

УДК 544.77.052.5:547 – 304.2

В. Ф. Сазонова, О. В. Перлова, М. А. Кожемяк

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, хімічний факультет,  
кафедра фізичної та колоїдної хімії,  
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса, Україна

## КОНЦЕНТРУВАННЯ АМІНІВ І СОЛЕЙ АМІНІВ МЕТОДОМ ФЛОТАЦІЇ

Вивчено закономірності флотаційного вилучення (концентрування) екстрагентів – триалкіламіну (ТАА) та АНП (суміш хлоридів моноалкіламонію) з їхніх розведених емульсій. Встановлено, що кінетика флотації описується рівнянням першого порядку. Час досягнення максимального ступеня вилучення (95 – 98 %) складає 25 хв. Значення коефіцієнта розподілу ТАА і АНП дорівнюють відповідно  $8,5 \cdot 10^4$  і  $1,2 \cdot 10^3$ . При зміні рН емульсій від 2 до 10 ступінь вилучення ТАА практично не змінюється, а АНП при рН 8 проходить через мінімум.

**Ключові слова:** екстрагент, емульсія, флотація, коефіцієнт розподілу.

Аміни і солі амінів, як індивідуальні, так і їхні фракції, є ефективними екстрагентами і широко використовуються в практиці екстракційного вилучення кольорових і рідкісних металів [1]. Прикладом може служити використання амінів і солей амінів в гідрометалургії [2, 3] при екстракційному вилученні кобальту з кобальтових концентратів, золота й срібла за допомогою триалкіламіна (ТАА, алкіл  $C_7 - C_9$ ), платинових металів із шламів електролітичного виробництва міді та нікелю за допомогою реагента (колектора [1]) АНП (суміш хлоридів моноалкіламонію, алкіл  $C_{13} - C_{16}$ ).

Досвід показує, що екстракційний процес, який здійснюється в промислових масштабах, зокрема, в гідрометалургії, часто ускладнюється значними втратами екстрагентів [4, 5] внаслідок їхнього крапельного віднесення та розчинення у водній фазі. Для поповнення втрат екстрагентів і запобігання забруднення ними відкритих водоймищ<sup>1</sup> необхідно вилучати екстрагенти з технологічних розчинів і стічних вод, переробляти їх разом з основними екстрактами і повертати у виробництво.

Метою даної роботи стало вивчення закономірностей виділення (концентрування) АНП і ТАА з їхніх емульсій методом флотації. Вибір флотаційного методу був обумовлений його високими економіко-технологічними показниками (мінімальні капітальні та експлуатаційні витрати при будівництві та експлуатації установок, висока продуктивність, легкість управління процесом та ін.) та наявністю досвіду флотаційного виділення тонкоемульгованих органічних рідин (мінеральних та рослинних олій, нафти, екстрагентів) [7, 8].

<sup>1</sup> Аміни й солі амінів є надзвичайно токсичними сполуками. Гранично-допустима концентрація ТАА 7 – 9 і АНП у воді водних об'єктів господарсько-питного й культурно-побутового водовикористання дорівнюють відповідно 0,10 і 0,05 мг/л [6].

Об'єктами дослідження служили розведені емульсії АНП (0,013 %-ні) і ТАА (0,045 %-ні), одержані шляхом їх ультразвукового диспергування в дистильованій воді на установці УЗДН-2Т при інтенсивності випромінювання 4 Вт/см<sup>2</sup>, частоті коливань 22 кГц і тривалості диспергування 5 хв. Значення рН емульсій дорівнювало 6.

Вміст в емульсіях істинно-розчинених екстрагентів, визначений шляхом прямого хімічного аналізу насичених ними водних розчинів, залежав від рН емульсій і коливався в межах 20 – 90 мг/л у випадку АНП (рис. 1) і 0,5 – 16,0 мг/л у випадку ТАА (рис. 2). Аналіз здійснювали колориметрично за стандартними методиками [9, 10] за допомогою фотоелектроколориметра типу ФЕК-Н-57.

