Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLII, вып. 3, 1963 г.

ВЫДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОННОЙ ФЛОТАЦИЕЙ

Т. Ф. Полтаранина

В последние годы в литературе появились сведения о возможности применения метода ионной флотации для извлечения элементов из растворов [1, 5 — 10]. Этот метод наиболее эффективен для растворов низких концентраций. Так, Ф. Себба считает метод ионной флотации основным способом получения металлов из разбавленных растворов — даже из морской воды [5, 6]. Компания Armour надеется применить процесс ионной флотации для извлечения металлов из рудничных вод [8—10], а группа американских инженеров исследовала возможность извлечения стронция из отработанных вод атомной промышленности [7].

Ионная флотация — обычный процесс пенной флотации. Обычной пенной флотацией в минеральном обогащении извлекаются минерал или группа минералов, обработанных соответствующими реагентами, а в процессе ионной флотации извлекаются продукты взаимодействия растворенного вещества с добавленным реагентом. В раствор вводится поверхностно-активное вещество, имеющее сродство с одним или группой элементов, находящихся в растворе. Предполагается, что при взаимодействии поверхностно-активного вещества с ионами раствора образуются поверхностно-активные комплексы, которые и концентрируются на поверхности. Граница раздела жидкость—газ увеличивается посредством введения пузырьков воздуха или газа в раствор. Если поверхностно-активное вещество обладает слабыми вспенивающими свойствами, то в раствор добавляют вспениватель.

В качестве поверхностно-активных веществ предлагается широкий ряд реагентов под общим названием *мыла.* К ним относятся соли жирных кислот, углеводородная цепь которых содержит больше 8 атомов углерода, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты, амины и их производные (простые аминокислоты, аминополикарбоксильные и полиаминокарбоксильные кислоты).

Выбор реагента, который бы удалял данный ион из раствора, зависит от многих факторов: типа иона, в котором находится данный металл в растворе, наличия ионов других металлов, от их концентрации, устойчивости комплексов, образующихся при взаимодействии реагента с ионами, от вспенивающей способности реагента. Несомненно, большое значение при выборе реагента имеет возможность его регенерации. Применение процесса ионной флотации в большинстве случаев эффективно только при регенерации применяемого реагента.

Какого-нибудь общего правила для выбора реагента, взаимодействующего с определенными ионами, нет. Авторы метода предлагают два возможных пути [8]: 1) экспериментальный подбор селективно дей-

ствующего реагента (путь очень длинный и пригодный для данного сочетания компонентов); 2) использование положения металлов в ряду напряжений, полагая, что с мылом будет взаимодействовать ион того металла, потенциал которого более электроположителен, чем металл мыла.

Мыла тяжелых металлов почти нерастворимы в воде, и выбор растворителя затруднителен. Кроме того, известно, что ряд напряжений металлов построен для определенной концентрации металлов (1 *г-экв/л*) и при изменении концентрации, особенно для металлов, потенциалы которых близки, или при наличии другого вещества в растворе, положение металлов в ряду будет меняться [2]. Взаимодействие мыл жирных кислот с металлами в растворе не всегда определяется положением металлов в ряду напряжений. Так, кобальтовое мыло вытесняет из раствора трехвалентное железо и цинк, хотя потенциал цинка более электроотрицателен, чем кобальта.

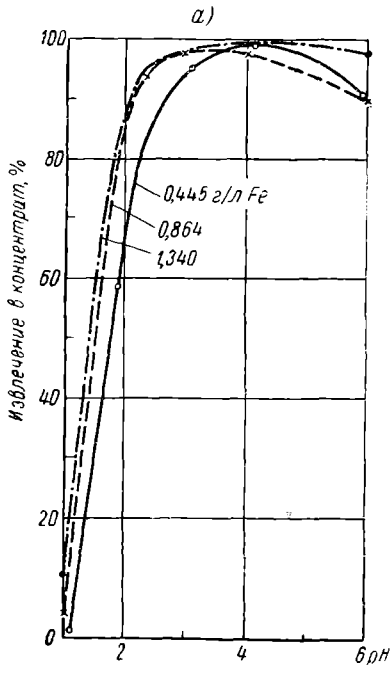
Возможно, порядок выделения металлов из растворов ионной флотацией будет определяться, как и при других процессах, растворимостью соединений, образующихся при взаимодействии поверхностно-активного вещества с ионами металлов в растворе [4, 11]. Сведений о реакциях между мылами и тяжелыми металлами мало. В основном они относятся к составу твердых пленок, образующихся при взаимодействии ионов металлов с жирной кислотой на поверхности чрезвычайно разбавленных растворов солей тяжелых металлов [12, 13, 14]. Состав соединений, образующихся при ионной флотации, не изучался.

