Записки Ленинградского Горного института. т. IX, вып. 1, 1935
Annales de l'Institut das Mines à Leningrade vol. IX, livr. 1, 1935

Применение метода флотации для отделения борной кислоты от хлористого натрия

Проф. Шведов и инж. С. А. Кузин

Application of the flotation method to the separation of boric acid from natrium chlorite

Prof. Schvedov et Couzine

Метод флотационного обогащения, совершивший в последние годы полный переворот в использовании полезных ископаемых, пока, повидимому, не применялся при разделении растворимых в воде солей на составные компоненты, так как никаких литературных данных по этому вопросу не имеется.[1]

Приложение же весьма рационального способа флотации, хотя бы к отдельному случаю, для упрощения и сокращения длительного и громоздкого способа фракционированной кристаллизации, дало бы толчок к дальнейшему развитию исследований в этой области, результаты которых могли бы сильно упростить технологический процесс при разделении солей.

Первый ориентировочный опыт применения метода флотации для разделения растворимых в воде солей на составные компоненты был приведен нами ранее при отделении $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ от NaCl, (опыт разделения производился в насыщенном растворе солей — $Na_2B_4O_7 + NaCl + Na_2SO_4$) и в лабораторной стадии работы дал удовлетворительные результаты отделения буры от NaCl.[2]

Имеющийся небольшой опыт флотационного разделения солей был применен нами для отделения H_3BO_3 от NaCl (опыт проводился в насыщенном растворе $H_3BO_3 + NaCl$ с добавлением 10% $Na_2SO_4 + 15\%$ $MgSO_4$ от количества растворенного во всей смеси NaCl).

Подобная комбинация твердых компонентов разделяемой смеси и раствора, в котором проводился опыт флотационного разделения их, была связана с прикладным заданием.[3]

Опыты флотационного разделения производились в лабораторном аппарате системы M. S. емкостью в 200 *см*^{3}, при отношении Т : Ж = 1 : 4.

Техника проведения опытов такова.

В насыщенный раствор солей вводился реагент и эмульгировался, затем смесь измельченных солей $H_3BO_3 + NaCl$ с последующей агитацией пульпы и флотацией. По окончании опыта маточный раствор отфильтровывался от концентрата и хвостов; продукты флотации просуши-

[1] Инж. Пылаев. Горнообогатительное дело, 1932, № 1, исследовал вопрос о применении метода флотации для очистки поваренной соли от минеральных, нерастворимых в воде загрязнений.

[2] Новости техники, 1933, № 90.

[3] Аналогичная смесь солей получается при выщелачивании бурусодержащих грязей Керченского месторождения. Выделение из подобной смеси буры или борной кислоты (в зависимости от варианта обработки исходного сырья) путем фракционированной кристаллизации дало недостаточно удовлетворительные результаты для промышленного применения.

вались, и по весу их определялся выход солей в концентрате, в хвостах и содержание в них H_3BO_3.

За время опыта обычно происходит повышение температуры пульпы на 2—3° за счет работы механической агитации ее, а потому количество солей в растворе может повышаться по сравнению с исходным насыщенным раствором (в данном случае это будет относиться главным образом к H_3BO_3, так как при повышении температуры растворимость ее сильно увеличивается).

Отфильтрованные концентрат и хвосты содержат то или другое количество маточного раствора, что дает некоторый прирост солей в высушенных продуктах флотации.

Этот прирост солей вносит изменение в процентное содержание H_3BO_3 в продуктах флотации, а потому содержание ее в исходной смеси не определялось, а вычислялось по содержанию H_3BO_3 в концентрате и хвостах.

При подсчете процента извлечения H_3BO_3 в концентрате мы будем всегда получать более низкую цифру, чем это должно быть в действительности, так как некоторое количество H_3BO_3 в хвостах получится при высушивании оставшегося маточного раствора.

Главная трудность в этой работе—выбор соответствующего реагента-пенообразователя, так как большинство реагентов-пенообразователей, применяемых при флотации руд в водных растворах, совершенно не пригодно в условиях насыщенных растворов солей взятой нами системы.

Явление высаливания и ряд других физико-химических свойств раствора приводят к сильному уменьшению или даже полному прекращению их пенящих свойств, без чего не может быть удовлетворительно проведен опыт флотации.

