

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО НАРОДНОМУ ОБРАЗОВАНИЮ

ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

№ 2

АПРЕЛЬ

1990

Журнал издается с 1958 г.

Выходит 6 раз в год

ИЗДАНИЕ СЕВЕРО-КАВКАЗСКОГО ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

доц. *Алкацев М. И.*, проф. *Быстров В. П.*, проф. *Воронин П. А.* (главный редактор), проф. *Вольдман Г. М.*, проф. *Гуриев А. Е.*, проф. *Доброхотов Г. Н.*, проф. *Зеликман А. Н.*, проф. *Иванов В. А.*, проф. *Кармазин В. В.*, проф. *Катков О. М.*, проф. *Кузнецов Г. М.*, проф. *Морачевский А. Г.*, проф. *Набойченко С. С.*, проф. *Новиков И. И.*, чл.-корр АН КазССР проф. *Онаев И. А.*, проф. *Поляков П. В.*, проф. *Распопин С. П.*, проф. *Романов Л. Г.*, доц. *Рязанов В. П.* (зам. главного редактора), доц. *Сергиевская Е. М.* (зам. главного редактора), проф. *Сизяков В. М.*, проф. *Стрижко В. С.*, проф. *Стуруа Р. И.*, проф. *Тихонов О. Н.*, проф. *Хавский Н. Н.*, проф. *Шиврин Г. Н.*, проф. *Шохин В. Н.*, доц. *Юсупходжаев А. А.*

Ответственный секретарь *Г. Б. Барakov.*

Редактор *Кабисова И. Х.*, корректор *Мисикова И. А.*, технический редактор *Прошлякова В. И.*

Сдано в набор 01.12.89. Подписано к печати 18.07.90. ЕИ 00876. Бумага писчая № 1. Формат бумаги 70x108¹/₁₆. Печать высокая. Усл. п. л. 11,55. Усл. кр.-отт. 10,45. Уч.-изд.: л. 11,65. Тираж 1200. Заказ № 490. Цена 1 р. 20.

Адрес: редакции: 362004, г. Орджоникидзе СОАССР, Втузгородок Северо-Кавказского горно-металлургического института. Телефон 27-3-68.

ОБОГАЩЕНИЕ

УДК 541.127:622.765:546.791

Л. Д. СКРЫЛЕВ, В. В. КОСТИК,
В. Ф. САЗОНОВА, Л. М. СОЛДАТКИНА

Одесский государственный университет. Ка-
федра физической химии

ТОНКОДИСПЕРГИРОВАННЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ПЕРВИЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ПАРАФИНЕ КАК ФЛОТАЦИОННЫЕ СОБИРАТЕЛИ ИОНОВ УРАНА

Тонкодиспергированные твердые растворы ионогенных ПАВ в парафине не только хорошо адсорбируют ионы цветных металлов, но и обладают высокой естественной гидрофобностью [1]. Именно благодаря этому они могут быть с успехом использованы в качестве эффективных собирателей ионов цветных металлов при флотационном выделении незначительных количеств последних из больших объемов водных растворов [2]. К сожалению, в литературе [3—6], посвященной флотационному выделению ионов урана, даже не упоминается о возможности применения тонкодиспергированных твердых растворов ионогенных ПАВ в парафине в качестве собирателей ионов урана. Не описаны в ней и закономерности адсорбции тонкодиспергированными твердыми растворами ионогенных ПАВ в парафине соединений урана.

Целью данной работы явилось выяснение возможности применения тонкодиспергированных твердых растворов ионогенных ПАВ в парафине в качестве собирателей карбонатных комплексов уранила при флотационном выделении их из 0,01 н. растворов бикарбоната натрия, имитирующих шахтные воды и содержащих 10 мг U в 1 дм³ [7].

Объектами исследования служили тонкодиспергированные 0,05—0,50 моляльные твердые растворы децил-, додецил- и октадециламина в парафине, приготовленные путем их растворения в нагретом до температуры плавления парафине и последующего охлаждения раствора. Диспергирование твердых растворов (2 г) в дистиллированной воде (98 см³) осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора типа УЗДН-2Т с рабочей частотой стриктора 44 кГц. Размер частиц, образующихся при этом суспензий, определяли турбидиметрически [8], а в ряде случаев с помощью микроскопа МБИ-11, снабженного фотонасадкой и сеткой Горяева [9]. Электрокинетический (ζ) потенциал частиц суспензий твердых растворов рассчитывали на основании данных их электрофореза [8].

