

УДК 652:541.182:622.765.54

В. Ф. Сазонова, М. Г. Бельдй

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

ТЕРМОЛИЗ ПЕННЫХ ПРОДУКТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ФЛОТАЦИОННОМ ВЫДЕЛЕНИИ ИОНОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ С ПОМОЩЬЮ ОМЫЛЕННОГО ТОРФЯНОГО ВОСКА

Описаны результаты термогравиметрических исследований пенных продуктов, образующихся в процессе флотационного выделения ионов меди и никеля, собранных с помощью тонкодиспергированного омыленного торфяного воска. Показано, что окислительный обжиг в статической атмосфере воздуха — термоллиз пенных продуктов протекает в несколько стадий. На первой стадии термоллиза ($t < 100$ °С) происходит дегидратация пенного продукта, а на последующих ($t = 160\text{--}665$ °С) — его термическая деструкция, сопровождающаяся выделением и сгоранием летучих органических веществ. Конечными продуктами деструкции являются оксиды металлов и углерода.

Ключевые слова: ионы меди и никеля, тонкодисперсная водная суспензия торфяного воска, термоллиз, термогравиметрия.

Флотация относится к числу наиболее рациональных методов очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов, в частности сточных вод гальванических производств. Одной из задач, которую необходимо решать при использовании флотации, является утилизация пенного продукта, в составе которого извлекаемый металл переходит на поверхность сточной воды, откуда удаляется механическим путем. Обычно пенный продукт подвергают химическому разложению либо окислительному обжигу [1]. Первый процесс обеспечивает регенерацию флотационного собирателя — поверхностно-активного вещества (ПАВ), второй — сопровождается его безвозвратной потерей, однако позволяет получать оксид металла высокого качества.

Окислительный обжиг характеризуется простотой технологии и достаточно широко используется в промышленности [2]. Для решения вопроса об использовании окислительного обжига в том или ином конкретном случае необходимы сведения о закономерностях термического разложения пенных продуктов. Вместе с тем, подобные сведения в литературе крайне малочисленны [3–4] и в ряде случаев противоречивы. Известно, например, что продукты взаимодействия ионов тяжелых металлов и калиевых солей насыщенных жирных кислот (мыла тяжелых металлов) термически устойчивы, в зависимости от природы металла и собирателя, до температуры 200–500 °С. Термической деструкции предшествует плавление мыл тяжелых металлов. Согласно [5] стеараты свинца, меди, цинка и кальция плавятся около 116, 120, 130 и 156 °С соответственно. На температуру плавления пенных продуктов оказывает влияние содержащиеся в них примеси

жирных кислот [6]. В результате термолиза пенных продуктов, образующихся при взаимодействии тяжелых металлов и ПАВ, по мнению [7] образуются оксиды металлов. Однако, согласно [1] термолиз парамолибдатов аминов — пенных продуктов, полученных при флотационном выделении молибдена (VI) с помощью первичных алифатических аминов, завершается при 840–850 °С возгонкой оксида молибдена (VI).

Целью данной работы явилось выяснение закономерностей термического разложения пенных продуктов (сублатов [8]), образующихся при флотационном выделении ионов меди и никеля из растворов их нитратов с помощью тонкодиспергированного омыленного торфяного воска.

Торфяной воск, выделенный из верхового битуминозного торфа с помощью экстракции бензином при 80 °С и последующей очистки экстракта [9], хорошо зарекомендовал себя в качестве флотационного собирателя ионов тяжелых металлов [10], что обусловлено его химическим составом, включающим в себя, наряду со сложными эфирами и высокомолекулярными спиртами, высшие жирные кислоты.

В данной работе концентрация металлов в растворах равнялась 50 мг/л. К растворам нитратов никеля и меди торфяной воск добавляли в виде его 2% -ной высокодисперсной водной суспензии в количестве, стехиометрически необходимом для полного связывания ионов никеля и меди в поверхностные алкилкарбоксилатные комплексы. Количество карбоксильных групп на поверхности частиц торфяного воска предварительно определяли путем кондуктометрического титрования суспензий торфяного воска соляной кислотой по методу Марона [11].