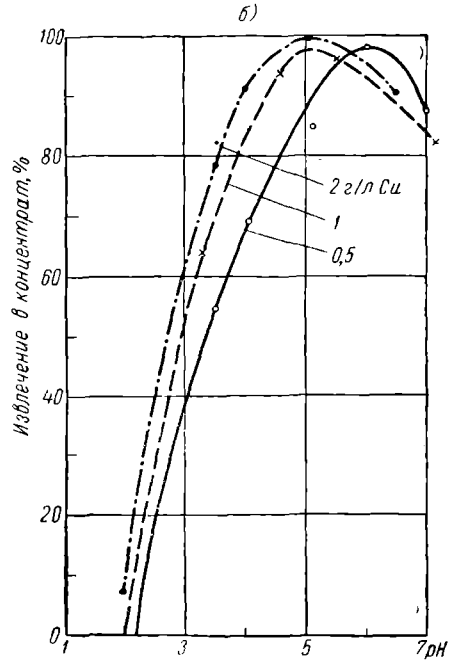
Приводим результаты поисковых опытов, проведенных с целью выяснения возможности флотации тяжелых цветных металлов из разбавленных простых растворов мылами жирных кислот. Для приготовления растворов использовались химически чистые сульфаты металлов. В качестве реагентов применялись натриевые мыла карбоновых кислот фракций $C_7 — C_9$ и $C_{10} — C_{16}$ со средним молекулярным весом 153 и 207, выпускаемые Шебекинским комбинатом. Мыло готовилось смешением стехиометрических количеств жирной кислоты и едкого натра. Едкий натр в виде *2N* раствора приливался при помешивании в подогретую до 60° кислоту. Концентрация раствора мыл 0,218 *м/л* для $C_{10} — C_{16}$ и 0,57 *м/л* для фракции $C_7 — C_9$. Расход мыла во всех опытах теоретический: для флотации железа — 3 моля/моль металла, для флотации меди, цинка, кобальта и никеля — 2 моля/моль металла.

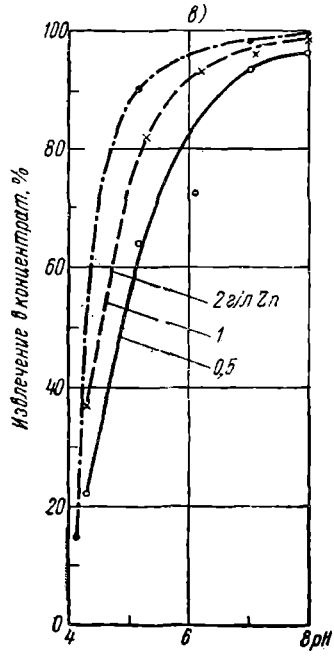
Опыты проводились во флотационной машинке НИГРИзолото емкостью 300 *мл* с числом оборотов вала 1750 в минуту. Исходный раствор с расчетным количеством реагента выливался в машинку. Необходимое значение pH устанавливалось добавлением H_2SO_4 или NaOH. Раствор перемешивался с реагентом в течение 3 *мин* при закрытой воздухоподводящей трубке, а затем подвергался флотации; время флотации от 3 до 20 *мин* (в зависимости от флотируемого металла, его концентрации в растворе и величины pH).

