

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР  
ОДЕССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ.И.И.МЕЧНИКОВА

УД 622.765:628

Скрылев Л.Д., Костик В.В., Пурич А.Н.

"Кинетика флотационного выделения оксоанионов  
вольфрама, собранных суспендированным твердым  
раствором цетиламина в парафине".

ОДЕССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. И. И. МЕЧНИКОВА

Одесса 1985

185 8 Укр-85647.

Применение в качестве флотационных собирателей оксоанионов переходных металлов тонкосuspendированных твердых растворов катионных ПАВ в парафине позволяет значительно сократить время флотации, существенно снизить расход дефицитных ПАВ и использовать флотацию для выделения оксоанионов переходных металлов из растворов, содержащих большие количества электролитов [1].

Ниже изложены результаты опытов, направленных на изучение кинетики процесса флотационного выделения оксоанионов вольфрама, собранных из разбавленных водных растворов с помощью suspendированного твердого раствора цетиламина в парафине, а также предпринята попытка проанализировать их с позиций теории устойчивости гидрофобных коллоидов ДДФО.

Объектами исследования служили растворы вольфрамата натрия, содержащие 25 мг вольфрама в литре ( $1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л). В качестве собирателя использовали 1%-ную водную suspendию твердого 6%-ного раствора цетиламина в парафине, полученную по методике, приведенной в работе [2].

Флотационную обработку растворов проводили при комнатной температуре на ранее описанной [3] пневматической флотационной установке.

Дисперсный анализ твердой фазы suspendии собирателя осуществляли с помощью микроскопа МБИ-II, снабженного фотонасадкой (анализ показал, что частицы suspendии шарообразны, близки по размерам и имеют средний радиус  $7,5 \cdot 10^{-5}$  см).

Адсорбцию оксоанионов вольфрама suspendированным твердым раствором цетиламина в парафине осуществляли следующим образом. В стеклянную колбу емкостью 100 мл, содержащую 50 мл

раствора вольфрамата натрия, добавляли 1 мл суспензии твердого раствора цетиламина в парафине. Колбу закрывали плотно притертой стеклянной пробкой и встряхивали в течении 10 мин. Затем содержимое колбы центрифугировали на лабораторной центрифуге ЦПС-3 со скоростью 3000 об/мин. Центрифугат отделяли от осадка и анализировали на содержание вольфрама. Величину адсорбции вычисляли по изменению концентрации вольфрама в растворе до и после адсорбции. Концентрацию вольфрама в растворе находили колориметрически по стандартной методике [4].

Значение pH растворов измеряли с помощью pH-метра типа pH-121 со стеклянным электродом и изменяли путем добавления к ним HCl и NaOH.

Штерновский потенциал ( $\Psi$ ) частиц сублата (флотированного продукта взаимодействия частиц собирателя с оксоанионами вольфрама [5]) принимали равным их  $\zeta$ -потенциалу, который определяли методом микроэлектрофореза [6].  $\zeta$ -потенциал пузырьков воздуха измеряли методом вращающегося цилиндра [7].

Суммарную величину энергии взаимодействия частиц сублата друг с другом ( $U$ ) вычисляли путем сложения энергий их ионно-электростатического отталкивания ( $U_э$ ) и дисперсионного притяжения ( $U_м$ ):

$$U = U_э + U_м. \quad (1)$$

Энергию ионно-электростатического взаимодействия частиц сублата, обусловленную перекрытием их двойных электрических слоев, находили с помощью уравнения [8]

$$U_э = \frac{\epsilon R \Psi^2}{2} \ln[1 + \exp(-\kappa H)], \quad (2)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость растворителя;  $R$  — усредненный радиус частиц сублата;  $H$  — расстояние между поверхностями частиц;  $\lambda$  — параметр Дебая ( величина обратная толщине диффузного электрического слоя )

$$\lambda = \left[ \frac{4\pi e^2 \sum n Z}{\epsilon k T} \right]^{0,5}, \quad (3)$$

где  $e$  — заряд электрона;  $n$  — число ионов в 1 см<sup>3</sup> раствора;  $Z$  — валентность иона;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура.