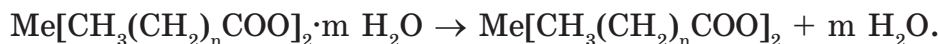
Диспергирование воска осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т с рабочей частотой стриктора 44 Гц. Микроскопическое исследование [12] полученных суспензий, выполненное с помощью бинокулярного микроскопа типа МБИ-11У42, снабженного камерой Горяева, показало, что частицы воска имеют шарообразную форму, а их наивероятнейший радиус (r_n), найденный с помощью дифференциальной кривой распределения частиц по размерам, равен 8,5 мкм.

Выделение сублатов осуществляли на флотационной установке пневматического типа, основной частью которой являлась стеклянная флотационная колонка объемом 100 см³ и дном, выполненным из стеклянного пористого материала, который служил диспергатором воздуха. Требуемые значения рН растворов устанавливали с помощью 0,1М растворов HNO₃ и KOH.

Термический анализ сублатов, предварительно высушенных на воздухе при температуре 20 °С до постоянной массы, осуществляли в статической атмосфере воздуха на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в интервале температур 20–800 °С. Скорость нагрева образцов сублатов (масса 350–500 мг) составляла 10⁰/мин, сопротивление в цепи ДТА и цепи ДТГ — 1/15. Эталонном служил свежепрокаленный при температуре 1050 °С особо чистый оксид алюминия.

Проведенные исследования, результаты которых представлены на рис. 1–3 и в таблице, а также анализ данных литературы [4–7] позволили сделать вывод о том, что термолиз исследуемых сублатов протекает в несколь-

ко стадий. На первой стадии происходит дегидратация частиц сублатов (испарение адсорбированной воды):



На второй стадии имеет место частичное разложение сублатов, сопровождающееся образованием диалкилкетонов и карбонатов соответствующих металлов:



При дальнейшем нагревании сублатов происходит их полное разложение, продуктами которого являются вода, оксиды металлов и углерода.

Действительно, на кривых ДТА сублатов (рис. 1–2) имеются эндотермические и экзотермические эффекты разной интенсивности. Эндотермические эффекты обусловлены дегидратацией, плавлением, испарением сублатов, а экзотермические — сгоранием летучих органических веществ и выгоранием углерода, образовавшегося в результате термической деструкции органической части сублатов.

Анализ термогравиграмм показал, что дегидратация сублатов происходит при температурах ниже 100 °С (50–85 °С). В этом же интервале температур сублаты плавятся, что соответствует данным литературы [5] о температурах плавления высших жирных кислот и восков. Эндотермические максимумы на кривых ДТА термогравиграмм в интервале температур 200–340 °С связаны, очевидно, с протеканием структурных изменений в сублатах и их испарением. Последнее не противоречит данным литературы [5] о значениях температур кипения при атмосферном давлении высших жирных кислот (270–360 °С), входящих в состав восков.

Дальнейшая термическая деструкция сублатов, обусловленная сгоранием летучих органических веществ, происходит в интервале температур от 345 до 660 °С. С ней связано появление на кривых ДТА экзотермических эффектов в интервалах температур 410–660 °С в случае медьсодержащих сублатов (рис. 1) и 345–520 °С — в случае никельсодержащих (рис. 2).

Заметное влияние на термическую деструкцию сублатов оказывает значение рН раствора, подвергаемого флотационной обработке.