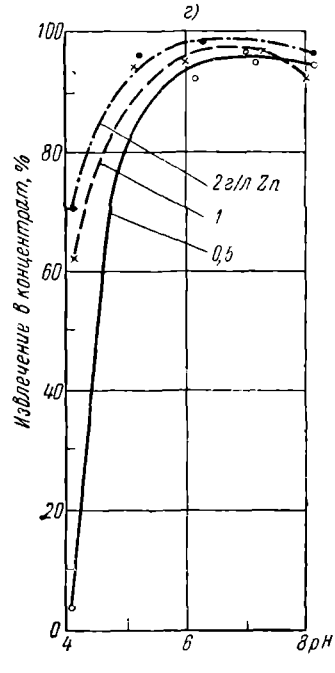
В хвостах флотации определялось содержание металла. В некоторых опытах анализировался и концентрат. Получаемый пенный продукт переносился в делительную воронку для отделения отстоявшейся водной фазы. Из оставшегося мыла металл реэкстрагировался серной кислотой (расход кислоты 120% к теоретически необходимому). Анализировались водная фаза, кислотная фаза и промывные воды.

Флотация железа. Опыты с применением натриевого мыла кислоты $C_7—C_9$ показали, что в растворе образуются очень клейкие и вязкие соединения, которые налипают на импеллер, решетку и стенки машинки. При флотации из раствора, содержащего 0,5 *г/л* железа (pH около 3,5), выход концентрата очень мал. Почти все образовавшиеся соединения прочно налипают на части машинки и в хвосты не попа-


а)
Извлечение в концентрат, %
100
80
60
40
20
0
2
4
6 pH
0,445 г/л Fe
0,864
1,340


