

Л. Д. Скрылев, М. Г. Бельдий, С. К. Бабинец, В. В. Костик

ТОНКОДИСПЕРГИРОВАННЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ БУРОУГОЛЬНОГО ВОСКА В ПАРАФИНЕ КАК ФЛОТАЦИОННЫЕ СОБИРАТЕЛИ ИОНОВ НИКЕЛЯ

Показано, что тонкодиспергированные 35%-е твердые растворы буроугольного воска в парафине можно использовать в качестве флотационных собирателей ионов никеля. Максимальное (85—95 %) флотационное выделение никеля, собранного с помощью тонкодиспергированного твердого раствора буроугольного воска в парафине, имеет место при pH 10—11. Электрокинетический потенциал частиц сублата при этом значении pH отрицателен и не превышает 25—30 мВ. Краевой угол смачивания равняется 72—82°. Оптимальный расход собирателя колеблется ~0,2 г/л. Продолжительность флотационного выделения никеля не превышает 10—12 мин. Скорость процесса флотационного выделения из обрабатываемого раствора никеля заметно возрастает с увеличением температуры.

Флотация с носителем является одним из наиболее перспективных способов очистки сточных вод, загрязненных ионами тяжелых металлов [1]. При ее реализации в качестве носителей (адсорбентов или соосадителей) ионов тяжелых металлов обычно используют ионообменные смолы, труднорастворимые оксиды и гидроксиды поливалентных металлов, а также их сульфиды и смешанные ферроцианиды [2,3]. Однако эти носители, наряду с несомненными достоинствами, имеют один общий недостаток. Их флотационное выделение из сточной воды возможно лишь при условии введения в нее специально подобранных поверхностно-активных веществ — собирателей. В свете изложенного понятен интерес исследователей к поиску носителей ионов тяжелых металлов, обладающих природной (естественной) флотируемостью и способных флотироваться в отсутствие собирателя. Носители такого типа удачно сочетают в себе свойства химических осадителей и флотационных собирателей ионов тяжелых металлов. К их числу следует отнести и тонкодиспергированные твердые растворы буроугольного воска в парафине [4].

Ниже изложены результаты опытов, поставленных с целью выяснения основных закономерностей флотационного выделения ионов никеля, собранных с помощью тонкодиспергиро-

ванных твердых растворов буроугольного воска (пластичного, плавящегося при 85—90 °С продукта, содержащего, %: сложные эфиры — 50—52, карбоновые кислоты — 35—40, углеводороды — 5—7, спирты — 2—3 [5]) в парафине.

Твердые растворы буроугольного воска в парафине готовили путем растворения воска в нагретом до 85 °С парафине и последующего охлаждения раствора.

Диспергирование твердых растворов (2 г) в дистиллированной воде (98 см³) осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т с рабочей частотой стриктора 44 кГц. Дисперсная фаза образующейся в результате диспергирования суспензии состояла из сферических частиц, средний радиус которых равнялся $1,3 \cdot 10^{-5}$ см.

Эффективность применения тонкодиспергированных твердых растворов воска в парафине в качестве носителей (собирателей) ионов никеля оценивали по способности их извлекать никель из $2,5 \cdot 10^{-4}$ М растворов хлорида никеля в дистиллированной воде. Флотационную обработку растворов проводили на пневматической установке по методике, описанной ранее [6].

Степень флотационного выделения (%) из растворов никеля рассчитывали по уравнению

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где C_0 и C — концентрации ионов никеля в растворе соответственно до и после флотации.

Анализ раствора на содержание в нем никеля осуществляли колориметрически по стандартной методике [7].

Электрокинетический (ξ) потенциал частиц собирателя и сублата измеряли методом микроэлектрофореза [8]. Значения pH растворов определяли с помощью pH-метра pH-121 со стеклянным электродом и изменяли путем прибавления к ним КОН и HCl.

Краевой угол смачивания буроугольного воска измеряли на установке, подобной описанной в [9]. Для этого в стеклянную кювету наливали дистиллированную воду, помещали в нее 1 г воска и термостатировали кювету при температуре, несколько превышающей температуру плавления воска (85 °С), в течение времени, необходимого для плавления воска и образования

на поверхности воды его расплавленного слоя, после чего кювету помещали на предметный столик установки, охлаждали до комнатной температуры, осторожно (чтобы не повредить образовавшуюся пластинку воска) выливали из кюветы дистиллированную воду и наливали в нее исследуемый раствор. Затем под всплывшую на поверхность раствора пластинку воска вводили пузырек воздуха и спустя 10 мин (опыты показали, что этого времени достаточно для установления в системе равновесия) приступали к измерению.

