

На правах рукописи

КОЛТАШЕВ Дмитрий Владимирович

**Физико-химические и флотационные свойства
N-(2-гидроксиэтил)- и N,N-ди(2-гидроксиэтил)алкиламинов**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в лаборатории органических комплексообразующих реагентов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (ИТХ УрО РАН)

Научный руководитель

Радусhev Александр Васильевич,
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты

Марков Вячеслав Филиппович,
доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВПО «Уральский
федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н.
Ельцина», заведующий кафедрой
физической и коллоидной химии

Свиридов Алексей Владиславович
кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВПО «Уральский
государственный лесотехнический
университет», доцент кафедры
физической, органической химии и
нанодисперсных технологий

Ведущая организация

ФГБУН Институт органической
химии Уфимского научного центра
Российской академии наук, г. Уфа

Защита состоится 30 мая 2013 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Автореферат диссертации разослан «29» апреля 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Неудачина Л.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Органические реагенты с поверхностно-активными и комплексообразующими свойствами составляют основу широкого круга соединений, используемых в науке, технике, промышленности в качестве ингибиторов коррозии, экстрагентов в аналитической химии и гидрометаллургии, собирателей в горнодобывающей промышленности, реагентов для нефтедобычи. Среди них заметную роль играют неионогенные ПАВ – этоксилированные спирты, алкиламины, алкилфенолы, карбоновые кислоты, используемые как ПАВ, диспергаторы, собиратели. Для флотации шламов калийных руд исследованы этомины $\text{AlkN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ ($x + y = 25 \div 30$), которые обладают хорошими собирательными свойствами, однако создают проблемы при использовании вследствие их высокой растворимости в воде и рассолах ($\text{KCl} + \text{NaCl}$). Применение этоминов с числом этоксигрупп меньше 10 принято считать нецелесообразным, так как при флотации шламов увеличиваются потери KCl . Низшие представители N-(2-гидроксиэтил)алкиламинов с радикалами $\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{C}_8\text{H}_{17}$ предложены в качестве осадителей Cu(II) из сточных вод. Однако физико-химические и комплексообразующие свойства этих реагентов и возможность их применения в качестве флотореагентов не исследованы, также как и N,N-ди(2-гидроксиэтил)алкиламинов. Поэтому изучение свойств N-(2-гидроксиэтил)- и N,N-ди(2-гидроксиэтил)алкиламинов и их применение в качестве флотореагентов и ПАВ представляет теоретический и практический интерес.

Цель исследования. Установление влияния длины алкильного радикала на изменение физико-химических и флотационных свойств в рядах N-(2-гидроксиэтил)алкиламинов $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ГЭА) и N,N-ди(2-гидроксиэтил)алкиламинов $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (ДГЭА) и возможности их применения в качестве собирателей и ПАВ в процессах флотации.

Задачи исследования:

1. Изучить закономерности изменения важнейших физико-химических свойств (растворимости, кислотно-основных, устойчивости к гидролизу, поверхностного натяжения растворов, критических концентраций мицеллообразования (ККМ), способности к пенообразованию) в рядах ГЭА и ДГЭА.

2. Исследовать условия комплексообразования и флотации с ионами цветных металлов.

3. Исследовать возможность флотации шламов калийных руд и некоторых минералов.

Научная новизна. Установлены закономерности влияния длины углеводородного радикала на физико-химические, поверхностно-активные

и флотационные свойства N-(2-гидроксиэтил)- и N,N-ди(2-гидроксиэтил)алкиламинов.

Найдены условия комплексообразования с ионами Cu(II), Co(II) и Ni(II). Установлена структура комплексов Cu(II), Ni(II) с ГЭА (L) состава $[(Cu(OH)L)_2]SO_4$, $[Ni(OH)_2L]$.

Доказано, что N-(2-гидроксиэтил)алкиламины в кислых средах являются ингибиторами коррозии катодного типа.

Практическая значимость. На основе выполненных исследований разработана эффективная методика шламовой флотации калийных руд, испытанная в лаборатории ОАО «Уралкалий». С реагентами $C_{12}H_{25}NHCH_2CH_2OH$, $C_{14}H_{29}N(CH_2CH_2OH)_2$ показана возможность очистки сточных вод от Cu(II), Ni(II), Co(II) методом ионной флотации. N-(2-гидроксиэтил)алкиламины предложены в качестве ингибиторов коррозии, собирателей мономинералов SiO_2 , CaF_2 , $CaCO_3$.

Представленная работа является обобщением результатов исследований, выполненных автором в лаборатории органических комплексообразующих реагентов Института технической химии УрО РАН по теме «Исследование равновесий в гетерогенных системах, содержащих соединения металлов и N,O-содержащие органические лиганды» (2010 – 2012 гг., № гос. регистрации 01201000652).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 10-03-00271-а; 08-03-00132-а); программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН на 2009-2011 гг. «Научные основы создания новых флотореагентов для извлечения полезных компонентов из труднообогатимого и техногенного сырья» (№ 09-Т-3-1014).

Апробация материалов диссертации. Материалы диссертации представлены на конференциях: Международных совещаниях «Плаксинские чтения» – 2010 (Казань), 2011 (В. Пышма), 2012 (Петрозаводск); VIII Конгрессе обогатителей стран СНГ (Москва, 2011); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев – 2012» (С.-Петербург, 2012); XVIII Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2013).

Личный вклад автора состоит в постановке и непосредственном участии в проведении исследований, в научно-теоретическом обосновании, анализе и обобщении полученных результатов и в подготовке научных публикаций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Материалы диссертации изложены на 109 страницах машинописного текста, включают

31 рисунок, 36 таблиц и библиографический список из 87 источников. Основное содержание диссертационной работы представлено в 12 публикациях, из них три – в изданиях из списка ВАК.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель, задачи, новизна и практическая значимость результатов исследования.

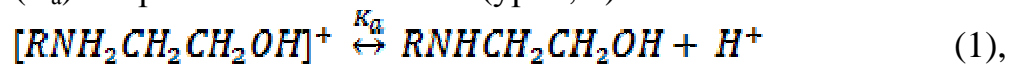
Первая глава посвящена обзору литературы по физико-химическим характеристикам, способам получения и применения, поверхностно активным свойствам оксиэтилированных ПАВ; обосновано направление исследования.

Во второй главе даны сведения о реактивах, приборах и методиках исследования, используемых в работе.

Третья глава посвящена изучению физико-химических и поверхностно-активных свойств N-(2-гидроксиэтил)алкиламинов (ГЭА) общей формулы $RNHCH_2CH_2OH$ ($R - C_8H_{17}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{14}H_{29}, C_{16}H_{33}$) и N,N-ди(2-гидроксиэтил)алкиламинов (ДГЭА) общей формулы $RN(CH_2CH_2OH)_2$ ($R - C_8H_{17}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{14}H_{29}$).

Растворимость в воде, 0,1 моль/л HCl, EtOH определяли гравиметрическим методом. Соединения плохо растворимы в воде, умеренно – в водных растворах HCl, хорошо – в EtOH. С увеличением длины углеводородного радикала растворимость реагентов заметно уменьшается. Растворимость в ряду ДГЭА в сопоставимых условиях выше, чем ГЭА. Применение ГЭА и ДГЭА предпочтительно в виде растворов солянокислых солей.

