

Л. Д. СКРЫЛЕВ, В. В. КОСТИК,
А. Н. ПУРИЧ, А. Ю. ДАНИЛЮК

Одесский государственный университет.
Кафедра физической химии

АДСОРБЦИЯ ВАНАДАТ-ИОНОВ ТОНКОДИСПЕРГИРОВАННЫМИ ТВЕРДЫМИ РАСТВОРАМИ ПЕРВИЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ПАРАФИНЕ

Тонкодиспергированные твердые растворы первичных алифатических аминов в парафине являются высокоэффективными флотационными собирателями оксоанионов переходных металлов [1]. Применение их в качестве собирателей позволяет значительно сократить время флотации, существенно уменьшить расход аминов и использовать флотацию для выделения оксоанионов переходных металлов из растворов, содержащих большое количество электролитов [2].

В данной работе изложены результаты опытов, поставленных с целью изучения закономерностей адсорбции ванадат-ионов тонкодиспергированными твердыми растворами додецил-, гексадецил- и октадециламина в парафине.

Опыты проводили с водными растворами ванадата аммония, содержащими $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ моль V на 1 дм³ и имеющими значение рН = 4,5—6,5. Твердые (0,22 моляльные) растворы первичных алифатических аминов в парафине готовили путем растворения додецил-, гексадецил- или октадециламина в нагретом до температуры плавления парафина и его последующего охлаждения. Диспергирование твердых растворов (2 г) в дистиллированной воде (100 см³) проводили с помощью ультразвукового диспергатора типа УЗДН-2Т при рабочей частоте стриктора 22 кГц. Дисперсионный анализ частиц, образующихся при диспергировании суспензий, осуществляли с помощью микроскопа МБИ-11, снабженного фотонасадкой (дисперсионный анализ показал, что частицы суспензий имеют форму шара и близки по размерам; средний радиус частиц суспензий равняется $7,5 \cdot 10^{-5}$ см).

Методика проведения опытов заключалась в следующем. В стеклянную колбу емкостью 100 см³, содержащую 50 см³ раствора ванадата аммония, добавляли 0,5 см³ суспензии адсорбента—твердого раствора амина в парафине. Колбу закрывали плотно притертой стеклянной пробкой и встряхивали в течение 10 мин (специально проведенные исследования показали, что этого времени встряхивания вполне достаточно для установления в системе адсорбционного равновесия). Затем содержимое колбы центрифугировали на лабораторной центрифуге ЦЛС-3 со скоростью 50 с⁻¹. Центрифугат отделяли от адсорбента (осадка) и анализировали на содержание ванадия. Анализ осуществляли колориметрически по стандартной методике [3]. Величину адсорбции ванадат-ионов твердыми растворами первичных алифатических аминов в парафине вычисляли по изменению концентрации ванадия в растворе до и после адсорбции. Значение рН растворов измеряли с помощью рН-метра типа рН-121 со стеклянным электродом и изменяли путем добавления к ним HCl и NaOH.

Выделенные центрифугированием адсорбенты (в дальнейшем мы их будем определять термином «отработанные адсорбенты») сушили на

воздухе при комнатной температуре до постоянной массы и подвергали ИК-спектроскопическому, термографическому и рентгенографическому анализу. ИК-спектры таблетированных с КВг адсорбентов получали на спектрофотометре типа «Perkin-Elmer-577» в области 4000—200 см⁻¹. Интерпретацию ИК-спектроскопических данных проводили в соответствии с известными корреляциями [4—6]. Термический анализ адсорбентов осуществляли на установке, описанной в работе [7], дополненной термографическими весами типа АВТ-2. В качестве эталона использовали свежепрокаленный оксид алюминия. Адсорбент и эталонное вещество помещали в алундовые держатели образцов цилиндрического типа и нагревали до 650°C со скоростью 7—10 град/мин. Рентгенограммы продуктов термического распада адсорбентов снимали на дифрактометре ДРОН-05 в медном излучении. Условия съемки были следующие: сила тока 13 А, напряжение 35 кВ, размер щели 1:1:0,5 мм, скорость съемки 2 град/мин.

