

УДК 541.183:622.765

Л. О. Сінькова, Ю. Ф. Сіньков

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

СЕБАЦИНАТ КАЛІЮ ЯК ЗБИРАЧ ІОНІВ КАДМІЮ

Показана принципова можливість використання себацинату калію в якості збирача іонів кадмію. За допомогою методу планування екстремальних експериментів установлені оптимальні умови здійснення процесу, а саме: значення рН середовища, час флоатації та час витримування системи перед флоатацією, вихідна концентрація виділяемого компоненту та концентрація збирача.

Ключові слова: кадмій, флоатація, себацинат калію.

Останнім часом для виділення із водних розчинів таких токсичних компонентів, як іони кадмію [1], пропонується використовувати метод флоатації [2, 3]. Найбільш ефективно процес флоатації перебігає в тому випадку, коли іони, що виділяють, переводяться у важкорозчинні сполуки поверхнево-активними речовинами (ПАР), які додаються до розчинів; при цьому ПАР виконують одночасно роль як осаджувачів іонів, так і їх збирачів [4]. Відомо використання в якості таких ПАР представників одноосновних насичених [2, 3] та смоляних [5] жирних кислот. Двохосновні кислоти з цією метою не використовувались.

Метою даної роботи було вивчення можливості використання себацинату калію в якості збирача іонів кадмію та визначення оптимальних умов проведення процесу флоатації.

Встановлення оптимальної області здійснення флоатаційного процесу здійснювалось за допомогою методу планування екстремальних експериментів [6]. Ортогональний план, який використовувався, передбачав зміну: X_1 – значення рН середовища; X_2 – час флоатації; X_3 – концентрація збирача; X_4 – вихідна концентрація компоненту, що виділяється (колігенду [7]); X_5 – часу витримування системи перед флоатацією. Застосовувалася дрібна репліка 2^{5-2} ортогонального планування при генеруючих співвідношеннях $X_4 = X_1 X_2$ та $X_5 = X_1 X_3$. Як функція відгуку була обрана ступінь виділення (α), яка виражалася у відсотках.

Розраховані після реалізації плану коефіцієнти регресії дорівнювали:

Коефіцієнти	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
	0,28	0,32	0,89	-2,71	0,35	-0,87

З наведених даних видно, що всі параметри впливають на ефективність флоатаційного процесу. Особливо впливають концентрація збирача, час флоатації та час витримування системи перед флоатацією.

На основі коефіцієнтів регресії був обраний шаг для руху в напрямку крутого сходу та здійснена відповідна серія дослідів. Внаслідок реалізації запланованих таким чином дослідів ми отримали збільшення ступеня флоатаційного виділення іонів кадмію до 80 %. Такому виділенню відповідали наступні значення пара-

метрів $X_1 = 7$; $X_2 = 12$ хв; $X_3 = 90$ %; $X_4 = 22$ мг/л; $X_5 = 29$ хв. Розчин після флотаційної обробки становився прозорим, що свідчило про те, що кадмій, який знаходився в системі у вигляді осаду колоїдного ступеня дисперсності, виділявся з неї практично повністю.

Послідуючі дослідження були спрямовані на вивчення впливу кожного з факторів окремо, при цьому всі інші параметри системи, які відповідають даній серії дослідів, зберігалися на рівні, що відповідає оптимуму, отриманому в досліді з планування експерименту. Для отримання додаткової інформації поряд з хімічним аналізом системи проводилися спостереження за зміною її електричного опору та мутності. Методика експерименту була аналогічною описаній раніше [8]. Опір розчинів визначали за допомогою реохордного моста Р-38, а мутність – нефелометром НФМ.

Залежність ступеня флотаційного виділення іонів кадмію за допомогою себаціната калію від концентрації іонів водню проходить через максимум, який спостерігається при $pH = 7$ (рис. 1).

