© В.А. Игнаткина, В.Д. Самыгин, В.А. Бочаров, 2007

УДК 622.765

В.А. Игнаткина, В.Д. Самыгин, В.А. Бочаров

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ МЕДИ С СУЛЬФГИДРИЛЬНЫМИ СОБИРАТЕЛЯМИ

Семинар № 25

Модифицирование поверхностных свойств минеральных комплексов при селективной флотации происходит, в том числе, и за счет образования осадков ионов тяжелых цветных металлов с поверхностно-активными соединениями. Одним из способов извлечения ионов металлов из растворов является образование осадков, который широко используется в гидрометаллургии и при очистке природных и сточных вод [1, 2]. Поэтому крайне важно иметь методическую и аппаратурную возможность исследования процессов, протекающей в объемной фазе при образовании осадков ионов тяжелых цветных металлов с поверхностно-активными соединениями.

На кафедре обогащения руд цветных и редких металлов МИСиС для изучения закономерностей образования осадков во времени была создана автоматизированная установка, которая периодически модернизируется для расширения спектра получаемой информации. Автоматизированная ус-тановка включает реактор, в который помещены ионоселективные электроды и мешалка с регулируемым числом оборотов, проточную кювету, снабженную датчиками измерения световых потоков в отраженном и проходящем свете и цифровой камерой, через которую непрерывно прокачивается насосом частицы образующегося осадка, дозатор подачи осадителя, pH–метр, ионометр, микропроцессор и монитор (рис. 1). На установке одновременно и непрерывно производится измерение и фиксирование изменений пяти параметров во времени. Информация, получаемая от трех ионоселективных электродов, позволяет контролировать изменение концентраций определяемых ионов, а информация от двух датчиков световых потоков и данных цифровой камеры характеризует время и скорости стадий зародышеобразования, роста и агрегирования частиц осадков. Таким образом, одновременно измеряются основные параметры, характеризующие процессы, происходящие в жидкой и твердой фазах. На основании, полученных на установке данных по изменению электрохимических параметров, рассчитываются термодинамические и кинетические характеристики химических реакций [3]. На установке можно производить исследования по изучению показаний электродов в растворах различных концентраций и при различной скорости перемешивания.

* Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ. Грант № 06-05-65228

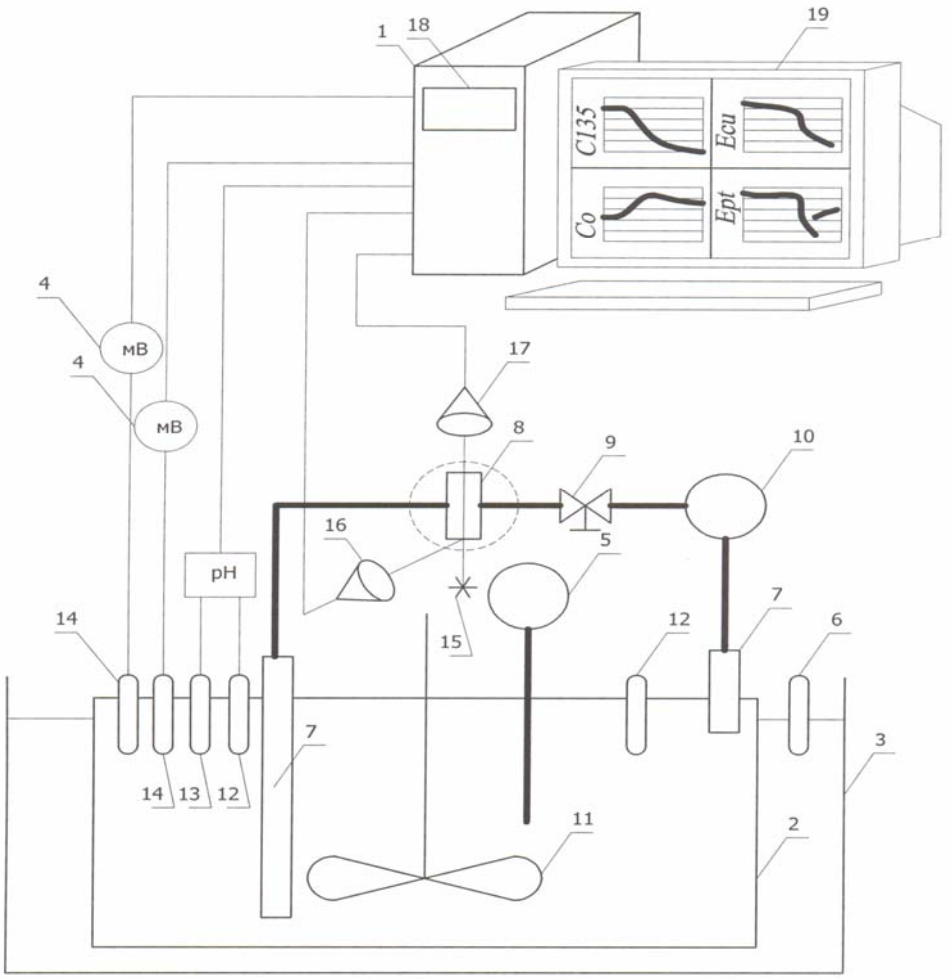


Рис. 1. Схема установки для исследования кинетических и термодинамических параметров процессов образования осадков, сорбции: *1* – системный блок ПК; *2* – реактор с измерительными электродами; *3* – термостат; *4* – милливольтметр; *5* – дозатор реагентов; *6* – термометры; *7* – пробоотборник; *8* – проточная кювета для измерения оптических характеристик проб; *9* – кран для отбора проб; *10* – перистальтический насос; *11* – мешалка; *12* – хлорсеребряный электрод сравнения; *13* – стеклянный электрод измерения pH; *14* – измерительные электроды (Pt, Cu); *15* – источник света; *16* – приемник отраженного излучения; *17* – приемник проходящего излучения; *18* – записывающее устройство параметров исследований; *19* – монитор

Порядок проведения опытов зависит от цели эксперимента. Если изучается процесс осаждения, то в реактор заливается раствор соли, содержащей катион металла заданной концентрации и с помощью циркуляционного насоса вытесняется воздух из соединительных шлангов. Затем устанавливаются в реактор необходимые ионоселективные электроды и стандартный электрод сравнения. С помощью программы задается необходимая скорость перемешивания

мешалки, фиксируется порядок соединения электродов и оптического датчика с портами ввода сигналов на АЦП; задается необходимая скорость подачи осадителя, объем, которого определяется требуемым мольным отношением (φ) осадитель/осаждае-мый ион; вводимый объем осадителя и объем исследуемой соли не должны превышать объема реактора. Измерение показаний электродов и оптических датчиков производится автоматически.

Навеска сульфата меди $CuSO_4.6H_2O$ растворяется в дистиллированной воде с pH = 4. Кислую среду создают небольшим количеством концентрированной серной кислоты. Ионы H^+ и SO_4^{2-} не вступают в реакции с другими компонентами системы. Растворение протекает по реакции:

$$CuSO_4 \cdot 6H_2O \xrightarrow{H_2O} Cu(H_2O)_6^{2+} + SO_4^{2-}$$

Исходная концентрация меди в растворе составляла 10^{-2} М, из которого готовили разведением рабочие растворы необходимой концентрацией.

В данной работе в качестве осадителей использовали сульфгидрильные собиратели – ксантогенаты (этиловый, бутиловый, изопропиловый), диалкилдитиокарбаматы (метил и этил), дитиофосфаты (изопропиловый и изобутиловый). Все растворы, изучаемые в данной работе, приготовляются путем растворения соответствующих собирателей в дистиллированной воде. Исходная концентрация сульфгидрильного собирателя составляла 0,044 М. Мольное соотношение (φ) осадитель/катион меди изменялось от 1 до 13,7.

Первоначально была изучена зависимость показаний электродов от pH при заданной концентрации потенциалопределяющего иона. В качестве электродов использовались: платиновый (Pt), медный (Cu). В качестве медного электрода сначала использовали медную проволку, которую защищали наждачной бумагой перед каждым опытом, а затем применяли ионоселективный медный электрод. Серия экспериментов проведена при 22 ^{0}C с раствором медного купороса концентрацией 10^{-3} моль/л, скорость вращения мешалки 100 об/мин. pH раствора изменяли, добавляя в реактор насыщенный раствор соды. Результаты представлены на рис. 2 и 3.

Значения потенциала платинового и медного электродов изменяются начиная с pH = 6, что соответствует началу осаждения $Cu(OH)_2$. Полученные данные подтверждают то, что опыты должны вестись при значениях pH, соответствующих кислой среде.