В соответствии с данными о влиянии рН на формы нахождения ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в разбавленных растворах их солей [13]* и на процентное содержание в них неионизированной жирной кислоты и ее анионов [14], можно с достаточной степенью вероятности принять, что в растворах нитрата меди с рН 5,5, содержащих тонкодиспергированный воск, на поверхности его частиц образуется смесь средних и кислых мыл меди. Последние представляют собой своеобразные молекулярные соединения среднего мыла с эквимолекулярным количеством кислоты [5]. При значениях рН растворов выше 5,5 и 9,5 образуются основные мыла меди и никеля, соответственно, а при рН 11,5 — их гидроксиды, связанные водородными связями с поверхностными карбоксильными группами частиц воска за счет своих изолированных (не связанных друг с другом водородными связями) гидроксильных групп [15].

* Значения рН начала осаждения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ равно 5,5, а $\text{Ni}(\text{OH})_2$ — 9,0; рН полного осаждения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ равно 8–10, значение рН полного осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в указанной литературе отсутствует.

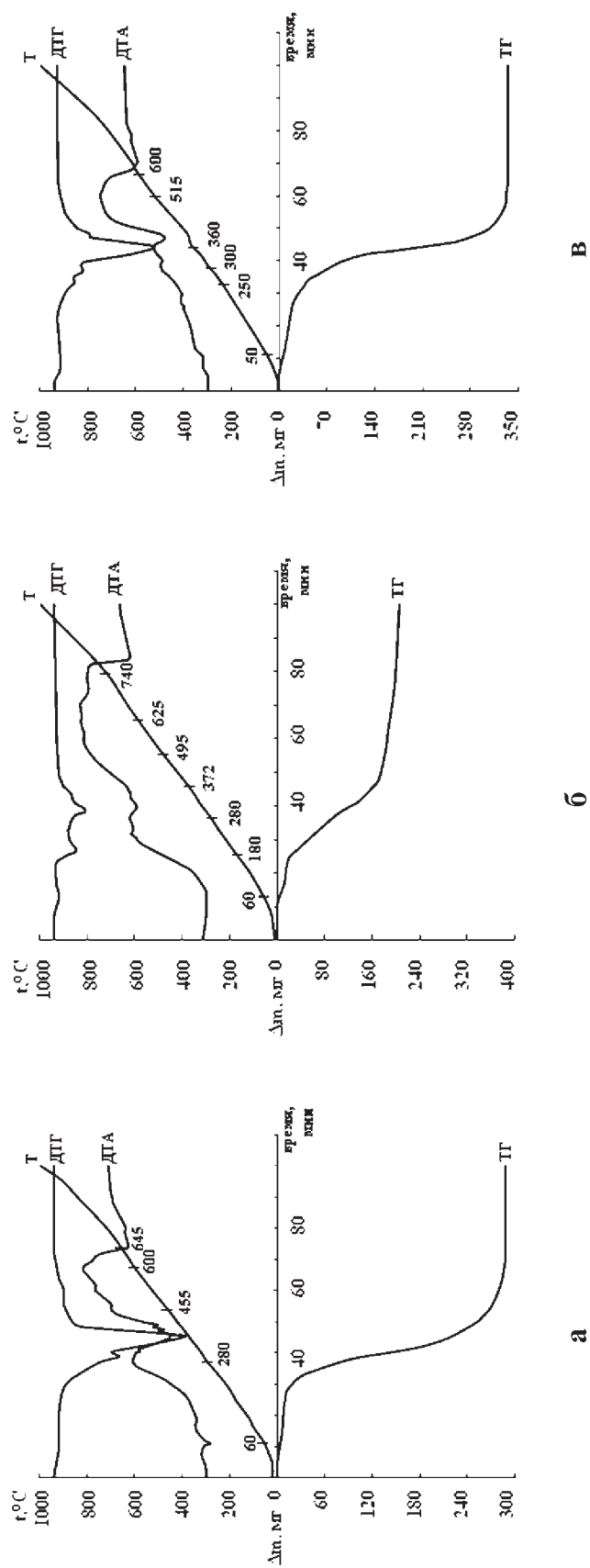
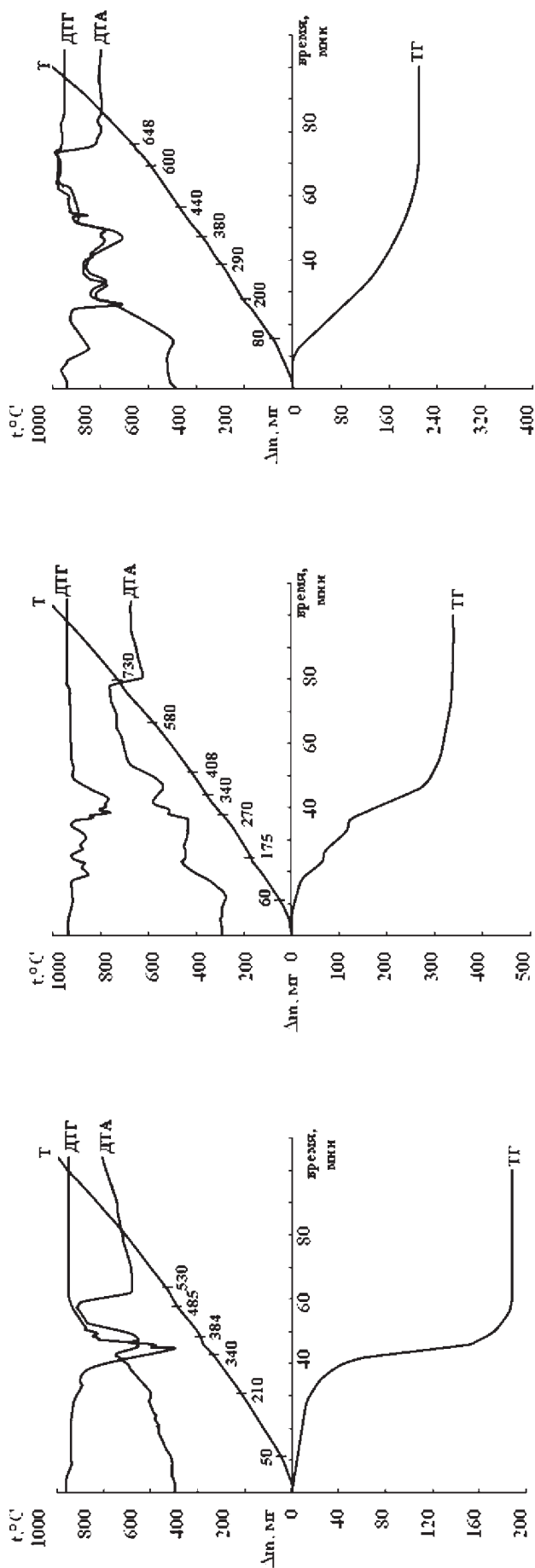