б)
Извлечение в концентрат, %
100
80
60
40
20
0
1
3
5
7 pH
2 г/л Cu
1
0,5


в)
Извлечение в концентрат, %
100
80
60
40
20
0
4
6
8 pH
2 г/л Zn
1
0,5


г)
Извлечение в концентрат, %
100
80
60
40
20
0
4
6
8 pH
2 г/л Zn
1
0,5

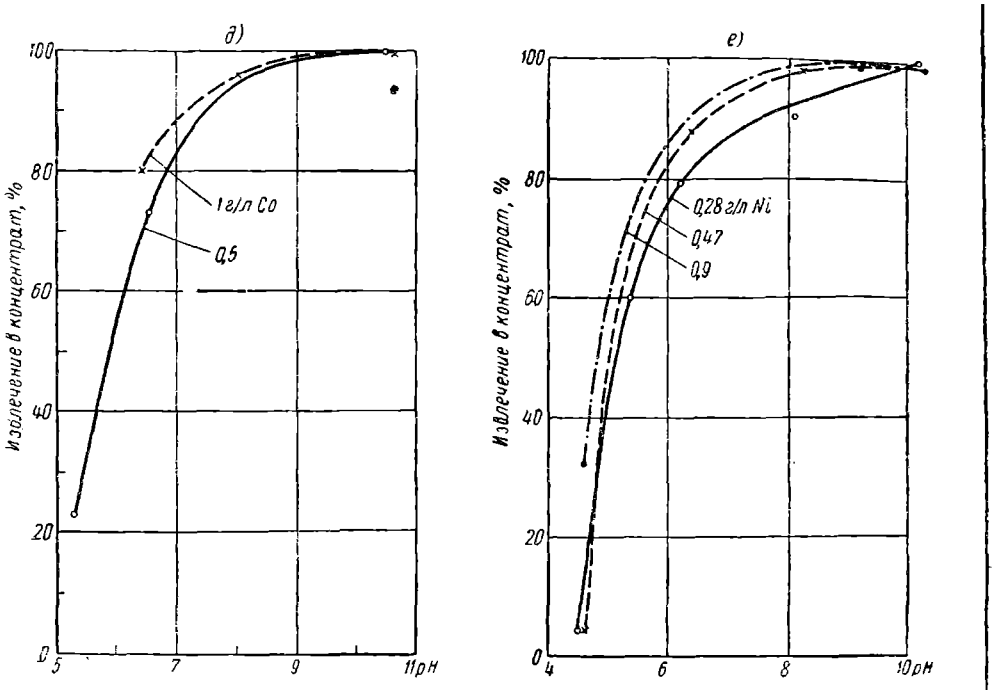


Рис. 1. Влияние pH раствора на флотацию: *а* — железа натриевыми мылами кислот C_{10}—C_{16}; *б* — меди натриевыми мылами кислот C_{10}—C_{16}; *в* — цинка натриевыми мылами кислот C_7—C_9; *г* — цинка натриевыми мылами кислот C_{10}—C_{16}; *д* — кобальта натриевыми мылами кислот C_{10}—C_{16}; *е* — никеля натриевыми мылами кислот C_{10}—C_{16}

дают. Хвосты получаются бесцветными и прозрачными. Потери железа в хвостах 4,2%. В дальнейшем флотационные опыты проводили только с натриевым мылом кислоты C_{10} — C_{16} (рис. 1, *а*).

Из растворов с pH$\leqslant$1 железо не флотируется, на поверхность раствора всплывают крупинки жирной кислоты. По мере повышения pH на поверхности раствора появляется прочная оранжевая пена, извлечение железа в нее тем выше, чем выше pH раствора. Максимальное извлечение железа 98—99% достигается при pH, равном 3,5—4. При этом максимум извлечения смещается в сторону более низких значений pH по мере повышения концентрации железа в исходном растворе. При дальнейшем повышении pH в растворе образуются мелкие флокулы, они плохо флотируются, и извлечение железа в пенный продукт при pH=5,9 снижается до 90%.

Из пенного продукта железо легко реэкстрагируется серной кислотой, если пенный продукт не спрессован. Содержание железа в реэкстракте повышается в 10—15 раз по сравнению с исходным раствором (при флотации из раствора 0,5 *г/л* железа). При флотации из более концентрированных растворов повышение концентрации значительно ниже, так как в пену переходит большое количество воды и при отстаивании она отделяется неполностью.

Флотация меди. Применение мыла кислот C_7 — C_9 для флотации меди не дает удовлетворительных результатов. В растворах с низким значением pH (3—4) флотации нет, идет экстракция. На поверхности раствора появляются голубые капли экстрагированной меди. С увеличением pH от 5 до 7 в растворе образуются очень вязкие хлопья,

часть которых переходит в пену, а большая часть прилипает к стенкам и валу машинки. Хвосты получаются мутными, взвесь не отстаивается и не отфильтровывается. При центрифугировании ($n=6000$ *об/мин*) взвесь также не отделяется. В растворах с pH$\leqslant$2 при флотации мылом кислоты $C_{10}-C_{16}$ медь не флотируется (рис. 1, *б*). По мере повышения pH появляется прочная пена, извлечение меди в пенный продукт растет до определенного значения pH, характерного для каждой концентрации раствора, а затем снижается. Максимальное извлечение меди 97—99% из растворов различных концентраций соответствует pH=6 при 0,5 *г/л* Cu; pH=5,5 при 1 *г/л* Cu; pH=4,5 при 2 *г/л* Cu.

Переход воды в пену при флотации из раствора 0,5 *г/л* меди составляет лишь 5—10% от объема машинки, а при флотации из растворов, содержащих 1 и 2 *г/л* меди, в пену переходит до 45% исходного раствора.

Флотация цинка. Из раствора, содержащего 0,5 *г/л* цинка, он успешно флотируется мылом кислоты C_7-C_9 (рис. 1, *в*). Извлечение цинка достигается 95% при pH=8, при этом в пену переходит небольшое количество воды (10—15% от объема машинки). По мере понижения pH раствора выход пенного продукта уменьшается, и извлечение цинка резко снижается. Из раствора с pH=4 цинк не флотируется, на поверхности появляются жирные желтоватые хлопья, которые, вероятно, экстрагируют либо сорбируют небольшое количество цинка (содержание цинка в растворе при этом снижается до 0,4 *г/л*)

Флотация цинка из растворов, содержащих 1 и 2 *г/л* цинка, протекает аналогично, но кривые извлечения цинка в зависимости от pH раствора идут круче: уже при pH, равном 5,5—6, в пенный продукт извлекается 85—92% цинка. Из растворов с pH=8 извлекается 98—99% цинка, хвосты получаются бесцветными, прозрачными. Выход пенного продукта большой, в него переходит 30—60% раствора.