Проведенные исследования показали, что изотермы адсорбции ванадат-ионов тонкодиспергированными твердыми растворами первичных алифатических аминов в парафине однотипны и имеют сложную преимущественно S-образную форму (рис. 1). Последнее обусловлено, оче-

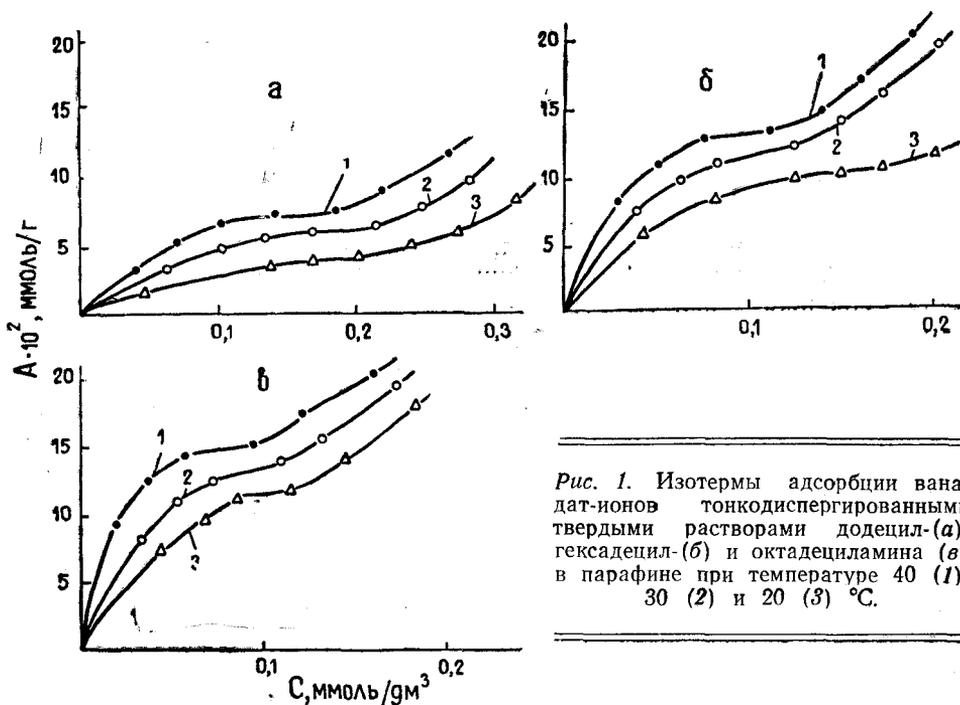


Рис. 1. Изотермы адсорбции ванадат-ионов тонкодиспергированными твердыми растворами додецил-(а), гексадецил-(б) и октадециламина (в) в парафине при температуре 40 (1), 30 (2) и 20 (3) °С.

видно, наличием в исследуемом растворе различных форм оксоанионов ванадия [8]. В начальной своей стадии изотермы адсорбции следуют уравнению Лэнгмюра

$$A = A_{\infty} \frac{KC_p}{1 + KC_p}, \quad (1)$$

где A — адсорбция, соответствующая равновесной остаточной концентрации C_p , A_{∞} — максимальная (предельная) адсорбция, K — константа.

Уравнение (1) позволяет [9] рассчитать значения A_{∞} и K , а затем стандартные дифференциальные изменения свободной энергии (ΔF°), энтальпии (ΔH°) и энтропии (ΔS°). Результаты соответствующих расчетов приведены в таблице, из которой следует, что адсорбция вана-

дат-ионов твердыми растворами первичных алифатических аминов в парафине носит преимущественно химический характер (с ростом температуры значение константы K увеличивается, убыль свободной энергии ΔF^0 значительна).

Влияние природы первичных алифатических аминов, входящих в состав адсорбентов, на значения A_∞ , K , ΔF^0 , ΔH^0 и ΔS^0 в случае адсорбции ими ванадат-ионов

T°, K	$A_\infty, \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$	$K, \frac{\text{дм}^3}{\text{ммоль}}$	$-\Delta F^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta H^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta S^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$
$C_{12}H_{25}NH_2$					
293	0,135	2,39	19,9	49,9	234,9
303	0,138	6,97	22,3		238,2
313	0,140	7,68	23,3		233,8
$C_{16}H_{33}NH_2$					
293	0,154	15,1	23,5	20,8	150,9
303	0,167	21,4	25,1		151,5
313	0,189	26,5	26,5		151,1
$C_{18}H_{37}NH_2$					
293	0,189	17,7	23,8	37,4	209,0
303	0,196	23,2	25,3		207,0
213	0,204	49,0	28,1		209,4

ИК-спектры тонкодиспергированных твердых растворов первичных алифатических аминов в парафине, а также отработанных адсорбентов, содержат полосы (рис. 2), характерные для валентных