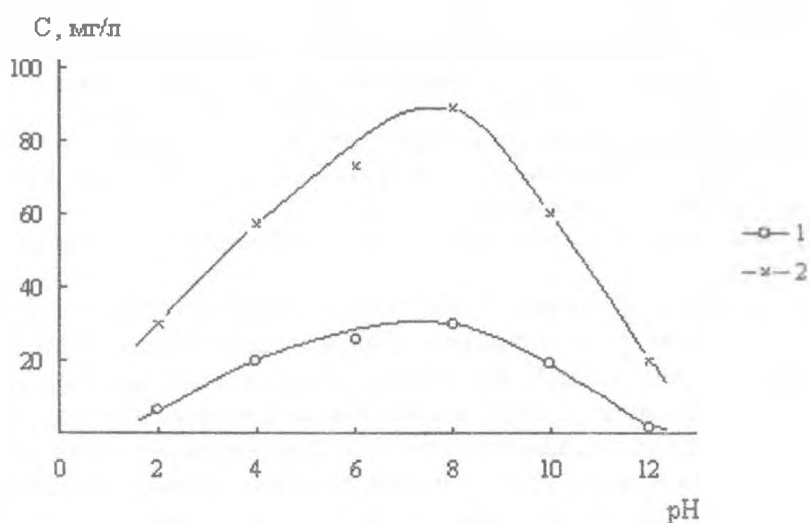


Рис. 1. Вплив рН емульсії на розчинність (1) та залишкову концентрацію (2) АНП після флотації. Час флотації 15 хв.

Радіус крапель емульсій, виміряний за допомогою оптичного мікроскопа МБІ-11, який був забезпечений сіткою Горяєва, лежав у межах 0,5 – 2,5 мкм, а електрокінетичний ( $\zeta$ ) потенціал, визначений мікроелектрофоретично за допомогою комірки Абрамсона – Дорфмана, дорівнював 48 (АНП) і 75 мВ (ТАА). Завдяки високому ступеню дисперсності та досить значній величині  $\zeta$  – потенціалу крапель, емульсії були стійкими і не розшарувалися протягом декількох діб.

Флотаційну обробку емульсій здійснювали на імпелерній флотаційній машині Л 136<sup>В</sup> з об'ємом робочої камери 1 л, а також на установці для флотації пневматичного типу, детально описаній у роботі [7]. Плівки екстрагентів, які утворювалися на поверхні емульсій у процесі флотації, відділяли механічно.

Значення рН емульсій визначали за допомогою іономеру універсального типу ЕВ-74 і змінювали шляхом додавання до емульсій 0,1 М розчинів НСІ і КОН.

Проведені дослідження показали (рис.1, 2), що за допомогою флотації із емульсій можуть бути повністю виділені емульговані АНП і ТАА ( після флотації значення коефіцієнтів світлопропускання емульсій були рівні значенням коефіцієнтів світлопропускання відповідних дисперсійних середовищ) і частково (АНП) або практично повністю (ТАА) істинно розчинені.

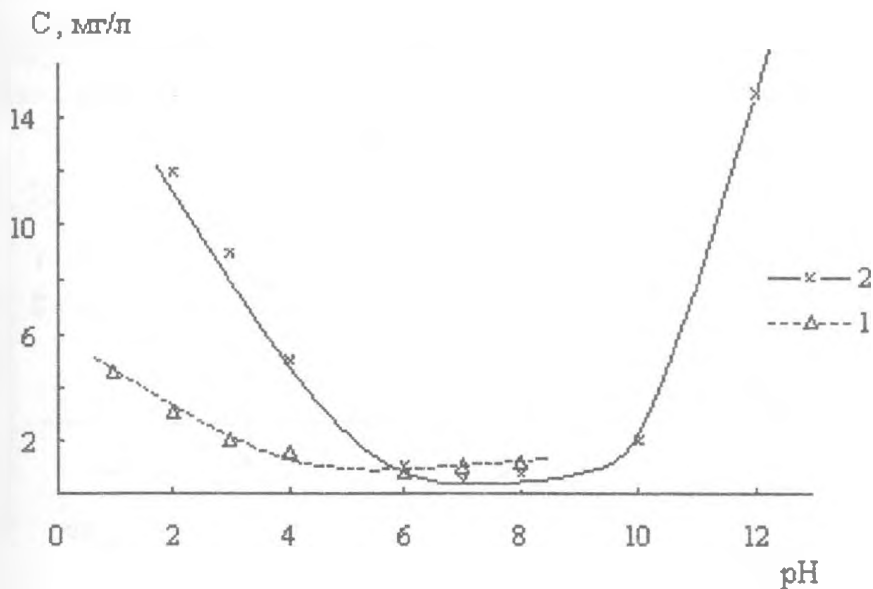


Рис. 2. Вплив рН емульсій на розчинність (1) та залишкову концентрацію (2) ТАА після флотації. Час флотації 15 хв

