

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ ОБОГАЩЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД

ШЛЯПОВ Р.М.
izvestiya@ktu.aknet.kg

Потенциометрическим методом были определены константы устойчивости комплексов ионов меди(II) и никеля(II) с дибутилдитиофосфатом натрия (калия) в водных растворах в широком интервале ионной силы и температуры. Показано, что увеличение ионной силы приводит к снижению констант стабильности комплексов ионов меди и никеля. Предложен механизм процесса закрепления собирателя на поверхности минерала.

С точки зрения классической термодинамики активность вещества в химической реакции напрямую связана с константой равновесия, а, следовательно, с энергией Гиббса. Поэтому энергию Гиббса можно рассматривать как меру термодинамической активности или реакционной способности вещества. Указанные особенности в полной мере изложены в концепции реакционной способности минералов в приложении к процессам растворения, выщелачивания, и гидрометаллургии, раскрывающей взаимосвязь между кинетическими и термодинамическими параметрами отдельных минералов, продуктов разложения, основные положения которой изложены в работах [1]. С другой стороны в процессах обогащения сульфидных руд количество расхода флотореагента зависит от типа минерала, который является базовым, так, в работе [2] приведены сведения о процессах обогащения пирита, халькопирита. Поэтому поиск наиболее эффективных флотореагентов является актуальным с теоретических и практических позиций.

Проведение термодинамического анализа процессов взаимодействия фосфорсодержащих собирателей с ионами переходных металлов.

Потенциометрические исследования процессов комплексообразования фосфорсодержащих реагентов с ионами переходных металлов проведены по методике [3]. Состав комплексов и константа диссоциации дибутилдитиофосфорной кислоты определены кондуктометрически [4].

Представлены данные потенциометрического изучения реакций образования комплексов ионов меди(II), никеля (II) с дибутилдитиофосфатом натрия и калия в водных растворах при ионной силе 0,1; 0,5; 0,75 с учетом влияния температуры (таблицы 1-2).

Как видно, для всех систем изменения энтальпии с температурой не существенны, т.е. в указанном температурном интервале (298-318 К) прочность связей металл –лиганд достаточно высока, а изменения в энергии Гиббса обусловлены структурными перестройками (изменением энтропии).

Таблица 1

Термодинамические характеристики процессов комплексообразования ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} с
дибутилдитиофосфатом натрия

$Ni^{2+} + 2L^- \leftrightarrow NiL_2$					
<i>I</i>	$-\Delta_r H_{298}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r H_{303}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r H_{308}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r H_{313}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r H_{318}^o,$ кДж/моль
0	69,49	69,26	69,02	68,78	68,54
0,100	66,85	66,62	66,39	66,17	65,94
0,500	65,97	65,75	65,52	65,29	65,07
0,750	60,69	60,48	60,27	60,07	59,86
<i>I</i>	$-\Delta_r G_{298}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r G_{303}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r G_{308}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r G_{313}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r G_{318}^o,$ кДж/моль
0	36,64	35,55	34,46	33,37	32,29
0,100	36,69	35,69	34,69	33,70	32,70
0,500	36,71	35,74	34,77	33,80	32,84
0,750	36,81	36,02	35,24	34,45	33,66
$Cu^{2+} + 2L^- \leftrightarrow CuL_2$					
<i>I</i>	$-\Delta_r H_{298}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r H_{303}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r H_{308}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r H_{313}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r H_{318}^o,$ кДж/моль
0	37,7	37,57	37,44	37,31	37,18
0,100	36,15	36,02	35,90	35,77	35,65
0,500	35,63	35,51	35,38	35,26	35,14
0,750	32,53	32,42	32,31	32,19	32,08
<i>I</i>	$-\Delta_r G_{298}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r G_{303}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r G_{308}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r G_{313}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r G_{318}^o,$ кДж/моль
0	30,70	30,47	30,24	30,02	29,79
0,100	30,68	30,51	30,33	30,15	29,98
0,500	30,68	30,52	30,359	30,20	30,04
0,750	30,65	30,59	30,534	30,48	30,42

Проводя сравнительный анализ изменения энергии Гиббса, можно сделать вывод, что более высокая стабильность комплексов ионов никеля (II) по сравнению с ионами меди (II) связана с меньшей гидратирующей способностью ионов никеля и соответственно низкой прочностью связи молекул воды с ионом металла. Данный факт можно объяснить с позиций теории ЖМКО Пирсона: ион никеля (II) является более жестким, чем ион меди(II), а так как дибутилдитиофосфат-анион вследствие меньшей полярности связи фосфор-сера можно отнести к анионам промежуточной жесткости, в отличие от ксантогенат-аниона, который является более жестким по этой же причине. Таблица 2

Изменение энтальпии и энергии Гиббса реакций образования комплексов ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} с
дибутилдитиофосфатом калия

$Ni^{2+} + 2L^- \leftrightarrow NiL_2$					
<i>I</i>	$-\Delta_r H_{298}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r H_{303}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r H_{308}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r H_{313}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r H_{318}^o,$ кДж/моль
0	37,37	37,36	37,34	37,33	37,31
0,100	43,22	43,2	43,18	43,16	43,15
0,500	45,16	45,15	45,13	45,11	45,09
0,750	56,85	56,83	56,81	56,78	56,76
<i>I</i>	$-\Delta_r G_{298}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r G_{303}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r G_{308}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r G_{313}^o,$ кДж/моль	$-\Delta_r G_{318}^o,$ кДж/моль
0	62,12	62,53	62,95	63,36	63,78