Рис. 1. Термограммы пенных продуктов, образующихся при флогационном выделении меди из $7,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$ растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с помощью тонкодиспергированного торфяного воска. Значения pH растворов: 5,5 (а); 9,5 (б); 11,5 (в)



а

б

в

Рис. 2. Термограммы пленных продуктов, образующихся при флотационном выделении никеля из $8,6 \cdot 10^{-4}$ М растворов $Ni(NO_3)_2$ с помощью тонкодиспергированного торфяного воска. Значения рН растворов: 6,8 (а); 9,5 (б); 11,5 (в)

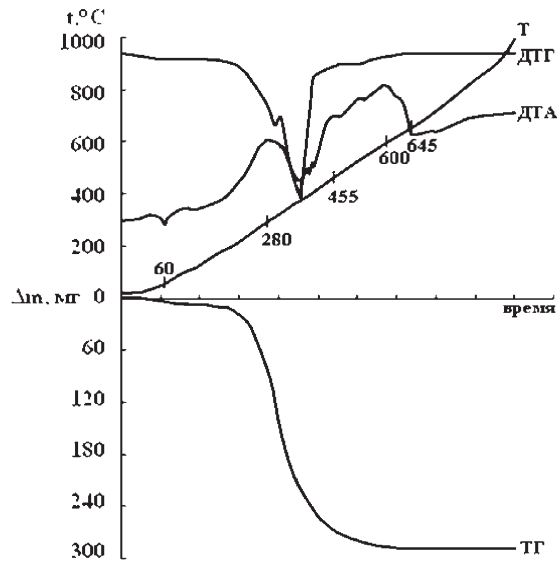


Рис. 3. Термогравиграмма омыленного торфяного воска

В таблице приведены результаты термического анализа шести образцов сублатов, образующихся при флотационном выделении ионов меди и никеля, собранных с помощью тонкодиспергированного омыленного торфяного воска из растворов нитратов меди и никеля с pH 5,5 (Cu^{2+}), 6,8 (Ni^{2+}), 9,5 (Cu^{2+} , Ni^{2+}) и 11,5 (Cu^{2+} , Ni^{2+}). Химический состав поверхностных соединений образцов сублатов можно представить формулами:

образец I — смесь $\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2$ и $\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2 \cdot \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$;

образец II — $\text{Ni}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2$;

образец III — смесь $\text{Cu}(\text{OH})[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}$;

образец IV — смесь $\text{Ni}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]$;

образец V — $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}$;

образец VI — $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}$.

Таблица

Результаты термического анализа медь- и никельсодержащих сублатов

Образец (металл)	pH	1-й эндотермич. максимум, t, °C	2-й эндотермич. максимум, t, °C	Экзотермич. максимум, t, °C	Потеря массы, % (при t, °C)
I (Cu)	5,5	50	220	362	94 (500)
II (Ni)	6,8	50	210	362	93 (485)
III (Cu)	9,5	70	236	340	63 (665)
IV (Ni)	9,5	70	290	320	48 (650)
V (Cu)	11,5	85	160	450	54 (565)
VI (Ni)	11,5	75	200	495	48 (520)

Из таблицы следует, что все образцы сублатов в статической атмосфере воздуха устойчивы в среднем до температуры 210 °C. При температурах, соот-

ветствующих завершению процесса термоллиза (485–665 °С), образуются оксиды меди и никеля. Интегральные и дифференциальные кривые потери массы образцов сублатов в процессе их нагревания имеют ступенчатый характер. Первая ступень соответствует потере связанной воды, вторая — испарению жирных кислот, третья — разложению мыл и гидроксидов меди и никеля.

Для оценки корректности полученных результатов было изучено термическое поведение чистого торфяного воска (рис. 3). Сопоставление термогравиграмм образцов сублатов и торфяного воска показало, что термоллиз воска протекает проще, чем термоллиз сублатов. На кривой ДТА термогравиграммы воска наблюдаются четыре максимума: эндотермические — при $t = 60$ °С (без потери массы), который ответственен за плавление воска, и при $t = 365$ °С, соответствующий температуре кипения жирной кислоты, и экзотермические — при $t = 290$ °С и 575 °С, при которых происходит сгорание промежуточных летучих веществ и выгорание углерода. Термоллиз заканчивается полной потерей массы образца.

Таким образом, полученные данные позволяют выбирать условия термической переработки пенных продуктов, полученных при флотационном выделении ионов меди и никеля с помощью тонкодиспергированного омыленного торфяного воска и получать при этом оксиды металлов. Окислительный обжиг пенного продукта можно осуществлять в муфельной печи при свободном доступе к нему кислорода воздуха. Во избежание возможной вспышки из-за выделения значительного количества тепла при сгорании органической части сублата, необходимо использовать специальную методику его сжигания, описанную в работе [1].