З рис.3 видно, що максимальні значення ступеню флотаційного виділення АНП і ТАА досягається через 25 хв. після початку флотації. Кількість дисперсійного середовища, що переходить у пінку в процесі флотації, не перевищувало 0,5% від його початкового об'єму. Це забезпечувало високий ступінь концентрування екстрагентів: коефіцієнт розподілу

$$K = C^n / C^p$$

де  $C^n$  і  $C^p$  — концентрації АНП і ТАА після флотації відповідно в пінці та розчині, досягав значень  $1,2 \cdot 10^3$  у випадку АНП та  $8,5 \cdot 10^4$  у випадку ТАА.

Кінетика флотаційного виділення АНП і ТАА задовільно описується рівнянням першого порядку (рис. 3)

$$\lg(100 - x) = 2 - \frac{K}{2,3} \cdot t$$

де  $x$  — кількість екстрагента, зфлотированого за час  $t$ ;  $K$  — константа швидкості флотації.

Згідно уявленням теорії ДЛФО [11] підпорядкування кінетики флотації АНП і ТАА рівнянню першого порядку можна пояснити [12] тим, що процес протікає у відсутності енергетичного бар'єра відштовхування, який перешкоджає зближенню крапель емульсій з бульбашками повітря.

Значення констант швидкості, знайдені шляхом графічного розв'язання рівняння (2), виявилися досить близькими : у випадку АНП  $K = 0,045 \text{ хв}^{-1}$ , а у випадку ТАА  $K = 0,055 \text{ хв}^{-1}$ .

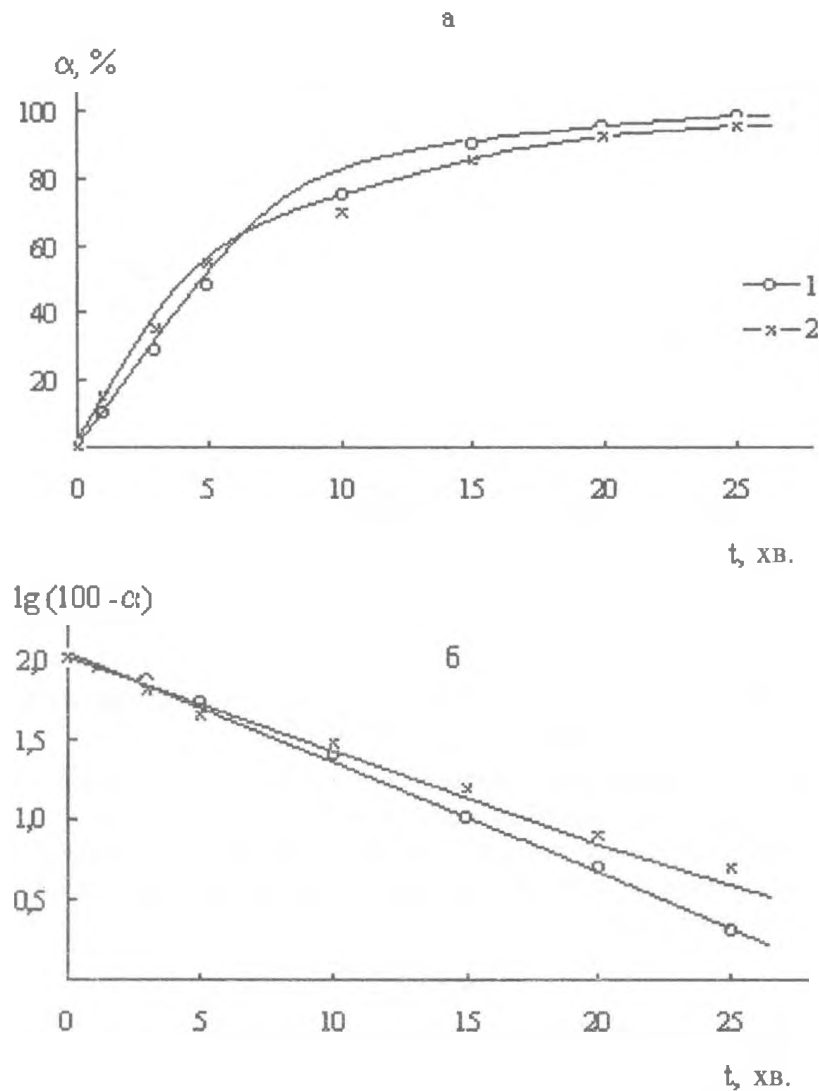


Рис. 3. Кінетика флотаційного виділення ТАА (1) та АНП (2) із їхніх емульсій.  
Значення рН 4