Опыт по применению некоторого количества реагентов с достаточной пенообразующей способностью имелся только для случаев нейтральной и щелочной среды насыщенных растворов солей (флотация смеси — бура + поваренная соль).

В данном случае мы имеем кислую среду, для которой необходимо было испытать реагенты, применяемые нами ранее при нейтральной и щелочной среде, и выдвинуть новые, более приемлемые для указанной системы солей, сообразно реакции насыщенного раствора их.

Поэтому первые ориентировочные опыты имели назначение подобрать условия, при которых можно было получить достаточный пенообразующий эффект при кислой реакции пульпы.

В дальнейшем определялась флотоактивность испытуемым реагентом NaCl и H_3BO_3 отдельно, и уже после этого ставились опыты по селективному разделению их из раствора вышеуказанной смеси солей (табл. 1).

Приводим результаты опытов по разделению смеси H_3BO_3 + NaCl при применении следующих реагентов:

1. Олеиновая кислота и ее производные (олеат натрия, сульфоолеиновая кислота) в условиях кислой реакции насыщенного раствора взятых солей совершенно непригодны для флотационного разделения смеси; основная причина — полное отсутствие пены (высаливание).

Небольшие добавки Na_2CO_3, NaOH и жидкого стекла не дают никакого эффекта, и только при количестве щелочи, необходимом для изменения реакции среды от кислой до щелочной, начинаются пенообразование и флотация соли. Нерациональность полной нейтрализации пульпы очевидна, а потому опыты с этими реагентами были оставлены.

При добавлении в пульпу солей тяжелых металлов [$Pb(NO_3)_2$ — 500 *г/т*] начинается флотация H_3BO_3 и NaCl.

2. Технические нафтеновые кислоты (асидол Л и Т) применялись в в виде спиртового раствора для лучшего эмульгирования.

При применении их в нейтральной и щелочной среде насыщенных растворов солей они дают хороший пенообразовательный эффект и обладают высокой флотоактивностью по отношению к NaCl. В кислой среде данного раствора солей нафтеновые кислоты обладают более слабой пенообразовательной способностью, не флотируют NaCl. Флотация H_3BO_3 с этим реагентами идет хорошо (табл. 1, опыты № 1, 2).

Применение этих реагентов для разделения смеси H_3BO_3 + NaCl было уже возможно, а потому с ними был проведен ряд опытов, результаты которых приведены в табл. 2.

В табл. 2 и последующих введены следующие условные обозначения:

α — содержание H_3BO_3 в смеси солей, вычисленное из анализа концентратов и хвостов в процентах,

γ — выход солей в концентрат, в процентах,

β — содержание H_3BO_3 в концентрате, в процентах,
δ — содержание H_3BO_3 в хвостах, в процентах,
ε — извлечение H_3BO_3 в концентрат, в процентах,
τ — время флотации в минутах,
η — содержание влаги в концентрате, в процентах,
ω — содержание влаги в хвостах, в процентах,
Сухой остаток продуктов флотации принят за 100%.

Таблица 1

№ опыта	Реагент и расход его на 1 *т* флотируемой соли	Извлечение в концентрат в %		Условия опыта
		H_3BO_3	NaCl	
1	Асидол Л, 500 *г/т*	97,1	2,7	Агитация соли с реагентом 5 мин. Флотация до прекращения извлечения соли в концентрат
2	Асидол Т, 500 *г/т*	97,6	3,1	
3	Пиридин, 200 *г/т*	98,0	—	
4	„ 1 *кг/т*	—	5,2	
5	Анилин, 200 *г/т*	96,9	—	
6	„ 1 *кг/т*	—	4,2	
7	О-толуидин, 150 *г/т*	98,1	—	
8	„ 1 *кг/т*	—	7,5	
9	М-ксилидин, 150 *г/т*	98 5	—	
10	1 *кг/т*	—	51,9	

Таблица 2

№ опыта	Загрузка реагентов в *г/т*	*α*		*β*	*δ*		
1	Асидол Т, 500 *г*	4,04	7,2	31,1	0,21	95 2	3
2	Асидол Т, 500 *г*	13,8	15,1	89,5	0,14	99,2	3
3	Асидол Л, 500 *г*	4,30	12,7	32,3	0,21	95,6	3
4	Асидол Л, 500 *г*	8,04	10,4	75,1	0,23	97,5	3
5	Асидол Л, 500 *г*	—	—	—	—	—	—
6	$Pb(CH_3COO)_2$ 250 *г*	6,24	19,8	30,4	0,26	96,6	3
	$Pb(CH_3COO)_2$ 500 *г*	—	—	—	—	—	—
	$Pb(NO_3)_2$ 500 *г*	6,26	21,9	28,3	0,08	99,0	3

Примечание. Агитация с реагентом 3 минуты.

