

## ФЛОТАЦИЯ ОКСОАНИОНОВ ВОЛЬФРАМА С ПОМОЩЬЮ СУСПЕНДИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЦЕТИЛАМИНА В ПАРАФИНЕ

Л. Д. Скрылев, В. В. Костик, А. Н. Пурич

В практике очистки сточных вод горно-обогатительных комбинатов и утилизаций ценных компонентов, содержащихся в шахтных водах, часто приходится сталкиваться с задачей выделения небольших количеств оксоанионов переходных металлов из больших объемов водных растворов [1, 2].

Один из наиболее перспективных путей решения указанной задачи основан на флотации оксоанионов переходных металлов, собранных из растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов катионных ПАВ в парафине [3]. Применение в качестве флотационных собирателей оксоанионов переходных металлов тонкосуспандированных 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 [3].

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

Объектами исследования служили растворы вольфрамата натрия, содержащие 25 мг вольфрама в 1 л ( $1.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л). В качестве собирателя использовали 1 %-ную водную суспензию твердого 6 %-ного раствора цетиламина в парафине, полученную по приведенной ранее методике [3].

Флотационную обработку растворов проводили при комнатной температуре на ранее описанной [4] пневматической флотационной установке.

Степень флотационного выделения вольфрама ( $\alpha$ ) из раствора рассчитывали по уравнению

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

где  $C_0$  и  $C$  — концентрация вольфрама в растворе до и после флотации.

Дисперсный анализ твердой фазы суспензии собирателя осуществляли с помощью микроскопа МБИ-11, снабженного фотонасадкой (анализ показал, что частицы суспензии шарообразны, близки по размерам и имеют средний радиус  $7.5 \cdot 10^{-5}$  см).

Адсорбцию оксоанионов вольфрама суспендированным 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 течение 10 мин. Затем содержимое колбы центрифугировали на лабораторной центрифуге ЦЛС-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 [5].

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 (флотируемого продукта взаимодействия частиц собирателя с оксоанионами вольфрама [6]) принимали равным их  $\zeta$ -потенциалу, который определяли методом микроэлектрофореза [7].  $\zeta$ -Потенциал пузырьков воздуха измеряли методом вращающегося цилиндра [8].

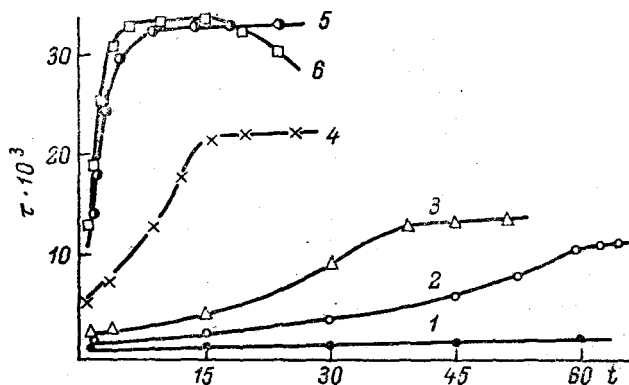


Рис. 1. Изменение во времени  $t$  (мин) мутности  $\tau$  ( $\text{см}^{-1}$ ) суспензий сублата, содержащих различное количество  $\text{NaCl}$ .

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

Суммарную величину энергии взаимодействия частиц сублата друг с другом ( $U$ ) вычисляли путем сложения энергий их ионно-электростатического отталкивания ( $U_0$ ) и дисперсионного притяжения ( $U_m$ )

$$U = U_0 + U_m. \quad (2)$$

Энергию ионно-электростатического взаимодействия частиц сублата, обусловленную перекрытием их двойных электрических слоев, находили с помощью уравнения [9]

$$U_0 = \frac{\epsilon R \psi^2}{2} \ln [1 + \exp(-\kappa H)], \quad (3)$$

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

$$\kappa = \left[ \frac{4\pi e^2 \Sigma n Z}{\epsilon k T} \right]^{0.5}, \quad (4)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $n$  — число ионов в  $1 \text{ см}^3$  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 [10]

$$U_m = - \frac{AR}{12H}, \quad (5)$$

где  $A$  — постоянная Гамакера.

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

$$A = \left[ \frac{8 \cdot 10^{-22} \gamma^4}{C_n Z^6} \right]^{0.5}, \quad (6)$$

в котором

$$\gamma = \frac{\left[ \exp\left(\frac{eZ\psi}{2kT}\right) - 1 \right]}{\left[ \exp\left(\frac{eZ\psi}{2kT}\right) + 1 \right]}, \quad (7)$$

а  $C_K$  — концентрация электролита, соответствующая порогу быстрой коагуляции частиц сублата [6].