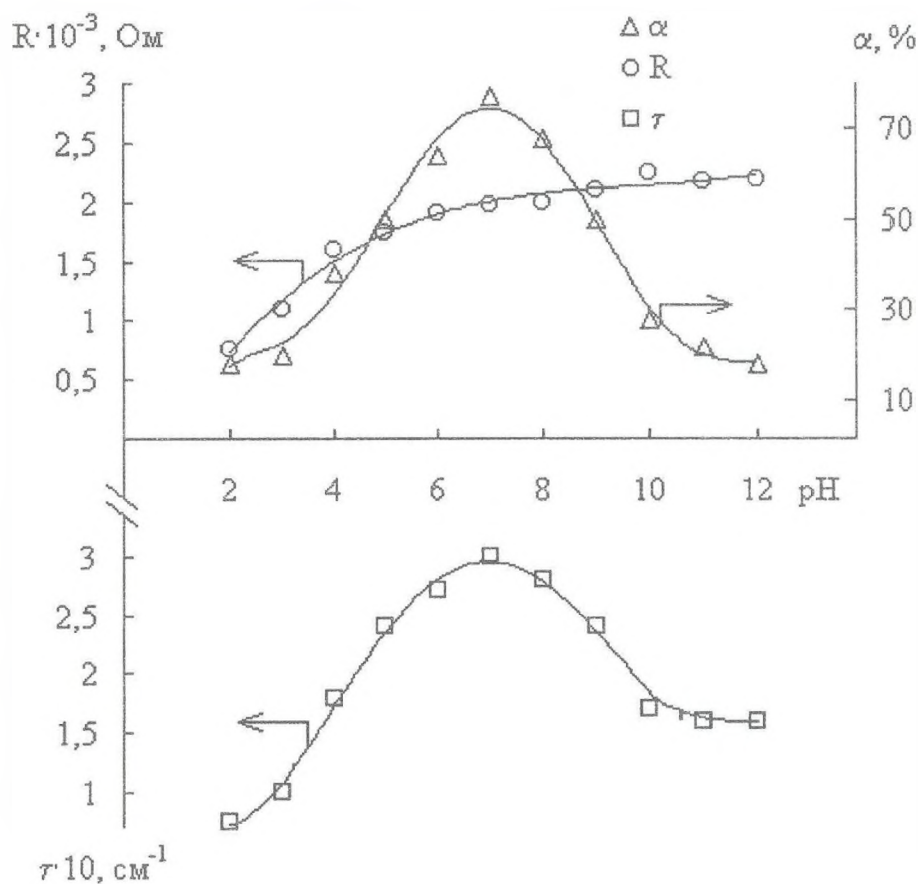


Рис. 1. Вплив концентрації іонів водню (pH) на ступінь флотаційного виділення іонів кадмію (α , %), зібраних за допомогою себаціната калію, опір (R , Ом) та мутність (τ , см^{-1}) водних дисперсій сублатів, що утворюються.

Зменшення ступеня флотаційного виділення іонів кадмію при зміні значення рН в обидві сторони від оптимального супроводжується розкладом відповідних сублатів, який приводить до утворення вільної себацінової кислоти (НА) в середовищах з високою концентрацією іонів водню:



та основних солей та гідроксиду з флотаційною активністю меншою ніж у себаціната кадмію в середовищах з малою концентрацією іонів водню:



Підтвердженням сказаного являються дані з електричного опору розчинів хлориду кадмію, що містять додаток себацінату калію, від значення рН. Зі збільшенням значення рН до оптимального електричний опір збільшується в зв'язку зі зв'язуванням іонів кадмію додаваним до розчину збирачем в сублат (ступінь флотаційного виділення збільшується). Подальший ріст рН супроводжується збільшенням електричного опору, що пов'язано з утворенням більш важкорозчинних ніж середня сіль основних солей змінного складу та гідроксиду кадмію з низькою активністю (ступінь флотаційного виділення зменшується).

Характер кривої залежності мутності колоїдних розчинів сполук кадмію від рН аналогічний ходу кривої $\alpha = f(\text{pH})$: крива проходить через максимум, який відповідає оптимальному для здійснення процесу флотації значення рН.