0,100	62,51	62,83	63,16	63,48	63,8
0,500	62,64	62,93	63,22	63,52	63,81
0,750	63,42	63,53	63,64	63,75	63,86
$Cu^{2+} + 2L^- \leftrightarrow CuL_2$					
<i>I</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	-46,10	-46,12	-46,1
0,100	-27,43	-27,42	-27,40	-27,40	-27,39
0,500	-21,19	-21,18	-21,20	-21,16	-21,15
0,750	16,30	16,30	16,29	16,28	16,28
<i>I</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
0,100	56,72	58,14	59,55	60,96	62,37
0,500	56,64	57,94	59,25	60,55	61,86
0,750	56,13	56,80	57,46	58,13	58,8

Из данных таблиц 1, 2 следует, что процессы комплексообразования ионов меди и никеля с дибутилдитиофосфатом калия характеризуются меньшим выделением тепла по сравнению с таковыми для натриевой соли дибутилдитиофосфорной кислоты. Это связано с особенностями поведения ионов щелочных металлов и прочностью связи с органическим лигандом. В данном случае имеет место кислотно-основное равновесие, когда слабая кислота вытесняется более сильной [5].

На основании изменения энтальпии реакций образования дибутилдитио-фосфатных комплексов были рассчитаны величины энтальпии реакций образования комплексов ионов меди и никеля приходящиеся на один моль лиганда [6] (таблица 3).

Таблица 3

Изменение энтальпии процессов комплексообразования ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} с фосфорсодержащими лигандами при 298 К в расчете на 1 моль флотореагента

<i>I</i>	Дибутилдитиофосфат натрия		Дибутилдитиофосфат калия	
	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
	$-\Delta_r H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{298}^{\circ}$, кДж/моль
0	34,75	18,85	18,69	-23,09
0,100	33,43	18,08	21,61	-13,72
0,500	32,99	17,82	22,58	-10,60
0,750	30,35	16,27	28,43	8,15

Как следует из таблицы 3, энергия, необходимая для образования комплекса, равная энергии координационных связей, уменьшается при переходе от ионов никеля к ионам меди и от дибутилдитиофосфата натрия к дибутилдитиофосфату калия.

Общеизвестно, что способность минерала к растворению определяется его энергией решетки, аналогичные процессы могут происходить и при флотации, но только на границе твердое – жидкость. Поэтому были проведены расчеты энергии решетки сульфидных минералов меди и никеля по уравнению Капустинского [7], результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4

Изменение энергии решетки минералов меди и никеля

Минерал	U°, кДж/моль	Минерал	U°, кДж/моль
CuS	1078,7	NiS ₂	1832,7
Cu ₂ S	809,0	Ni ₃ S ₄	4276,4
NiS	1221,8	Ni ₇ S ₆	7941,8
Ni ₃ S ₂	3054,5	Ni ₉ S ₈	10385,0

В работе [8] отмечено, что взаимодействие флотореагентов с минералами может происходить по двум механизмам: адсорбционному и ионообменному, причем направление реакции зависит от энергии связи металл-реагент и энергии решетки кристалла. Следовательно, для сульфидов меди доминирующей реакцией при взаимодействии с раствором дибутилдитиофосфата натрия (калия) будет ионообменный процесс и образование комплекса меди, для ионов никеля наиболее характерным процессом является адсорбция дибутилдитиофосфатов щелочных металлов на поверхности минерала. Поскольку медь и никель могут входить в состав полиметаллических руд, то использование дибутилдитиофосфата калия позволит существенно повысить степень извлечения как ионов меди, так и ионов никеля.

Таким образом, на основании термодинамического анализа процессов взаимодействия ионов никеля и меди с фосфорсодержащими собирателями установлено, что дибутилдитиофосфат калия является селективным реагентом для ионов никеля и меди, рассчитаны энергии решетки минералов меди и никеля, показано, что для сульфидов никеля преимущественно будет реализовываться адсорбционный механизм, а для ионов меди ионообменный.

Литература

1. Оспанов Х.К. Термодинамика и кинетика гетерогенных (неравновесных) химических процессов. – Алматы: Комплекс, 2006. – 328 с.
2. Горгер Ю.А., Классен В.И., Рыскина Н.И. Новые методы повышения эффективности обогащения полезных ископаемых. – М.: Гостортехиздат, 1968. – 188 с.
3. Амерханова Ш. К. Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика/Монограф. – Караганда: Изд-во «Профобразование», 2002. – 141 с.
4. Куренков В.Ф. Практикум по физике и химии полимеров. – М.: Химия, 1990. – 300 с.
5. Посыпайко В.И., Васина Н.А. Аналитическая химия и технический анализ. – М.: Высш. шк., 1979. – 384 с.
6. Оспанов Х.К. Теория управления физико-химических процессов на границе раздела фаз твердое-жидкость и перспективы ее использования. – Алматы: Комплекс, 2004. – 126 с.
7. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. – М.: Высш. школа, 1982. – 320 с.
8. Рябой В. И. О поверхностных реакциях флотореагентов с минералами на основе их донорно-акцепторного взаимодействия// Обогащение руд. № 6. 2008. – С. 24-30.