Энергию дисперсионного притяжения частиц сублата рассчитывали по уравнению, описывающему взаимодействие двух сферических частиц одинакового радиуса [9].

$$U_m = - \frac{A R}{12 H}, \quad (4)$$

где  $A$  — постоянная Гамакера.

Значение постоянной Гамакера (  $2,12 \cdot 10^{-14}$  эрг ) находили по уравнению, вытекающему из теории Дерягина и Ландау [10]

$$A = \left[ \frac{8 \cdot 10^{-22} \gamma^4}{\epsilon k Z^6} \right]^{0,5}, \quad (5)$$

в котором

$$\gamma = \frac{\left[ \exp\left(\frac{e Z \psi}{2 k T}\right) - 1 \right]}{\left[ \exp\left(\frac{e Z \psi}{2 k T}\right) + 1 \right]}, \quad (6)$$

а  $C_k$  - концентрация электролита, соответствующая порогу быстрой коагуляции частиц сублата [5].

Значение  $C_k$  определяли нефелометрически по представленным на рис.1 кривым изменения во времени мутности суспензий сублата, содержащих различное количество хлорида натрия, из которых следует, что при достижении в суспензии концентрации  $NaCl$ , равной  $6 \cdot 10^{-2}$  моль/л (соответствующей порогу быстрой коагуляции  $C_k$ ), скорость коагуляции остается практически постоянной.

Проведенные исследования показали, что суспендированный твердый раствор цетиламина в парафине является эффективным адсорбентом оксоанионов вольфрама. Обработка им растворов, содержащих вольфрамат натрия, и последующее разделение твердой и жидкой фаз растворов центрифугированием, позволяет при pH 3, практически полностью выделить из растворов оксоанионы вольфрама (рис.2). Расход адсорбента при этом, в пересчете на цетиламин, не превышает 0,9 моля на моль вольфрама.

Выделить из растворов вольфрамата натрия суспендированные в них частицы твердого раствора цетиламина в парафине флотацией не удается, хотя взаимодействие частиц сублата и пузырьков воздуха казалось бы должно происходить, т.к. согласно проведенным электрокинетическим измерениям они заряжены противоположно (рис.3).

Наблюдаемое явление можно объяснить [11] отсутствием стремления частиц сублата к коагуляции (к образованию прочных гелеобразных поверхностных пленок), без которых они не в состоянии прочно закрепиться на границе раздела фаз жид-