Цинк хорошо флотируется мылом $C_{10}-C_{16}$ (рис. 1, *г*). Уже при pH, равном 5—5,5, образуется обильная прочная пена, извлечение цинка в нее составляет 80—90% из раствора, содержащего 0,5 *г/л* цинка, и 90—95% — из растворов концентрацией 1 и 2 *г/л* цинка. Максимальное извлечение цинка (95—99%) достигается при pH, равном 6—7 Флотация цинка мылом кислоты $C_{10}-C_{16}$ идет очень интенсивно, выход пенного продукта большой, в него переходит много воды. С увеличением загрузки реагента (при повышении концентрации цинка в исходном растворе) объем пенного продукта резко возрастает. При флотации из раствора, содержащего 2 *г/л* цинка, объем пенного продукта в 2—2,5 раза больше объема исходного раствора. Пенный продукт устойчивый, при отстаивании медленно выделяет воду. Применять мыло кислоты $C_{10}-C_{16}$ для флотации можно только при низких содержаниях цинка в растворе.

Флотация кобальта. Кобальт начинает флотироваться из растворов с pH, равным 5,3, но выход концентрата очень мал, хвосты получаются богатыми, извлечение кобальта в концентрат составляет 25% (рис. 1, *д*) По мере повышения pH раствора выход пенного продукта увеличивается, хвосты получаются бесцветными, прозрачными. Максимальное извлечение кобальта (99,5%) соответствует растворам с pH, равным 10. Флотация идет быстро (7 *мин*), выход пенного продукта большой, в него переходит 20—27% раствора. При отстаивании вода быстро выделяется.

Флотация никеля. В растворах с низким значением pH (4,5—4,6) флотации нет, на поверхность всплывают крупинки жирной кислоты (рис. 1, *е*). При повышении pH до 6—6,3 появляется обильная пена, извлечение никеля в нее составляет 75—85%. При pH, равном 8—10, флотация идет бурно, хвосты получаются бесцветными и прозрачными,

при этом извлекается до 98—99% никеля. При флотации из раствора, содержащего 1 *г/л* никеля, в пену переходит до 30—45% раствора, но при отстаивании вода быстро выделяется.

Таким образом, в растворах с низким значением pH (около 2) флотируется только железо (при использовании мыла кислоты C_{10} — C_{16}). По-видимому, эти условия пригодны для селективного извлечения железа из сложного раствора. Предварительные опыты, поставленные с целью выделения железа из раствора, содержащего железо и медь (1 : 1), показали, что пенный продукт содержит 85—92% железа и 8—15% меди, либо за счет механического увлечения водной фазы, либо за счет образования медного мыла.

Эффективность процесса ионной флотации наглядно оценивается степенью обогащения — отношением содержания металла в концентрате к содержанию его в исходном растворе [3]. На рис. 2 показаны значения степени обогащения, рассчитанные по сокращению объема раствора при оптимальных условиях флотации каждого металла. Степень обогащения зависит не только от концентрации исходного раствора, но и от pH: по мере повышения pH раствора степень обогащения несколько снижается, так как наблюдается более сильное пенообразование и в пенный продукт переходит больше водной фазы. Бо́льшая часть раствора, перешедшего в концентрат (около 60—80%), быстро выделяется при отстаивании (в течение 30—60 *мин*).

