

Д.В. АБРЮТИН, канд. техн. наук,
К.А. СТРЕЛЬЦОВ

(Россия, Москва, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС")

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССА ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ

В настоящее время в цветной металлургии для селективного извлечения металлов из растворов используют, как правило, процессы сорбции и экстракции.

Достоинства этих процессов общепризнаны. Однако, в связи с увеличением потребления минерального сырья, а так же снижением содержания извлекаемого металла, возрастает объем перерабатываемых растворов с низкой (от единиц до 50 мг/л) концентрацией извлекаемого компонента. В этом случае требуется существенное улучшение кинетических характеристик ионного обмена и снижение потерь органической фазы при жидкостной экстракции.

В то же время процесс ионной флотации (или флотации осадков) хорошо себя зарекомендовал при необходимости работы с большими объемами растворов различной кислотности и весьма малой концентрацией извлекаемого металла.

Основные термины, связанные с процессом ионной флотации, были введены Ф. Себбой [1].

К настоящему времени основным русскоязычным изданием, посвященным химическим и физико-химическим закономерностям ионной флотации, а так же практическому применению этого процесса, служит монография А.М. Гольмана [2].

Из последних отечественных работ хочется отметить большую обзорную статью А.В. Радужева [3], посвященную принципам выбора и практике применения реагентов-собирателей при ионной флотации и флотации осадков ряда металлов.

Цель работы – обзор и обсуждение результатов последних зарубежных исследований в этой области. Анализируемая нами информация систематизировалась по извлекаемому иону металла-коллигенду.

Тяжелые цветные металлы

При извлечении тяжелых цветных металлов с помощью ионной флотации практически во всех случаях достигается высокое извлечение. Так максимальное извлечение 99% было получено при pH 6,5-6,7 для Cu(II) и 9,0 для Ni(II) с использованием алкилгидроксамовой кислоты (C6-C18) [4]. Также этот собиратель дал высокие показания при извлечении кобальта [5].

Было исследовано извлечение ионов меди и цинка (Cu^{2+} and Zn^{2+}) из водных растворов методом ионной флотации в колонном аппарате с воздушной аэрацией. В качестве собирателя использовали додецилсульфат натрия, в качестве пенообразователя – МИБК. Исследовались зависимости эффективности и

Флотация

кинетики флотации ионов от молярного соотношения металл/ПАВ, времени флотации, расхода воздуха. Было определено, что зависимость извлечения меди и цинка от времени флотации линейно возрастающая [6].

Был исследован процесс извлечения ряда металлов (Pb, Cd, Cu, Zn, Co, Ni, и Fe) из промышленных сточных вод [7]. Извлечение отличается для каждого из металлов, зависит от pH и варьируется от 96 до более чем 99%.

Додецилбензосульфат натрия и цетилпиридиния хлорид использовались для ионной флотации цинка (II) и кадмия (II) [8]. Эффективность разделения кадмия и цинка с использованием цетилпиридиния хлорида в присутствии галогенидов в интервале концентраций металлов от 0,001 до 1 моль/л возрастает в последовательности: фторид < хлорид < бромид < иодид.

Во многих работах в качестве собирателя для ионной флотации тяжелых цветных металлов применялся додецилсульфат натрия [9-14].

Выполнялись [15] термодинамические расчеты для моделирования процесса флотации ионов меди из систем: додецилсульфат-медь, тетрадецилсульфат-медь и гексадецилсульфат-медь. Поверхностное натяжение этих растворов изменялось линейно в зависимости от концентрации алкилсульфатов. Из полученных линейных уравнений следовало, что в системе медь-алкилсульфат свободная энергия Гиббса адсорбции уменьшалась на 2,16 кДж/моль для каждой дополнительной CH_2 группы в алкильной цепи. Уравнение адсорбции Гиббса было использовано для оценки адсорбционных плотностей меди как функции от времени.

Извлечение на уровне 97% достигалось при ионной флотации кадмия додецилсульфатом, где в качестве пенообразователя использовался изопропанол и метилизобутилкарбинол [16].

Изучалось [17] извлечение ионов меди из разбавленных водных растворов (10 мг/л) с использованием додецилсульфата натрия методом ионной флотации, флотации осадка, а так же адсорбционной коллоидной флотацией. Достигнуто извлечение меди 94,8% (в случае ионной флотации) при pH 10 и времени флотации 10 минут.

При исследовании извлечения цинка и кадмия с использованием собирателя марки Tween 80 (неионогенное ПАВ), натриевой соли жирной кислоты (ПАВ натурального происхождения) и стеарата (анионное ПАВ) было определено, что эффективность адсорбционной коллоидной флотации зависит от процентного содержания гидроксидов, а ионной – только от концентрации собирателя [18].

Для извлечения кадмия использовался цетилтриметиламмония бромид [19-21].

Целью ряда работ было определение оптимального собирателя для разделения ионов тяжелых цветных металлов. Так было определено, что наилучшее отделение кадмия и свинца от цинка достигается с использованием пиридинил-производных дифосфаза кроун-эфиров с добавлением неионогенного пенообразователя (Rokafenol N-8) [22].

В работе [23] был определен порядок селективности извлечения додецилсульфатом натрия – медь < кальций < свинец.

При использовании в качестве собирателя β -циклодекстрина (β -CD полимер) степень удаления металлов снижается с увеличением молекулярной массы β -CD полимеров [24].

