

**АДСОРБЦИЯ ОКСОАНИОНОВ ВОЛЬФРАМА ПОВЕРХНОСТЬЮ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГЕКСАДЕЦИЛАМИНА В ПАРАФИНЕ.**

Ранее [1] нами была показана возможность и высокая эффективность использования тонкодиспергированных твердых растворов первичных алифатических аминов в парафине в качестве флотационных собирателей оксоанионов переходных металлов. Было установлено также, что механизм собирательного действия указанных твердых растворов тесно связан с адсорбцией оксоанионов на их поверхности.

Ниже изложены результаты опытов, направленных на изучение закономерностей адсорбции оксоанионов вольфрама поверхностью тонкодиспергированных твердых растворов гексадециламина в парафине.

Объектами исследования служили растворы вольфрамата натрия, содержащие 25 мг W в 1 дм<sup>3</sup> ( $1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) и имеющие значение рН = 1,5—4,5. Твердый (0,2 моляльный) раствор гексадециламина в парафине получали путем растворения амина в нагретом до температуры плавления парафине и последующего охлаждения раствора. Диспергирование твердого раствора (1 г) в дистиллированной воде (100 см<sup>3</sup>) проводили посредством ультразвукового диспергатора типа УЗДН-2Т при рабочей частоте стриктора 22 кГц. Дисперсионный анализ твердой фазы полученной суспензии осуществляли [2] с помощью микроскопа МБИ-11, снабженного фотонасадкой (анализ показал, что частицы суспензии имеют форму шара и близки по размерам, средний радиус частиц равняется  $7,5 \cdot 10^{-5}$  см).

Методика проведения опытов заключалась в следующем. В стеклянную колбу емкостью 100 см<sup>3</sup>, содержащую 50 см<sup>3</sup> раствора вольфрамата натрия, добавляли 1 см<sup>3</sup> суспензии твердого раствора гексадециламина в парафине. Колбу закрывали плотно притертой стеклянной пробкой и встряхивали в течение 10 мин (предварительно было установлено, что этого времени встряхивания достаточно для достижения в системе адсорбционного равновесия). Затем содержимое колбы центрифугировали на лабораторной центрифуге ЦЛС-3 со скоростью 50 с<sup>-1</sup>. Центрифугат отделяли от осадка и анализировали на содержание вольфрама. Величину адсорбции оксоанионов вольфрама вычисляли по изменению концентрации вольфрама в растворе до и после адсорбции. Концентрацию растворов определяли колориметрически по стандартной методике [3]. Адсорбционную активность оксоанионов вольфрама  $\gamma$  оценивали по тангенсу угла наклона к оси абсцисс линейного (начального) участка кривой, показывающей зависимость величины адсорбции оксоанионов от равновесной концентрации вольфрамата натрия в растворе [4]. Коэффициент распределения вольфрама-ионов между адсорбентом и раствором  $K_p$  рассчитывали по уравнению [5]

$$K_p = \frac{(C_n - C_p) V \cdot 1000}{C_p m}, \quad (1)$$

где  $C_n$  и  $C_p$  — концентрации вольфрамата натрия соответственно в исходном и равновесном растворе;  $V$  — объем раствора, дм<sup>3</sup>;  $m$  — масса адсорбента, г.

Значения рН растворов измеряли с помощью рН-метра типа рН-121, снабженного стеклянным электродом, и корректировали путем добавления к ним 0,1 н. раствора НСl. Флотационное выделение вольфрамат-ионов, собранных с помощью тонкодиспергированных твердых растворов гексадециламина в парафине, осуществляли на установке, описанной ранее [1]. Степень флотационного выделения вольфрамат-ионов  $\alpha$  вычисляли по уравнению

$$\alpha = \frac{C_n - C}{C_n} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $C$  — концентрация вольфрамата натрия в растворе после флотации. Все исследования проводили при 20°C и ионной силе растворов,

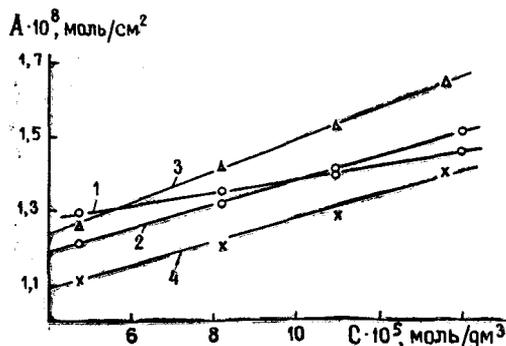


Рис. 1. Изотермы адсорбции оксоанионов вольфрама твердым раствором гексадециламина в парафине при значениях рН растворов вольфрамата натрия 2,0 (1), 2,5 (2), 3,0 (3) и 3,5 (4).