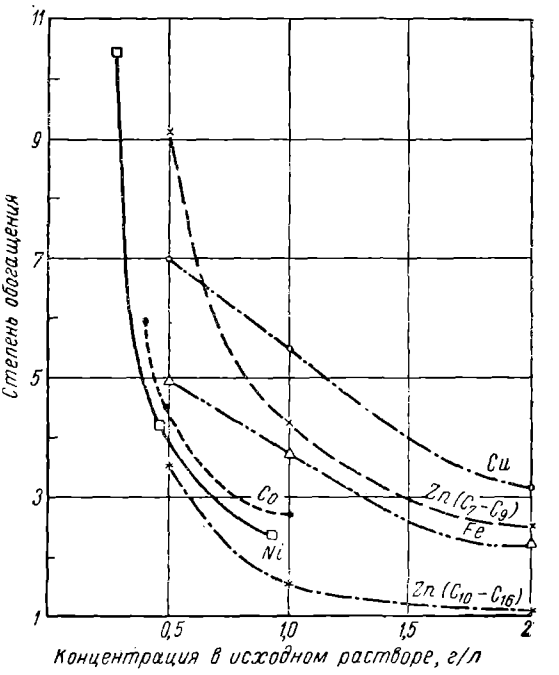


Рис. 2. Зависимость степени обогащения от концентрации исходного раствора

Степени обогащения, рассчитанные по содержанию металла в реэкстракте обезвоженного пенного продукта, в 3—5 раз выше приведенных на рис. 2. В реэкстракт извлекается 85—95% металла из пенного продукта. Остальные 5—15% извлекаются в промывные воды (при промывании органических остатков после реэкстракции). Таким образом, для повышения концентрации металлов в реэкстракте необходимо вводить операцию обезвоживания пенного продукта.

ВЫВОДЫ

Предварительные опыты подтвердили возможность применения процесса ионной флотации для извлечения тяжелых цветных металлов из разбавленных водных растворов.

2. Оптимальные условия флотации металлов мылом кислоты C_{10} — C_{16} из разбавленных растворов следующие:

	Fe	Cu	Zn	Co	Ni
pH	3,5—4	5—6	6,3—7,3	8,5—10	9—10
Время флотации, *мин* .	3	5	5—7	7—10	15—20

Натриевое мыло кислоты $C_{10}-C_{16}$ обеспечивает извлечение 98—99% металлов из растворов, содержащих 0,5—2 *г/л* металла.

Мыло кислоты C_7-C_9 позволяет извлечь 98—99% цинка из растворов с pH = 8.

3. Пенные продукты, образующиеся при флотации металлов мылом кислоты $C_{10}-C_{16}$, обладают различной способностью удерживать воду. При флотации цинка из растворов цинкового купороса образуется обильная и устойчивая пена, при отстаивании вода из нее выделяется медленно.

4. Анализ растворов, полученных при обработке пенных продуктов, показывает, что состав водной фазы концентрата и хвостов флотации одинаков. Следовательно, образование мыл тяжелых металлов заканчивается к моменту начала флотации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годэн А. М. Флотация. Госгортехиздат, 1959, стр. 651.
2. Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, 1962, стр. 197.
3. Годэн А. М. Основы обогащения полезных ископаемых. Металлургиздат, 1946, стр. 234.
4. Чешский патент № 95487, 15 июня 1960 г.
5. Sebba F. South African Engng., 1959, v. 50, N 497, p. 14—19.
6. Sebba F. Nature, 1959, v. 184, N 4692, p. 1062—63.
7. Schnepf R. W., Gaden E. L., Mirocznik E. J., Schonfeld E. Chem. Engng. Progr., 1959, v. 55, N 5, p. 42—47.
8. Jon Flotation Wins Meta's From. Solution. Engng. and Mining J., 1959, v. 160, p. 143; Mining J., 1960, v. 254, N 6511, p. 648.
9. New Separation Method "Foamet" Mckes Progress. Engng. Mining J. 1960, v. 161, N 8, p. 104—106.
10. Jon Flotation. Mining and Chem. Engng. Rev., 1960, v. 52, N 11, p. 67.
11. Čap M., Mazacek J. Rudy, 1960, N 2.
12. Wolstenholme G. A., Schulman J. H. Trans. Faraday Soc., 1950, v. 46, N 330, p. 475; 1951, v. 46, N 343, p. 788.
13. Spink J. A., Sanders J. V. Trans. Faraday Soc. 1955, v. 51, N 392, p. 1154.
14. Rietz C. Progress in Minerall Dressing. Stockholm, 1958.