Подобно алифатическим аминам, исследуемые соединения обладают основными свойствами, обусловленными способностью неподеленной пары электронов атома азота присоединять протон. Основность ГЭА и ДГЭА можно характеризовать величинами констант кислотной диссоциации (K_a) сопряженных им кислот (ур. 1, 2):



Результаты расчетов pK_a в рядах $RNHCH_2CH_2OH$ и $RN(CH_2CH_2OH)_2$, найденные по данным потенциометрии, приведены в табл. 1. Кривые потенциометрического титрования имели классическую S образную форму. Значения pK_a практически не зависят от длины углеводородного радикала. Основность ГЭА выше, чем ДГЭА. В сравнении с моноэтаноламином и диэтаноламином основность исследуемых соединений меняется мало.

Таблица 1

**Значения pK_a сопряженных кислот в рядах
 $RNHCH_2CH_2OH$ и $RN(CH_2CH_2OH)_2$
 ($n = 6 \div 8, P = 0,95$)**

R	pK_a сопряженной кислоты	
	$RNHCH_2CH_2OH$	$RN(CH_2CH_2OH)_2$
C_8H_{17}	$9,52 \pm 0,03$	$8,49 \pm 0,05$
$C_{10}H_{21}$	$9,54 \pm 0,02$	$8,48 \pm 0,05$
$C_{12}H_{25}$	$9,61 \pm 0,04$	$8,45 \pm 0,05$
$C_{14}H_{29}$	$9,52 \pm 0,05$	$8,33 \pm 0,05$
$C_{16}H_{33}$	$9,52 \pm 0,04$	-
Моноэтаноламин	$9,45 \pm 0,03$ *	
Диэтаноламин		$8,78 \pm 0,03$ *

* *Справочные данные.*

Квантово-химические расчеты, выполненные методом RHF/6-31G(d) с полной оптимизацией геометрии молекул по программе Gaussian 03W, позволяют сделать вывод о том, что молекулы ГЭА и ДГЭА полярны, атомы N и O несут частичные отрицательные заряды; следовательно, способны к образованию комплексных соединений с d-металлами, к ион-дипольному взаимодействию и физической сорбции с поверхностью минералов. Увеличение длины углеводородного радикала не оказывает существенного влияния на распределение электронной плотности на атомах функциональной группы.

Поверхностное натяжение (σ) реагентов ГЭА и ДГЭА на границе раздела раствор реагента – воздух измеряли стандартным методом счета капель с использованием стагагмометра в воде и в 0,1 моль/л HCl и рассчитывали по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3).$$

На рис. 1, 2 представлены изотермы поверхностного натяжения (σ) растворов ГЭА и ДГЭА соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованные соединения ГЭА и ДГЭА относятся к классу ПАВ средней силы, снижающие поверхностное натяжение в 1,5 ÷ 2 раза по сравнению с чистым растворителем – водой. Незначительное снижение значений поверхностного натяжения ГЭА с R = $C_{14}H_{29}$ в воде и с R = $C_{16}H_{33}$ в воде и в 0,1 моль/л HCl (табл. 2) обусловлено их малой растворимостью. В гомологических рядах ГЭА и ДГЭА с ростом длины углеводородного радикала увеличивается мицеллообразующая способность реагентов.

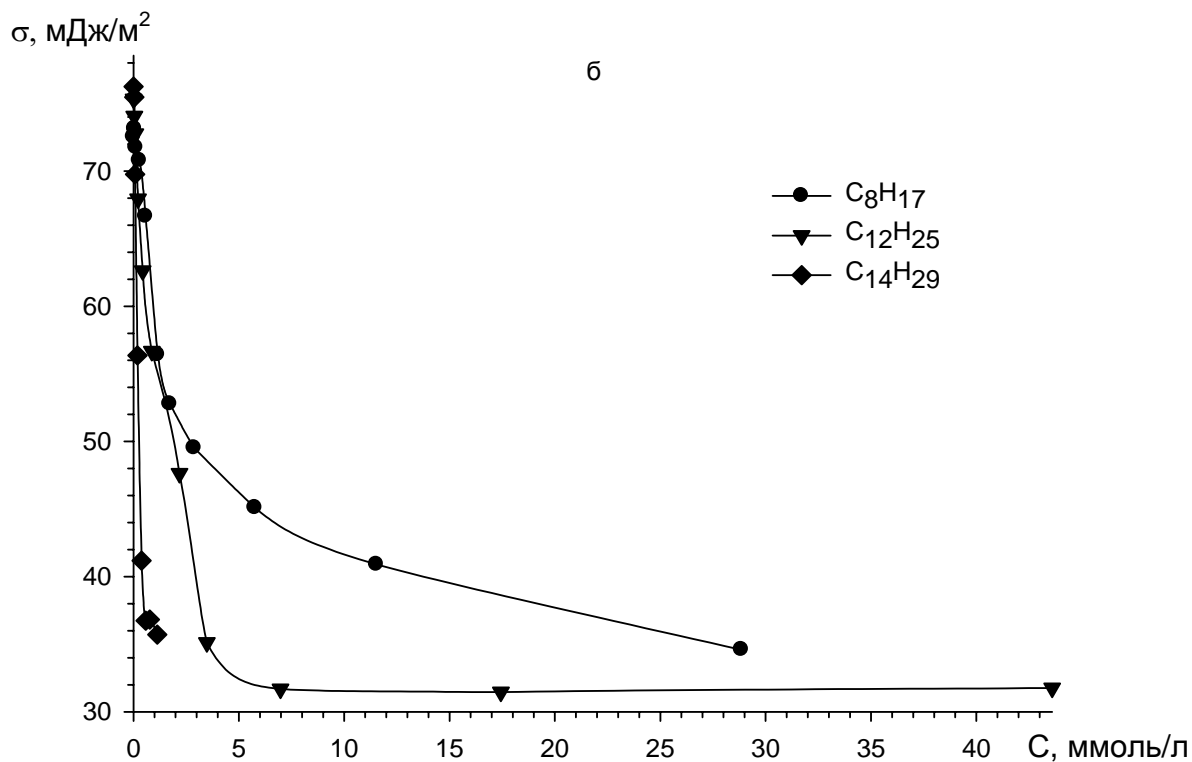
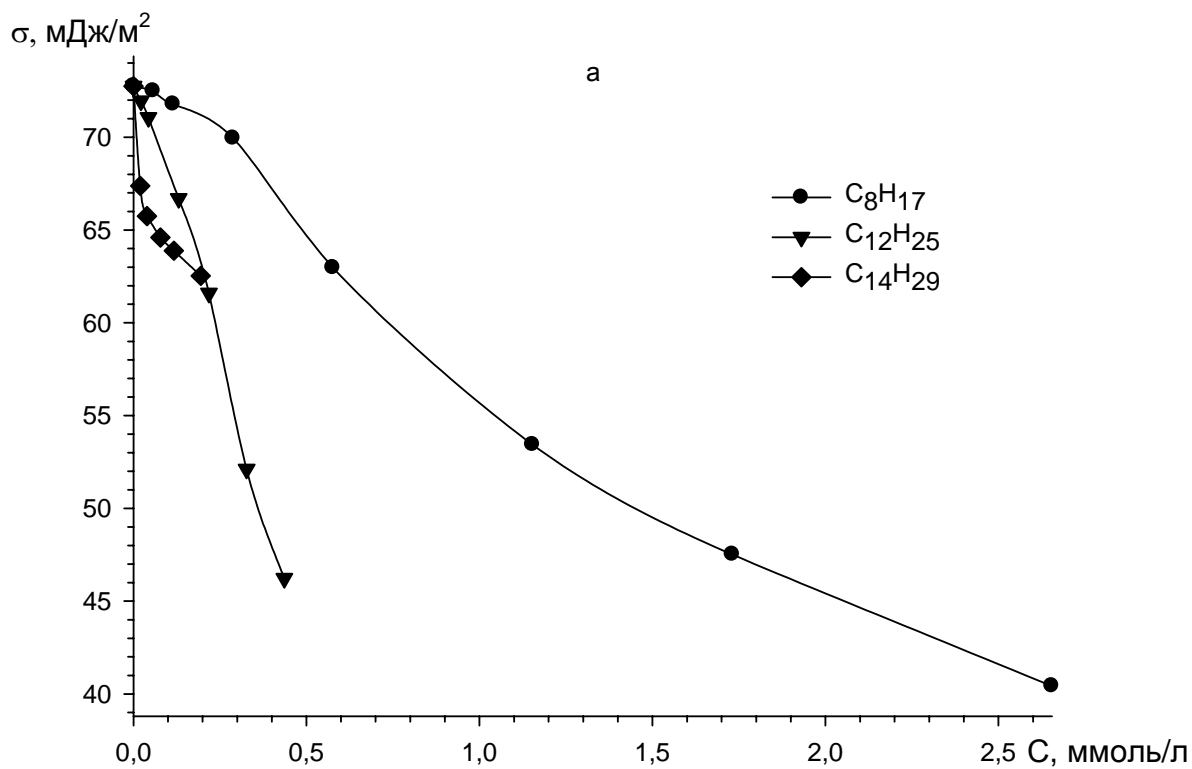