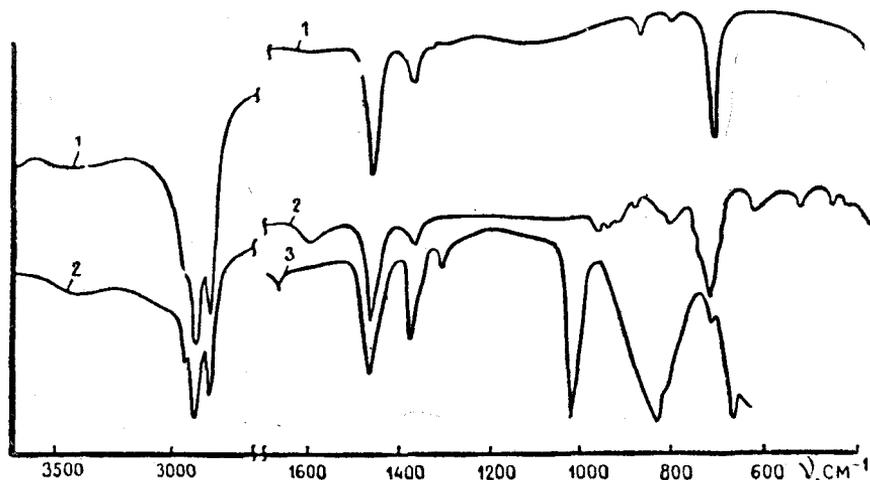


Рис. 2. ИК-спектры твердого раствора гексадециламина в парафине (1), отработанного адсорбента, полученного на его основе (2), и продукта, образующегося в результате прокаливании при $570^\circ C$ отработанного адсорбента (3).

(2850 см^{-1}), антисимметричных (1600 см^{-1}) и симметричных (1480 см^{-1}) деформационных колебаний групп NH_3^+ . Имеются в спектрах и полосы, обусловленные внешними деформационными колебаниями групп NH_2 (в интервале $900-740 \text{ см}^{-1}$), а также полосы, характерные для углеводородных радикалов аминов: симметричные деформационные колеба-

ния CH_3 ($2800, 1375 \text{ см}^{-1}$) и деформационные колебания CH_2 (1460 см^{-1}). Ряд полос спектров отработанных адсорбентов может быть отнесен к колебаниям коротких ($960\text{—}910 \text{ см}^{-1}$) и длинных (630 см^{-1}) связей группы V—O . Проявляются в спектрах и полосы, характерные для колебаний длинных связей NH_3^+ групп (1600 см^{-1}).

Учитывая все сказанное выше, можно полагать, что адсорбция ванадат-ионов происходит во внешней обкладке двойного электрического слоя, окружающего частицы твердых растворов первичных алифатических аминов в парафине, и сопровождается образованием относительно непрочных поверхностных химических соединений типа ионных ассоциатов [10].

Термогравиметрические кривые отработанных адсорбентов (так же, как и ИК-спектры) идентичны, что свидетельствует об однотипности их природы.

Термогравиметрические кривые отработанных адсорбентов и твердых растворов первичных алифатических аминов в парафине имеют четко выраженный эндо-эффект при 65°C (рис. 3), который не сопровождается

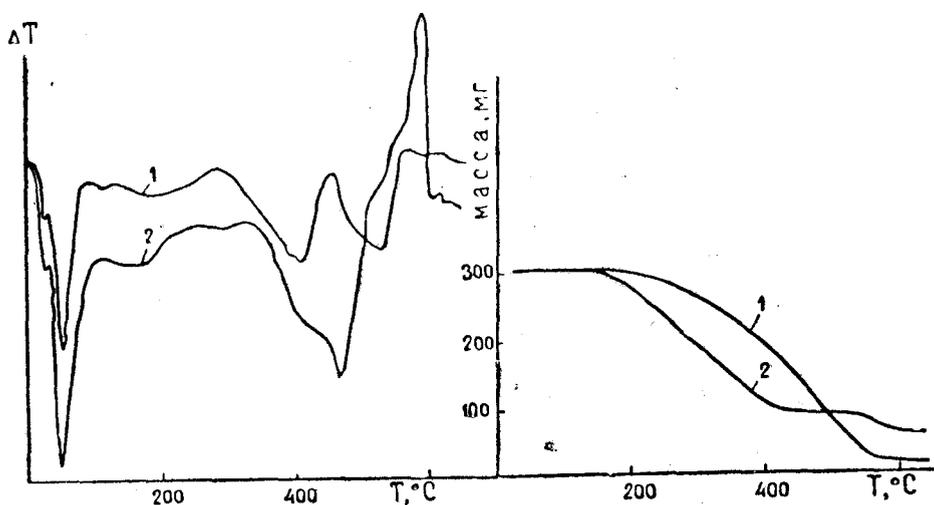


Рис. 3. Термогравиметрическая кривая твердого раствора гексадециламина в парафине (1) и отработанного адсорбента, полученного на его основе (2).