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  $\text{NaCl}$ , равной  $6 \cdot 10^{-2}$  моль/л (соответствующей порогу быстрой коагуляции  $C_K$ ), скорость коагуляции остается практически постоянной.

Проведенные исследования показали (рис. 2), что суспендированный твердый раствор цетиламина в парафине является эффективным адсор-

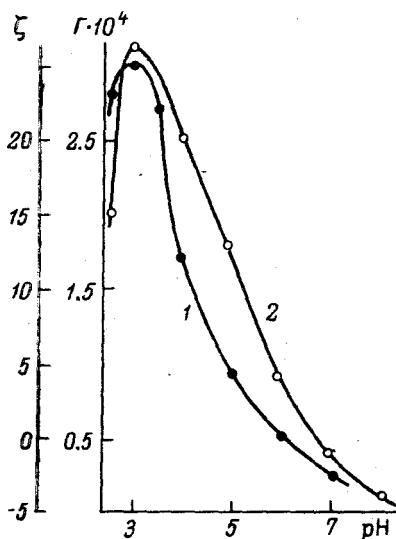


Рис. 2. Влияние концентрации ионов водорода на адсорбцию оксоанионов вольфрама  $\Gamma$  (моль/г) частицами суспензии твердого раствора цетиламина в парафине (1) и  $\zeta$ -потенциал (мВ) частиц сублата (2).

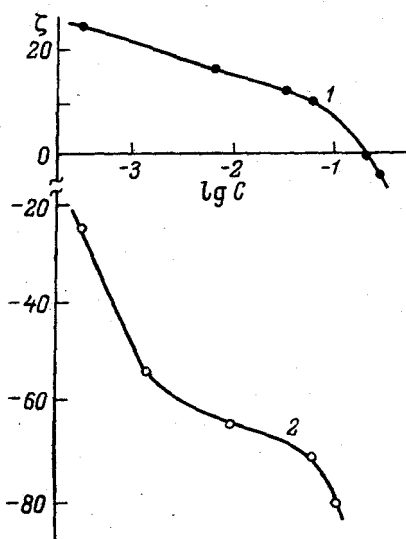


Рис. 3. Влияние концентрации  $\text{NaCl}$  на  $\zeta$ -потенциал частиц сублата (1) и пузырьков воздуха (2).  
 $C$  — концентрация  $\text{NaCl}$  (моль/л).

бентом оксоанионов вольфрама. Обработка им растворов, содержащих вольфрамат натрия, и последующее разделение твердой и жидкой фаз растворов центрифугированием позволяет при  $\text{pH}=3$  практически полностью выделять из растворов оксоанионы вольфрама. Расход адсорбента при этом, в пересчете на цетиламин, не превышает 0.9 моля на 1 моль вольфрама.

Выделить из растворов вольфрамата натрия суспендированные в них частицы твердого раствора цетиламина в парафине флотацией не удастся, хотя взаимодействие частиц сублата и пузырьков воздуха, казалось бы, должно происходить, так как, согласно проведенным электрокинетическим измерениям, они в рассматриваемых условиях ( $\text{pH}=3$ ) заряжены противоположно (рис. 3).

Наблюдаемое явление можно объяснить [12] неспособностью частиц сублата, адсорбировавшихся на поверхности пузырьков воздуха, к ламинарной [13] коагуляции, сопровождающейся обычно образованием прочных гелеобразных поверхностных пленок, обеспечивающих [14, 15] необходимую для нормального течения процесса флотации устойчивость пены (пенки). Сказанное хорошо согласуется с тем, что расчетная величина суммарной энергии взаимодействия сближающихся в объеме раствора частиц сублата составляет  $1.27 \cdot 10^{-11}$  эрг, причем преобладающей 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 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 [16]).

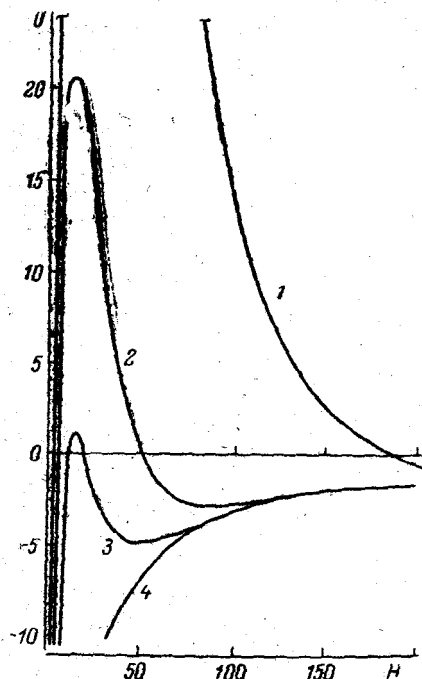


Рис. 4. Зависимость суммарной энергии взаимодействия частиц сублата  $U$  (кТ) от расстояния между ними  $H$  (Å).