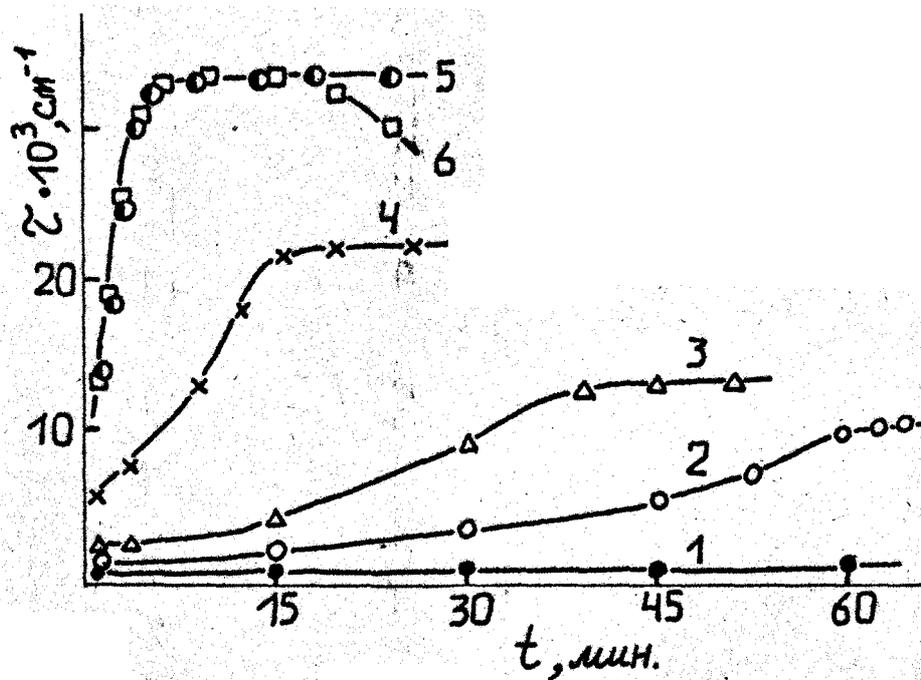


Рис. I. Изменение во времени ( $t$ ) мутности ( $\zeta$ ) суспензий сублата, содержащих различное количество  $\text{NaCl}$ .

Концентрация  $\text{NaCl}$  в суспензии, моль/л: I - 0;  
 2 -  $6 \cdot 10^{-3}$ ; 3 -  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 4 -  $1,25 \cdot 10^{-2}$ ;  
 5 -  $1,5 \cdot 10^{-2}$ ; 6 -  $6 \cdot 10^{-2}$ .

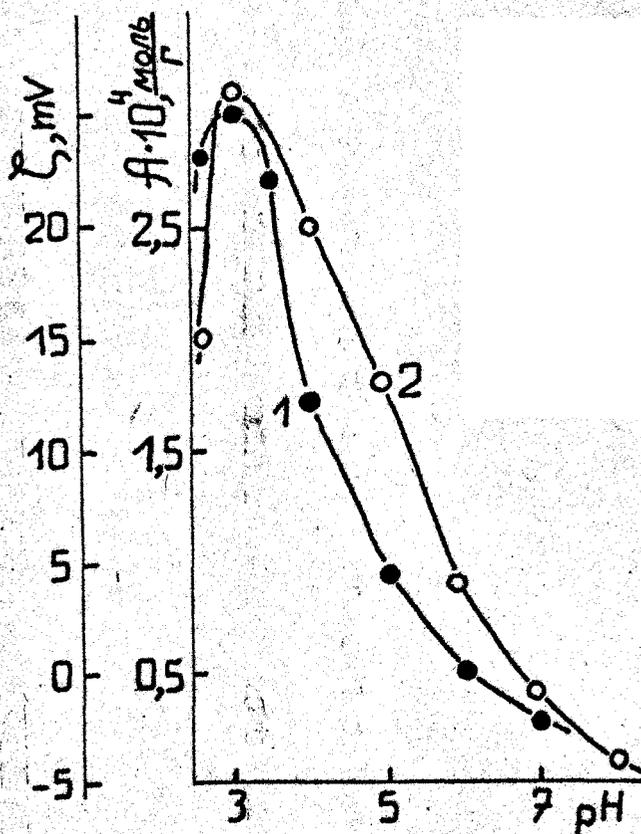


Рис. 2. Влияние концентрации ионов водорода на:  
 1 - адсорбцию оксоанионов вольфрама ( $A$ )  
 частицами суспензии твердого раствора  
 цетиламина в парафине и 2 -  $\zeta$ -потен-  
 циал частиц сублимата.

