

и серебра в тиосульфатных растворах с приемлемой скоростью до концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,13 моль/дм³, выше которой начинаются кинетические осложнения процесса.

4. Установлено, что скорость растворения золота и серебра пропорциональна числу оборотов диска в степени 0,5. На поверхности золотого и серебряного дисков постепенно образуется осадок серы и сульфидов, который замедляет скорость поступления растворителя к поверхности диска, и кинетически определяющим фактором растворения становится диффузия растворителя сквозь сульфидный слой.

Введение в раствор сульфита натрия (в соотношении Na_2SO_3 : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1:1$) препятствует образованию на поверхности металла слоя серы и сульфидов, что делает перспективным применение сложных тиосульфатных растворов в качестве растворителей благородных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соболев С. И. Итоги и направления исследовательских работ Гинццветметаллургических процессов.— В кн.: Сборник материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов. М., 1960, с. 132—142.
2. Тюрин Н. Г., Каковский И. А. Исследование поведения золота и серебра в тиосульфатных растворах при повышенных температурах и давлениях.— Там же, с. 173—182.
3. Каковский И. А., Поташников Ю. М. Кинетика процессов растворения.— М.: Металлургия, 1975.—223 с.
4. Позин М. Е. Технология минеральных солей, 2-е изд.—Л.: Госхимиздат, 1961.—1008 с.

Поступила 1.06.1982.

Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия, 1983, № 5

УДК 622.765:546.881:547.21—148

Л. Д. СКРЫЛЕВ, В. В. КОСТИК,

А. Н. ПУРИЧ

Одесский государственный университет.
Кафедра физической химии

ФЛОТАЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВАНАДАТ-ИОНОВ, СОБРАННЫХ С ПОМОЩЬЮ ТОНКОЭМУЛЬГИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПЕРВИЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ПАРАФИНЕ

Использование флотационных собирателей ионов в виде тонкоэмульгированных растворов их в аполярных жидкостях (бензол, н-гексан и др.) позволяет в ряде случаев [1—3] значительно повысить эффективность процесса ионной флотации, однако заметно затрудняет последующую переработку пенного продукта. Это обстоятельство побудило авторов данной работы провести исследование, направленные на выяснение возможности и целесообразности применения в практике ионной флотации тонкодиспергированных растворов флотационных собирателей в твердых аполярных веществах, в частности в парафине.

Объектами исследования служили растворы ванадата аммония, содержащие 25 мг металла на 1 дм³. Собиратели — тонкоэмульгированные (диспергированные) 3,5%-ные растворы первичных алифатических аминов в парафине вводили в растворы ванадата аммония за 1—2

мин до начала флотации. Эмульсии растворов собирателей получали путем растворения в расплавленном парафине октил-, нонил-, децил-, ундецил-, додецил-, гексадецил-, октадециламина и последующего эмульгирования (с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т) образующихся жидких растворов в подогретой до 80°C дистиллированной воде. Концентрация дисперсной фазы в эмульсиях растворов гексадецил- и октадециламина в парафине равнялась 15%, а октил-, нонил-, децил-, ундецил- и додециламина — 25%.

Взаимодействие ванадат-ионов с эмульгированными растворами собирателей в парафине, суть которого сводилась к адсорбции ванадат-ионов аминогруппами, расположенными на поверхности парафина (точнее к обмену ионов гидроксила на ванадат-ионы), протекало в течение нескольких секунд.

Электрокинетический (ζ) потенциал дисперсной фазы эмульсий растворов собирателей в парафине, определенный микроэлектрофоретически [4], составлял—18÷26 мВ. Средний радиус дисперсной фазы эмульсий растворов собирателей в парафине, найденный с помощью оптического микроскопа МБИ-11, снабженного сеткой Горяева [5, 6], колебался в пределах 0,4—0,8 мкм. Эмульсии были вполне устойчивы и не расслаивались в течение нескольких суток.