Концентрация NaCl в суспензии сублата (моль/л): 1 —  $6 \cdot 10^{-3}$ , 2 —  $3 \cdot 10^{-2}$ , 3 —  $6 \cdot 10^{-2}$ , 4 —  $1.8 \cdot 10^{-1}$ .

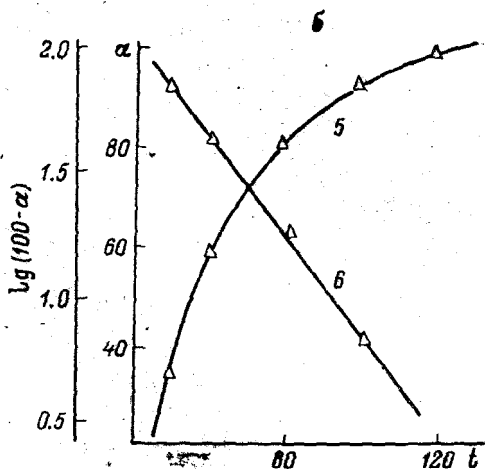
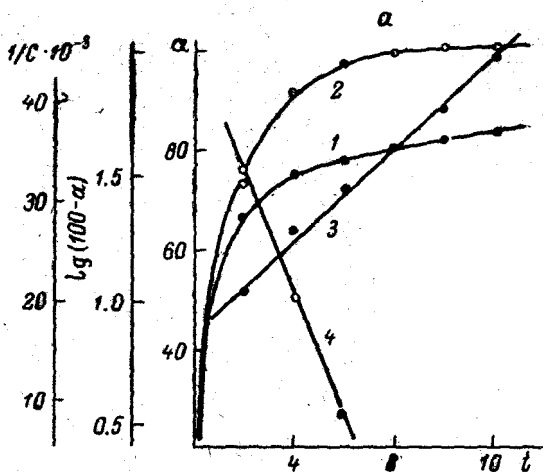


Рис. 5. Кинетика флотационного (а) и флотоэкстракционного (б) выделения вольфрама, собранного с помощью суспензии твердого раствора цетиламина в парафине (1, 2, 5) и зависимость  $1/C$  (3) и  $\lg(100-\alpha)$  (4, 6) от времени флотации  $t$  (мин).

$\alpha$  — степень флотационного выделения оксоанионов вольфрама (%).  
Концентрация NaCl в суспензии сублата (моль/л): 1, 3 —  $6 \cdot 10^{-2}$ , 2, 4 —  $1.8 \cdot 10^{-1}$ ; 5, 6 — 0.

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 гелеобразную пленку коагулюма.

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, адсорбированных на поверхности пузырьков воздуха, легко прийти к выводу о том, что скорость флотации ( $-dC/dt$ ) определяется величиной  $U_{\max}$  и от-

ношением толщины диффузной части двойного электрического слоя  $1/\kappa$  к радиусу частиц  $R$ .

Согласно литературе [12],

$$-\frac{dC}{dt} = KC^2, \quad (8)$$

где  $K = K' \cdot K''$  — константа скорости флотации, включающая в себя коэффициент пропорциональности  $K'$ , зависящий от гидродинамических условий флотационного процесса, и константу скорости коагуляции частиц сублата [17]

$$K'' = \frac{8\pi kT}{3\eta W}. \quad (9)$$

где  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды,  $W$  — фактор замедления коагуляции

$$W \approx \frac{1}{2\kappa R} \exp\left(\frac{U_{\max}}{kT}\right). \quad (10)$$

При отсутствии между частицами сублата энергетического барьера отталкивания (в условиях опытов, соответствующих рис. 4, кривая 4) кинетическое уравнение флотации имеет вид [12]

$$-\frac{dC}{dt} = KC, \quad (11)$$

где  $K$  — константа скорости флотации, зависящая только от гидродинамических условий флотационного процесса.

Опыт подтверждает сказанное. При наличии даже небольшого по величине барьера ионно-электростатического отталкивания (рис. 4, кривая 3) кинетика флотационного выделения вольфрама с помощью суспендированных твердых растворов цетиламина в парафине (рис. 5, кривая 1) описывается уравнением (8), аналогичным уравнению химической реакции второго порядка (рис. 5, кривая 3). В этом случае флотация сублата протекает эффективно лишь при коагуляционном взаимодействии частиц сублата друг с другом, обеспечивающем образование пленки, способной удержаться на поверхности раствора.