Краевой угол смачивания твердых растворов измеряли на установке, подобной описанной в работе [8]. Для этого навеску твердых растворов (1 г) помещали в заполненную дистиллированной водой стеклянную кюветку с плоскопараллельными стенками размером 5,0·2,5·2,0 см

и нагревали до температуры плавления твердого раствора. Затем кювету устанавливали на предметный держатель установки для определения краевого угла смачивания, охлаждали до комнатной температуры, под образовавшуюся на поверхности воды пластинку твердого раствора вводили пузырек воздуха, выдерживали 10 мин (для установления равновесия) и приступали к измерениям.

Количество аминогрупп на поверхности твердых растворов находили путем кондуктометрического титрования 100 см^3 их 0,4%-ных суспензий 0,01н. раствором HCl [10]. Титрование осуществляли в стандартных термостатируемых ячейках с жестко закрепленными платиновыми электродами с помощью автоматического цифрового моста переменного тока типа Р-5010, работающего на частоте 1000 Гц. Суспензии твердых растворов после прибавления титранта тщательно перемешивали до установления равновесия, которое характеризовалось постоянным значением электропроводности κ . Количество HCl, пошедшей на реакцию образования на поверхности частиц твердых растворов хлоридов алкил-аммония (RNH_3Cl), определяли по излому на кривых, отражающих зависимость электропроводности суспензий от расхода титранта (рис. 1). Аналогичным образом титровали суспензии твердых раство-

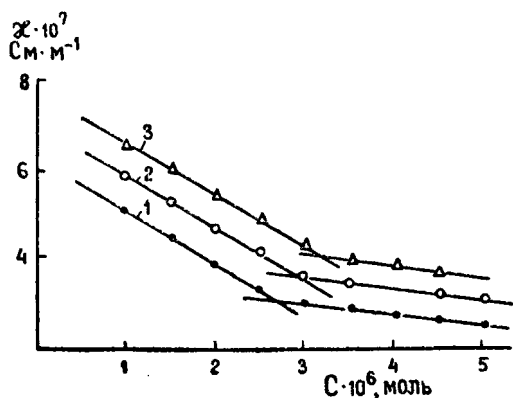


Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования суспензий твердых растворов дециламина в парафине 0,01н раствором HCl. Содержание амина в твердом растворе, моль/кг: 1—0,1, 2—0,2, 3—0,25.

ров и урансодержащим раствором бикарбоната натрия. Результаты титрования использовали для расчета количества ионов хлора и карбонатных комплексов уранила, адсорбированных твердыми растворами. Флотацию карбонатных комплексов уранила осуществляли на установке [1], описанной ранее.

Проведенные исследования показали, что частицы тонкодиспергированных твердых растворов первичных алифатических аминов в парафине имеют форму шара. Усредненный размер частиц равен $8,5 \times 10^{-6}$ см. В центрифугате суспензий твердых растворов аминов в парафине амины отсутствуют. Это позволяет утверждать, что при введении в воду тонкодиспергированных твердых растворов аминов в парафине амины в водную фазу не переходят.

Количество аминогрупп на поверхности частиц твердых растворов (рассчитанное по данным кондуктометрического титрования), а следовательно и адсорбционная емкость частиц существенно зависит (рис. 2) от природы амина и содержания его в парафине.

С увеличением содержания амина в твердом растворе количество аминогрупп на поверхности частиц увеличивается, однако лишь до определенного предела, соответствующего, по-видимому, насыщению поверхности парафина аминогруппами. Сказанное подтверждают результаты электрофоретических исследований и данные опытов по измерению краевого угла смачивания поверхности твердых растворов (рис. 3), из которых следует, что с увеличением содержания амина в твердом растворе

воре ζ -потенциал частиц твердых растворов и краевой угол смачивания также возрастают до определенного предела.

Насыщение поверхности твердых растворов аминогруппами происходит при содержании в них дециламина 0,38, додециламина 0,32, октадециламина 0,24 моль/кг. При содержании амина в парафине, со-