равной 1 (постоянную ионную силу растворов поддерживали путем добавления к ним хлорида натрия).

Проведенные исследования показали, что с увеличением равновесной концентрации вольфрамата натрия в растворе от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> величина адсорбции оксоанионов вольфрама тонкодиспергированным твердым раствором гексадециламина в парафине линейно возрастает (рис. 1).

Максимальная адсорбционная активность вольфрамат-ионов  $\gamma$  имеет место при рН=3 (рис. 2), т. е. при том значении рН [6], при котором в разбавленных ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) водных растворах вольфрамата натрия из трех возможных форм —  $H_2WO_4$  (вольфрамовая кислота),  $HWO_4^-$  (гидровольфрамат-ион) и  $WO_4^{2-}$  (вольфрамат-ион) — преобладает форма  $HWO_4^-$ . Последнее позволяет [7] высказать предположение о том, что:

- на поверхности твердых растворов гексадециламина в парафине адсорбируются практически только гидровольфрамат-ионы;
- адсорбционная активность вольфрамат-ионов при рН, отличных от 3,

$$\gamma = \gamma_0 n, \quad (3)$$

где  $n$  — относительная доля в растворе активной формы вольфрама.

Полученные экспериментальные данные (с учетом сделанных предположений) могут быть использованы [7] для определения констант

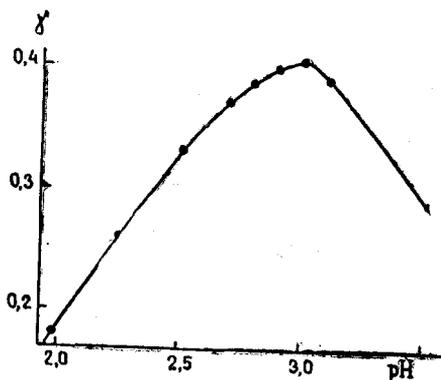
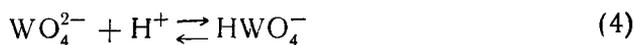


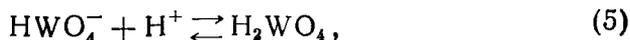
Рис. 2. Влияние концентрации ионов водорода (рН) на адсорбционную активность оксоанионов вольфрама ( $\gamma$ ).

равновесия, существующего в растворах между различными формами оксоанионов вольфрама, а следовательно, и для прогнозирования эффективности процессов их адсорбционного и флотационного выделения.

Действительно, если равновесие в исследуемых растворах характеризуется реакциями



и



то константа равновесия первой из них

$$k_1 = \frac{[\text{HWO}_4^-]}{[\text{WO}_4^{2-}] [\text{H}^+]}, \quad (6)$$

а константа второй

$$k_2 = \frac{[\text{H}_2\text{WO}_4]}{[\text{HWO}_4^-] [\text{H}^+]}. \quad (7)$$

Из уравнений (6) и (7) следует, что относительная доля гидровольфрамат-ионов в растворе

$$n = \frac{[\text{HWO}_4^-]}{C_n} = \frac{k_1 [\text{H}^+]}{1 + k_1 [\text{H}^+] + k_1 k_2 [\text{H}^+]^2}, \quad (8)$$

где  $C_n$  — начальная концентрация вольфрамата натрия.