Флотационную обработку растворов ванадата аммония осуществляли в стеклянной колонке диаметром 35 и высотой 60 мм. Дном ко-

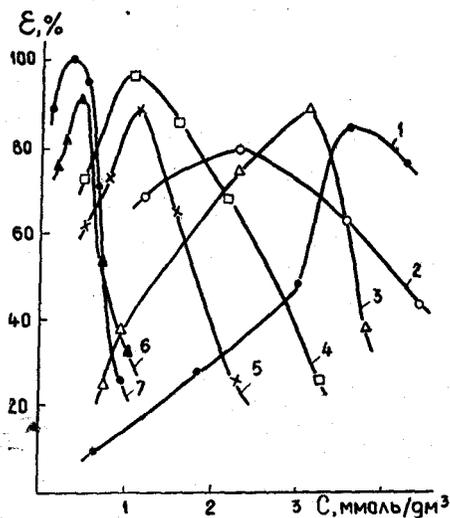


Рис. 1. Влияние расхода первичных алифатических аминов (C) на степень флотационного извлечения (ϵ) ванадат-ионов, собранных тонкоэмульгированными растворами октил-(1), нонил-(2), децил-(3), ундецил-(4), додецил-(5), гексадецил-(6) и октадециламина (7) в парафине.

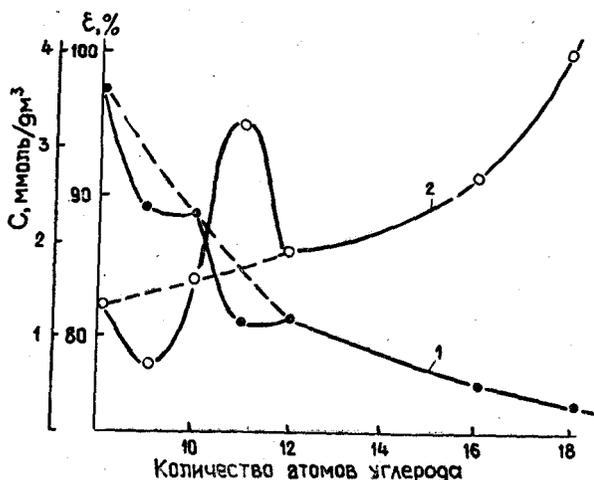


Рис. 2. Влияние длины углеводородной цепи собирателей на их расход (1) и степень флотационного выделения (2) ванадат-ионов.

лонки служила стеклянная пористая пластинка (фильтр Шотта № 4). Объем раствора, заливаемого в колонку, равнялся 50 см³, скорость продувания воздуха через пористую пластинку 2,5 см³/с. Время флотации 10 мин. Растворы в процессе флотации периодически анализиро-

вали на содержание в них ванадия. Анализ осуществляли по стандартной методике [7]. Все опыты, за исключением специально оговоренных, проводили при 20—25 °С.

Значение рН растворов ванадата аммония контролировали с помощью полупроводникового рН-метра типа рН-121 со стеклянным электродом. Для установления требуемого значения рН растворов использовали 0,1 н. растворы КОН и НСІ.

Проведенные исследования, результаты части которых изображены на рис. 1—4, показали, что лучше всего ванадат-ионы собирают тонкоэмульгированные растворы октадециламина в парафине, позво-

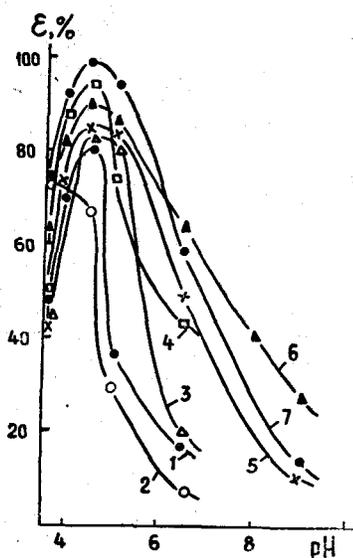


Рис. 3. Влияние концентрации ионов водорода на извлечение (ϵ) ванадат-ионов, собранных тонкоэмульгированными растворами октил-(1), нонил-(2), децил-(3), ундецил-(4), додецил-(5), гексадецил-(6) и октадециламинов (7) в парафине.