В растворе медного купорса присутствуют ионы: $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cu(H_2O)_5(OH)]^+$, SO_4^{2-}, H^+ и OH^- в кислой среде (pH = 4), ионами OH^- можно пренебречь из-за их малой концентрации. Диссоциация гидратированного иона меди записывается:

$$[Cu(H_2O)_6]^{2+} \rightleftarrows [Cu(H_2O)_5(OH)]^+ + H^+$$

и

$$K_{a1} = \frac{[Cu(H_2O)_5(OH)^+] \cdot [H^+]}{[Cu(H_2O)_6^{2+}]} = 10^{-7}$$

Например, при pH = 4: $[Cu(H_2O)_5(OH)^+]$ = и10^{-3} · $[Cu(H_2O)_6^{2+}]$, пентагидратом можно пренебречь, особенно при комплексообразовании. В дальнейшем, для упрощения комплексный ион $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ будет обозначаться как Cu^{2+}.

Осаждение ионов меди начинается, когда среда становится сильноосновной, образуется мутный голубой осадок:

$$Cu^{2+} + 2\,OH^- \qquad Cu(OH)_2\downarrow$$

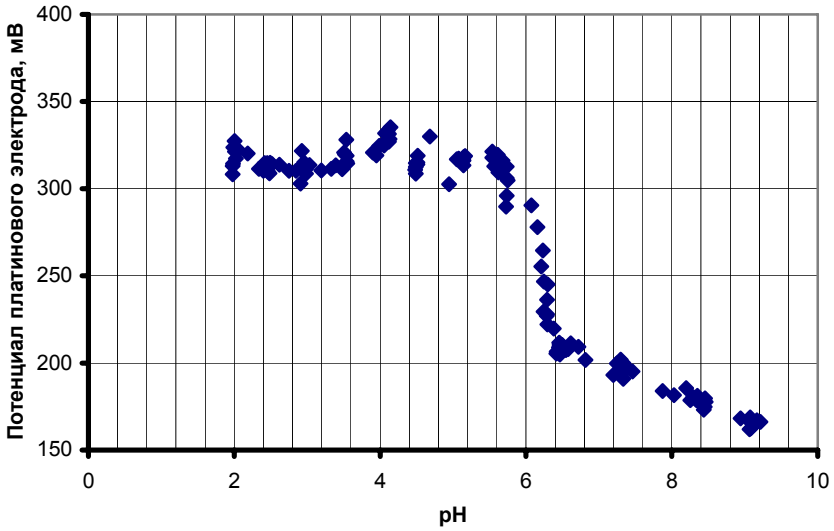


Рис. 2. Изменение потенциала платинового электрода от pH ([Cu^{2+}]=10^{-3} M)

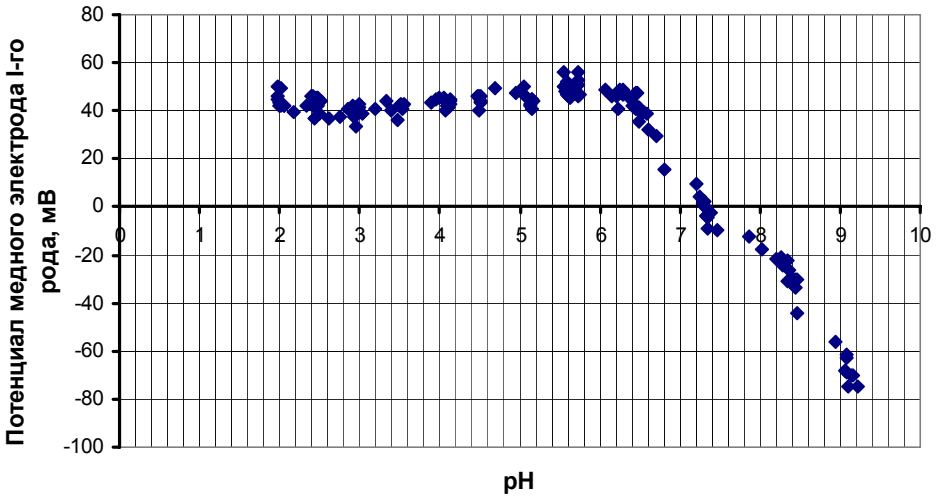


Рис. 3. Изменение потенциала медного электрода от pH ([Cu^{2+}]=10^{-3} M)

$$K_s = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = \frac{[Cu^{2+}]Ke^2}{[H^+]^2} = 10^{-20},$$

где K_s – константа диссоциации воды.