В отсутствие энергетического барьера отталкивания, когда к раствору прибавлено значительное количество хлорида натрия (рис. 4, кривая 4), кинетика флотационного выделения вольфрама (рис. 5, кривая 2) описывается уравнением (11), аналогичным уравнению химической реакции первого порядка (рис. 5, кривая 4). В этом случае на поверхности раствора образуется устойчивая пленка сублата, что благоприятствует быстрому и практически полному флотационному выделению вольфрама.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гольман А. М. Ионная флотация. М.: Недра, 1982. 144 с. — [2] Скрылев Л. Д., Менчук В. В., Сейфулина И. И. — Изв. вузов, Цвет. мет., 1980, № 1, с. 72—75. — [3] Скрылев Л. Д., Костик В. В., Пурич А. Н. — Изв. вузов, Цвет. мет., 1983, № 5, с. 68—72. — [4] Скрылев Л. Д., Пурич А. Н., Вабинец С. К. — Хим. технол., 1979, № 1, с. 8—10. — [5] Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965. 975 с. — [6] Кузькин С. Ф., Гольман А. М., Небера В. П., Гвоздева Н. Е., Плакса Н. Е. — Цвет. мет., 1970, № 6, с. 63—64. — [7] Руководство к практическим работам по коллоидной химии / О. Н. Григоров, И. Ф. Карпова, З. П. Козьмина и др. Л.: Химия, 1964. 330 с. — [8] Sicho S. Neue Berg — Bautechnik, 1971, Bd 1, № 12, p. 941—946. — [9] Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры Л.: Химия, 1971. 190 с. —

- [10] Дерягин Б. В., Ландау Л. Д. — ЖЭТФ, 1945, т. 15, № 11, с. 663—682. — [11] Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. М.: Химия, 1973. 150 с. — [12] Скрылев Л. Д., Легенченко И. А., Сазонова В. Ф., Кернер С. М. — Кол. ж., 1979, т. 41, № 3, с. 507—511. — [13] Ермоленко Н. Е., Плевнина Г. Н. — Кол. ж., 1939, т. 5, № 3, с. 193—199. — [14] Ребиндер П. А., Трапезников А. А. — ЖФХ, 1938, т. 12, вып. 5—6, с. 573—582. — [15] Ребиндер П. А. — Кол. ж., 1946, т. 8, № 3, с. 157—174. — [16] Хорн Р. Морская химия. М.: Мир, 1972. 398 с. — [17] Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. 400 с.

Поступила в Редакцию  
19 марта 1986 г.

УДК 541.123 : 536.77

ЖПХ, № 8, 1987 г.

## ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРА И ХЛОРА С ГРАФИТОМ

В. Ю. Миндин

Во многих процессах электролиза расплавленных галогенсодержащих электролитов с графитовым анодом имеет место выделение галогена на аноде при нормальном течении электролиза либо при нарушении нормального хода (анодный эффект), поэтому задача определения равновесного состава продуктов взаимодействия галогенов (преимущественно фтора и хлора) с графитом является достаточно актуальной.

Корректное решение этой задачи требует учета максимально возможного числа компонентов и того факта, что рассматриваемая система углерод—галоген является по существу открытой по галогену и продуктам взаимодействия, которые в процессе электролиза непрерывно переходят в газовую фазу, поэтому использование известных алгоритмов расчета равновесий в замкнутых системах [1] в данной ситуации затруднено.

Один из возможных простых способов решения поставленной задачи заключается в использовании представления о химических потенциалах элементов (ХПЭ). В работе [2] показано, что парциальное давление компонентов газовой фазы, для которой выполняется закон Дальтона, можно рассчитать по уравнению

$$p_j = \exp \left[ \left( \sum_{i=1}^m a_{ij} \mu_i - G_j^0 \right) / RT \right], \quad (1)$$

где  $p_j$  — парциальное давление  $j$ -того компонента,  $a_{ij}$  — число атомов элемента  $i$  в  $j$ -том компоненте,  $\mu_i$  — химический потенциал  $i$ -того элемента,  $G_j^0$  — энергия Гиббса  $j$ -того компонента в стандартном состоянии,  $m$  — число элементов в системе.

Так как анализируемая система состоит из углерода и галогена, то для решения поставленной задачи необходимо знать ХПЭ углерода и галогена для заданных температуры и давления. Так как функция, описывающая энергию Гиббса системы, выпукла, то фиксированному отношению углерод : галоген в системе при постоянных давлении и температуре отвечает единственная пара значений химических потенциалов углерода и галогена. Исходя из этого удобно переформулировать задачу, а именно рассчитать для заданных ХПЭ при заданной температуре парциальные давления всех газообразных компонентов по уравнению (1), затем общее давление газовой фазы:

$$P = \sum_{j=1}^n p_j \quad (2)$$