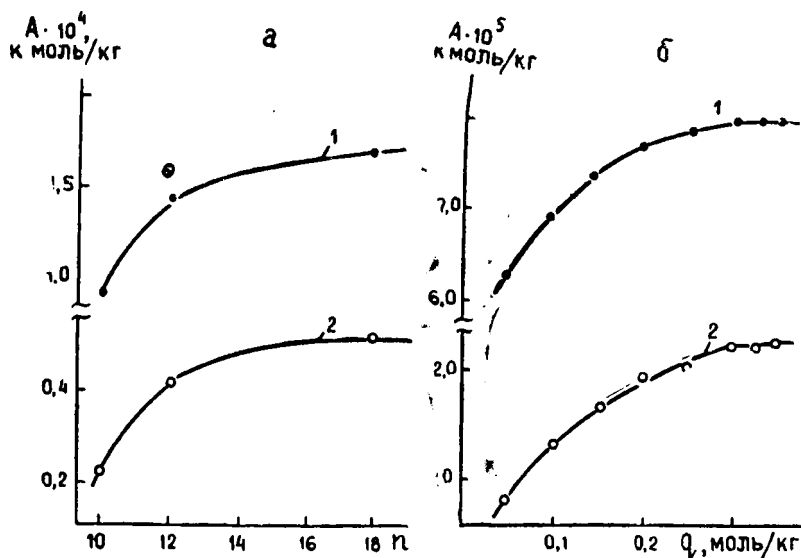


Рис. 2. Влияние числа атомов углерода (n) в молекуле амина, входящего в состав твердого 0,25 моляльного раствора (а) и содержания (q) дециламина в твердом растворе (б) на адсорбцию (A) имионов Cl^- (1) и $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ (2).

ответствующем насыщению его поверхности аминогруппами, доля амина, закрепившегося на поверхности частиц твердых растворов и способного реагировать с присутствующими в водной фазе ионами (от всего содержания в парафине), составляет в случае твердых растворов дециламина 30%, додециламина 51%, октадециламина 65%.

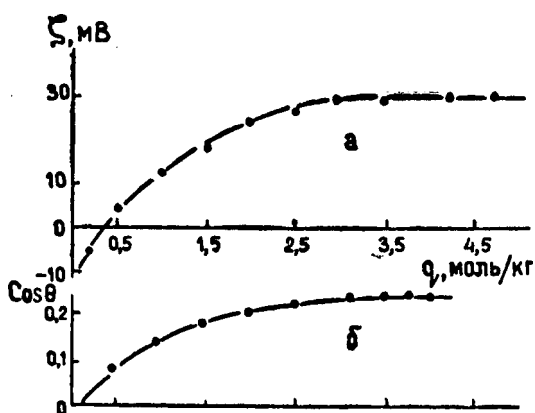


Рис. 3. Влияние содержания (q) дециламина на: а — электрокинетический (ζ) потенциал частиц этого раствора, б — краевой угол смачивания твердого раствора (θ).

При одинаковом содержании аминов в твердых растворах, не превышающем того, при котором происходит насыщение их поверхности аминогруппами, количество аминогрупп на поверхности твердых растворов тем больше, чем длиннее углеводородный радикал амина, входящего в состав твердого раствора (см. рис. 2а) Площадь, приходящаяся

на одну аминогруппу в насыщенном поверхностном слое твердых растворов, составляет в случае дециламина $8,2 \cdot 10^{-19}$, додециламина $4,9 \times 10^{-19}$ и октадециламина $4,0 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$, хотя по данным литературы [11] она должна составлять (при вертикальном расположении молекулы амина) $2,1 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$. Имеющее место расхождение можно объяснить более сильной гидратацией полярных групп короткоцепочечных аминов, обусловленной тем, что они не так глубоко погружены в граничащую с водой олеофильную (парафиновую) фазу, как длинноцепочечные [12].

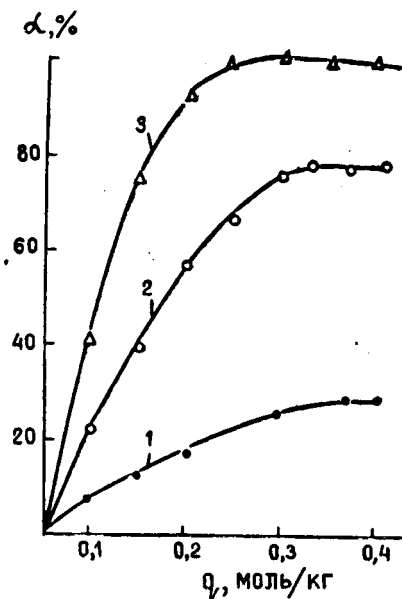


Рис. 4. Влияние содержания (q) в твердых растворах децил- (1), додецил- (2) и октадециламина (3) на степень флотационного выделения (α) комплексных ионов $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$.

тических аминов [13] менее эффективно, чем тонкодиспергированных твердых растворов этих ПАВ в парафине. Во-первых, первичные алифатические амины как собиратели эффективны лишь в узком интервале значений pH (5,0—5,5), в то время как эффективность процесса в присутствии тонкодиспергированных твердых растворов аминов в парафине практически не зависит от pH среды, что позволяет выделять уран из карбонатных растворов без корректировки их значений pH. Во-вторых, в случае использования первичных алифатических аминов расход ПАВ составляет 6 молей на 1 моль U, тогда как выделение урана по предложенному способу дает возможность снизить расход ПАВ до 4,7 молей на 1 моль U.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скрылев Л. Д., Костик В. В., Пурич А. Н. Адсорбция оксоанионов вольфрама поверхностью твердых растворов гексадециламина в парафине // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1987. № 4. С. 66.
2. Скрылев Л. Д., Костик В. В., Пурич А. Н. Флотация оксоанионов вольфрама с помощью суспендированных твердых растворов цетиламина в парафине // Ж. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 8. С. 1711.
3. Barocas Alberto. Ion flotation of inorganic ions. The concentration of uranium // J. Chromatogr. 1964. V. 14. № 2. P. 291.