При 20 °C появляется осадок:

$[Cu^{2+}] = K_s.K_e^{-2} \cdot [H^+]^2 = 10^8 \cdot [H^+]^2$

По имеющимся данным (рис. 4) можно построить диаграмму преобладания соединений меди.

Медный электрод, помещенный в раствор, содержащий ионы меди, показывает изменение потенциала пары

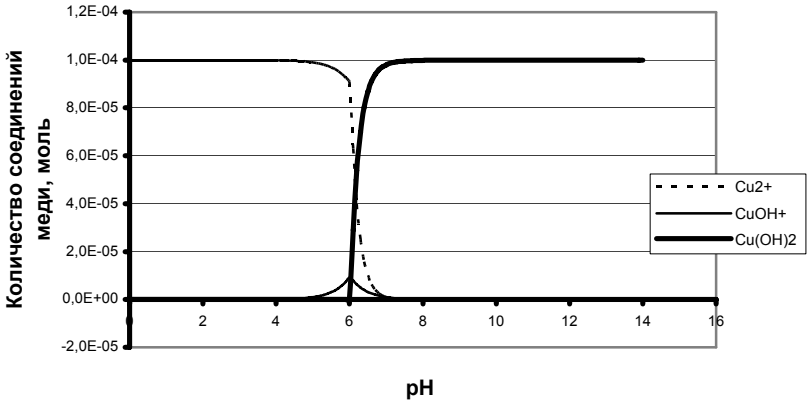


Рис. 4. Изменение количества соединения меди в зависимости от pH (концентрация меди: 10^{-4} моль)

Cu^{2+}/Cu. В соответствии с формулой Нернста:

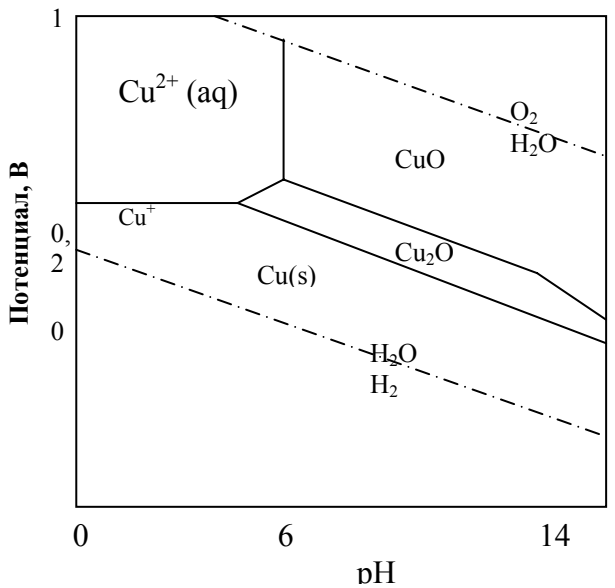
$$E = E^0_{Cu2+/Cu} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Cu2+}}{a_{Cu}}$$

$E°_{Cu2+/Cu}$ = 0,337 В, в соответствии с показаниями AgCl электрода, $E°_{Cu2+/Cu}$ = 0,337 – 0,220 = 0,117 В.

При 25 °С:

$E_{Cu} = 0{,}117 + 0{,}0296 \cdot \log([Cu^{2+}])$

Точнее формула Нернста записывается с равновесными активностями. Для твердых соединений активность равна единице; для жидкостей – концентрации, так как опыты ведутся в разбавленных растворах.



Платиновый электрод предназначен для определения окислительно-восстановительного потенциала раствора, то есть:

$$Eh = E° + \frac{0.059}{n}\cdot\log\frac{[ox_i]}{[red_i]} \qquad (10)$$

В чистом растворе медного купороса будут присутствовать ионы Cu^{2+}, H^+ и O_2 как окислители (Cu^+ не существует в присутствии SO_4^{2-}) и H_2O как восстановитель (рис. 5).