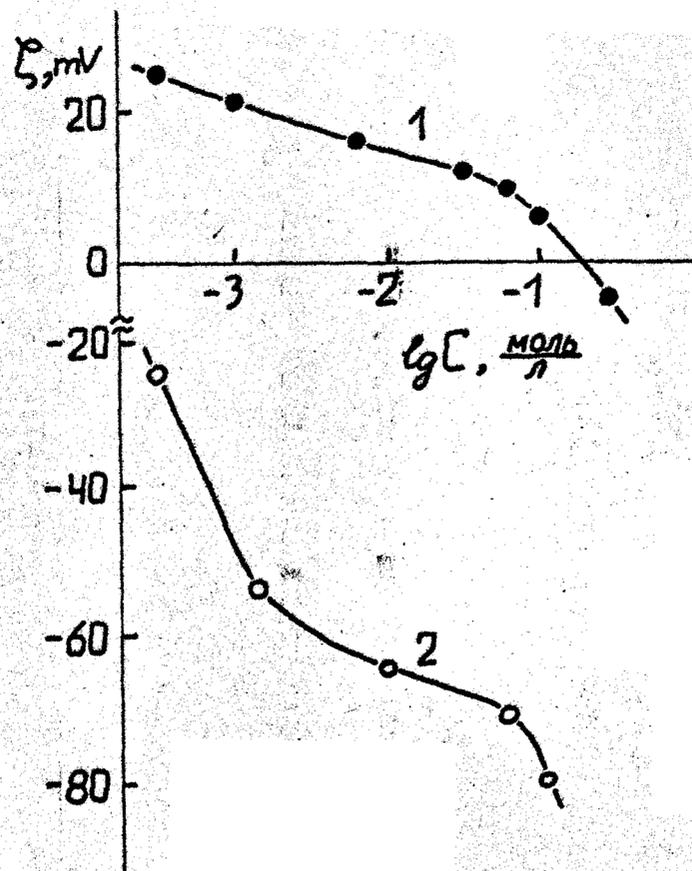


Рис. 3. Влияние концентрации  $\text{NaCl}$  ( $C$ ) на:  
1 -  $\zeta$ -потенциал частиц сублата и  
2 - пузырьков воздуха.

кость-газ. Сказанное хорошо согласуется с тем, что расчетная величина суммарной энергии взаимодействия сближающихся частиц сублата в условиях описываемых опытов составляет  $1,27 \cdot 10^{-11}$  эрг, причем превалирующей является энергия ионно-электростатического отталкивания.

При введении в раствор вольфрамата натрия все возрастающих количеств хлорида натрия  $\zeta$  - потенциал частиц сублата сначала уменьшается до 0, а затем (начиная с концентрации  $\text{NaCl}$ , равной  $1,8 \cdot 10^{-1}$  моль/л) меняет положительный знак на отрицательный и вновь увеличивается (рис.3). Барьер ионно-электростатического отталкивания, действующего между частицами сублата, с ростом концентрации хлорида натрия в растворе непрерывно уменьшается и при концентрации  $6 \cdot 10^{-2}$  моль/л практически исчезает. Величина отрицательного  $\zeta$  - потенциала пузырьков воздуха с увеличением концентрации хлорида натрия в растворе все время увеличивается (очевидно, вследствие преимущественной адсорбции на поверхности раствора ионов хлора [12]).

Флотационная обработка раствора, содержащего  $6 \cdot 10^{-2}$  моль/л хлорида натрия, позволяет достаточно быстро и полно выделить из него сублат. Сфлотированный сублат образует на поверхности раствора довольно плотную пленку коагуляма, удерживающуюся на поверхности раствора в силу своей гидрофобности.

Предположив, что лимитирующей стадией процесса флотационного выделения оксоанионов вольфрама, собранных с помощью суспендированного твердого раствора цетиламина в парафине, в

Условиях существования между частицами сублата барьера ионно-электростатического отталкивания  $U_{max}$ , является коагуляция частиц сублата, легко прийти к выводу о том, что скорость флотации ( $-dC/dt$ ) определяется величиной  $U_{max}$  и отношением толщины диффузной части двойного электрического слоя  $1/\alpha$  к радиусу частиц  $R$

$$-\frac{dC}{dt} = KC^2, \quad (7)$$

где  $K$  — константа скорости флотации, выражаемая соотношением [13]

$$K = \frac{8\pi kT}{3\eta W} \quad (8)$$

в котором  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды;  $W$  — фактор замедления коагуляции