Зі збільшенням концентрації себацінату калію, який додається до розчину хлориду кадмію, від 25 до 150 % від стехіометрично необхідної, ступінь флотаційного виділення іонів кадмію за певний проміжок часу безперервно збільшується (рис. 2) та досягає максимуму при додаванні себацінату калію в кількості, яка дорівнює 125 % від стехіометрично необхідної для зв'язування іонів кадмію в середню сіль. Це пояснюється збільшенням в розчині часткової концентрації сублату та його поверхневої активності.

Опір системи збільшується у всьому інтервалі концентрацій збирача, а крива мутності проходить через максимум, який відповідає оптимальній концентрації збирача.

Нами зроблена спроба проаналізувати результати дослідів по вивченню впливу концентрації себацінату калію на ефективність процесу флотаційного виділення іонів кадмію з позицій теорії стійкості гідрофобних колоїдів ДЛФО [9].

Енергію прилипання (притягання) частинок сублату до бульбашок повітря U_m , яка обумовлена дією сил Ван-дер-Ваальса-Лондона, розраховували за рівнянням: яке описує взаємодію кулі з площиною:

$$U_m = -\frac{AR_v}{6h} \quad (5)$$

де А – складна стала Гамакера, чисельне значення якої, в першому наближенні дорівнює $5 \cdot 10^{20}$ Дж; R_v – усереднений радіус частинок су блату, набагато мен-

ший усередненого радіусу бульбашок R_6 ; h – товщина тонкого прошарку рідини, що розділяє частину сублату та бульбашку повітря.

