

УДК '544.723:547-326:549.623.5.9

В. Ф. Сазонова, М. Г. Бельдй, Г. Н. ВовкодавОдесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМ ТВЕРДЫМ РАСТВОРОМ БУРОУГОЛЬНОГО ВОСКА В ПАРАФИНЕ

Изучена адсорбция ионов никеля из растворов хлорида никеля на частицах высокодисперсного твердого раствора буроугольного воска в парафине. Установлено, что изотермы адсорбции имеют сложный S-образный вид, обусловленный неоднородностью растворов адсорбата и поверхности адсорбента. С увеличением температуры от 25 до 50°C адсорбция возрастает. Изменение свободной энергии системы в результате адсорбции лежит в пределах -32,2 ... -34,2 кДж/моль, а энтропии — в пределах 82,6 ... 83,0 Дж/(моль · К). Механизм адсорбции связан, в основном, с образованием на поверхности частиц адсорбента химических соединений — средних и основных мыл никеля.

Ключевые слова: никель, адсорбция, высокодисперсный твердый раствор воска в парафине.

Высокодисперсные воски и твердые растворы восков в парафине являются эффективными флотационными собирателями ионов тяжелых металлов [1, 2]. Они удачно сочетают в себе свойства химических осадителей и обладающих природной флотиремостью флотационных носителей [3] ионов тяжелых металлов. Природная флотиремость особенно существенна, поскольку носители, обычно используемые в практике ионной флотации (ионообменные смолы, оксиды, гидроксиды, сульфиды, смешанные ферроцианиды металлов [3]), не способны флотироваться без добавления специально подобранных поверхностно-активных веществ.

В настоящее время одной из основных причин, сдерживающих широкое применение высокодисперсных восков и твердых растворов восков в парафине в качестве флотационных собирателей ионов тяжелых металлов, является слабая изученность механизма их действия, в частности, механизма адсорбции на их поверхности ионов тяжелых металлов.

В данной работе изложены результаты опытов по изучению закономерностей адсорбции ионов никеля твердыми растворами буроугольного воска в парафине.

Адсорбатами служили водные $8,6 \cdot 10^{-4}$ М растворы хлорида никеля, подщелоченные 0,1 М раствором NaOH до pH 9. В качестве адсорбата использовали 35%-ный твердый раствор буроугольного воска в парафине, приготовленный путем растворения воска в на-

гретом до температуры плавления парафине (60–70°C) и последующего его охлаждения. Диспергирование полученных твердых растворов (2 г) в дистиллированной воде (98 см³) осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т с рабочей частотой стриктора 44 кГц. Дисперсионный анализ образующихся суспензий проводили с помощью микроскопа МБИ-11, снабженного сеткой Горяева. Анализ показал, что суспензии состоят из близких по размеру сферических частиц, средний радиус которых равнялся $1,3 \cdot 10^{-5}$ см.

Опыты по адсорбции ионов никеля высокодисперсным твердым раствором бурогоугольного воска в парафине проводили следующим образом. В стеклянную колбу емкостью 100 мл, содержащую 50 мл раствора хлорида никеля, добавляли определенный объем (1 ... 5 мл) 2%-ной суспензии адсорбента, колбу плотно закрывали притертой стеклянной пробкой и встряхивали в течение 40 мин на аппарате АБУ-6С (этого времени встряхивания было достаточно для установления в системе адсорбционного равновесия). Затем содержимое колбы центрифугировали в течение 15 мин на лабораторной центрифуге ЦЛС-3 со скоростью 3000 об/мин. Центрифугат отделяли от осадка, собирали в отдельную колбу и анализировали на содержание в нем никеля. Анализ осуществляли колориметрически по стандартной методике [4]. Величину адсорбции вычисляли по изменению концентрации никеля в растворе до и после адсорбции.