Рис. 5. Диаграмма Eh – pH для меди

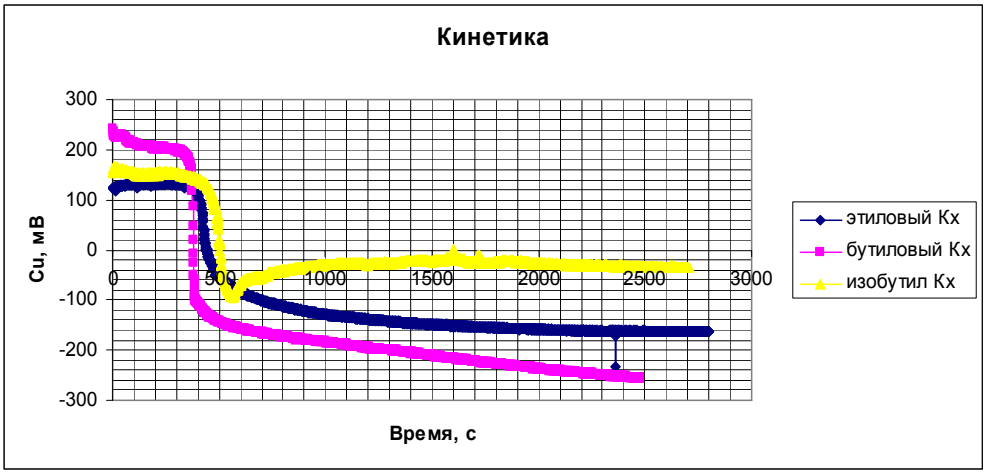


Рис. 6. Изменение потенциала медного электрода при введении ксантогенатов с различной длиной углеводородных радикалов ([Cu^{2+}]=10^{-3} М)

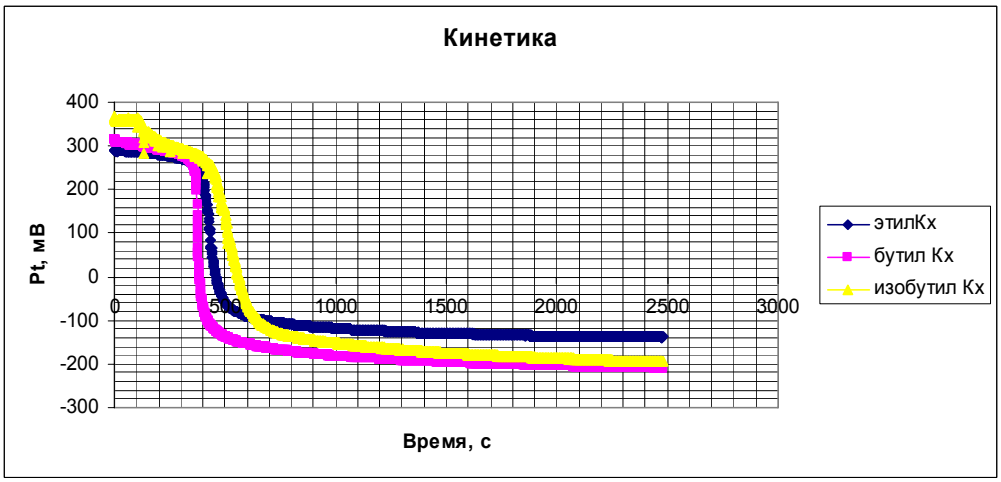


Рис. 7. Изменение потенциала платинового электрода при введении ксантогенатов с различной длиной углеводородных радикалов ([Cu^{2+}]=10^{-3} М)

В полулогарифмических координатах, в соответствии с предыдущей формулой потенциал платинового электрода изменяется линейно как функция от концентрации катионов меди. При введении в систему сульфгидрильного собирателя изменение потенциала платинового электрода отражает суммарные окислительно-восстановительные процессы, протекающие в реакторе.

Скорость подачи сульфгидрильных собирателей в реактор с раствором сульфата меди составляла 3,7 мл/мин, рабочие растворы готовились с концентрацией меди 10^{-3} М при $pH_{исх}$ порядка 4.

Опыты, проведенные с ксантогенатами различной длины углеводородного радикала, показали, что кинетика изменения потенциалов медного и платинового потенциалов зависит от структуры углеводородного радикала (рис. 6 и 7).

