

УДК 628.612.765

ИЗВЕСТИЯ ВУЗов «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ».
– Т. 35. – № 11 – 12. – 1992. – С. 75 – 79.

Л.Д. Скрылев, М.Г. Бельдий, С.К. Бабинец, В.В. Костик
ТОКОДИСПЕРГИРОВАННЫЙ ОМЫЛЕННЫЙ ТОРФЯНОЙ ВОСК КАК
ФЛОТАЦИОННЫЙ СОБИРАТЕЛЬ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
(Одесский государственный университет им. И.И.Мечникова)

В работе показано возможность использования тонкодиспергированного омыленного торфяного воска в качестве флотационного собирателя ионов никеля и меди. Установлено, что степень выделения из раствора этих ионов имеет место в области значений рН близких 10, в которой частицы сублата наиболее гидрофобны. Расход собирателя, необходимый для реализации флотационного процесса, составляет 0,6 – 0,8 г/дм³ раствора. Активной – взаимодействующей с ионами тяжелых металлов, составляющей окисленного торфяного воска, являются карбоксильные группы.

Наиболее распространенными флотационными собирателями ионов тяжелых металлов являются [1] водорастворимые производные синтетических жирных кислот, полученных [2] путем окисления нефтяного парафина кислородом воздуха при температуре 101 – 105°С. Однако выпуск их довольно ограничен. Поэтому поиск веществ, способных заменить синтетические жирные кислоты в процессах флотационного выделения ионов тяжелых металлов, представляет собой актуальную задачу.

В данной работе приводятся результаты опытов, поставленных с целью выяснения возможности использования в качестве флотационных собирателей ионов тяжелых металлов (никеля и меди) водных дисперсий омыленного торфяного воска, полученных путем растворения 2 г торфяного воска (с омыляемой фракцией, равной 80,7%) в 198 мл дистиллированной воды, постоянно подщелачиваемой КОН до рН = 11,6.

Принципиальная возможность использования торфяного воска, выделенного с помощью экстракции бензином при 80°С из верхового битумированного торфа и последующей очистки экстракта [3], в качестве флотационного собирателя, ионов тяжелых металлов, вытекает из его химического состава, включающего в себя свободные жирные кислоты нормального строения С₈ – С₂₈, их сложные эфиры, спирты.

Флотационную обработку растворов, содержащих 50 мг/л ионов никеля или меди, осуществляли на установке, описанной ранее [4]. Собиратель в никель- и медьсодержащие растворы вводили до корректирования исходного значения их рН, равного 6,0.

Значения рН растворов измеряли с помощью рН-метра рН – 121 со стеклянным электродом и изменяли путем прибавления к ним 0,1 н раствора КОН или HCl.

Анализ растворов на содержание в них ионов флотируемого металла проводили колориметрически по стандартным методикам [5].

ИК спектры таблетированных с KBr собирателя (воска до адсорбции на нем ионов никеля или меди) и сублатов (продуктов взаимодействия собирателя с ионами никеля и меди и их гидроксидов) [1] снимали на спектрофотометре типа Perkin-Elmer – 577 в области 4000 – 200 см⁻¹. Интерпретацию ИК спектров проводили в соответствие с известными корреляциями [6].

Термический анализ сублатов осуществляли на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdei в платиновом тигле в интервале температур 20 – 500°C. Скорость нагрева образцов сублатов составляла 10 град/мин, навеска сублатов равнялась 200 – 300 мг. Эталонном служил свежепрокаленный оксид алюминия.

Краевой угол смачивания торфяного воска определяли на установке, подробной описанной в работе [7]. Для этого в стеклянную кювету наливали дистиллированную воду, помещали в нее 1 г воска и термостатировали кювету при температуре, несколько превышающей температуру плавления воска (78°C) в течении 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 последнюю исследуемый раствор. Затем на поверхность пластинки воска со стороны исследуемого раствора наносили пузырек воздуха и спустя 10 мин (опыты показали, что этого времени достаточно для установления адсорбционного равновесия) приступали к измерению.

Проведенные исследования, результаты части которых представлены на рис. 1 – 3, показали, что омыленный торфяной воск может быть использован в качестве эффективного собирателя ионов тяжелых металлов.