Суммарную величину энергии взаимодействия (энергетический барьер отталкивания) U частиц сублата [5] (частиц твердого раствора бурогоугольного воска в парафине с адсорбированными на их поверхности ионами никеля) между собой вычисляли по уравнению [6]

$$U = U_i + U_m,$$

где $U_i = 1/2 \varepsilon R_c \Psi_c^2 \ln [1 + \exp(-\kappa H)]$ — энергия ионно-электростатического взаимодействия частиц, обусловленная перекрытием их двойных электрических слоев; $U_m = -(A^* R_c) / 12H$ — энергия притяжения частиц, обусловленная действием сил Ван-дер-Ваальса-Лондона; ε — диэлектрическая проницаемость среды; R_c и Ψ_c — усредненные значения соответственно радиуса и штерновского потенциала частиц сублата; $\kappa = (4\pi \varepsilon^2 \sum n_i z_i^2 / \varepsilon k T)^{1/2}$ — параметр Дебая (величина, обратная эффективной толщине двойного электрического слоя, зависящая от концентрации n_i и заряда z_i противоионов); T — абсолютная температура; H — толщина слоя раствора, разделяющая частицы сублата; A^* — сложная постоянная молекулярных сил притяжения Гамакера, которую принимали равной $4,2 \cdot 10^{-14}$ эрг [6] и рассчитывали по уравнению $A = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2$, где A_{11} ($1,5 \cdot 10^{-13}$ эрг) и A_{22} ($3,5 \cdot 10^{-13}$ эрг) — постоянные молекулярных сил притяжения, соответственно, сублатов (углеводородов) и воды.

Штерновский потенциал частиц сублата из-за невозможности его непосредственного определения принимали равным его электрокинетическому (ζ) потенциалу (–30 мВ), который определяли методом микроэлектрофореза и рассчитывали по формуле Гельмгольца-Смолуховского [7].

Проведенные исследования показали, что изотермы адсорбции имеют сложный S-образный вид (рис. 1), обусловленный, очевидно, неоднородностью растворов адсорбата (присутствием в них одновременно катионов Ni^{2+} , гидроксокомплексов NiOH^+ и молекул $\text{Ni}(\text{OH})_2$).

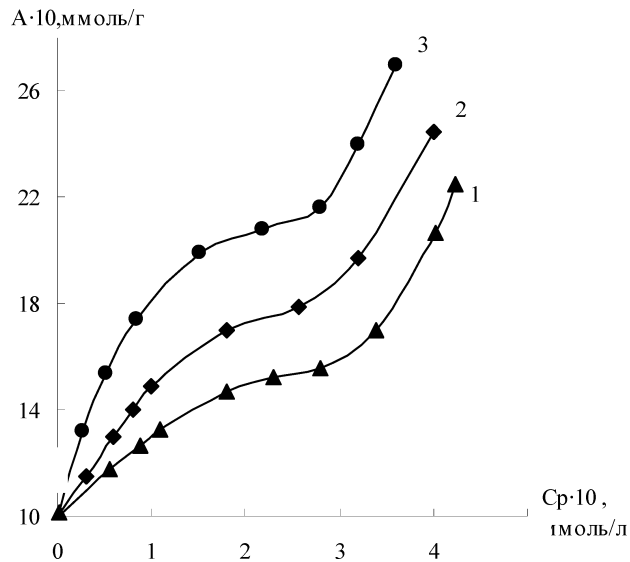


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов никеля частицами высокодисперсного твердого раствора буроугольного воска в парафине. Температура, °С: 1–25, 2–40, 3–50

При увеличении температуры растворов от 25 до 50°C характер изотерм адсорбции не меняется, а сама адсорбция возрастает. Это указывает на ее преимущественно химический характер (определенный вклад в величину адсорбции вносят, как известно, силы Ван-дер-Ваальса).

В своей начальной стадии изотермы адсорбции могут быть отнесены к изотермам L-типа по классификации Джайлса [8]. Это позволило использовать для описания начального участка изотерм уравнение Лэнгмюра в линейной форме [9]

$$1/A = 1/A_{\infty} + 1/(A_{\infty}\beta) \cdot 1/C_p,$$

где A — адсорбция, соответствующая равновесной концентрации адсорбата в растворе C_p ; β — константа; A_{∞} — предельная адсорбция, и по полученным экспериментальным данным (приняв за стандартное состояние системы такое ее состояние, когда концентрация адсорбата в объеме раствора и в поверхностном слое приближается к нулю) рассчитать стандартные дифференциальные изменения термодинамических функций:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K, \Delta H^{\circ} = RT^2 (d \ln K/dT), \Delta S^{\circ} = (\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}) / T,$$

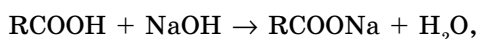
где ΔG° , ΔH° , ΔS° — стандартные дифференциальные изменения соответственно свободной энергии, энтальпии и энтропии при темпе-

ратуре T ; K — константа адсорбционного равновесия, связанная с константой β уравнением:

$$K = \gamma\beta(S_p / S_a),$$

где γ — число моль растворителя в 1 кг его массы (для воды $\gamma = 55,5$); S_p и S_a — площади, занимаемые на поверхности адсорбента соответственно молекулами растворителя и частицами (ионами, молекулами) адсорбата.