Дифференцируя уравнение (8) по  $[\text{H}^+]$  и приравнявая производную нулю, приходим к уравнению

$$1 - k_1 k_2 [\text{H}^+]_{\text{max}}^2 = 0, \quad (9)$$

откуда (поскольку согласно нашим исследованиям (см. рис. 2)  $[\text{H}^+]_{\text{max}} = 1 \cdot 10^{-3}$ ) получаем

$$k_1 k_2 = \frac{1}{[\text{H}^+]_{\text{max}}^2} = 1 \cdot 10^6. \quad (10)$$

Совместное решение уравнений (8) и (3) приводит к уравнению

$$k_1 (\gamma_0 - \gamma) = \frac{\gamma (1 + k_1 k_2 [\text{H}^+]^2)}{[\text{H}^+]}, \quad (11)$$

или, что то же самое, к уравнению

$$\Theta = k_1 \gamma_0 - k_2 \gamma, \quad (12)$$

в котором

$$\Theta = \frac{\gamma (1 + k_1 k_2 [\text{H}^+]^2)}{[\text{H}^+]}. \quad (13)$$

Поскольку, согласно уравнению (10), произведение констант равновесия  $k_1 k_2 = 1 \cdot 10^6$ , а численные значения адсорбционной активности оксоанионов  $\gamma$  при заданной концентрации ионов водорода в растворе  $[\text{H}^+]$  легко найти по графику, приведенному на рис. 2, уравнение (12) позволяет сравнительно просто (по тангенсу угла наклона к оси абсцисс прямой, показывающей зависимость между  $\Theta$  и  $\gamma$ ) определить констан-

ту  $k_1$ , зная которую по уравнению (10) нетрудно найти константу  $k_2$ . Согласно нашим расчетам, основанным на использовании уравнения (10) и построении (с помощью метода наименьших квадратов) изображенной на рис. 3 графической зависимости между  $\Theta$  и  $\gamma$ ,  $k_1=4,8 \cdot 10^{-3}$ , а  $k_2=2,1 \cdot 10^{-2}$ .

Найденные значения констант  $k_1$  и  $k_2$  были использованы нами для построения приведенных на рис. 4 кривых 1—3, характеризующих влияние pH среды на содержание в растворе вольфрамата натрия  $H_2WO_4$  (кривая 1),  $HWO_4^-$  (кривая 2) и  $WO_4^{2-}$  (кривая 3). Сопоставление этих кривых с изображенными на том же рисунке кривыми 4 и 5, характеризующими влияние pH среды на коэффициент распределения вольфрамата натрия между адсорбентом и раствором  $K_p$  (кривая 4) и степень флотационного выделения вольфрама (кривая 5), показало, что кривые 2, 4 и 5 близки друг к другу по форме. Указанное обстоятельство подтверждает высказанную ранее мысль о том, что механизм адсорбционного, а следовательно, и флотационного выделения вольфрама с помощью тонкодиспергированных твердых растворов аминов в парафине связан с переходом на их поверхность гидровольфрамат-ионов.

В заключение отметим, что уравнения (4) и (5) можно рассматривать как уравнения, описывающие равновесия между вольфрамовой кислотой и продуктами ее диссоциации, и использовать их для определения констант ступенчатой диссоциации вольфрамовой кислоты

$$K_1=1/k_2 \quad (14)$$

$$K_2=1/k_1 \quad (15)$$

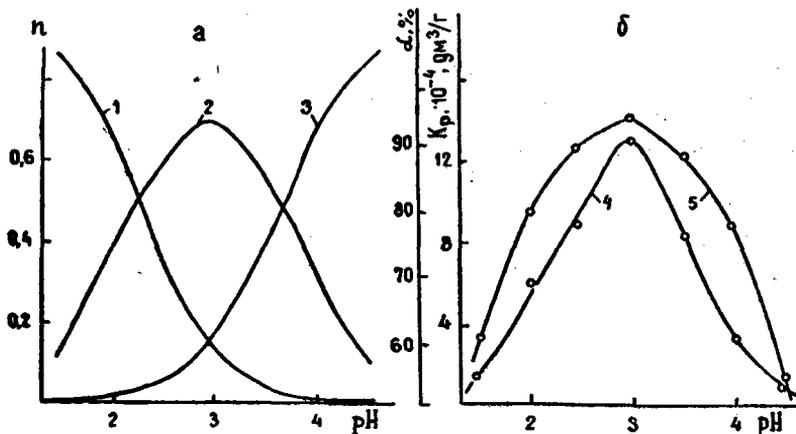


Рис. 4. Влияние концентрации ионов водорода (pH) на: а — относительные количества в растворе вольфрамата натрия ( $n$ )  $H_2WO_4$  (1),  $HWO_4^-$  (2),  $WO_4^{2-}$  (3), б — коэффициент распределения ( $K_p$ ) вольфрамата натрия (4), степень флотационного выделения ( $\alpha$ ) оксоанионов вольфрама с помощью твердого раствора гексадециламина в парафине (5).