Проведенные исследования показали, что ζ -потенциал суспендированных в дистиллированной воде частиц парафина отрицателен. Отрицателен он и у частиц твердых растворов буроугольного воска в парафине (рис. 1).

С увеличением концентрации буроугольного воска в парафине от 5 до 50 % отрицательный ζ -потенциал частиц твердых растворов сначала (до 30—35 %) увеличивается, а затем практически не меняется. Аналогичным образом влияет концентрация буроугольного воска в парафине и на краевой угол смачивания твердых растворов буроугольного воска в парафине дистиллированной водой (рис. 1).

Наблюдаемые явления можно объяснить тем, что увеличение концентрации буроугольного воска (а следовательно, и входящих в его состав карбоновых кислот) в парафине от 5 до 30—35 % сопровождается увеличением числа карбоксильных групп, находящихся на единице поверхности парафина, и их взаимной дегидратацией.

При концентрации буроугольного воска в парафине 30—35 % происходит насыщение поверхности парафина карбоксильными группами, поэтому дальнейшее увеличение концентрации буроугольного воска в парафине не меняет количества карбоксильных групп, приходящихся на единицу поверхности парафина, и не сказывается на величине электрокинетического потенциала и краевого угла смачивания частиц парафина. Сказанное, в общем хорошо согласуется с результатами опытов Морроу и Кабанова [10], исследовавших влияние адсорбции ПАВ и поверхностного потенциала на величину краевого угла смачивания θ .

Лучше всего никель собирают 35 %-е тонкодиспергированные твердые растворы буроугольного воска в парафине (рис. 1). Поэтому все дальнейшие опыты проводили только с ними.

Максимальное (85—95 %) флотационное выделение никеля, собранного с помощью тонкодиспергированного твердого раствора буроугольного воска в парафине, имеет место при pH 10—11 (рис. 2), т. е. в области значений pH, несколько превышающих pH начала осаж-

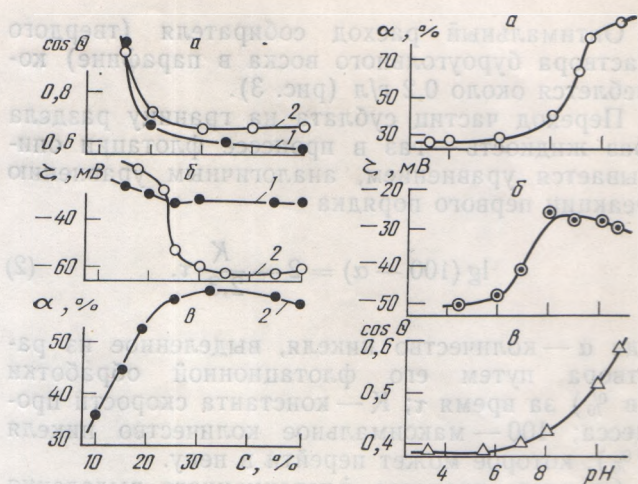


Рис. 1. Влияние концентрации твердого раствора буроугольного воска в парафине (C) на: краевой угол смачивания твердого раствора буроугольного воска в парафине (θ) дистиллированной водой (а); ζ -потенциал частиц твердого раствора буроугольного воска в парафине в дистиллированной воде (б); и степень флотационного выделения никеля (в) при pH 3,5 (1) и 9,0 (2)

Рис. 2. Влияние pH на степень флотационного выделения никеля, собранного тонкодиспергированным твердым раствором буроугольного воска в парафине (а); ζ -потенциал частиц сублата (б) и краевого угла смачивания твердого раствора буроугольного воска в парафине $2,5 \cdot 10^{-4}$ М раствором хлорида никеля (в)

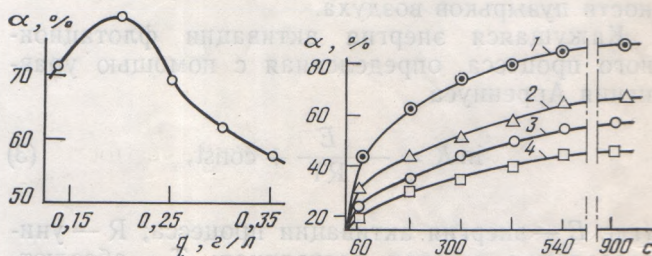


Рис. 3. Влияние расхода тонкодиспергированного твердого раствора буроугольного воска в парафине (q) на степень флотационного выделения никеля (α), pH 10

Рис. 4. Кинетика флотационного выделения никеля, собранного тонкодиспергированным твердым раствором буроугольного воска в парафине при температуре 20 (1), 30 (2), 50 (3), 70 °C (4) и значениях pH 9,0

дения гидроксида никеля. При этом значении pH никель находится в растворе преимущественно в форме $NiOH^+$ и $Ni(OH)_2$ [11]. Поэтому можно полагать, что никель флотируется из раствора, в основном, не в форме мыла, а в форме гидроксида никеля. Электрокинетический потенциал частиц сублата при этом значении pH отрицателен и не превышает 25—30 мВ. Краевой угол смачивания θ равняется 72—82° (рис. 2).