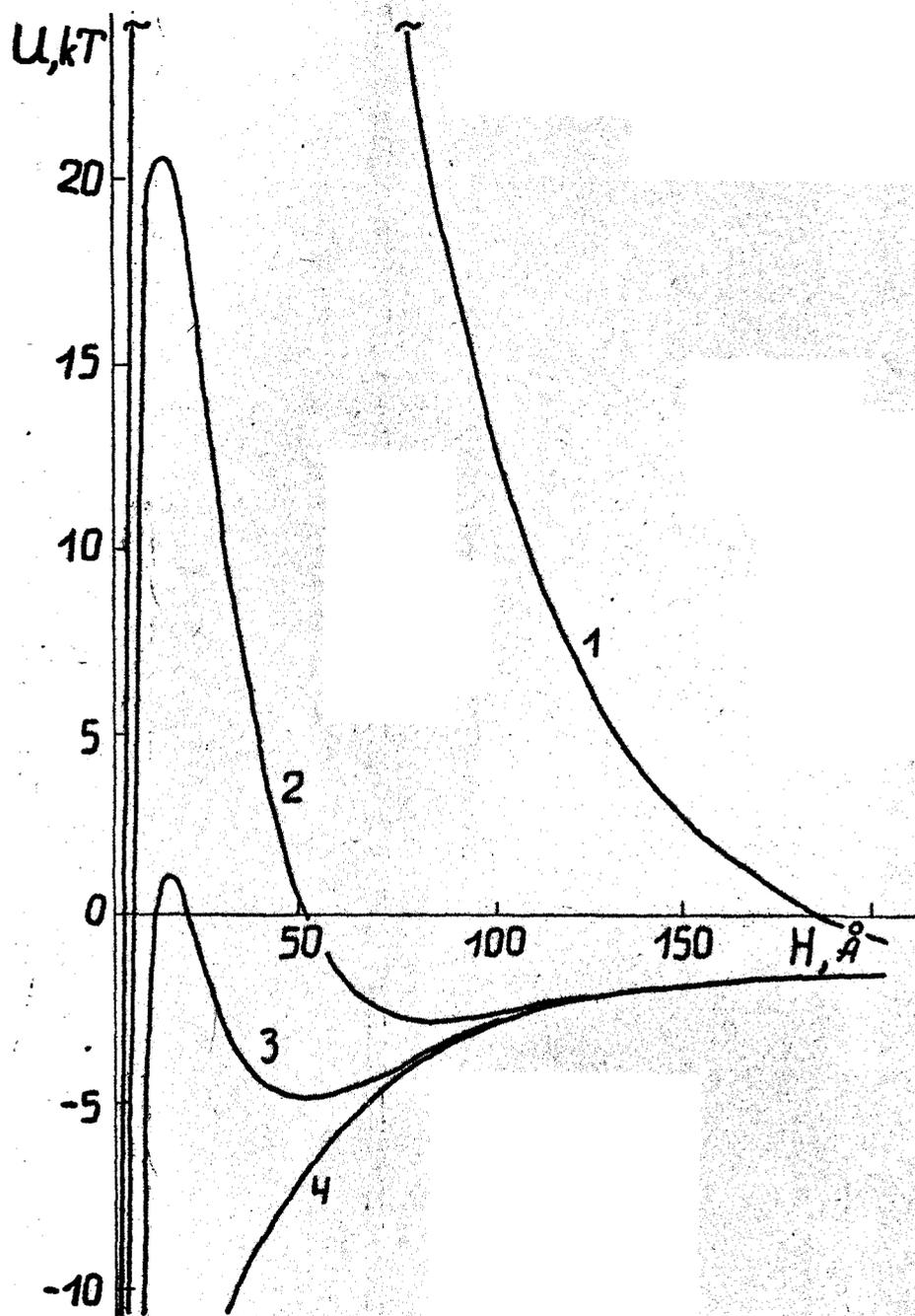
$$W \approx \frac{1}{2\alpha R} \exp\left(\frac{U_{max}}{kT}\right). \quad (9)$$

При отсутствии между частицами сублата энергетического барьера отталкивания (в условиях опытов, соответствующих рис. 4, кривая 4) кинетическое уравнение флотации имеет вид [11]

$$-\frac{dC}{dt} = KC, \quad (10)$$

где  $K$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от гидродинамических условий флотационного процесса.