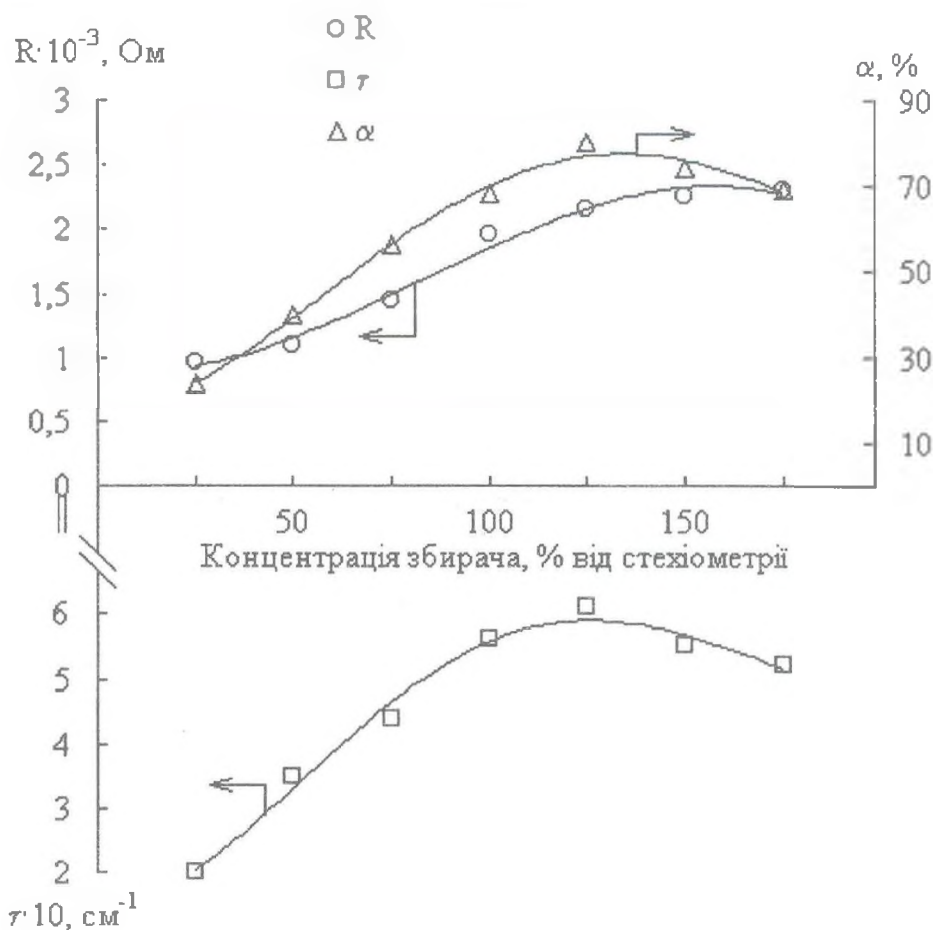


Рис. 2. Вплив концентрації збирача на ступінь флотаційного виділення іонів кадмію (α , %) за допомогою себацінату калію, опір (R , Ом) та мутність (τ , см^{-1}) водних дисперсій себацінату кадмію.

Енергію іонно-електростатичної взаємодії частинок су блату та бульбашок повітря U_e , яка обумовлена перекриттям їх подвійних електричних шарів, знаходили за рівнянням:

$$U_e = \frac{\epsilon R_s \cdot R_6 \cdot (\psi_6^2 + \psi_v^2)}{4 \cdot (R_6 + R_s) \cdot 300^2} \left[\frac{2 \cdot \psi_6 \cdot \psi_v}{\psi_6^2 + \psi_v^2} \cdot \ln \frac{1 + e^{-\chi h}}{1 - e^{-\chi h}} - \ln(1 - e^{-2\chi h}) \right], \quad (6)$$

де ψ_6 та ψ_v – штерновські потенціали бульбашок повітря та частинок су блату відповідно; ϵ – діелектрична проникність води ($\epsilon = 81$); χ – товщина дифузійної

частини подвійного електричного шару, яка для симетричного електроліту дорівнює:

$$\chi = \left(8 \cdot \pi \cdot e^2 \cdot \sum n_i z_i^2 / \epsilon \cdot K \cdot T \right)^{1/2}, \quad (7)$$

де e – заряд електрону; n_i – концентрація електроліту; z_i – валентність іонів електроліту; T – абсолютна температура.

Штерновські потенціали частинок сублату та бульбашок повітря приймали такими, що дорівнюють їх електрокінетичним потенціалам, що допускається у випадку розбавлених розчинів електролітів. Електрокінетичний потенціал частинок сублату вимірювали методом мікро-, а бульбашок повітря – макроелектроферезу. Бульбашки повітря моделювалися частинками парафіну, заряд яких вимірювали в ультрафільтрах колоїдних розчинів себацінату кадмію.

Сумарна енергія взаємодії розраховувалась як $U = U_m + U_v$.

Проведені розрахунки показали, що зі збільшенням кількості доданого до системи себацінату калію збільшується величина електричного бар'єру відштовхування між бульбашками повітря та частинками сублатів (рис. 3).

