплексов ионов никеля с дибутилдителиофосфатом калия в водных растворах: 1 — 0I; 2 — 0,075I; 3 — 0,10I; 4 — 0,250I; 5 — 0,500I; 6 — 0,750I

Другим немаловажным параметром, характеризующим устойчивость комплексов к действию внешней среды (растворитель, фоновый электролит, температура), является изменение энтропии. Так, для ионов никеля в реакциях с дибутилдитиофосфатом калия при низких ионных силах положительные значения энтропии свидетельствуют о стабилизации комплексов молекулами воды в меньшей степени, чем для ионов меди [10]. Поэтому образование связи собирателя с ионами никеля протекает с меньшими энергетическими затратами, чем для ионов меди. Учитывая все изложенное выше, можно предположить, что именно прочность связи металл–лиганд (флотореагент) определяет вероятность флотирования минералов, а следовательно, и эффективность флотации.

Таким образом, в результате проведенных исследований были определены константы устойчивости комплексов ионов переходных металлов с дибутилдитиофосфатом калия. Выявлено, что присутствие сильного электролита оказывает существенное влияние на процесс комплексообразования и на поведение комплексов в растворе. Анализ термодинамических параметров показал, что дибутилдитиофосфат калия является селективным собирателем к ионам никеля. Также на основании температурной зависимости констант стабильности комплексных солей переходных металлов рассчитаны изменения термодинамических параметров, причем основной вклад в энергию Гиббса вносит энтропийная составляющая.

### Список литературы

1. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. II том. Моногр.: В 10 т. / Под ред. А.А.Жарменова. — Астана, 2003. — 240 с.
2. Горгер Ю.А., Классен В.И., Рыскина Н.И. Новые методы повышения эффективности обогащения полезных ископаемых — М.: Гостортехиздат, 1968. — 188 с.
3. Глембоцкий В.А., Еремин Ю.П. Влияние ультразвука на поверхностные свойства пузырьков при элементарном акте флотации // ДАН СССР. — 1968. — Т. 183. — № 4. — С. 888.
4. А.с. СССР. № 202807. Способ флотационного обогащения полезных ископаемых / Еремин Ю.П., Глембоцкий В.А., Духанин В.И. Опул. 1967.
5. Еремин Ю.П., Духанин В.И. О флотационных свойствах свежетапой воды // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1967. — № 1. — С. 6.
6. Еремин Ю.П. Зависимость селективного разделения берилла и кварца от наличия талой воды в пульпе // Бюлл. «Цветная металлургия». Цветметинформация. — М., 1968. — № 23. — С. 23.
7. Амерханова Ш.К. Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика: Моногр. — Караганда: Профобразование, 2002. — 141 с.
8. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. — М.: Высш. шк., 1982. — 320 с.
9. Бакеев М.И. Гидратация и физико-химические свойства растворов электролитов. — Алма-Ата: Наука, 1978. — 244 с.

M.I.Baikenov<sup>1</sup>, G.G.Baiknova<sup>1</sup>, A.B.Tateeva<sup>1</sup>, A.K.Moldabaev<sup>3</sup>, R.Nuerzai<sup>2</sup>,  
G.K.Kudaibergen<sup>1</sup>, D.R.Zhienbaeva<sup>1</sup>, A.Tusiphan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Karaganda State University named after E.A.Buketov;

<sup>2</sup>Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

<sup>3</sup>Kazakhstan State University named after Al-Farabi, Almaty

### STUDY OF NATURAL FRUIT SHELL OF CARBONAZATION AND ITS APPLICATION IN THE TRACE METALS ABSORPTIONS (II)

*Әр түрлі металл иондарының байыту мен таңдамалы абсорбциясын қарастыратын эксперименталды фактілер көрсеткендей, 600 °C температурада цеолит карбон адсорбентте асыл металл Au табылды, бұл жоғары абсорбция кезіндегі селективті байыту болып табылады.*

*Экспериментальные факты, рассматривающие обогащение и селективную абсорбцию различных металлических ионов, показывают, что при температуре 600 °C в карбонизации винограда на адсорбенте цеолит-карбон находят драгоценный металл Au, что дает уникальный ориентир и селективное обогащение (при очень высокой абсорбции).*

Because of the natural fruit of many chemical constituents of the material for the carbon, and carbon molecular sieve is a well-developed pore structure, immense surface area and good adsorption properties of carbon material. In the chemical, fine chemical products, petrochemical and metals industries need to purify