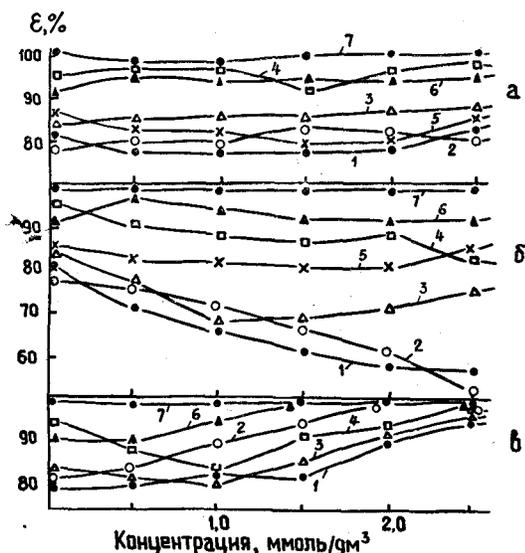


Рис. 4. Влияние добавок электролитов NaCl (а), Na_2SO_4 (б) и Na_2PO_4 (в) на извлечение (ϵ) ванадат-ионов, собранных тонкоэмульгированными растворами октил-(1), нонил-(2), децил-(3), ундецил-(4), додецил-(5), гексадецил-(6) и октадециламинов (7) в парафине.

ляющие выделять из растворов ванадата аммония до 99,9% содержащегося в них ванадия. Объем раствора, переходящего в пенный продукт (пенку), не превышает 1—2% (см. рис. 1).

Способность тонкоэмульгированных растворов первичных алифатических аминов в парафине собирать ванадат-ионы с увеличением молекулярной массы аминов меняется (см. рис. 2) в случае четных членов гомологического ряда аминов в последовательности $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2 < \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_2 < \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2 < \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2 < \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$, а в случае нечетных в последовательности $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NH}_2 < \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NH}_2$.

Расход тонкоэмульгированных растворов аминов в парафине определяется их природой и колеблется в пределах, соответствующих 0,6—3,6 моля амина на г-ат V. При меньшем расходе эмульгированных растворов аминов не все ванадат-ионы адсорбируются их поверхностью, при большем — ζ -потенциал шариков парафина адсорбированными ванадат-ионами снижается незначительно и поэтому [8] они плохо флотируются (см. рис. 2).

Наиболее быстро и полно флотационное выделение ванадат-ионов

с помощью тонкоэмульгированных растворов первичных алифатических аминов в парафине протекает в области значений pH растворов ванадата аммония, близких 4,5 (см. рис. 3). В более кислой и более щелочных средах степень флотационного выделения ванадат-ионов уменьшается (в более кислых в результате разрушения ванадат-ионов и перехода их в катионы VO_2^+ , а в более щелочных — в результате конкурирующего действия на адсорбцию ванадат-ионов поверхностью парафина ионов гидроксила).

При увеличении температуры растворов ванадата аммония от 20 до 80 °C степень флотационного выделения из них ванадия сначала увеличивается, а затем падает. Максимум флотационного выделения ванадия наблюдается при 40—50 °C (таблица).

Увеличение степени флотационного выделения ванадия, имеющее место при увеличении температуры, связано, по-видимому, с дегидратацией поверхности шариков парафина [9], а уменьшение — с десорбцией ванадат-ионов с их поверхности [10].

Характер влияния электролитов ($NaCl$, Na_2SO_4 и Na_3PO_4) на процесс флотационного выделения ванадат-ионов, собранных с помощью тонкоэмульгированных растворов первичных алифатических аминов в парафине, определяется природой электролита (см. рис. 4) и связан, с одной стороны [11], с влиянием электролитов на электроповерхностные свойства шариков парафина и пузырьков воздуха, а с другой [12], — с их высаливающим действием.

Выделение ванадат-ионов из пенной фракции (отделение ванадат-ионов от парафина) может быть осуществлено путем обработки ее раствором щелочи или соды.

В заключение отметим, что сопоставление данных, полученных в результате проведенных исследований, с данными, полученными ранее [3], показало, что применение тонкодиспергированных растворов аминов в парафине позволяет снизить расход собирателя, в частности октадециламина, с 0,8 до 0,3 моль/дм³, а время флотационной обработки растворов с 25 до 10 мин.

Влияние температуры растворов ванадата аммония на степень извлечения из них ванадат-ионов, собранных с помощью тонкоэмульгированных растворов первичных алифатических аминов в парафине (%)

Амин, используемый для приготовления собирателя	Температура, °C					
	20	30	40	50	60	80
Октил-	81,0	82,5	84,0	82,0	78,0	—
Нонил-	78,0	82,0	85,0	84,0	—	77,0
Децил-	84,0	87,0	89,0	90,0	89,0	76,0
Ундецил-	95,0	96,0	96,0	95,0	93,0	86,5
Додецил-	86,0	89,0	90,0	—	87,0	82,0
Гексадецил-	91,0	92,0	92,0	—	90,0	86,0
Октадецил-	99,9	99,9	99,9	99,9	99,0	94,0