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения (σ , мДж/м²) соединений ряда $RNHCH_2CH_2OH$ в воде (а) и в 0,1 моль/л HCl (б) при 25 °C.

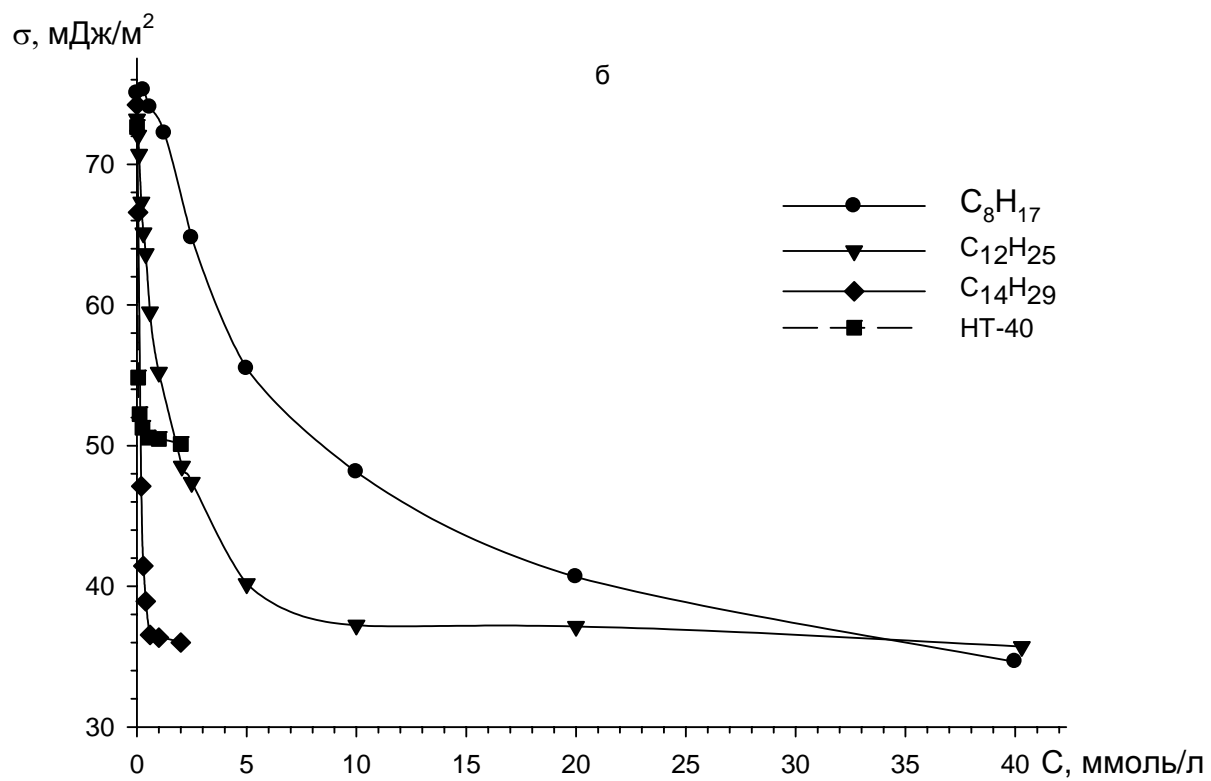
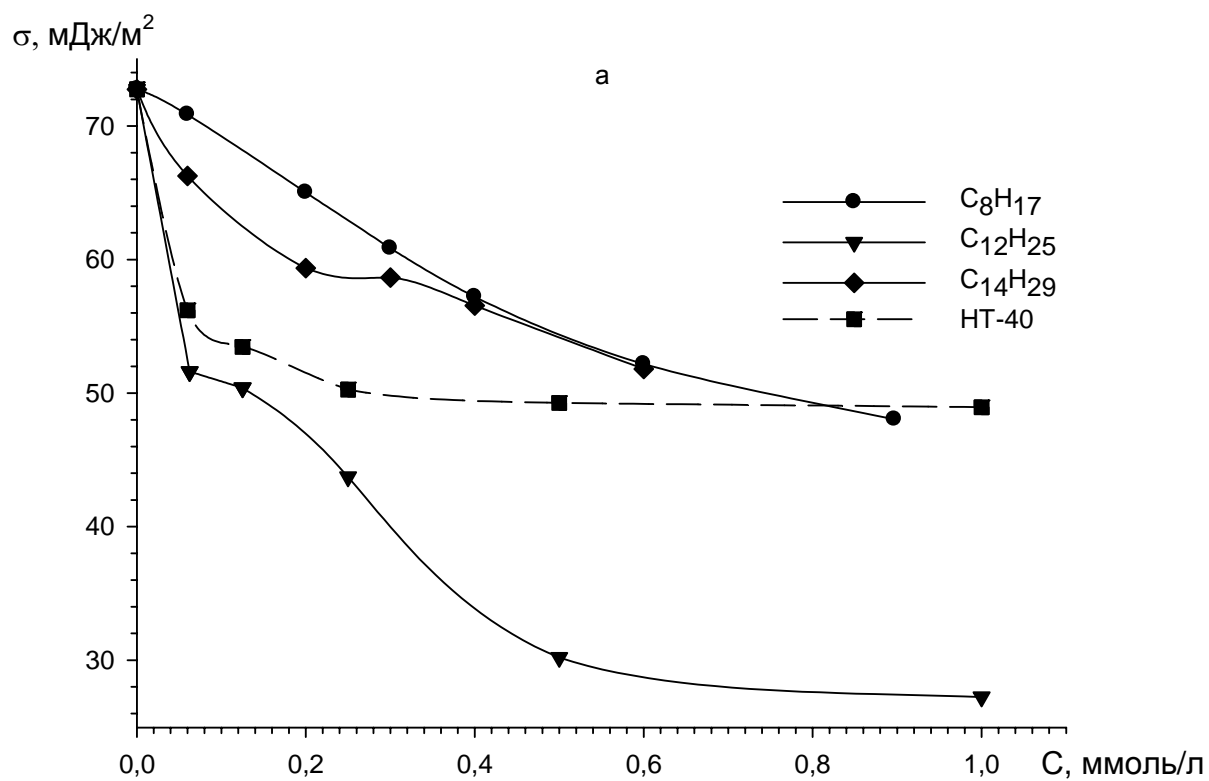


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения (σ , мДж/м²) соединений ряда RN(CH₂CH₂OH)₂ в воде (а) и в 0,1 моль/л HCl (б) при 25 °С.