Опытами было установлено, что различные условия применения этих реагентов не имеют значения для повышения флотируемости солей и пенообразовательного эффекта их.

Агитация пульпы достаточна уже в пределе 2—3 мин., так как более продолжительное время агитации улучшений в результаты опыта не вносит.

По причине слабой пенообразующей способности реагента в кислой среде агитация пульпы при флотации требуется достаточно сильная.

Результаты отделения H_3BO_3 от NaCl получаются вполне удовлетворительные.

Несколько опытов с добавкой реагентов-активаторов для усиления флотации солей показали, что Na_2CO_3, NaOH и жидкое стекло, в количестве до 2 *кг/т*, не оказывают никакого эффекта на выход концентрата. Соли тяжелых металлов [$Pb(NO_3)_2$ и $Pb(CH_3COO)_2$] оказывают сильное влияние на флотируемость NaCl, повышая выход его в концентрат (опыты № 5, 6).

Полученный в результате проделанной работы опытный материал давал право предположить, что специального коллектирующего реагента для H_3BO_3 не требуется.[1]

Для получения хорошего результата достаточно реагента с хорошей пенообразующей способностью в данном растворе солей и слабой флотоактивностью по отношению к NaCl.

Попытки применения керосина, бензола, скипидара и т. п. не дали положительных результатов, так как выход солей в концентрат совсем отсутствует из-за отсутствия пены. Применение их с другими реагентами (асидол) дает аналогичный результат (отсутствие пены и флотации солей).

Из хороших реагентов-пенообразователей в растворах солей (нейтральных и щелочных) нам были известны валериановая кислота и пиридин.

Опыт применения валериановой кислоты (опыты № 7 табл. 3) показал, что этот реагент — хороший пенообразователь, но обладает флотируемостью по отношению к NaCl даже в кислой среде взятого раствора солей.

3. П и р и д и н обладает хорошей пенообразующей способностью в данном растворе солей, NaCl флотируется слабо, даже при высоких загрузках его (опыты № 3, 4 табл. 1).

Результаты флотационного разделения смеси H_3BO_3 + NaCl приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ опыта	Загрузка реагентов в г/т	α		β	δ		η	ω	τ
7	Валериановая к-та, 500 г	3,75	13,9	25.9	0,17	96,0	—	—	3
8	Пиридин, 200 г	6,17	8,9	67,7	0.27	97,6	20.0	9,3	3
9	Пиридин, 500 г	3 61	9,0	37,9	0,22	94,5	14 0	7,3	3

Результаты опыта дают хорошее разделение смеси при невысоком расходе этого реагента (200 *г/т*). Более высокий расход реагента снижает содержание H_3BO_3 в концентрате за счет флотации NaCl.

Для расширения круга реагентов, пригодных для отделения H_3BO_3 от NaCl и доступных для промышленного применения, пришлось в первую очередь остановиться на ароматических аминах, предполагая, что они могут давать соединения с H_3BO_3 и тем улучшать результаты отделения H_3BO_3 от NaCl.

В первую очередь было установлено, что обычные амины (анилин, толуидин, ксилидин) не теряют своей пенообразующей способности в данном растворе солей. Выяснив это обстоятельство, мы занялись их исследованием как флотореагентов для отделения H_3BO_3 от NaCl

4. А н и л и н обладает ничтожной флотоактивностью по отношению к NaCl, даже при высоких загрузках его (табл. 1, опыты № 5, 6). Наименьшая загрузка реагента, при которой можно удовлетворительно проводить опыты — 200 *г/т*.

Результаты опытов приведены в табл. 4.