Литература

1. Гольман А. М. Ионная флотация — М.: Недра, 1982. — 143 с.
2. Глембоцкий В. А. Физико-химия флотационных процессов — М.: Недра, 1972. — 302 с.
3. Черчес Х. А., Становая С. С., Лазарев М. Я. Цериевые соли некоторых одноосновных предельных кислот // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1974. — Т. 17, № 3. — С. 323–327.
4. Якерсон В. И. Механизм термического разложения солей карбоновых кислот // Изв. АН СССР. Отд. Хим. наук. — 1963. — № 6. — С. 1003–1011.
5. Тютюнников В. Н. Химия жиров. — М.: Пищевая промышленность, 1974. — 446 с.
6. О продуктах взаимодействия хлорида лантана и каприната калия / Л. Д. Скрылев, В. Ф. Сазонова, И. И. Сейфуллина, И. А. Андор / Acta Phys. et Chem. — 1980. — № 3–4. — Р. 207–212.
7. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф., Сейфуллина И. И. О продуктах взаимодействия хлорида гольмия и лаурата калия // Ж. неорган. химии. — 1989. — Т. 25, № 11. — С. 2948–2952.
8. Себба Ф. Ионная флотация — М.: Металлургия, 1965. — 170 с.
9. Белькевич П. И., Голованов Н. Г. Воск и его технические аналоги. — Минск: Наука и техника, 1980. — 21 с.
10. Скрылев Л. Д., Бельдий М. Г., Бабинец С. К., Костик В. В. Тонкодиспергированный омыленный торфяной воск как флотационный собиратель ионов тяжелых металлов // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. — 1992. — Т. 35, № 11–12. — С. 75–79.
11. Практикум по коллоидной химии (коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ) / Под ред. Р. Э. Неймана. — М.: Высшая школа, 1972. — 175 с.

12. *Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии* / Под ред. С. С. Воюцкого и Р. М. Панич. — М.: Химия, 1974. — 222 с.
13. *Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979. — 190 с.
14. *Коренман И. М.* Экстракция в анализе органических веществ. — М.: Химия, 1977. — 199 с.
15. *Сазонова В. Ф., Бельдий М. Г., Вовкодав Г. Н.* Адсорбция ионов никеля высокодисперсным твердым раствором буроугольного воска в парафине // Вестник ОНУ имени И. И. Мечникова. Серия «Химия». — 2007. — Т. 12, вып. 1. — С. 58–64.

В. Ф. Сазонова, М. Г. Бельдий

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

ТЕРМОЛІЗ ПІННИХ ПРОДУКТІВ, ЯКІ УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ ФЛОТАЦІЙНОМУ ВИЛУЧЕННІ ЙОНІВ КУПРУМУ ТА НІКОЛЮ ЗА ДОПОМОГОЮ ЗМИЛЕНОГО ТОРФ'ЯНОГО ВОСКУ

Резюме

Приведено опис результатів термогравіметричних досліджень пінних продуктів, які утворюються в процесі флотаційного вилучення йонів купруму та ніколю, зібраних за допомогою тонкодиспергованого змиленого торф'яного воску. Показано, що окиснювальний випал у статичній атмосфері повітря — термолиз пінних продуктів протікає у декілька стадій. На першій стадії термолізу ($t < 100$ °C) відбувається дегідратація пінного продукту, на наступних ($t = 160 \div 665$ °C) — його термічна деструкція, яка супроводжується вилученням та згорянням летких органічних речовин. Кінцевим продуктом деструкції є оксиди металів.

Ключові слова: йони купруму та ніколю, тонкодисперсна водна суспензія торф'яного воску, термолиз, термогравіграми.

V. F. Sazonova, M. G. Beldiy

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Physical and Colloidal Chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

THERMOLYSIS OF FOAM PRODUCTS FORMED AT THE FLOTATION EXTRACTION OF COPPER AND NICKEL IONS BY HELP OF WAX PEAT

Summary

There thermogravimetric study of foam product at the flotation extraction of copper and nickel ions by wax peat results are described. It shown that oxidizing roasting of foam products (i.e. hydrated soaps of polyvalent metals) proceeds in several steps. At the first step ($t < 100$ °C) dehydration takes place. At the next ones ($t = 160 \div 665$ °C) The thermic destruction and burning of organic compounds occurs. The residue is the of metal oxides.

Key words: copper and nickel ions, fine particles wax peat, thermolysis.