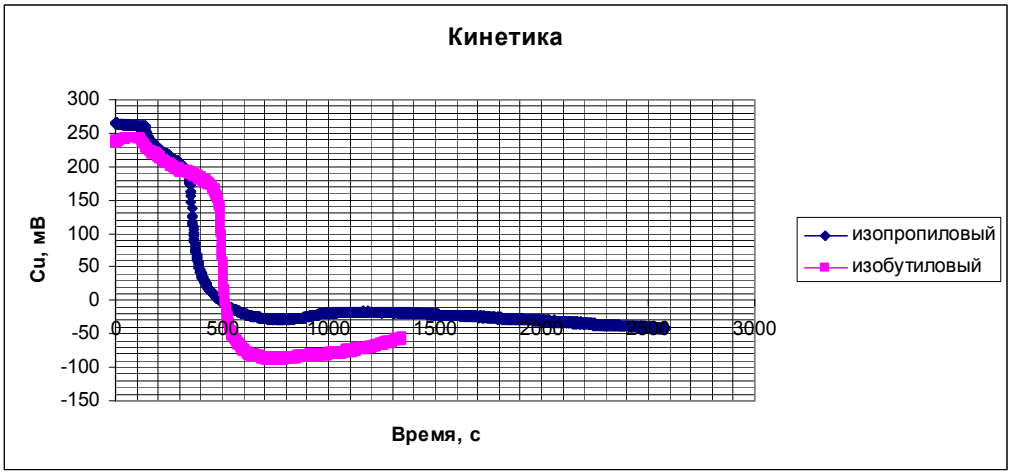


Рис. 8. Изменение потенциала медного электрода при введении дитиофосфатов с различной длиной углеводородных радикалов ([Cu^{2+}]=10^{-3} М)

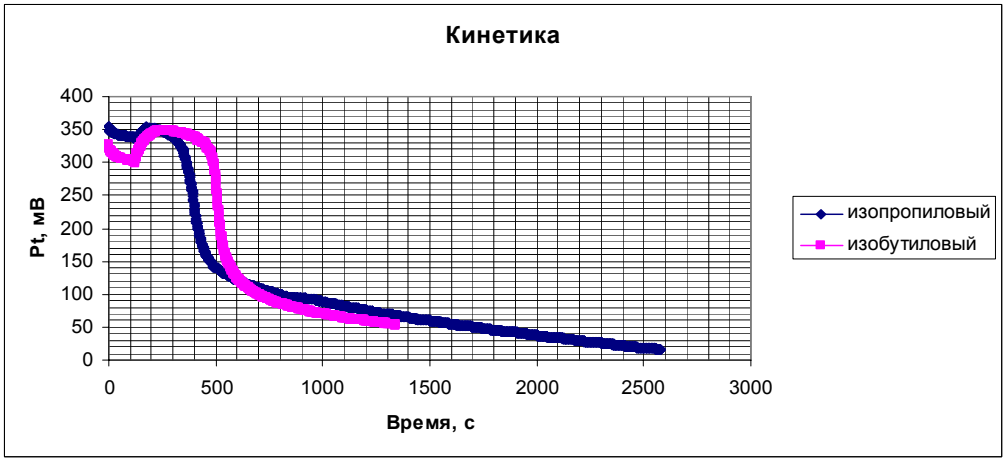


Рис. 9. Изменение потенциала платинового электрода при введении дитиофосфатов с различной длиной углеводородных радикалов ([Cu^{2+}]=10^{-3} М)

Точка перегиба перед переходом на горизонтальный участок кривых на рис. 6 соответствует мольному соотношению, при котором происходит образование осадка. Точку перегиба определяли по пересечению касательных к вертикальному и горизонтальному участкам кривой, что позволило получить следующий ряд времени зарождения твердой фазы бутиловый (382 с), этиловый (447 с) и изобутиловый (522 с). Расчетное время достижения мольного соотношения 2 при данной скорости подачи осадителя составляет 236 с. При предположении, что степень связывания катиона меди в соответствующий ксантат соотносится с максимальным значением медного электрода в отрицательной области, то выстраивается следующий ряд:

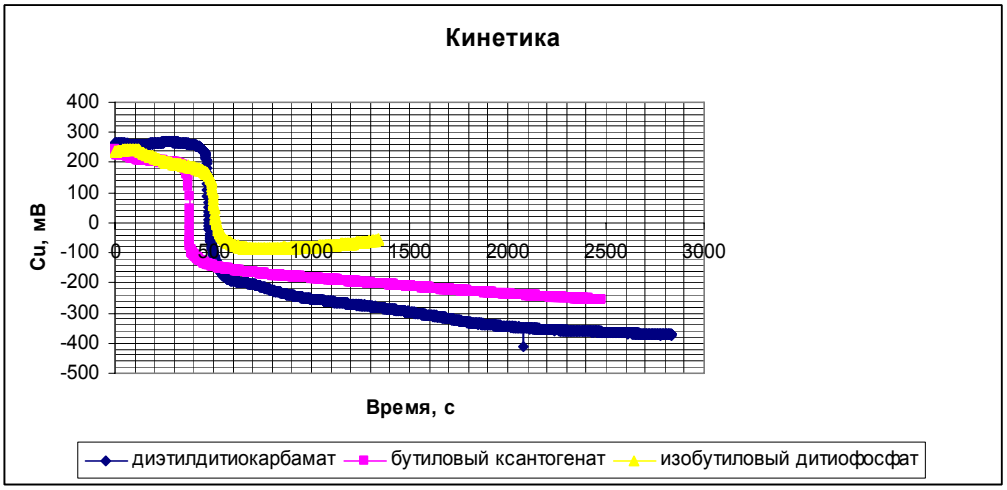


Рис. 10 Изменение потенциала медного электрода при введении разных сульфгидрильных собирателей ([Cu^{2+}]=10^{-3} М)

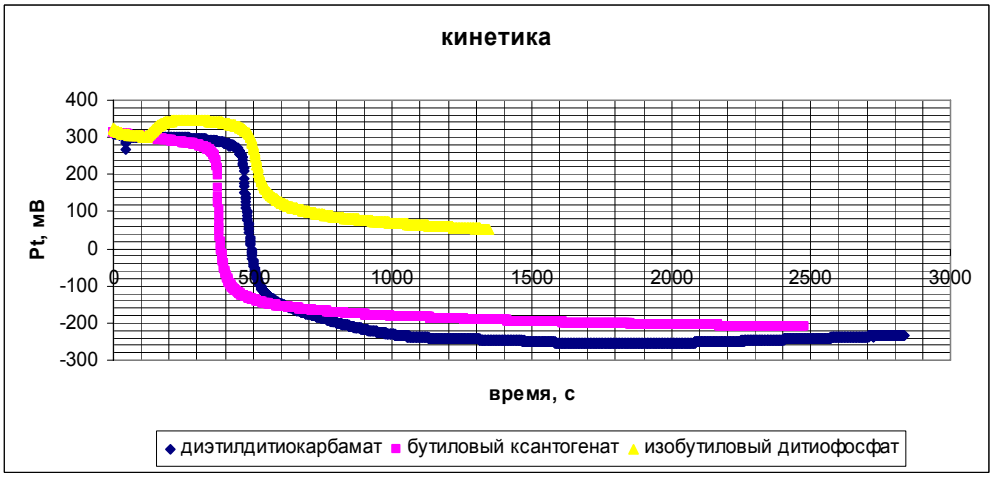


Рис. 11. Изменение потенциала платинового электрода при введении разных сульфгидрильных собирателей ([Cu^{2+}]=10^{-3} М)

бутиловый (-255 мВ)>этиловый (-163 мВ)> изобутиловый (-92 мВ).

Точка перегиба на кинетической кривой изменения платинового электрода соответствует ряду: бутиловый (388 с)> этиловый (464 с)> изобутиловый (565 с). Перепад значений платинового электрода ($_{\Delta}E_{Pt}$)составляет для этилового ксантогената 290 мВ, а для бутилового и изобутилового $_{\Delta}E_{Pt}$= 443 мВ.

Известно, что произведение растворимости соединений цветных металлов возрастает с увеличением длины углеводородного радикала собирателя. Степень окисления выше для собирателей с большей длиной углеводородного радикала. Поэтому различия кинетических

закономерностей бутилового и изобутилового ксантогенатов могут быть связаны со структурой изомера углеводородного радикала бутилового ксантогената [4].

Кинетические закономерности дитиофосфатов, полученные для изопропилового и изобутилового, приведены на рис. 8 и 9.