Прототипом изученных соединений как ПАВ и собирателей шламов являются реагенты фирмы Akzo Nobel, например Ethomeen NT-40. Реагенты ряда ДГЭА, также как и прототип NT-40, способны эффективно снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз раствор–воздух как в воде, так и в 0,1 моль/л HCl (табл. 3). NT-40, как и другие оксиэтилированные ПАВ с высокой степенью этоксилирования, хорошо растворим в воде и солевых системах, что является одновременно и недостатком, так как это может приводить при флотационных процессах к накоплению NT-40 в оборотных растворах с негативным влиянием на процессы шламовой и основной флотации.

Таблица 2

**Минимальные значения поверхностного натяжения, ККМ₁ и ККМ₂,
поверхностной активности (G) в воде и в 0,1 моль/л HCl
в ряду RNHCH₂CH₂OH при 25 °C**

R	$\sigma_{\text{мин.}}$, мДж/м ² ($C_{\text{реаг.}}$, ммоль/л)		ККМ ₁ и ККМ ₂ , ммоль/л		G, мДж·м/моль	
	вода	0,1 моль/л HCl	вода	0,1 моль/л HCl	вода	0,1 моль/л HCl
C ₈ H ₁₇	40 (2,65)	35 (28,80)	0,30 1,00	1,15 4,20	5	7
C ₁₀ H ₂₁	24 (1,58)	28 (24,80)	0,15 1,07	0,30 5,50	28	18
C ₁₂ H ₂₅	46 (0,44)	32 (6,97)	0,08 0,32	0,20 1,60	37	29
C ₁₄ H ₂₉	63 (0,20)	36 (1,12)	0,03 0,15	0,03 0,41	180	83
C ₁₆ H ₃₃	63 (0,14)	70 (0,18)	0,01 0,02	0,01 -	248	20
Смесь 1*	37 (2,30)	31 (30,00)	0,03 0,76	- 2,20	39	9
Смесь 2*	44 (1,00)	31 (30,00)	0,04 0,78	0,30 1,80	68	13

* Соотношения [C₈H₁₇]:[C₁₂H₂₅]: 1 – (10:1); 2 – (10:2).

Другой важной характеристикой ПАВ является поверхностная активность (G), которая характеризует способность вещества снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Рассчитанные значения поверхностной активности (G) по уравнению

$$G = \lim_{c \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right) \quad (4)$$

соединений ряда ГЭА и ДГЭА представлены в таблице 2, 3. Из приведенных данных видно, что поверхностная активность реагентов увеличивается с ростом длины углеводородного радикала. Исключением

являются соединения ряда ГЭА с $R = C_{16}H_{33}$ в 0,1 моль/л HCl и ДГЭА с $R = C_{14}H_{29}$ в воде. Резкое снижение у них значений величины поверхностной активности, вероятнее всего, связано с уменьшением растворимости данных реагентов в указанных растворителях, в результате чего насыщения адсорбционного слоя не происходит. Влияние дополнительной гидроксильной группы на значение величины поверхностной активности было неоднозначным (табл. 2, 3). В водной среде поверхностная активность ДГЭА была выше, чем у ГЭА, а в 0,1 моль/л HCl наоборот. Связано это с изменением сродства ПАВ к молекулам растворителя, протонированием реагентов ГЭА и ДГЭА в 0,1 моль/л HCl и переходом их в класс катионоактивных ПАВ.

Таблица 3

**Минимальные значения поверхностного натяжения, ККМ₁ и ККМ₂,
поверхностной активности в воде и в 0,1 моль/л HCl
в ряду RN(CH₂CH₂OH)₂ при 25 °С**

R	$\sigma_{\text{мин.}}$, мДж/м ² ($C_{\text{реаг.}}$, ммоль/л)		ККМ ₁ и ККМ ₂ , ммоль/л		G, мДж·м/моль	
	вода	0,1 моль/л HCl	вода	0,1 моль/л HCl	вода	0,1 моль/л HCl
C ₈ H ₁₇	48 (0,9)	41 (20,0)	0,40 0,80	1,00 5,00	32	2
C ₁₀ H ₂₁	34 (1,6)	38 (14,5)	0,26 1,38	0,90 4,50	132	4
C ₁₂ H ₂₅	27 (1,0)	36 (10,0)	0,06 0,45	0,86 4,00	338	19
C ₁₄ H ₂₉	40 (1,0)	36 (0,6)	0,18 -	0,28 -	108	127
Ethomeen HT-40	49 (0,5)	50 (0,5)	0,08	0,07	276	297

Известно, что применение смесей ПАВ в ряде случаев значительно улучшает их поверхностно-активные и функциональные свойства. Как и следовало ожидать, поверхностная активность смесей ГЭА, составленных из гомологов с $R_1 = C_8H_{17}$ и $R_2 = C_{12}H_{25}$ в мольном соотношении 10:1 и 10:2 была выше, чем для индивидуальных соединений, в то же время её значения в солянокислой среде были ниже, чем в воде (табл. 2).

По уравнению Гиббса (5) рассчитаны численные значения адсорбции реагентов на межфазной границе жидкость-газ и построены изотермы адсорбции в зависимости от концентрации (рис. 3).

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (5).$$

Общий вид зависимости для других реагентов аналогичен. Вид рассчитанной изотермы адсорбции отличается от классической изотермы

Лэнгмюра и характеризуется наличием максимума (рис. 3), который свидетельствует о динамических процессах, происходящих на границе раздела фаз и связанных с перестройкой мицелл.

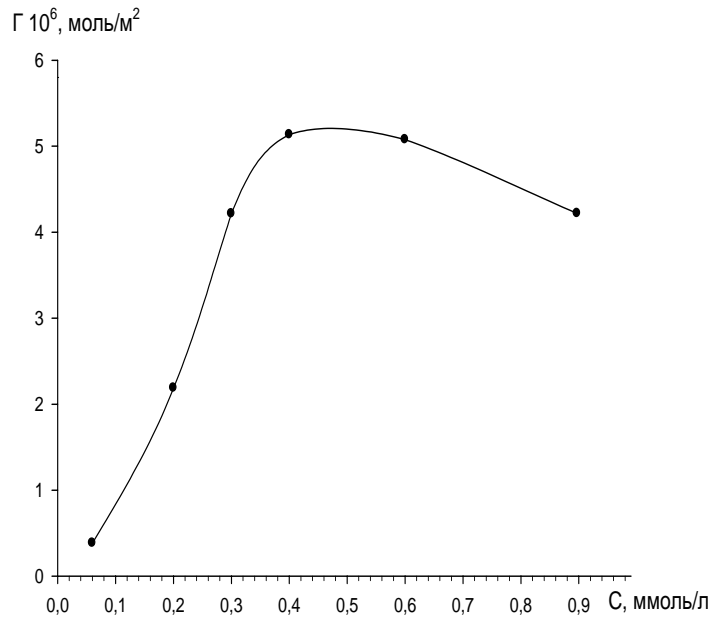


Рис. 3. Изотерма адсорбции $C_8H_{17}N(CH_2CH_2OH)_2$ на границе вода-воздух при 25 °С.

Как и следовало ожидать, с увеличением длины углеводородного радикала происходит увеличение толщины адсорбционного слоя. Исключением являются реагенты ГЭА и ДГЭА с радикалом $C_{14}H_{29}$, для которых наблюдается резкое уменьшение толщины адсорбционного слоя, что связано с их малой растворимостью, в результате чего насыщения мономолекулярного слоя не происходит, и молекулы ориентируются не перпендикулярно к поверхности раздела фаз, а параллельно.