Значения величин β , K , A_∞ , ΔG° , ΔH° , ΔS° для адсорбции ионов никеля частицами высокодисперсного твердого раствора бурогоугольного воска в парафине приведены в таблице, из которой следует, что значения величины ΔG° , являющейся мерой сродства адсорбата к адсорбенту, достаточно велики (колеблются от $-32,2$ до $-34,2$ кДж/моль). Значение ΔH° невелико ($-7,6$ кДж/моль) и отрицательно (поэтому величина K уменьшается с ростом температуры), что указывает на экзотермичность процесса. Последнее не противоречит тому, что адсорбция ионов никеля тонкодиспергированным твердым раствором бурогоугольного воска в парафине носит химический характер, поскольку изменение энтальпии системы происходит в результате не только адсорбции ($\Delta H^\circ > 0$), но и реакции нейтрализации ($\Delta H^\circ < 0$)



протекающей в растворах хлорида никеля (рН 9) при добавлении к ним высокодисперсных суспензий твердого раствора бурогоугольного воска в парафине, на поверхности частиц которого содержатся карбоксильные группы.

Значения ΔS° положительны, что можно объяснить вытеснением молекул воды из адсорбционного слоя и дегидратацией ионов никеля [10]. Оба процесса приводят к разрушению упорядоченной структуры воды [11] и, следовательно, к увеличению энтропии системы.

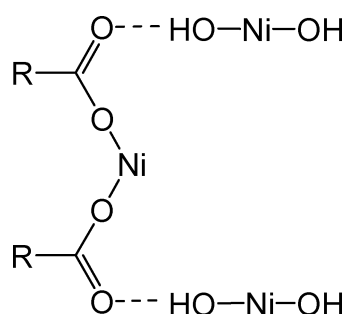
Таблица

Значения величин A_∞ , K , β , ΔG° , ΔH° , ΔS° для адсорбции ионов никеля твердым раствором бурогоугольного воска в парафине

T, K	β , л/моль	K , л/моль	A_∞ , ммоль/г	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	ΔS° , Дж/(К·моль)
298	17120	444435	3,04	32,2		82,6
313	15340	398226	3,62	33,5	7,6	83,0
323	13400	347864	5,33	34,2		82,6

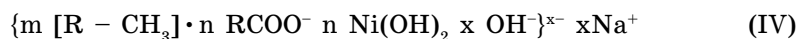
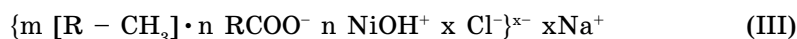
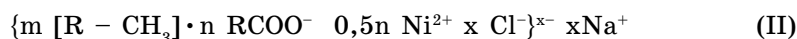
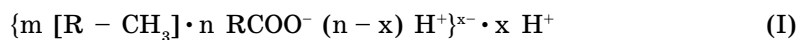
Механизм адсорбции ионов никеля поверхностью высокодисперсных частиц твердого раствора бурогоугольного воска в парафине связан, по-видимому, с неоднородностью состава адсорбата (в растворе $NiCl_2$ при рН 9 находятся ионы Ni^{2+} ($\approx 45\%$), $NiOH^+$ ($\approx 50\%$) и гидроксид $Ni(OH)_2$ ($\approx 5\%$) [12]) и строением поверхности адсорбента, содержащей группы атомов, характерных для жирных кислот [13]. Поэтому можно предположить, что ионы Ni^{2+} и $NiOH^+$ при

адсорбции взаимодействуют с ионизированными поверхностными карбоксильными группами жирных кислот с образованием средних $\text{Ni}(\text{RCOO})_2$ и основных $\text{NiOH}(\text{RCOO})$ мыл никеля (R — углеводородный радикал). А гидроксид никеля при адсорбции образует специфические водородные связи [14] с поверхностными карбоксильными группами адсорбента за счет своих изолированных (не связанных друг с другом водородными связями) гидроксильных групп. Причем, одна ионизированная карбоксильная группа адсорбента может участвовать одновременно в образовании водородной связи с молекулой $\text{Ni}(\text{OH})_2$ за счет атома кислорода карбонильной группы и в химической связи с ионами Ni^{2+} (или NiOH^+)