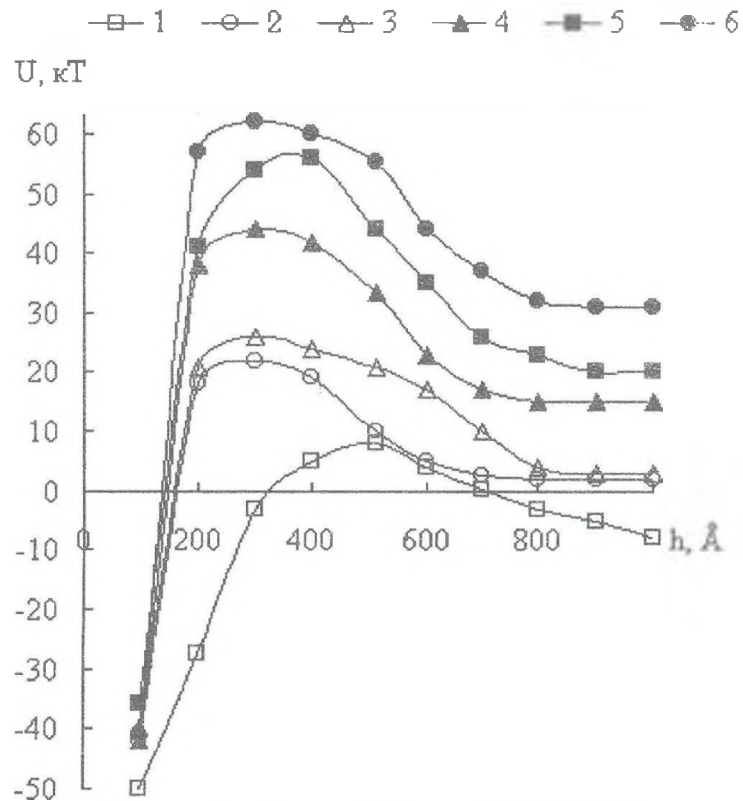


Рис. 3. Залежність сумарної енергії взаємодії (U , кТ) частинок себацінату кадмію та бульбашок повітря від товщини прошарку (h , Å). Концентрація себацінату калію, % від стехіометрії: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 75; 4 – 100; 5 – 125; 6 – 150.

На кривих залежності енергії взаємодії частинок сублатів та бульбашок повітря від відстані між ними спостерігається максимум, який відповідає $h = 200 \text{ \AA}$ для більшості концентрацій збирача. При $C_{\text{збирача}} = 125\%$ стехіометрично необхідної, максимум на кривій $U = f(h)$ має місце при $h = 300 \text{ \AA}$. Для системи, що містить 25% збирача характерні низькі значення величини енергій взаємодії частинок сублатів з бульбашками повітря.

Зі збільшенням концентрації іонів кадмію та часу витримування системи перед флоатацією ступінь флоатаційного виділення іонів безперервно збільшується (рис. 4, табл.), що можна пояснити збільшенням часткової концентрації розчинів у першому випадку, та дегідратацією і ущільненням частинок, що збільшує їх здібність флотуватися, у другому.

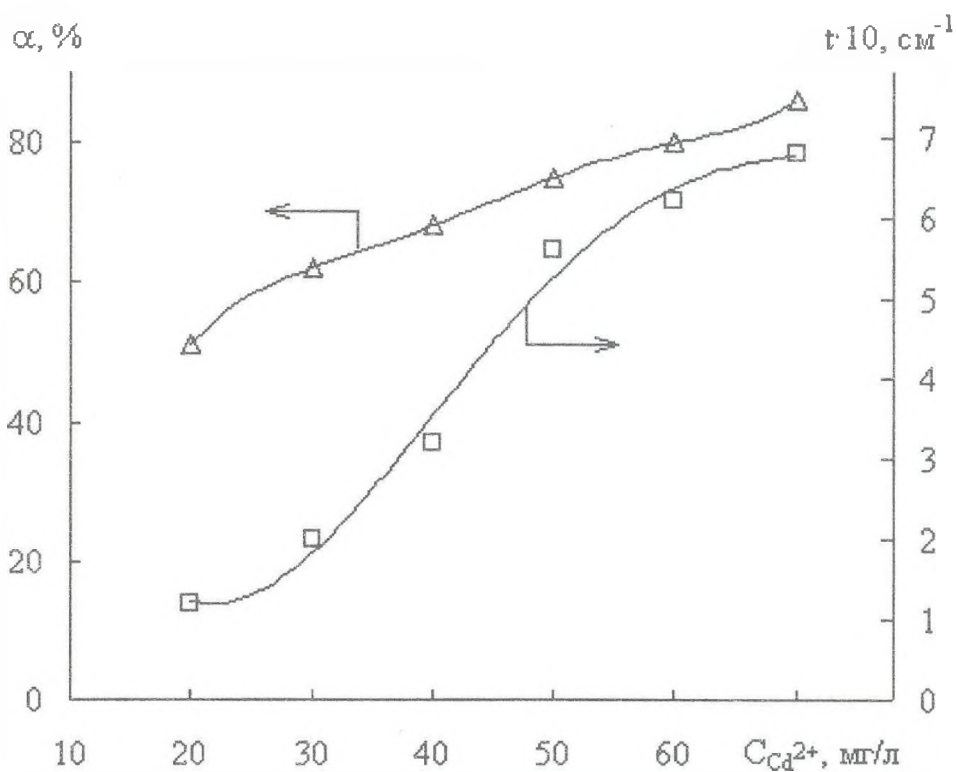


Рис. 4. Вплив концентрації іонів кадмію на ступінь їх флоатаційного виділення (α , %) за допомогою себацінату калію та мутність (τ , cm^{-1}) водних дисперсій сублатів.