Пены широко используются в различных областях современной техники, поэтому их устойчивость имеет большое практическое значение. При флотации руд образование обильной высокоустойчивой пены нежелательно, поскольку это затруднит выделение из пены минералов. За характеристику устойчивости пены обычно принимают время существования с момента ее возникновения до полного разрушения. Пены получали методом встряхивания раствора реагента в мерном цилиндре.

На основании данных зависимости поверхностного натяжения от концентрации реагента по уравнениям: изотермы Лэнгмюра в линейном виде (6)

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}C \quad (6)$$

вычислены значения толщины адсорбционного слоя (δ) (ур.7)

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty}M}{\rho} \quad (7)$$

для исследуемых соединений на поверхности межфазного раздела раствор реагента – воздух.

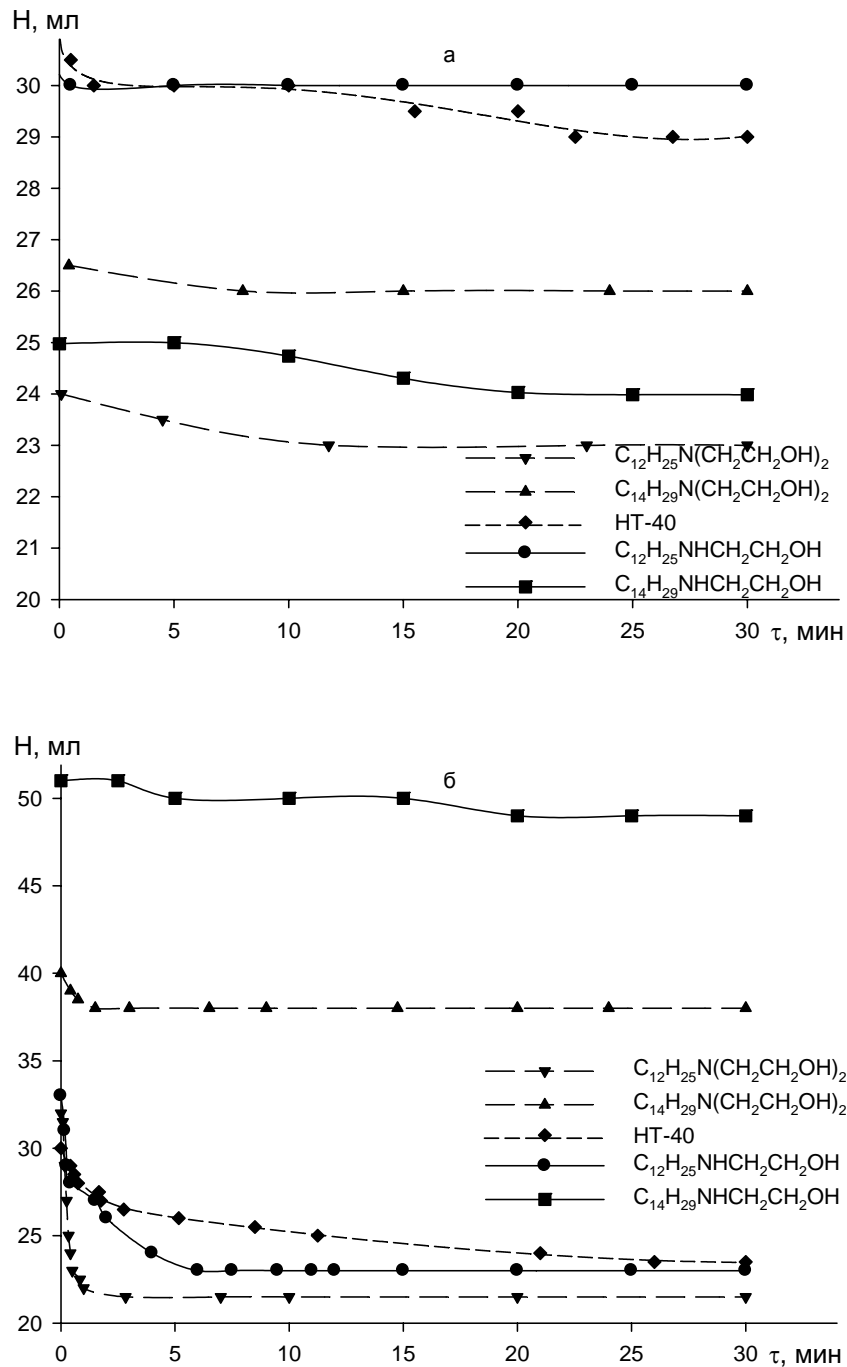


Рис. 4. Пенообразующая способность реагентов ГЭА, ДГЭА и НТ-40 в воде (а) и в 0,1 моль/л HCl (б). Концентрация ПАВ – 100 мг/л.

Как видно из рисунка 4, в ряду ДГЭА лучшую пенообразующую способность в воде и 0,1 моль/л HCl проявляет реагент с радикалом $C_{14}H_{29}$, для которого наблюдается лишь незначительное уменьшение первоначального объема пены. Для реагента с алкильным радикалом $C_{12}H_{25}$ в 0,1 моль/л HCl происходит резкое снижение высоты столба пены в первоначальный момент времени, затем сохранение постоянного его значения. Реагенты с алкильными радикалами C_8H_{17} и $C_{10}H_{21}$ устойчивых

пен не образуют. Пенообразующая способность реагентов ГЭА в зависимости от углеводородного радикала в водной среде проходит через максимум. Оксиэтилированный амин НТ-40 образует весьма стабильную пену, устойчивую во времени.

При переходе к растворам HCl для всех реагентов наблюдается увеличение интенсивности первоначального пенообразования, но стабильность пен снижается; исключением является реагент с алкильным радикалом $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$, для которого сохраняется первоначальный объем пены в течение длительного времени. Уменьшение устойчивости образующихся пенных пленок связано с уменьшением поверхностной активности реагентов (табл. 2, 3).

Для оценки возможности использования реагентов в шламовой флотации калийных руд на примере реагентов ряда ДГЭА было изучено влияние солей ($\text{KCl}+\text{NaCl}$) на пенообразующую способность соединений. Введение в систему сильного электролита закономерно приводит к уменьшению устойчивости пен, так как происходит сжатие двойного электрического слоя, в результате уменьшаются вклад электростатической составляющей расклинивающего давления и равновесная толщина пленки пен.