Оптимальный расход собирателя (твердого раствора буроугольного воска в парафине) колеблется около 0,2 г/л (рис. 3).

Переход частиц сублата на границу раздела фаз жидкость—газ в процессе флотации описывается уравнением, аналогичным уравнению реакции первого порядка

$$\lg(100 - \alpha) = 2 - \frac{K}{2,3} \tau, \quad (2)$$

где α — количество никеля, выделенное из раствора путем его флотационной обработки (в %) за время τ ; K — константа скорости процесса; 100 — максимальное количество никеля (%), которое может перейти в пену.

Скорость процесса флотационного выделения из обрабатываемого раствора никеля заметно возрастает с ростом температуры (рис. 4). Это хорошо иллюстрируют значения констант скорости флотационного процесса, рассчитанные с помощью уравнения (2):

Т, К	$K \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	Т, К	$K \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
293	5,42	323	8,33
303	6,25	343	12,5

По-видимому, повышение температуры приводит к дегидратации частиц сублата и тем самым способствует их закреплению на поверхности пузырьков воздуха.

Кажущаяся энергия активации флотационного процесса, определенная с помощью уравнения Аррениуса

$$\ln K = - \frac{E}{RT} + \text{const}, \quad (3)$$

(где E — энергия активации процесса; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура) равняется 3,3 ккал/моль, что указывает на диффузионный характер лимитирующей стадии флотационного процесса.

Время флотационного выделения никеля не превышает 10—12 мин.

L. D. Skrylev, M. G. Beldy, S. K. Babinets, V. V. Kostik

FINE-DISPERSE SOLID SOLUTIONS OF BROWN-COAL WAX IN PARAFFIN AS FLOTATION COLLECTORS OF NICKEL IONS

Summary

It is shown that fine-disperse 35 % solid solutions of brown-coal wax in paraffin can be used as flotation collectors of nickel ions. Maximal (85-95 %) flotation extraction of nickel collected using fine-disperse solid solution of brown-coal wax in paraffin occurs at pH 10-11. The electrokinetic potential of sublate particles at this pH value is negative and does not exceed 25—30 mV. Edge wetting angle equals 72-82°. Optimal consumption of collector varies ~0.2 g/l. The duration of flotation extraction of nickel does not exceed 10-12 min. The rate of the process of flotation nickel extraction from the solution to be treated greatly increases with temperature rise.

I. I. Mechnikov State University, Odessa

1. Себба Ф. Ионная флотация. — М.: Metallurgizdat, 1965.—165 с.
2. Гольман А. М. Ионная флотация. — М.: Недра, 1982.—144 с.
3. Clarke A.N., Wilson D. I. Foam flotation. — New York, Basel, Marsel: Decker, 1983.—418. p.
4. Флотационная очистка сточных вод гальванических отделений от ионов тяжелых металлов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов буроугольного воска в парафине/Л. Д. Скрылев, С. К. Бабинет, В. В. Костик, М. Г. Бельдид //Тез. Всесоюз. науч.-тех. конф. «Технология очистки воды и создание водооборотных систем». — Одесса, 1989. — С. 91—92.
5. Белькевич П. И., Голованов Н. Г. Воск и его технические аналоги. — Минск: Наука и техника, 1980.—173 с.
6. Флотационное концентрирование истинно-и коллоидно-растворенных компонентов растворов с помощью тонкоэмульгированных твердых растворов ПАВ в парафине/Л. Д. Скрылев, С. К. Бабинет, В. В. Костик, А. Н. Пурнич//Тез. докл. Всесоюз. конф. «Современные проблемы хим. технологии». — Красноярск, 1986. — Т. 1. — С. 115—117.
7. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. Н. Химический анализ производственных сточных вод. — М.: Химия, 1974. — 336.
8. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии/Под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. — М.: Химия, 1986. — 216 с.
9. Ребиндер П. А. Физикохимия флотационных процессов. — М.; Л. — Свердловск: Изд-во АН СССР, 1933.—230 с.
10. Годен А. М. Флотация. — 2-е изд. — М.: Госгортехиздат, 1959.—653 с.
11. Скрылев Л. Д., Борисов В. А., Ткач Ю. А. О возможности флотационного выделения ионов цветных металлов с помощью щелочных солей смоляных кислот//Изв. вузов. Цвет. металлургия. — 1977. — № 1. — С. 7—10.

Одес. гос. ун-т им. И. И. Мечникова

Поступила
28. 02. 91