Механизм собирательного действия торфяного воска связан, очевидно [8], с адсорбцией ионов тяжелых металлов и продуктов их гидролиза на поверхности его частиц.

Максимальная степень флотационного выделения из растворов ионов никеля и меди имеет место в щелочной среде при значениях рН близких 10, т.е. в той области значений рН растворов (рис. 1),

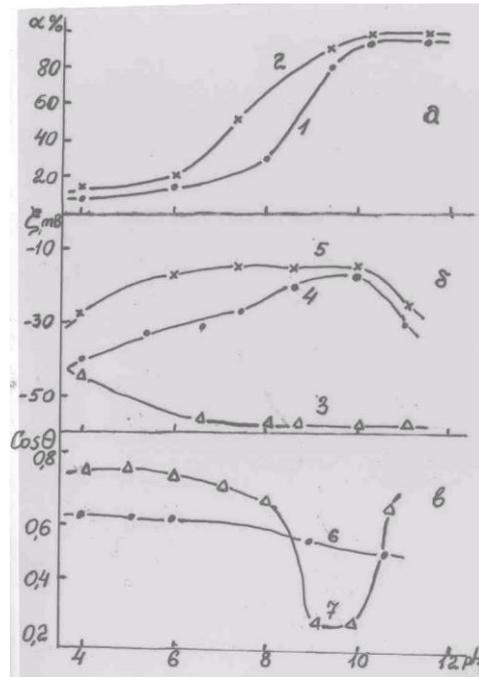


Рис. 1. Влияние рН среды на **а** – степень (α) флотационного выделения ионов никеля (1) и меди (2), собранных с помощью омыленного торфяного воска; **б** – электрокинетический (ξ) потенциал частиц торфяного воска (3), никель- (4) и медьсодержащего (5) сублата; **в** – краевой угол смачивания торфяного воска ($\cos \Theta$) раствором сульфата никеля (6) и дистиллированной водой (7).

в которой никель и медь находятся в растворе в основном в форме MeOON^+ и $\text{Me}(\text{OH})_2$ (где Me – атом никеля или меди) частицы собирателя (омыленного торфяного воска) несут максимальный отрицательный заряд (равный приблизительно -60 мВ), а частицы сублата – минимальный (равный приблизительно $-(15 - 20)$ мВ). Это указывает на то, что наиболее флотационно активными формами никеля и меди являются ионы $\text{Me}(\text{OH})^+$ и частицы положительно заряженных гидроксидов $\text{Me}(\text{OH})_2$.

Область значений рН, оптимальных для флотационного выделения ионов никеля и меди, совпадает (рис. 1) с областью значений рН, в которой частицы сублата обладают минимальной гидрофильностью, что подтверждает известное положение [9] о связи величины электрокинетического (ξ) потенциала коллоидных со степенью их гидротации.

Расход собирателя, необходимый для реализации флотационного процесса, составляет $0,8 \text{ г/дм}^3$ раствора (рис. 2).

Активной – взаимодействующей с ионами тяжелых металлов составляющей окисленного торфяного воска, являются полярные (карбоксильные) группы карбоновых кислот. Сказанное подтверждается данными ИК спектроскопических исследований (табл.), из которых следует, что в ИК спектрах торфяного воска отчетливо проявляется полоса

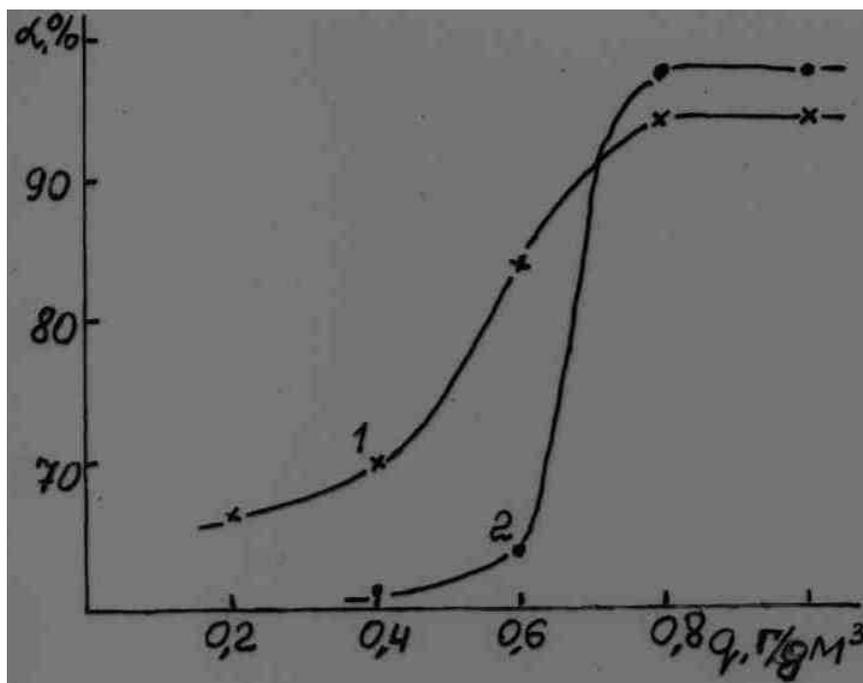
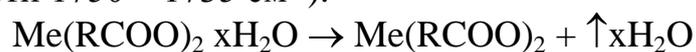