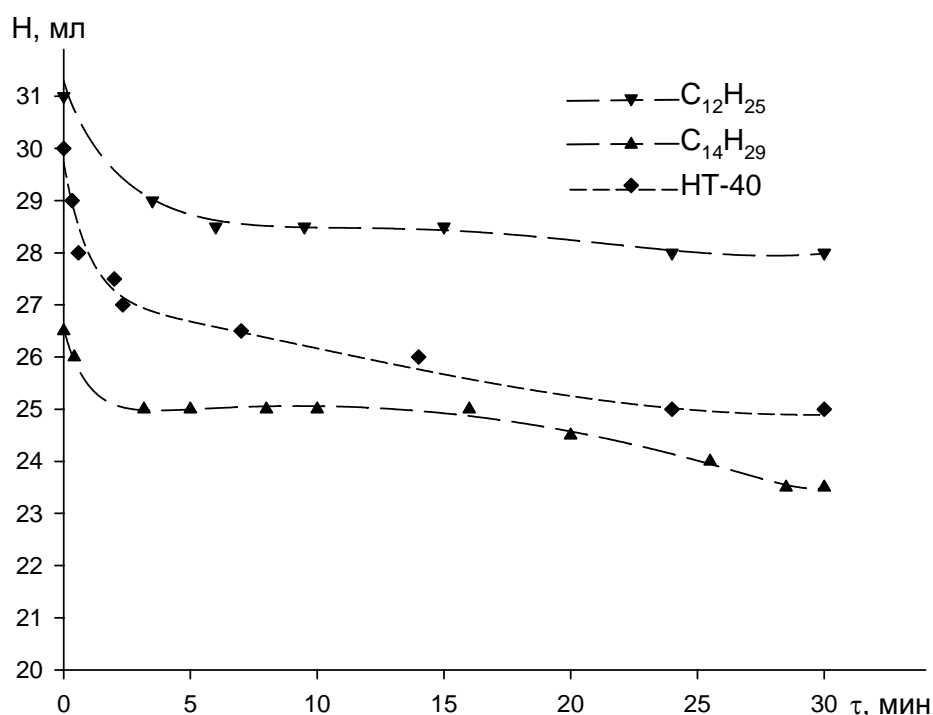


Рис. 5. Влияние сильного электролита на пенообразующую способность реагентов ряда $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ и прототипа НТ-40. Среда – 0,1 моль/л HCl , насыщенная ($\text{KCl}+\text{NaCl}$). Концентрация реагентов 100 мг/л.

В водной среде, насыщенной (KCl+NaCl), в ряду ДГЭА образующиеся пены быстро разрушаются со временем. Несмотря на дестабилизирующее действие электролитов, устойчивость пены для реагента ДГЭА с алкильным радикалом $C_{12}H_{25}$ в 0,1 моль/л HCl, насыщенной соевым раствором, сохраняется, предположительно, за счет перехода к другому метастабильному равновесному состоянию, когда при росте пузырьков окружается двойным слоем ПАВ (рис. 5). Для прототипа НТ-40 образующаяся пена быстро разрушается со временем.

Важной характеристикой образующейся пены является ее кратность – величина, равная отношению объема пены к объему содержащейся в ней жидкости. Установлено, что с ростом длины углеводородных радикалов кратность пены в исследуемых соединениях увеличивается.

Сохранение пенообразующей способности в 0,1 моль/л HCl, насыщенной (KCl+NaCl), делает возможным применение ГЭА и ДГЭА в шламовой флотации сальвинитовых руд.

Химическую устойчивость реагентов в кислых средах оценивали методом тонкослойной хроматографии. Установлено, что ГЭА и ДГЭА химически устойчивы в растворе 0,1 моль/л HCl при 20 °С, по крайней мере, в течение суток. При температуре 60 °С: образец ГЭА полностью гидролизуется через 1 ч термостатирования, ДГЭА в течение трех часов. Таким образом, устойчивость к гидролизу ДГЭА выше, чем ГЭА, но в обоих случаях достаточна для применения в качестве флотореагентов и ПАВ.

Коррозионные испытания проводили гравиметрическим методом на примере стали 0,5 КП в 0,1 моль/л HCl. В присутствии ГЭА скорость коррозионного процесса ингибируется от 2 до 5 раз. Наилучшую ингибирующую способность проявил реагент с $R = C_{16}H_{33}$; защитный эффект составил 75 % при замедлении скорости коррозии в 3,9 раз уже при его содержании 10 ÷ 20 мг/л. Электрохимические измерения показали, что ГЭА относятся к ингибиторам коррозии катодного типа.

Исходя из изученных свойств ГЭА и ДГЭА, можно было ожидать наличие взаимодействия с ионами Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} в слабокислой, нейтральной или щелочной средах, из которых наибольший интерес представляют аммиачные, как трудноочищаемые. Аммиачные среды используются в гальванических производствах и являются источниками загрязнения окружающей среды ионами цветных металлов. Например, отработанные аммиачные растворы травления плат содержат до 80 – 90 г/л меди(II), а промывные воды – до 100 мг/л.

В табл. 4 представлены данные о степени осаждения ионов металлов реагентами $RNHCH_2CH_2OH$ в разбавленных аммиачных средах. Видно, что лучшие свойства проявляет реагент с $R = C_{12}H_{25}$. В дальнейшем изучение взаимодействия ионов $Cu(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ проведено на примере

N-(2-гидроксиэтил)додециламина и для сравнения с N,N-ди(2-гидроксиэтил)додециламином.

Оптимальное время формирования осадка составило 10 мин для реагента ГЭА с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), для ДГЭА с ионами Cu(II) – 10, Co(II) – 15, Ni(II) – 20 мин.

В табл. 5 представлены данные области значений рН максимального осаждения ионов Cu(II), Co(II), Ni(II) реагентами ГЭА и ДГЭА из разбавленных аммиачных сред.

Таблица 4

**Степени осаждения ионов М(II) реагентами
RNHCH₂CH₂OH из аммиачных сред
[M(II)]:[ГЭА] = 1:2, τ = 10 мин.**

R	Cu(II) C ₀ = 63,5 мг/л рН _{равн.} = 8,0 ÷ 8,3		Co(II) C ₀ = 72,5 мг/л рН _{равн.} = 10,0 ÷ 10,2		Ni(II) C ₀ = 64,8 мг/л рН _{равн.} = 10,7 ÷ 10,8	
	S, %	C _{ост.} , мг/л	S, %	C _{ост.} , мг/л	S, %	C _{ост.} , мг/л
C ₈ H ₁₇	99,6	0,24	99,9	0,07	99,1	0,60
C ₁₀ H ₂₁	99,8	0,10	99,9	0,07	99,6	0,23
C ₁₂ H ₂₅	99,9	0,06	99,9	0,07	99,9	0,06
C ₁₄ H ₂₉	98,1	1,18	98,8	0,90	99,9	0,06

Таблица 5

**Максимальные степени осаждения ионов М(II)
реагентами C₁₂H₂₅NHCH₂CH₂OH и C₁₂H₂₅N(CH₂CH₂OH)₂
из аммиачных сред
[M(II)]:[реагент] = 1:2, τ = 10 мин**

	рН		S, %		C _{ост.} , мг/л	
	ГЭА	ДГЭА	ГЭА	ДГЭА	ГЭА	ДГЭА
Cu(II)	6,0 ÷ 10,5	8,0 ÷ 10,0	99,98	99,50	0,06	0,35
Co(II)	9,0 ÷ 10,5	9,0 ÷ 10,5	99,90	99,70	0,07	0,18
Ni(II)	10,6 ÷ 11,3	9,9 ÷ 11,1	99,90	99,92	0,06	0,05

Для установления состава образующихся комплексов использовали метод насыщения в варианте кондуктометрического титрования. Выявлены следующие соотношения компонентов: [Cu(II)]:[ГЭА] = 2:1, 1:1 и 1:2; [Co(II)]:[ГЭА] = 2:1 и 1:1; [Ni(II)]:[ГЭА] = 2:1 и 1:1; [Cu(II)]:[ДГЭА] = 2:1, 1:1 и 1:2; [Co(II)]:[ДГЭА] = 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4; [Ni(II)]:[ДГЭА] = 2:1, 1:1, 1:2, 1:4. Препаративно выделены осадки ионов металлов с ГЭА и ДГЭА из аммиачных растворов при соотношениях [M(II)]:[реагент] = 1:1, 1:2. Однако идентифицировать удалось только комплексы [Cu(II)]:[ГЭА] = 1:1 и [Ni(II)]:[ГЭА] = 1:1. На основании данных элементного анализа и

ИК–спектроскопии установлена структура комплексов: $[(\text{Cu}(\text{OH})\text{L})_2]\text{SO}_4$, $[\text{Ni}(\text{OH})_2\text{L}]$.