Химический характер адсорбции подтверждается тем, что в ИК спектре образца сублата отсутствуют полосы, характерные для валентных (2600 см^{-1}) и внеплоскостных деформационных колебаний (940 см^{-1}) OH -групп молекул жирных кислот, связанных в димеры, и групп $\text{C}=\text{O}$ (1710 см^{-1}), характерных для валентных колебаний карбонильной группы в димерах кислот [15]. (Эти полосы присутствуют в ИК спектре образца твердого раствора буроугольного воска в парафине [2]). В тоже время, в ИК спектре образца сублата появляются новые полосы, соответствующие асимметричным (1540 см^{-1}) и симметричным (1480 см^{-1}) валентным колебаниям CO_2^- -группы. Это свидетельствует о том, что в образце отсутствует жирная кислота, но имеется ионизированная карбоксильная группа, характерная для солей карбоновых кислот. (ИК спектры снимали на спектрофотометре "Perkin-Elmer-577" в таблетках с KBr в области $4000\text{--}200 \text{ см}^{-1}$).

Строение частиц твердых растворов буроугольного воска в парафине (I) [16] и частиц сублатов (II-IV) можно представить следующими мицеллярными формулами



Таким образом, в результате адсорбции ионов и гидроксида никеля частицами твердого раствора бурогоугольного воска в парафине на поверхности частиц образуется адсорбционно-гидратный слой, который имеет решающее значение при столкновении частиц между собой с точки зрения возможности их агрегации. Агрегация, в свою очередь, влияет на эффективность флотации. Дело в том, что при столкновении с пузырьком воздуха мелкой частицы возможность ее отрыва от пузырька потоком жидкости достаточно велика [3], что ухудшает показатели флотации. Соответственно, при столкновении с пузырьком агрегата, состоящего из мелких частиц, сила отрыва уменьшается за счет многоочечного контакта агрегата с пузырьком, что является для флотации благоприятным фактором.

Расчеты энергии взаимодействия частиц сублата между собой показали (рис. 2), что при их сближении до расстояний, меньших 50 нм, между частицами начинают действовать силы отталкивания. Величина энергетического барьера отталкивания, обусловленного действием этих сил и связанного с наличием на поверхности частиц адсорбционно-гидратного слоя [9], составляет 78 кТ. Глубина вторичного минимума на потенциальной кривой взаимодействия частиц сублата между собой достаточно велика (18 кТ), поэтому можно полагать, что агрегирование частиц сублата происходит в результате дальнего взаимодействия. Такие агрегаты способны достаточно прочно закрепляться на поверхности пузырьков воздуха и, следовательно, эффективно флотироваться.