Рис. 2. Влияние расхода омыленного торфяного воска (q) на степень (α) флотационного выделения собранных с его помощью ионов никеля (1) и меди (2)

поглощения, характерная для насыщенных карбоновых кислот (1720 см^{-1}). Аналогичная полоса поглощения имеется и в спектрах сублатов, выделенных из кислых растворов ($\text{pH} = 5,5$). В спектрах сублатов, выделенных из щелочных растворов ($\text{pH} = 9,5$), эта полоса отсутствует, зато в них появляется новая полоса, которая может быть отнесена к колебаниям связи Me-OH (850 см^{-1}). В ИК спектрах всех сублатов имеются полосы поглощения, характерные для мыл карбоновых кислот (1460 см^{-1}).

Кроме вышеуказанных полос поглощения в ИК спектрах торфяного воска и сублатов присутствуют полосы, характерные для кристаллизационной воды (3440 см^{-1}), симметричных и ассиметричных валентных колебаний метильных и метиленовых групп (в области $2920 - 2860 \text{ см}^{-1}$), и валентных колебаний карбоксильных групп (1740 см^{-1}). Имеются в них также полосы, присущие спиртам (1260 см^{-1}) и сложным эфирам (в области $1750 - 1735 \text{ см}^{-1}$).



Конечным продуктом термолиза являются оксиды флотируемых металлов.

Сказанное подтверждает приведенная на рис. 3, в качестве примера, дериватограмма сублата, выделенного из медьсодержащего раствора с $\text{pH} = 9,5$.

Таблица

Характеристические частоты поглощения торфяного воска, никель- и медьсодержащих сублатов, выделенных из растворов со значением рН 5,5 (А) и 9,5 (Б), продуктов термоллиза сублата при температуре 680°С, а также веществ сравнения – карбоновых кислот, их сложных эфиров, спиртов, мыл карбоновых кислот

Объект исследования	Характеристические частоты поглощения	Отнесение
<i>Торфяной воск</i>	3440	$\nu(\text{OH})$
	2920	$\nu(\text{CH}_3)$
	2860	$\nu(\text{CH}_2)$
	1740 – 1700, 1100	$\nu(\text{CO})$
	1460	$\delta(\text{CH}_3)$
	1260	$\delta(\text{OH})$
	710	$\delta(\text{CH}_2)$
<i>Сублат А</i>	2920	$\nu(\text{CH}_3)$
	2860	$\nu(\text{CH}_2)$
	1720	$\nu(\text{CO})$
	1460	$\delta(\text{CH}_3)$
<i>Сублат Б</i>	3440	$\nu(\text{OH})$
	2920	$\nu(\text{CH}_3)$
	2860	$\nu(\text{CH}_2)$
	1460	$\delta(\text{CH}_3)$
	1100	$\nu(\text{CO})$
	850	$\nu(\text{OH})$
	710	$\delta(\text{CH}_2)$
<i>Продукты термоллиза</i>	400	$\nu(\text{Me-O})$
<i>Спирты</i>	3610	$\nu(\text{OH})$
	1260	$\delta(\text{OH})$
	1120	$\nu(\text{CO})$
<i>Сложные эфиры</i>	1750 – 1735	$\nu(\text{CO})$
<i>Карбоновые кислоты</i>	2700 – 2500	$\nu(\text{OH})$
	1440 – 1395	$\nu(\text{CO})$
	1420 – 1300	$\delta(\text{COO})$
	1350 – 1180	$\nu(\text{CH}_2)$
<i>Мыла жирных кислот</i>	1610 – 1550	$\nu(\text{COO})$
	1460	$\delta(\text{CH}_2)$
	1400 – 1300	$\nu(\text{COO})$