Сравнение значений констант диссоциации вольфрамовой кислоты, найденных с помощью уравнений (14) и (15) ( $K_1=4,8 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2=2,1 \cdot 10^{-4}$ ), со значениями этих констант, имеющимися в литературе ( $K_1=$

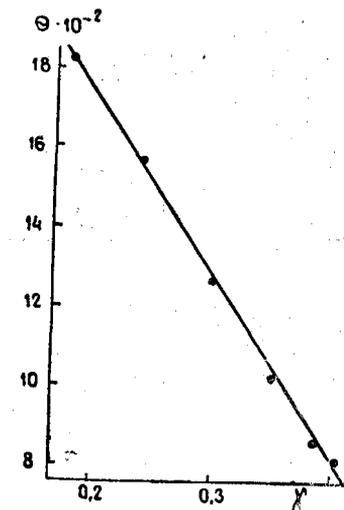


Рис. 3. Влияние адсорбционной активности оксоанионов вольфрама ( $\gamma$ ) на значение величины  $\Theta$ .

$= 6,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 2,2 \cdot 10^{-4}$  [8]), показало их хорошее соответствие, что является косвенным доказательством правильности приведенных выше рассуждений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Скрылев Л. Д., Костик В. В., Пурич А. Н.— Изв. вуз. Цветная металлургия, 1983, № 5, с. 68—72.
2. Градус Л. Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии.— М.: Химия, 1979, с. 214.
3. Бусев А. И., Иванов В. М., Соколова Т. М. Аналитическая химия вольфрама.— М.: Наука, 1976.— 238 с.
4. Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия.— М. изд-во Моск. ун-та, 1982.— 348 с.
5. Фомин В. В., Федотова Л. Н., Синьковский В. В., Андреева М. А.— Ж. физ. химии, 1955, т. 29, вып. 11, с. 2042—2047.
6. Schwarzenbach G., Meier I.— J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, v. 8, p. 308—312.
7. Яцимирский К. Б., Романов В. Ф.— Ж. неорг. химии, 1965, т. 10, № 7, с. 1603—1607.
8. Мохосоев М. В., Шевцова Н. А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах.— Улан-Удэ, 1977.— 168 с.

Поступила 6.02.1986.

---

---

## МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

УДК 669.017.14

Е. П. ЧЕРНОВА, И. Т. ГУЛЬДИН,  
А. М. ЗАХАРОВ, А. А. АРНОЛЬД

Московский институт стали и сплавов.  
Кафедра металлургии легких цветных металлов

### ПОЛИТЕРМИЧЕСКИЕ РАЗРЕЗЫ СИСТЕМЫ Al—Cu—Fe—Si В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ АНОДНЫХ ОСАДКОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ

При электролитическом рафинировании алюминия по трехслойному методу на 1 т чистого металла образуется 50—60 кг анодных осадков [1], которые состоят из интерметаллических соединений, содержащих алюминий, медь, железо и кремний. До настоящего времени не существует эффективного способа переработки анодных осадков. Для их комплексной переработки необходимо знать фазовые равновесия в системе Al—Cu—Fe—Si в интервале концентраций, отвечающем составу анодных осадков.

Диаграмму состояния системы Al—Cu—Fe—Si строили многие исследователи [2—4], однако до настоящего времени фазовые равновесия в этой системе изучены недостаточно. Для оптимизации условий переработки анодных осадков представляет интерес исследование этой системы при постоянной концентрации меди 25%\* и переменных — от 0 до 10—11% — железа и кремния. Сведения о фазовом составе таких сплавов в широком интервале температур в литературе отсутствуют.

Сплавы готовили сплавлением шихтовых материалов в алундовых

---

\* Здесь и ниже — % (по массе).