Опыт подтверждает сказанное. При относительно небольшой концентрации хлорида натрия в растворе вольфрамата натрия (при наличии барьера ионно-электростатического отталкивания)



**Рис. 4.** Зависимость суммарной энергии взаимодействия частиц сублата ( $U$ ) от расстояния между ними ( $H$ ).

Концентрация  $\text{NaCl}$  в суспензии сублата, моль/л:  
 1 -  $6 \cdot 10^{-3}$ ; 2 -  $3 \cdot 10^{-3}$ ; 3 -  $6 \cdot 10^{-2}$ ; 4 -  $1,8 \cdot 10^{-1}$ .

кинетика флотационного выделения вольфрама описывается уравнением ( 7 ) ( рис.5, кривые 1,3 ). В присутствии достаточно больших количеств хлорида натрия ( в отсутствии барьера ионно-электростатического отталкивания ) процесс флотации следует уравнению ( 10 ) ( рис.5, кривые 2,4 ).

Нанесение на поверхность растворов, не содержащего добавки хлорида натрия, тонкой пленки касторового масла, удерживающей всплывшие частицы сублата, позволяет флотировать из них оксоанионы вольфрама. Кинетика процесса флотации, в этом случае, как и следовало ожидать, описывается уравнением, аналогичным уравнению реакции первого порядка ( рис.5, кривые 5,6 ).