В четвертой главе изучены флотационные свойства ГЭА и ДГЭА и приведены рекомендации по их практическому применению. Показана возможность использования исследуемых реагентов для ионной флотации цветных металлов из модельных аммиачных сред. Извлечение ионов цветных металлов при их исходном содержании $47 \div 63$ мг/л происходило на $92 \div 96$ % уже при соотношении $[\text{M}(\text{II})]:[\text{ГЭА}] = 4:1$. Реагенты ряда ДГЭА в сравнении с ГЭА в указанных условиях лучше флотировали ионы кобальта, хуже – ионы меди (табл. 6, 7).

Анализ пенных продуктов показал, что выделяются соединения переменного состава. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования ГЭА и ДГЭА для очистки промывных аммиачных вод ионной флотацией от ионов цветных металлов.

Таблица 6

**Ионная флотация М(II) из аммиачных сред
N-(2-гидроксиэтил)додeciламиноm**

Извлекаемый ион	C_0 , мг/л	$\text{pH}_{\text{равн.}}$	$\tau_{\text{флот.}}$, мин	$[\text{M}(\text{II})]:[\text{ГЭА}]$	$S_{\text{макс.}}$, %	$C_{\text{M(II)ост.}}$, мг/л
Cu(II)	55,6	8,2	8	1:0,5	99,4	0,34
Co(II)	47,5	9,7	10	1:1	96,8	1,55
Ni(II)	62,8	10,8	2	1:0,5	99,0	0,60

Таблица 7

**Ионная флотация М(II) из аммиачных сред
N,N-ди(2-гидроксиэтил)алкиламинами**

R	Извлекаемый ион	C_0 , мг/л	$\text{pH}_{\text{равн.}}$	$\tau_{\text{флот.}}$, мин	$[\text{M}(\text{II})]:[\text{ДГЭА}]$	$S_{\text{макс.}}$, %	$C_{\text{M(II)ост.}}$, мг/л
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	Cu(II)	60,4	7,9	15	1:2	95,6	2,64
	Co(II)	36,1	10,8	8	1:1	98,4	0,59
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	Cu(II)	60,4	7,4	12	1:2	90,8	5,57
	Co(II)	36,1	10,58	6	1:1	99,3	0,26

Полярность реагентов, наличие оксиэтильной функциональной группы в сочетании с неподеленными парами электронов атомов азота и кислорода в молекулах ГЭА и ДГЭА, комплексообразующие свойства дали основание предположить, что возможно взаимодействие этих реагентов с минералами по типу слабых собирателей. Поскольку флотация шламов калийных руд проводится из насыщенных водных растворов (NaCl + KCl) вначале проведены опыты по флотации специально выделенных шламов с реагентами ряда ГЭА и ДГЭА в двух вариантах – из воды и из насыщенного рассола (NaCl + KCl). В водной среде максимальную степень извлечения шламов в пенный продукт достигали при использовании

реагентов ГЭА 84 % с $R = C_{14}H_{29}$ и 78 % с $R = C_{12}H_{25}$; ДГЭА 84 % с $R = C_{12}H_{25}$ взятых в виде 1 %-ной эмульсий в 0,1 моль/л HCl . Извлечение шламов с прототипом НТ-40 в аналогичных условиях составляло только 18 %. Оптимальный расход флокулянта ПАА марки Праестол 2510 составил 62,5 г/т шлама.

При переходе к насыщенному водному солевому раствору ($KCl + NaCl$) $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ эффективность реагентов снижается до 65 % для ГЭА с $R = C_{12}H_{25}$, до 68 % для ДГЭА с $R = C_{12}H_{25}$. Реагент ГЭА с $R = C_{14}H_{29}$ высаливается. Расход флокулянта ПАА составлял 62,5 г/т шлама, собирателей – 1250 г/т, время флотации – 7 мин. Для прототипа НТ-40 выход пенного продукта увеличился до 59 %, что, однако был ниже, чем у ГЭА и ДГЭА.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что реагенты ГЭА и ДГЭА способны эффективно флотировать глинисто-карбонатные шламы и могут быть рекомендованы для исследования в укрупненно-лабораторных условиях.

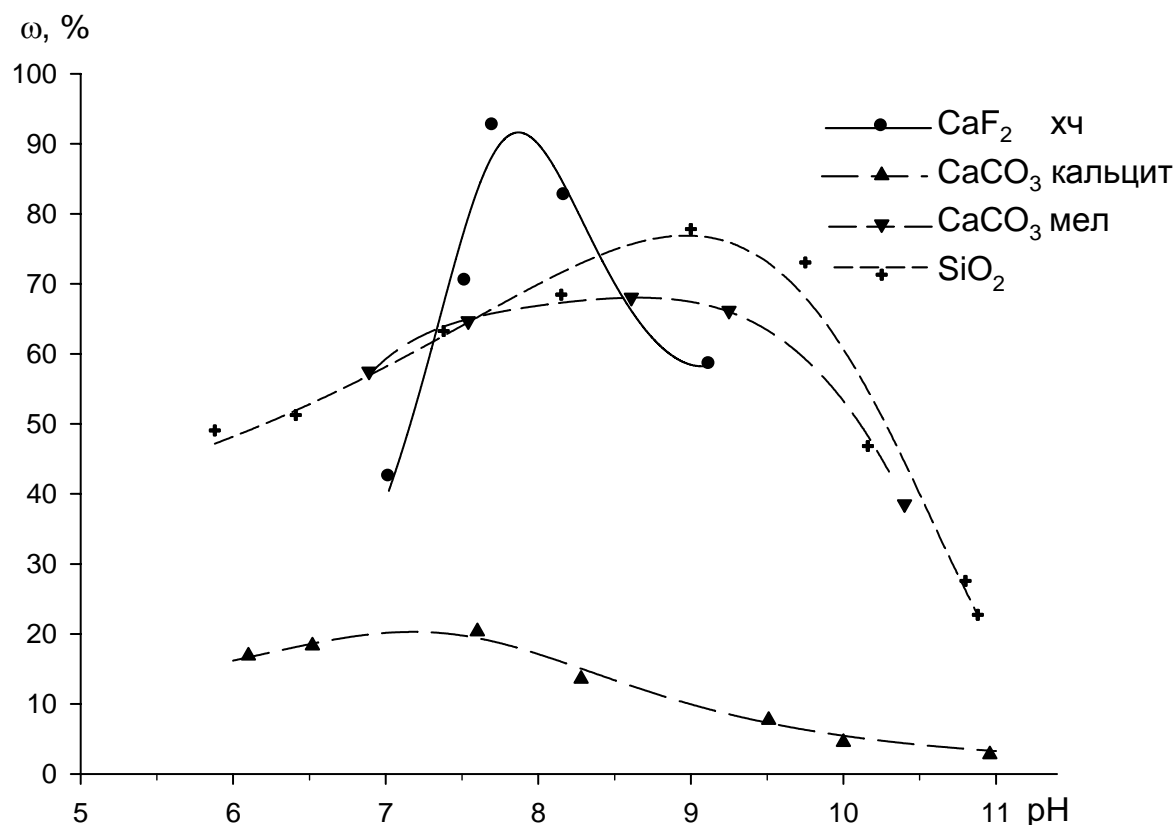


Рис. 6. Результаты флотации минералов реагентом $C_{12}H_{25}NHCH_2CH_2OH$.