Тонкодиспергированные твердые растворы аминов в парафине адсорбируют карбонатные комплексы уранила, притом в тем большей степени, чем длинее углеводородный радикал амина (см. рис. 2а) и выше его содержание в парафине (см. рис. 2б).

Из всех испытанных твердых растворов аминов в парафине наиболее подходящим для использования в качестве собирателя карбонатных комплексов уранила являются твердые растворы октадециламина в парафине, адсорбционная емкость которого по отношению к карбонатным комплексам уранила $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ составляет $6,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг.

Непродолжительная (300—600 с) флотационная обработка бикарбонатных растворов урана, содержащих $0,8 \text{ кг/м}^3$ тонкодиспергированного $0,25$ моляльного твердого раствора октадециламина в парафине, позволяет практически полностью (на 99,5%) извлекать из них уран (рис. 4).

В заключение отметим, что использование в качестве флотационных собирателей карбонатных комплексов уранила первичных алифатических аминов

4. *Shaker Kamel*. Separation of U (VI) from carbonate solutions by flotation//J. Appl. Chem. Biotechnol. 1973. V. 23. № 5. P. 339.

5. *Скрылев Л. Д., Менчук В. В., Сейфуллина И. И.* Флотационное выделение урана из карбонатных вод с помощью ацетата амина каинфоли и третичных нефтяных аминоспиртов//Химия и технология воды. 1979. Т. 1. № 1. С. 70.

6. *Скрылев Л. Д., Легенченко И. А., Менчук В. В., Кондратьева С. С.* Кинетика флотационного выделения урана из его разбавленных карбонатных растворов//Ж. прикл. химии. 1981. Т. 43 №. 9. С. 2137.

7. *Tude E., Fratila N. X* International mineral processing congress.—London. 1973.

8. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии/Под ред. Ю. Г. Фролова и А. Г. Градского.—М.: Химия, 1986.

9. Справочник по клиническим лабораторным методам исследования/Под ред. Е. А. Коста. Изд. 2-е испр. и доп.—М.: Медицина, 1975.

10. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ/Под ред. Р. Э. Неймана.—М.: Высшая школа, 1972.

11. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей.—М.: Мир, 1979.

12. *Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т.* Коллоидные поверхностно-активные вещества.—М.: Мир, 1968.

13. *Скрылев Л. Д., Менчук В. В., Сейфуллина И. И.* Выделение урана из разбавленных растворов флотацией//Ж. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 3. С. 1630.

Поступила 1.03.1989.

УДК 622.765

Р. В. АФАНАСЬЕВА, С. А. БОГИДАЕВ,
В. В. МАЛОВ, О. В. БЕЛОУСОВА

Иркутский политехнический институт. Кафедра обогащения полезных ископаемых

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОЗ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ФЛОТАЦИОННЫХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЛЕНИТА

Корреляция в изменении флотационных и электрофизических свойств минералов-полупроводников при различных воздействиях является хорошо известным экспериментальным фактором. Предполагается [1], что это обусловлено влиянием электронных процессов на кинетику окислительно-восстановительных реакций на поверхности минералов в условиях флотации.

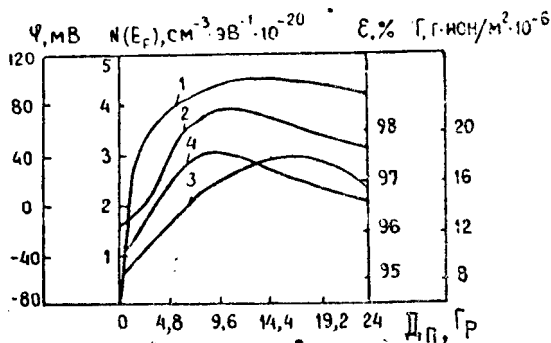


Рис. 1. Влияние поглощенной дозы облучения D_n на изменение электродного потенциала φ (1), плотности локализованных электронных состояний с энергией вблизи уровня Ферми $N(E_F)$ (2), флотационное извлечение галенита γ (3) и удельную сорбцию ксантогената Γ (4) на его поверхности.

В данной статье сопоставлено влияние γ -облучения на флотируемость галенита и некоторые электрофизические его характеристики.

Для объяснения положительного влияния γ -облучения на флотационное извлечение галенита (кр. 3 рис. 1) необходимо учесть, что существенной методической особенностью радиационного воздействия в