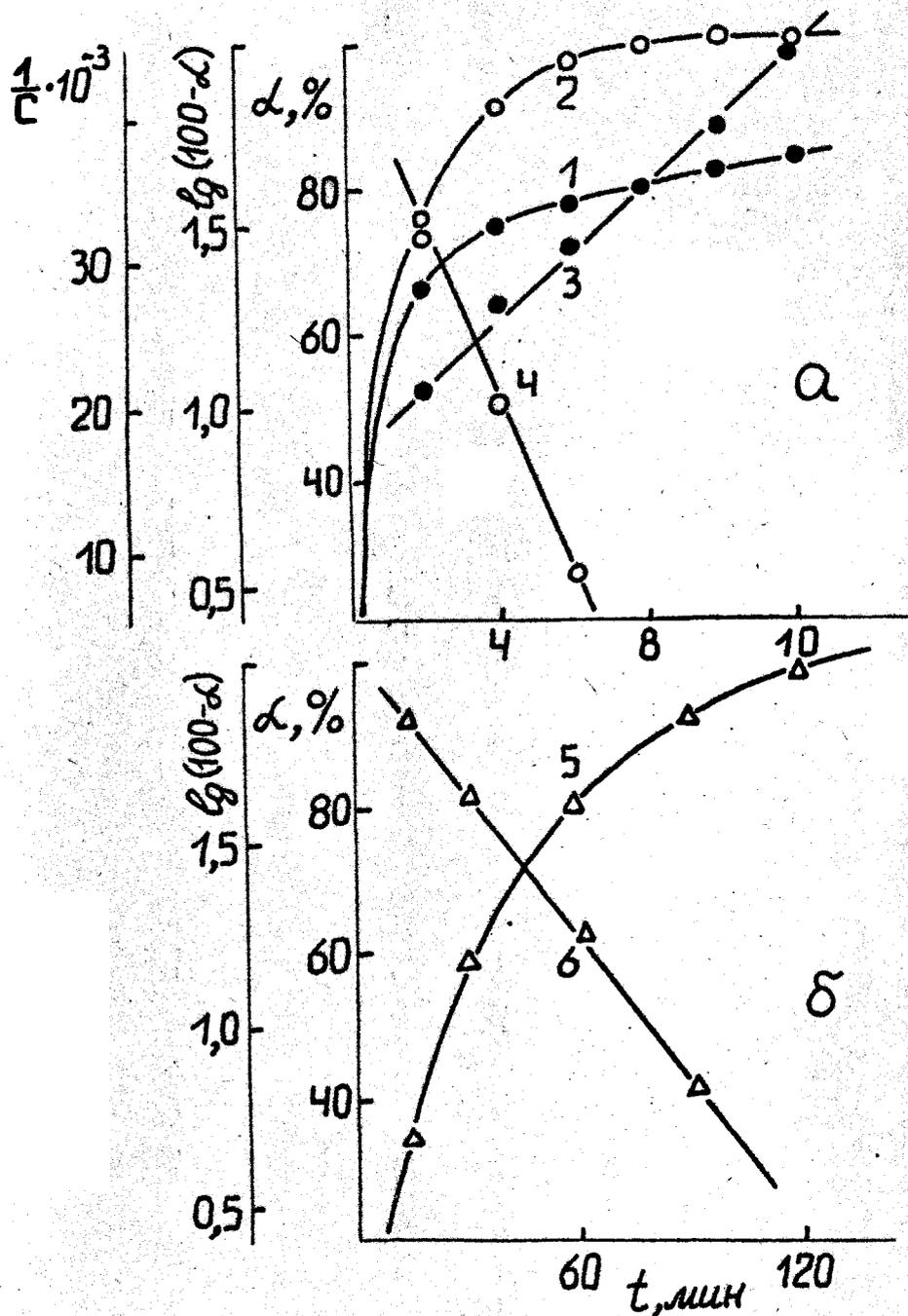


Рис. 5. Кинетика флотационного (  $\alpha$  ) и флотоэкстракционного (  $\delta$  ) выделения вольфрама, собранного с помощью суспензии твердого раствора цетиламина в парафине ( 1, 2, 5 ).  
 Зависимость  $1/C$  ( 3 ) и  $\lg(100 - \alpha)$  ( 4, 6 ) от времени флотации (  $t$  ).  
 Концентрация  $NaCl$  в суспензии сублата, моль/л:  
 1, 3 -  $6 \cdot 10^{-2}$ ; 2, 4 -  $1,8 \cdot 10^{-1}$ ; 5, 6 - 0.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Скрылев Л.Д., Костик В.В., Пурич А.Н. Изв. ВУЗ Цветная металлургия, 1983, №5, с.73.
2. Скрылев Л.Д., Костик В.В., Пурич А.Н. ЖПХ, 1984, №4, с.930-933.
3. Скрылев Л.Д., Пурич А.Н., Бабинец С.К. Хим.технология, 1979, №1, с.8.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965, 975 с.
5. Кузькин С.Ф., Гольман А.М., Небера В.П., Гвоздева И.Е., Плакса Н.Е. Цветные металлы, 1970, №6, с.63.
6. Григоров О.Н. и др. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. М.-Л.: Химия, 1964, 330 с.
7. *Sichos C. Neue Bergbautechnik*, 1971, №12, р.941.
8. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971, 190 с.
9. Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. ЖЭТФ, 1945, т.15, №11, с.663.
10. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Л.: Химия, 1973, 150 с.
11. Скрылев Л.Д., Легенченко И.А., Сазонова В.Ф., Кернер С.М. Коллоидн.ж., 1979, т.41, №3, с.507.
12. Хорн Р. Морская химия. М.: Мир, 1972, 398 с.
13. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982, 400 с.

Печатается в соответствии с решением Ученого Совета  
Одесского государственного университета им.И.И.Мечникова  
28 числа мая месяца, протокол №9.

20.06.85