Для первичной оценки пригодности исследуемых реагентов для других флотационных процессов были проведены исследования по флотации CaF_2 марки хч, мела и кальцита $CaCO_3$, SiO_2 без добавления активаторов или депрессоров; реагент вводили в виде 1 % водной эмульсии. График зависимости выхода минералов в пенный продукт от pH

раствора представлен на рис. 6. Лучшие флотационные свойства по отношению к CaF_2 марки х.ч. проявили реагенты ряда ГЭА с $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ($\text{pH} = 7,7$, выход = 90 %, расход 800 г/т CaF_2), с $\text{R} = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ($\text{pH} = 7,7$, выход = 91 %, расход 600 г/т CaF_2). Из рис. 6 следует, что ГЭА проявляют флотоактивность по отношению к мелу, кальциту, а также к SiO_2 при $\text{pH} 8,5 \div 9,5$, что может быть предметом отдельного исследования.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы физико-химические и флотационные свойства в рядах N-(2-гидроксиэтил)алкиламинов (ГЭА) и N,N-ди(2-гидроксиэтил)алкиламинов (ДГЭА) в зависимости от длины алкильного радикала. Растворимость ДГЭА в воде, в водных растворах HCl , в этаноле выше, чем ГЭА и уменьшается с ростом длины углеводородной цепи. Значения pK_a практически не зависят от длины углеводородного радикала; основность ГЭА выше, чем ДГЭА.

2. Поверхностная активность и мицеллообразующая способность ГЭА и ДГЭА возрастают с увеличением длины алкильного радикала; в водной среде поверхностная активность выше у ДГЭА, в 0,1 моль/л HCl – у ГЭА. С ростом длины углеводородного радикала пенообразующая способность реагентов увеличивается. При равной длине алкильных радикалов способность к пенообразованию выше у ГЭА, чем у ДГЭА.

3. Ионы Cu(II) , Co(II) , Ni(II) с реагентами ГЭА и ДГЭА образуют в аммиачной среде соединения переменного состава. Выделены и идентифицированы комплексы ГЭА (L) с ионами меди (II) и никеля (II) состава $[(\text{Cu}(\text{OH})\text{L})_2]\text{SO}_4$ и $[\text{Ni}(\text{OH})_2\text{L}]$. Разработана методика очистки промывных аммиачных вод ионной флотацией от Cu(II) , Co(II) , Ni(II) с использованием реагентов $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$.

4. Установлено, что реагенты ГЭА в средах HCl относятся к ингибиторам коррозии катодного типа. Наилучшую ингибирующую способность проявил реагент $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

5. ГЭА и ДГЭА способны закрепляться на поверхности частиц шламов, ГЭА – на минералах SiO_2 , CaCO_3 и CaF_2 (хч) с последующей флотацией в пенные продукты.

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Радушев А.В., Колташев Д.В., Насртдинова Т.Ю., Щербань М.Г., Чеканова Л.Г., Плотникова М.Д. Физико-химические свойства N-(2-гидроксиэтил)алкиламинов // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – Вып. 8. – С. 1369 – 1373.

2. Щербань М.Г., Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Плотникова М.Д., Колташев Д.В., Насртдинова Т.Ю. Коллоидно-химические и ингибирующие свойства N-(2-гидроксиэтил)алкиламинов // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – Вып. 3. – С. 411 – 416.

3. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Насртдинова Т.Ю., Колташев Д.В., Наумов Д.Ю. Концентрирование ионов Cu(II), Co(II), Ni(II) с N-(2-гидроксиэтил)алкиламинами // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2012. – № 1. – С. 10 – 14.

Другие публикации:

4. Щербань М.Г., Чеканова Л.Г., Колташев Д.В., Радушев А.В., Плотникова М.Д., Насртдинова Т.Ю. Коллоидно-химические и функциональные свойства N-(2-гидроксиэтил)алкиламинов и их смесей // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. – 2011. – № 3. – С. 77 – 82.

5. Колташев Д.В., Радушев А.В., Насртдинова Т.Ю., Щербань М.Г., Чеканова Л.Г., Плотникова М.Д. Поверхностно-активные свойства в ряду N-(2-гидроксиэтил)алкиламинов // Материалы международного совещания «Плаксинские чтения – 2010». – г. Казань, 13 – 18 сентября 2010 г. – С. 499 – 500.

6. Насртдинова Т.Ю., Радушев А.В., Колташев Д.В. Флотация шламов калийных руд с N-(2-гидроксиэтил)алкиламинами // VIII Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов. Т. 2. – М.: МИСиС. – 2011. – С. 278 – 280.

7. Колташев Д.В., Радушев А.В., Насртдинова Т.Ю., Щербань М.Г., Чеканова Л.Г., Батуева Т.Д. N,N-ди(2-гидроксиэтил)алкиламины: физико-химические и поверхностно-активные свойства // VIII Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов. Т. 2. – М.: МИСиС. – 2011. – С. 127 – 128.

8. Насртдинова Т.Ю., Радушев А.В., Колташев Д.В. Потенциальные реагенты для флотации шламов калийных руд // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (сборник материалов). – г. Волгоград, 25 – 30 сентября 2011 г. – Т. 3. – С. 142.

9. Колташев Д.В., Радушев А.В., Насртдинова Т.Ю. Флотация флюорита новыми реагентами // Материалы международного совещания «Плаксинские чтения – 2011». – г. В. Пышма, 19 – 24 сентября 2011. – С. 201 – 202.

10. Колташев Д.В., Радушев А.В., Насртдинова Т.Ю., Чеканова Л.Г. N-(2-гидроксиэтил)алкиламины как потенциальные собиратели для ионной флотации цветных металлов // Материалы VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев – 2012». Секция Физическая химия. – С.- Петербург, 2012. – С. 63 – 64.

11. Радушев А.В., Колташев Д.В. Потенциальные собиратели CaF_2 для флотации многокарбонатной флюоритовой руды // Материалы международного совещания «Плаксинские чтения – 2012». – г. Петрозаводск, 10 – 14 сентября 2012 г. – С. 212 – 214.

12. Колташев Д.В., Насртдинова Т.Ю., Радушев А.В. Реагенты для шламовой флотации руд // Материалы XVIII Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – г. Екатеринбург, 3 – 4 апреля 2013 г. – С. 215 – 217.

Выражаю искреннюю признательность и благодарность научному руководителю д.т.н., проф. Радусеву А.В., к.х.н. Насртдиновой Т.Ю., к.х.н. Чекановой Л.Г., к.х.н. Щербань М.Г., Плотниковой М.Д., д.х.н., проф. Чекрышкину Ю.С., д.х.н. Леснову А.Е. и всему коллективу лаборатории органических комплексообразующих реагентов за ценные замечания по оформлению диссертации, оказанную помощь в проведении отдельных экспериментов.

Отдельно хочу поблагодарить д.х.н., проф. Фешина В.П. за проведение квантово-химических расчетов, к.т.н. Байгачеву Е.В. за проведение элементного анализа, к.т.н. Тиуну Т.Г. за проведение ТГ-анализа, Майорову О.А. за регистрацию ЯМР спектров, к.х.н. Карманова В.И. за регистрацию ИК спектров, к.х.н. Горбунова А.А. за регистрацию хромато-масс-спектров, к.б.н. Вихарева Ю.Б. и к.б.н. Аникину Л.В. за определение острой токсичности веществ, проф. Кравца Б.Н. и к.т.н. Киенко Л.А. за предоставление образцов руды, гл. специалиста ОТИ ОАО «Уралкалий» Исакова В.И. за проведение флотационных испытаний ГЭА.