Помітний вплив на процес флотації АНП здійснює концентрація йонів водню (рис. 4). З рисунку видно, що із збільшенням рН середовища від 2 до 10 ступінь флотаційного виділення АНП спочатку (до рН 8) зменшується, а потім збільшується. Найефективніше флотація протікає в області значень рН, якій відповідають мінімальна розчинність АНП у воді (рис. 1) та ізоелектричний (або близький до нього) стан крапель дисперсної фази емульсій.

У випадку флотації ТАА високі ступені вилучення (рис. 4) спостерігаються у всьому дослідженому інтервалі рН, незалежно від величини й знаку  $\zeta$  – потенціалу крапель емульсій.

На закінчення відзначимо, що отримані концентрати екстрагентів можуть бути приєднані до основних екстрактів і разом з ними піддані подальшій переробці, а очищена стічна вода повернена у систему оборотного водопостачання або направлена на біологічні очисні споруди.

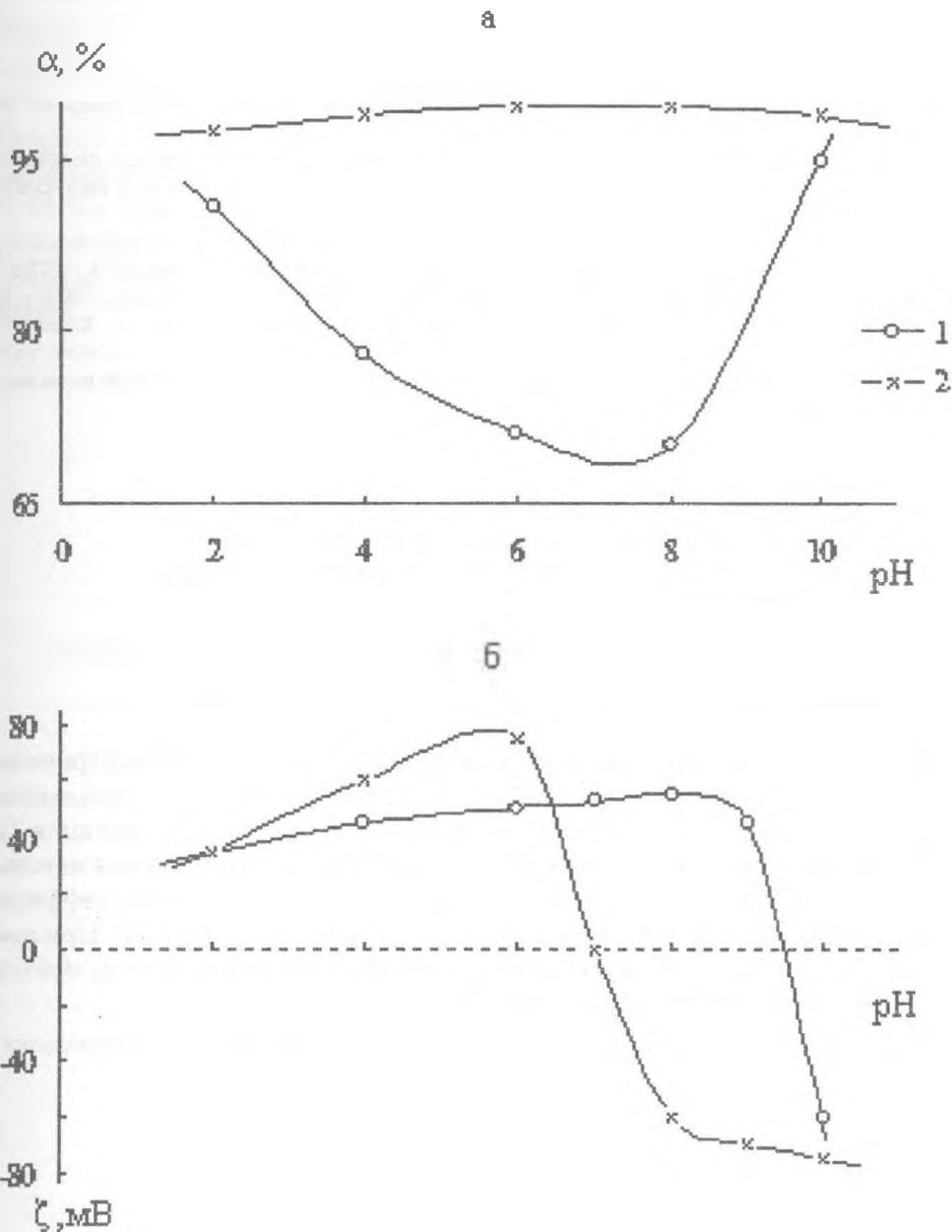


Рис. 4. Вплив рН на: а – ступінь (а) флотаційного виділення і б – електрокінетичний ( $\zeta$ ) потенціал дисперсної фази емульсій АНП (1) і ТАА (2). Час флотації 15 хв

## ЛИТЕРАТУРА

1. Межов Э. А. Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями. Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1999. – 373 с.
2. Шмидт В. С. Экстракция аминами. – М.: Атомиздат, 1970. – 237 с.
3. Ежовска-Тришебятовска Б, Копач С., Микульский Т. Редкие металлы. – М.: Мир, 1979. – 369 с.
4. Меретуков М. А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. – М.: Недра, 1985. – 256 с.
5. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. – М.: Химия, 1966. – 450 с.
6. Грушко Я. М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1982. – 145 с.
7. Скрылев Л. Д., Небеснова Т. В., Сазонова В. Ф. Гетерокоагуляционная модель флотационного выделения тонкоэмульгированных растительных масел // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1997. – № 4. – С. 59 – 63.
8. Мацнев А. И. Очистка сточных вод флотацией. — Киев: Будівельник, 1976. – 152 с.
9. Унифицированные методы анализа вод/ Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 272 с.
10. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 235 с.
11. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. – Л. Химия, 1973. – 150 с.
12. Свиридов В. В., Каковкина Т. Ф., Скрылев Л. Д. Кинетика флотации дисперсной фазы эмульсий // Журн. прикл. химии. – 1985. – Т. 58, № 3. – С. 532 – 537.

**В. Ф. Сазонова, О. В. Перлова, М. А. Кожемяк**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

### КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АМИНОВ И СОЛЕЙ АМИНОВ МЕТОДОМ ФЛОТАЦИИ

#### Резюме:

Изучены закономерности флотационного выделения (концентрирования) экстрагентов – триалкиламина (ТАА) и АНП (смесь хлоридов моноалкиламмония) из их разбавленных эмульсий. Установлено, что кинетика флотации ТАА и АНП описывается уравнением первого порядка. Время достижения максимальной степени выделения (95 – 98 %), составляет 25 мин. Значения коэффициента распределения ТАА и АНП равны соответственно  $8,5 \cdot 10^4$  и  $1,2 \cdot 10^3$ . При изменении рН эмульсий от 2 до 10 степень выделения ТАА практически не меняется, а АНП при рН 8 проходит через минимум.

**Ключевые слова:** экстрагент, эмульсия, флотация, коэффициент распределения.

**Sazonova V. F., Perlova O. V., Kojemyak M. A.**

Odessa national university I.I.Mechnikova, chemical faculty,  
faculty physical and colloidal chemistry, st. Dvoryanskaya, 2, Odessa, 65026, Ukraine

**CONCENTRATING OF AMINES AND SALTS OF AMINES THE METHOD OF FLOTATION**

**Summary:**

The laws flotational isolation (concentrating) extractants - trialkylamine (TAA) and ANP (a mix of chlorides monoalkyl ammonium) from their diluted emulsions are investigated. It is established, that kinetics flotations TAA and ANP it is described by the equation of the first order. Time of achievement of the maximal degree of isolation (95 – 98 %), makes 25 minutes. Values of factor of distribution TAA and ANP are equal accordingly  $8,5 \cdot 10^4$  and  $1,2 \cdot 10^3$ . At change pH emulsions from 2 up to 10 degree of isolation TAA practically does not vary, and ANP at pH 8 passes through a minimum.

**Key words:** extractant, emulsion, flotation, factor of distribution.