изменением массы исследуемых образцов и обусловлен, очевидно, их плавлением. Температура начала разложения отработанных адсорбентов составляет 165°C , а твердых растворов первичных алифатических аминов в парафине — 200°C . Разложение сопровождается выделением летучих веществ и убылью массы исследуемых образцов. На термогравиметрических кривых твердых растворов первичных алифатических аминов в парафине наблюдаются два эндо-эффекта (при 400 и 525°C). Потеря массы их образцами заканчивается при 550°C .

Разложение образцов отработанных адсорбентов проходит ступенчато. На начальном участке термогравиметрических кривых ($165\text{—}415^\circ\text{C}$) отмечается потеря массы, обусловленная удалением легко летучих веществ, затем, в интервале температур от 415 до 525°C , образцы не претерпевают превращений, приводящих к изменению их массы и, наконец (при $525\text{—}570^\circ\text{C}$), наблюдается некоторое уменьшение массы образцов, завершающееся их воспламенением. Термогравиметрические кривые отработанных адсорбентов характеризуются одним обширным эндо-эффектом, максимум которого наблюдается при температуре 460°C .

Дифрактограмма продуктов, образующихся в результате прокаливания отработанных адсорбентов при температуре 570°C , содержит

(рис. 4) полосы, характерные для практически чистой пятиокиси ванадия (V_2O_5). О том, что в результате прокаливания отработанного адсорбента образуется пятиокись ванадия, говорят и ИК-спектры этих продуктов (см. рис. 2).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что адсорбция ванадат-ионов поверхностью тонкодиспергированных твердых

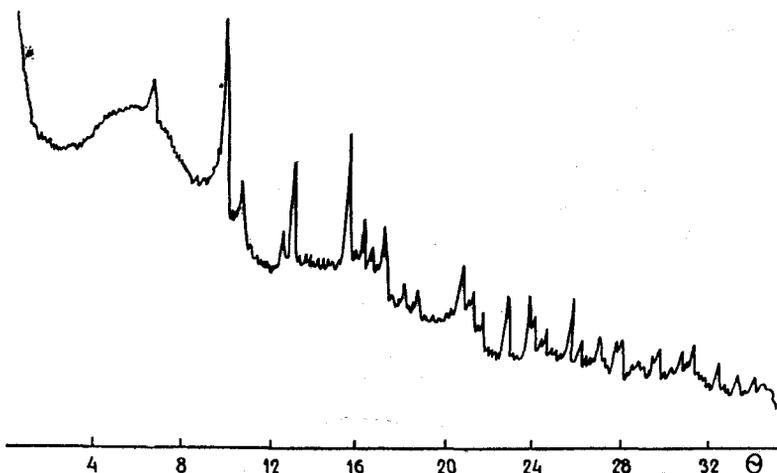


Рис. 4. Дифрактограмма продукта, образующегося в результате прокаливания при 570°C отработанного адсорбента, полученного на основе твердого раствора гексадециламина в парафине.

растворов первичных алифатических аминов в парафине сопровождается образованием относительно непрочных поверхностных соединений типа ионных ассоциатов. Термическая обработка отработанных адсорбентов (при температуре около 600°C) приводит к образованию практически чистой пятиокиси ванадия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скрылев Л. Д., Костик В. В., Пурич А. Н. Интенсификация процесса ионной флотации молибдена и вольфрама путем использования собирателя в виде его твердого раствора в парафине.— Тез. докл. V Всесоюзн. совещания «Химия и технология молибдена и вольфрама», 1983. Улан-Удэ, ч. II, с. 87.
2. Скрылев Л. Д., Костик В. В., Пурич А. Н.— Изв. вуз. Цветная металлургия, 1983, № 5, с. 68—72.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений, 2-е изд. испр.— М.: Химия, 1969.— 667 с.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.— М.: ИЛ, 1967.— 590 с.
5. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966.— 411 с.
6. Применение спектроскопии в химии / Под ред. Веста.— М.: ИЛ, 1959.— 209 с.
7. Данилюк А. Ю., Глухов В. И.— В кн.: Физика аэродисперсных систем.— Киев—Одесса: Выща школа, 1980, № 20, 43 с.
8. Schiller K., Thilo E.— Z. anorgan. und allgem. Chem., 1961, Bd. 310, № 4—6. S. 261—285.
9. Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А. Адсорбция растворенных веществ.— Киев: Наукова думка, 1966.— 224 с.
10. О некоторых принципах выбора избирательных реагентов для флотации ионов, молекул, осадков / А. В. Глембоцкий, В. Я. Спиваков, Ю. А. Золотов, О. М. Петрухин.— Флотац. методы извлечения ценных компонентов из растворов и очистки сточных вод / Сектор физ.-техн. горн. пробл. Ин-та физики Земли АН СССР, 1972, вып. 1, с. 25—35.

Поступила 8.07.1986.