ЛИТЕРАТУРА

1. А.С. № 55871 (СССР). Способ очистки воды от катионных ПАВ /Л. Д. Скрылев, В. К. Ососков, А. Н. Пурич. Оpubл. в Б.И., 1977, № 19, с. 54.
2. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф.—Изв. вуз. Цветная металлургия, 1978, № 5, с. 144—147.
3. Скрылев Л. Д., Пурич А. Н., Бабинец С. К.—Изв. вуз. Химия и хим. технология, 1980, т. 23, вып. 5, с. 587—589.
4. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии.—Л.: Химия, 1974, с. 350.
5. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/Под ред. Воюцкого С. С. и Панича Р. М.—М.: Химия, 1974, с. 224.
6. Справочник по клиническим лабораторным методам исследования/Под ред. Коста Е. А.—М.: Медицинская литература, 1975, с. 383.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии.—М.: Химия, 1966, с. 975.
8. Скрылев Л. Д., Ососков В. К.—Укр. хим. ж., 1976, т. 42, вып. 6, с. 587—590.
9. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды.— Киев: Наукова думка, 1981, с. 208.

10. Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А. Адсорбция растворенных веществ.—Киев.: Наукова думка, 1977, с. 211.

11. Городецкий К. С., Кубрицкая Т. Д., Ротарь В. К. Влияние природы ПАВ и электролитов на скорость подъема воздушных пузырьков в растворах.—Кишинев: 1979, с. 13.

12. Русанов А. И., Левичев С. А., Жаров В. Г. Поверхностные разделенные веществ.—Л.: Химия, 1981, с. 184.

Поступила 23.11.1982.

Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия, 1983, № 5

УДК 669.88.884

М. Д. ВИЛЮГИНА, В. Н. МАКАРЕНКОВ,

Н. И. ЕРЕМИН

Ленинградский горный институт. Кафедра металлургии легких и редких металлов

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДА ЛИТИЯ В АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Растворимость оксида лития в алюминатных растворах определяет возможную концентрацию Li_2O в Al_2O_3 при получении литиевого глинозема. Данные по растворимости оксида лития в алюминатных растворах при $40\text{--}95^\circ\text{C}$ опубликованы нами ранее [1]; в настоящей работе представлены данные для температур выше температуры кипения растворителя ($110\text{--}280^\circ\text{C}$).

Исходные алюминатные растворы содержали $180\text{--}280\text{ г/дм}^3\text{ Na}_2\text{O}_k$ ($232,2\text{--}362,2\text{ г/дм}^3\text{ NaOH}$) и от 0 до $28\text{ г/дм}^3\text{ Na}_2\text{O}_{ко}$ ($0\text{--}47,6\text{ г/дм}^3\text{ Na}_2\text{CO}_3$). Растворы имели модуль $\alpha_k=1,6$ и $3,3$. Литий вводили в раствор в виде готового твердого диалюмината, синтезированного по Лилееву И. С. [2], или в виде карбоната лития, когда растворы содержали соду. Исследования проводили в автоклаве с электрообогревом и автоматическим контролем температуры. Пробы отбирали через смонтированный в автоклав стальной пористый фильтр, соединенный с игльчатым клапаном и стальным холодильником. Время установления равновесия определяли в предварительных опытах для каждой температуры. При 280°C равновесие устанавливается через 4,5 ч для безкарбонатных растворов и через 8 ч для содержащих карбонат-ион. Для 120°C это время увеличивается до 6 и 9 ч соответственно.

В первые часы растворы содержат в 2—4 раза больше лития, чем в равновесном состоянии. Такое метастабильное состояние можно объяснить близостью свойств лития и натрия. Их ионные силы настолько близки, что измерить величину ее для лития методом э.д.с. в присутствии таких же количеств натрия невозможно. Концентрацию лития определяли атомно-абсорбционным методом. Относительное стандартное отклонение единичного определения при содержании $0,05\text{--}10\text{ мг/дм}^3\text{ Li}_2\text{O}$ составляет $0,050$ (коэффициент вариации $5,0$). Каждый раствор анализировали неоднократно.

Установлено, что с ростом температуры растворимость Li_2O растет (рис. 1), но менее интенсивно, чем это наблюдали для низких температур. Зависимость равновесной концентрации от температуры линейна. Карбонат-ион снижает растворимость оксида лития. Растворение идет по реакции