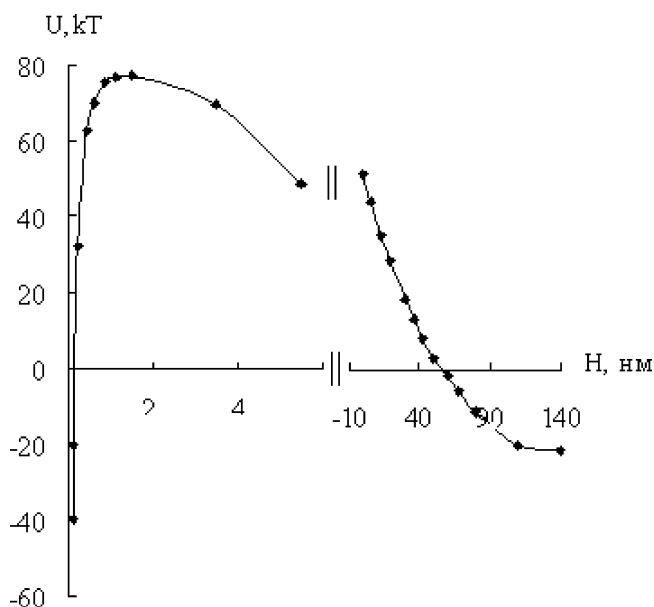


Рис. 2. Потенциальная кривая взаимодействия частиц сублата между собой

Литература

1. *Тонкодиспергированный* омыленный торфяной воск как флотационный собиратель ионов тяжелых металлов / Л. Д. Скрылев, М. Г. Бельдй, С. К. Бабинец, В. В. Костик // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1992. — Т. 35, № 11–12. — С. 75–79.
2. *Тонкодиспергированные* твердые растворы буроугольного воска в парафине как флотационные собиратели ионов никеля / Л. Д. Скрылев, М. Г. Бельдй, С. К. Бабинец, В. В. Костик // Химия и технология воды. — 1991. — Т. 13, № 8. — С. 752–754.
3. *Гольман А. М.* Ионная флотация. — М.: Недра, 1982. — 143 с.
4. *Лурье Ю. Ю., Рыбников А. Н.* Химический анализ производственных сточных вод. — М.: Химия, 1974.
5. *Себба Ф.* Ионная флотация. — М.: Металлургия, 1965. — 170 с.
6. *Зонтаг Г., Штрэнге К.* Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. — Л.: Химия, Ленингр. отд-е, 1973. — 150 с.
7. *Айвазов Б. В.* Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. — М.: Высш. шк., 1973. — 201 с.
8. *Адсорбция* из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита и К. Рочестера. М.: Мир, 1986. — 485 с.
9. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — М.: Химия, 1982. — 399 с.
10. *Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А.* Адсорбция растворенных веществ. — К.: Наукова думка, 1977, — 222 с.
11. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. — М.: Химия, 1984. — 271 с.
12. *Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. В.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979 — 190 с.
13. *Белькевич П. И., Голованов Н. Г.* Воск и его технические аналоги. — Минск.: Наука и техника, 1980. — 228 с.
14. *Стрельцова Е. А., Сазонова В. Ф., Вовкодав Г. Н.* Адсорбция алкилкарбоксилатов калия гидроксидом свинца // Вопросы химии и хим. технологии. — 2005. — № 2. — С. 167–171.
15. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: Изд-во ИЛ, 1963. — 590 с.
16. *Флотационное* выделение ионов кобальта, собранных с помощью тонкодиспергированных твердых растворов насыщенных жирных кислот в парафине / Л. Д. Скрылев, В. В. Костик, А. Н. Пурич, Г. Ф. Осмачко // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1988. — № 1. — С. 21–25.

В. Ф. Сазонова, М. Г. Бельдй, Г. М. Вовкодав

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

АДСОРБЦІЯ ІОНІВ НІКЕЛЮ ВИСОКОДИСПЕРСНИМ ТВЕРДИМ РОЗЧИНОМ БУРОВУГІЛЬНОГО ВОСКУ В ПАРАФІНІ

Резюме

Вивчена адсорбція іонів нікелю із розчинів хлориду нікелю на високодисперсних частинках твердого розчину буровугільного воску в парафіні. Встановлено, що ізотерми адсорбції мають складний S-подібний вигляд, обумовлений неоднорідністю розчинів адсорбату і поверхні адсорбату. З підвищенням температури від 25 до 50° С адсорбція збільшується. Зміна вільної енергії системи в результаті ад-

сорбції лежить у межах $-32,2 \dots -34,2$ кДж/моль, а ентропії — в межах $82,6 \dots 83,0$ Дж/(К·моль). Механізм адсорбції пов'язаний, в основному, з утворенням на поверхні адсорбенту середніх та основних миль нікелю.

Ключові слова: нікель, адсорбція, високодисперсний твердий розчин воску в парафіні.

V. F. Sazonova, M. G. Beldiy, G. N. Vovkodav

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Physical and Colloidal Chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

ADSORPTION OF NICKEL IONS OF SOLID SOLUTION OF LIGNITE WAX IN PARAFFIN

Summary

The article shows the results of the investigation on nickel ions from solutions of chloride of nickel (pH 9) on the surface of fine particles of solid solution of lignite wax in paraffin. It was determined that adsorption isotherms have complicated S-shaped form, being caused heterogeneity of solutions of adsorbate and the surface of adsorbent. Temperature increasing from 25 to 50°C makes adsorption grows. In the result of adsorption change of the system free the energy goes within $-32,2 \dots -34,2$ k J /mol, and entropy — within $82,6 \dots 83,0$ J / (K · mol). The mechanism of adsorption is caused, basically, by formation of adsorption particles on the surface mean nickel soaping.

Keywords: nickel, adsorption, solid solution of lignite wax in paraffin.