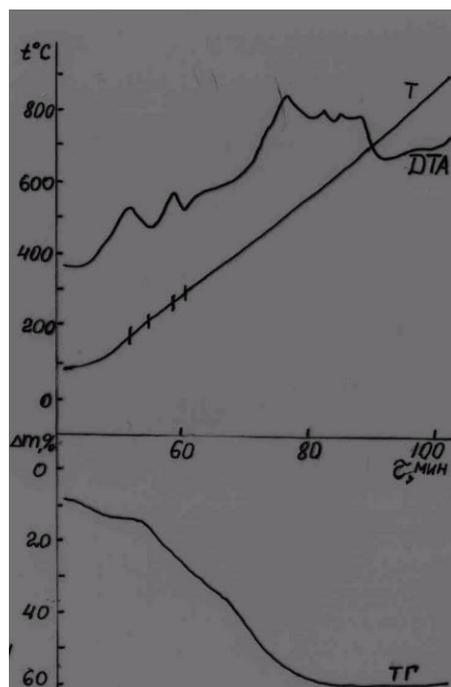


Рис. 3. Дериватограмма сублата, выделенного с помощью омыленного торфяного воска из медьсодержащего раствора с рН = 9,5

Как видно из рисунка кривая ДТА имеет пик дегидротации с максимальной точкой при температуре 85°C, которой соответствует потеря массы образца, равная 4,4 %.

Безводный сублат начинает разлагаться при температуре 150°C. В интервале температур 150 – 680°C наблюдаются сложные тепловые эффекты: экзотермы с максимумами при температуре 180 и 270°C, обусловленные сгоранием промежуточных органических веществ; экзотерма с экстремальной точкой при температуре 510°C, обязанная своим появлением возгоранию углерода, образовавшегося в результате термической деструкции органической части сублата.

Разложение сублата происходит с большой скоростью и сопровождается появлением на кривой ДТА двух эндо-эффектов при 210 и 300°C. Общая потеря массы в процессе термолиза составляет приблизительно 60%-тов. Конечный продукт термолиза представляет собой оксид флотируемого металла, о чем свидетельствуют ИК спектры этих продуктов (см. табл.), которые содержат полосу поглощения в области 100 см^{-1} , относящуюся к валентным колебаниям связи металл – кислород ($\nu\text{Me-O}$).

Литература

1. Себба Ф. Ионая флотация. М.: Металлургия. 1965. 160 с.
2. Шейхет Ф.И. Материаловедение химикатов, красителей и моющих средств. М.: Легкая индустрия. 1969. 324 с.
3. Белькевич П.И., Голованов Н.Г. Воск и его технические аналоги. Минск: Наука и техника. 1983. 173 с.
4. Скрылев Л.Д. и др. Флотационное концентрирование истинно- и коллоидно-растворенных компонентов растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов ПАВ в парафине. Тез. докл. Всес. конф. «Современные проблемы химической технологии». Красноярск. 1986, т. 1. С. 115 – 117.
5. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.Н. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
7. Ребиндер П.А. Физико-химия флотационных процессов. М.-Л.: Свердловск: Изд. АН СССР, 1933. 230 с.
8. Скрылев Л.Д. и др. Флотационное выделение ионов кобальта, собранных с помощью тонкодиспергированных твердых растворов насыщенных жирных кислот в парафине. Изв. Вузов. Цветная металлургия. 1986, № 3. С. 2 – 5.
9. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. (Под ред. Фролова Ю.Г., Гродского А.С.) М.: Химия, 1986. 216 с.
10. Скрылев Л.Д. и др. Продукты взаимодействия хлорида лантана и каприната калия. Укр.хим.журн., 1981, т. 47, № 6. – С. 596 – 599.

Кафедра физической
и коллоидной химии

Поступила в редакцию