Таблица 4

№ опыта	Загрузка реагентов в г/т	α		β	δ	ε	η	ω	τ
10	Анилин, 200 г	2,27	5,9	35,2	0,20	91,6	8,0	7,2	3
11	„ „	4,90	6,3	76,4	0,10	98,2	—	—	2
12	„ 400 г	3,70	8,7	41,3	0,12	97,0	—	—	3
13	„ 300 г	3,14	10,6	27,7	0,22	93,6	15,0	6,1	3

Как видно из опытов (№ 10—13), результаты разделения смеси получаются вполне удовлетворительные.

[1] Некоторая аналогия с флотационными свойствами графита.

Увеличение загрузки реагента (выше 200 *г/т*) улучшений в результаты опытов не вносит, а только значительно снижает содержание H_3BO_3 в концентрате за счет флотации NaCl.

5. К с и л и д и н (М) обладает хорошей пенообразующей способностью и высокой флотоактивностью по отношению к NaCl (табл. 1, опыты № 9, 10) при высоких загрузках его.

Результаты опытов представлены в табл. 5.

Таблица 5

№ опыта	Загрузка реагента в *г/т*	α		β			η	ω	
14	М-ксилидин, 150 *г*	5,03	11,3	42,8	0,21	98,3	11,5	5,9	3
15	450 *г*	4,40	30,8	14,0	0,13	98,0	8,6	6,7	3

Имеем, что ксилидин может применяться как флотореагент для отделения H_3BO_3 от NaCl только при невысоких расходах его (14). При повышенном расходе реагента (15) происходит сильное загрязнение концентрата за счет флотации NaCl.

6. Т о л у и д и н (О) обладает хорошей пенообразующей способностью в данном растворе солей и невысокой флотоактивностью по отношению к NaCl (табл. 1, опыты № 7, 8).

Результаты опытов разделения смеси H_3BO_3 + NaCl представлены в табл. № 6.

Таблица 6

№ опыта	Загрузка реагента в *г/т*	α	γ	β	δ		η	ω	τ	Примечание
16	О-толуидин, 150 *г*	3,00	6,5	42,0	0,21	93,3	8,3	5,2	3	
17	„ 150 *г*	11,75	16,6	69,1	0,22	97,6	9,6	8,0	3	
18	„ 750 *г*	2,71	14,2	17,1	0,33	90,0	15,4	7,9	4	
19	150 *г*	3,79	9,1	39,1	0,25	93,9	18,3	6,6	3	Т : Ж = 1 : 3
20	„ 150 *г*	3,05	11,7	24,7	0,18	94,8	10,7	5,5	3	Т : Ж = 1 : 2

Из этой таблицы видно, что при применении О-толуидина в небольших количествах получаются хорошие результаты отделения H_3BO_3 от NaCl. Повышение загрузки реагента (опыт № 17) загрязняет концентрат за счет частичной флотации другого компонента смеси — NaCl.

В виду получения удовлетворительных результатов с соотношением Т : Ж=1 : 4 были проведены опыты с изменением этого соотношения в сторону уменьшения жидкой фазы. Опыт № 19 дает, что при отношении Т : Ж = 1 : 3 результаты получаются удовлетворительные. При более густой пульпе (Т : Ж = 1: 2) имеем также хорошее извлечение (№ 20) в концентрат, но он сильно загрязнен за счет более высокого извлечения (механическое увлечение) NaCl в концентрат.

Summary

1. The possibility of the application of the flotation method in the separation of H_3BO_3 from NaCl is prouved.

2. It is possible to get very satisfactory results from the H_3BO_3 separation by flotation,—and this may be said from the point of view of the H_3BO_3 content of the concentrate as well as from the point of view of extraction.

3. Any reagent, that possesses a sufficient frothing capacity in the salt solution applied, and a low flotation activity in relation to NaCl, — may be used for the flotation treatment of the mixture H_3BO_3 and NaCl.

4. Salts of heavy metals (Pb) increase the floating capacity of NaCl.

5. The process of the flotatyon treatment of the mixture H_3BO_3 and NaCl progresses with great rapidity. Preliminary agitation of the pulp is not required.

6. The ratio T : m may be = to 1 : 3 and even higher.

7. The presence in the solid phase of other soluble salts Na, K, Ca, Mg, is supposed not to affect considerably the results of H_3BO_3 separation from the other components of the mixture.