Кинетика изменения медного потенциала во времени позволило определить следующий момент зарождения твердой фазы дитиофосфатов - изопропиловый (422 с) и изобутиловый (518 с). Максимальное значение потенциала медного электрода в отрицательной области для дитиофосфатов составляет изопропиловый (-43 В) и изобутиловый (-83 мВ). Показатели платинового электрода для изопропилового и изобутилового дитиофосфатов после 600 с практически совпадают и находятся в положительной области. Полученные кинетические параметры соответствуют литературным данным - дитиофосфаты наиболее труднооокисляемые органические соединения; образуют с катионами цветных тяжелых металлов более растворимые соединения.

На рис. 10 и 11 приведены сравнительные кинетические закономерности образования осадков бутилового ксантогената, изобутилового дитиофосфата и диэтилдитиокарбамата.

Сравнивая кинетические зависимости приведенные на рисунке 10 видно, что по времени образования осадка собиратели образуют следующий ряд – бутиловый ксантогенат (382 с), диэтилдитиокарбамат (491 с) и изобутиловый дитиофосфат (518 с). Максимальное отрицательное значение потенциала медного электрода соответствует следующим значениям: диэтилдитиокарбамат (-372 мВ), бутиловый ксантогенат (-255 мВ) и изобутиловый дитиофосфат (-83 мВ). Перепад потенциалов $_{\Delta}E_{Cu}$, характеризующий полноту осаждения, составляет для диэтилдидиокарбамата 607 мВ, для бутилового ксантогената 408 мВ и изобутилдитиофосфата 274 мВ.

Показатели платинового электрода (рисунок 11) позволяют установить следующий ряд окисляемости диэтилдитиокарбамат ($_{\Delta}E_{Pt}$=543 мВ), бутиловый ксантогенат ($_{\Delta}E_{Pt}$=444 мВ) и гораздо в меньшей степени изобутиловый дитиофосфат ($_{\Delta}E_{Pt}$=290 мВ).

Исследования, проведенные на установке, разных сульфгидрильных собирателей с разной длиной углеводородного радикала позволили установить следующий ряд степени связывания ионов меди в соответствующую соль: изобутиловый дитиофосфат< бутиловый ксантогенат< диэтилдидиокарбамат.

По собирательной способности сульфгидрильных собирателей при одинаковой длине углеводородного радикала установлен следующий ряд: дитиофосфаты < ксантогенаты < дитиокарбаматы. С увеличением длины углеводородного радикала в каждом классе сульфгидрильных собирателей собирательная способность увеличивается и, следовательно, умень-шается их селективность [5]. Полученные кинетические закономерности согласуются с данными практики, когда более слабый, а следовательно более селективный собиратель (например, типа дитиофосфата) подается во флотацию до подачи более сильного (бутиловый ксантогенат) собирателя.

Таким образом, исследование кинетических закономерностей взаимодействия катионов меди с сульфгидрильными собирателями в водной среде на разработанной установке является информативным, а фиксируемые изменения ионного состава позволяют предложить механизм взаимодействия исследуемых

флотационных реагентов с целью разработки новых реагентных режимов при флотации минералов с близкими флотационными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кульский Л.А.* Основы химии и технологии воды. – Киев: Наукова Думка, 1991, 426 с.
2. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980, 205 с.
3. Самыгин В.Д., Григорьев П.В., Филиппов Л.О., Игнаткина В.А., Шарье Ф. Реактор с автоматизированным контролем кинетики образования осадков. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2002. № 2.
4. Абрамов А. А., Леонов С. Б., Сорокин М. М. Химия флотационных систем. – М.: Недра, 1982, 310 с.
5. Самыгин В.Д., Филиппов Л.О., Шехирев Д.В. Основы обогащения руд. –М.: Альтекс, 2003, 304 с.

Коротко об авторах

Игнаткина В.А., Самыгин В.Д., Бочаров В.А. – Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет).

Д И С С Е Р Т А Ц И И

ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	Название работы	Специальность	Ученая степень
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПРОТИВОПОЖАРНОЙ СЛУЖБЫ МЧС РОССИИ			
ПЕШКОВ Игорь Александрович	Мониторинг и прогнозирование чрезвычайных ситуаций в системе: атмосферный воздух — почвенный слой на объектах нефтегазового комплекса	05.26.02	к.т.н.
МЕЖОТРАСЛЕВОЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР ВНИМИ			
ТИТОВ Николай Викторович	Научное обоснование элементов технологии подготовки и отработки антрацитовых пластов с использованием парных выработок	25.00.22	д.т.н.