Час, який необхідний для максимального виділення іонів кадмію за допомогою себацінату калію, складає 40 хв. Кінетика процесу описується рівнянням, яке аналогічне рівнянню реакції першого порядку. Константа швидкості процесу, знайдена графічно дорівнює $0,48 \text{ хв}^{-1}$.

Таблиця

Вплив часу витримування колоїдних розчинів себацінату кадмію на ступінь флотаційного виділення (α) із них іонів кадмію та їх мутність (τ).

Час витримування, хв	10	20	30	40	50	60
α , %	28	36	42	58	71	85
$\tau \cdot 10$, см ⁻¹	2,1	2,8	3,6	4,0	3,8	3,5

Література

1. Грушко Я. М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. — Л.: Химия, 1979. — 160 с.
2. Сінькова Л. А. Фізико-хімічні закономірності флотаційного виділення металів II групи періодичної системи елементів Д.И. Менделєєва в формі сублатів колоїдної ступені дисперсності. Дис... канд. хім. наук. — Одеса, 1977. 147 с.
3. Назар Мохаммад Ниязулла. Фізико-хімічні закономірності флотаційного виділення іонів цинка і кадмію в формі сублатів колоїдної ступені дисперсності. Дис... канд. хім. наук. — Одеса, 1988. 147 с.
4. Скрылев Л. Д., Дашук Л. А., Свиридов В. В. Щелочные соли жирных кислот как собиратели ионов щелочноземельных металлов. // Укр. хім. журнал. — 1976. — Т. 42., № 9. — С. 910.
5. Скрылев Л. Д., Борисов В. А., Ткач Ю. А. О возможности флотаційного виділення іонів кольорових металів з допомогою щелочних солей смоляних кислот. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. — 1977. — № 1, С. 7.
6. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. — М.: Наука, 1966. — 153 с.
7. Себба Ф. Ионная флотация. — М.: Металлургия, 1965. — 165 с.
8. Скрылев Л. Д., Дашук Л. А. Флотаційное виділення іонів цинка і кадмію з допомогою каприната калія. // Ж. прикл. хімії. — 1975. — Т. 48., № 1. — С. 221.
9. Скрылев Л. Д., Сінькова Л. А., Назар Мохаммад, Гончаренко Л. К. Гетерокоагуляционная модель флотаційного виділення іонів кадмію, зібраних з допомогою жирнокислотних собирателей. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. — 1989. — № 5, С. 17.

Сінькова Л. А., Сіньков Ю. Ф.

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

СЕБАЦИНАТ КАЛИЯ КАК СОБИРАТЕЛЬ ИОНОВ КАДМИЯ

Резюме

Показана принципиальная возможность использования себаціната калія в качестве собирателя ионов кадмія. С помощью метода планирования экстремальных экспериментов установлены оптимальные условия осуществления процесса, а именно: значение рН, время флотации и время выдержки системы перед флотацией, исходная концентрация извлекаемого компонента и концентрация собирателя.

Ключевые слова: кадмий, флотация, себацінат калія.

Sinkova L. A., Sinkov U. F.

Odessa National University, Chemical Faculty, Department
of Physical and Colloidal Chemistry
Dvoryankaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

POTASSIUM SEBACENATE AS THE CADMIUM IONS COLLECTOR

Summary

Essential possibility of using potassium sebacenate as the cadmium ions collector was described. Optimum conditions for the realization of the flotation process (pH value, flotation time and the exposure time of the system before flotation, the initial concentration of the extracted component and the collector concentration) were found with the help of the extreme experiments planning method.

Keywords: cadmium, flotation, potassium sebacenate.