Необходимо отметить работу [25], посвященную извлечению меди с помощью ионной флотации с ксантогенатом, флотации осадков после осаждения меди в виде гидроокиси и сорбционной флотации с использованием цеолитов в качестве сорбентов. В работе делается одна из немногих попыток оценить экономическую эффективность применения указанных методов.

В лабораторных условиях было исследовано удаление меди и свинца из растворов, моделирующих кислые шахтные воды посредством сорбции металлов на металлургическом печном шлаке и последующей его флотацией. Кальциевый стекловидный тип шлака имеет большую площадь поверхности и пористость. Процесс был опробован на кислых шахтных водах золотого рудника в ЮАР [26].

Исследовался также процесс флотации ионов цинка, в котором в качестве носителя использовался цеолит [27].

В качестве собирателей для ионной флотации цинка использовался липофильный лареат эфир [28]. Для флотации меди – β -циклодекстрин (β -CD полимер): Rokafenol N-8 [29]; 2-гидрокси-5-бензоксим (BAO) [30] и производные роданина [31].

В качестве собирателей для ионной флотации висмута использовалась смесь сульфата аммония, иодита калия и родамина. Висмут извлекался селективно с извлечением 97,4-100,0%. Ионы цинка, марганца, никеля, кобальта, меди и железа при этом не флотировались [32].

Редкие и тугоплавкие металлы

Для извлечения циркония использовался алкилсульфат с различными углеводородными радикалами, содержащими 10,12 и 14 атомов углерода [33].

Для извлечения германия использовался лауриламмин [34].

Моно- или диалкилсульфаты, как и в случае извлечения тяжелых цветных металлов, также используются при ионной флотации редкоземельных металлов [35].

Целый ряд реагентов: этилбутилдибензо-16-N-5-оксиметилфосфатная кислота, 3-децилдибензо-16-N-5-оксипропансульфонат натрия, и децилдибензо-16-N-5-оксиуксусная кислота использовался для извлечения кобальта, стронция и цезия [36].

При использовании эриохром цианина R в качестве собирателя, при pH 2 Zr(IV) извлекается селективно с максимальной эффективностью, тогда как Hf (IV) полностью отделяется при pH 7,0-7,5 [37].

Есть данные об ионной флотации цезия (I), стронция (II) и бария (II) с использованием дибензо-16-кроун-5 эфира [38].

Известно, что германий может быть извлечен в раствор выщелачиванием. Германий селективно извлекался из растворов выщелачивания зол после газификации углей ионной флотацией при использовании додециламина с различ-

Флотация

ными лигандами в качестве собирателя. Было определено, что наилучший результат достигается при использовании в качестве лиганда катехола, 300% избытка собирателя и рН 4-7. При этих условиях достигалось ~100% извлечение германия при снижении извлечения примесей. При пирометаллургической переработке пены получали продукт, содержащий 53% германия [39].

Извлечение благородных металлов и платиноидов

Для извлечения металлов платиновой группы, таких как родий (III) и палладий (II), использовали додецилбензосульфонат натрия [40, 41], для извлечения иридия и рутения – гексадецилпиридиния бромид [42], для извлечения палладия и платины – гексадецилтрипропиламмония бромид [43].

В качестве собирателя для платины использовался изобутиловый ксантогенат натрия [44].

Заключение

Несмотря на большое количество работ, посвященных ионной флотации, флотации осадков и другим разновидностям процесса извлечения ионов из разбавленных растворов, примеров практического использования процесса крайне мало.

Прежде всего, совершенно неочевидно, что собиратель, успешно использованный в лабораторных опытах, даст такой же результат при работе с реальными растворами, имея ввиду полноту и селективность извлечения. Кроме того, некоторые хорошие собиратели небезвредны для окружающей среды.

К сожалению, на наш взгляд, очень мало исследований, посвященных аппаратурному оформлению процесса, в то время, как существенным препятствием для внедрения процесса в производство служит отсутствие флотомашин, которые бы могли сочетать большую производительность и высоким извлечением металла в пенный продукт.

Существенной остается проблема, связанная с регенерацией собирателя, особенно в случае флотации осадка, представляющего, в ряде случаев, весьма прочное соединение.

В то же время, как мы полагаем, перспективы процесса очевидны как для решения задач комплексной переработки минерального сырья, так и экологических задач (например, очистки кислых шахтных вод).

Список литературы

1. Себба Ф. Ионная флотация. – М.: Металлургия, 1965. – 167 с
2. Гольман А.М. Ионная флотация. – М.: Недра, 1982. – 144 с.
3. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Чернова Г.В. Реагенты для ионной флотации цветных металлов (обзор) // Цветные металлы. – 2005. – № 7. – С. 34-41
4. Filcenco A., Georgescu D., Aurelian F., Serban N. The metal ions recovery from waste water by non-conventional methods // Mineral Processing on the verge of the 21st Century, Proceedings of the International Mineral Processing Symposium, 8th, Antalya, Turkey, Oct. 16-18, 2000 year.: Symposium material. Rotterdam, Neth.: Ozbayoglu, Gulhan. A.A. Balkema. – 2000. – P. 727-729.

5. Stoica L., Constantin C., Meghea A., Micu O. Alkylhydroxamic acids with Cu (II) and Co (II) interaction in metallic ion flotation // *Journal of Environmental Protection and Ecology*. – 2001. – Vol. 2, Iss. 4. – P. 1015-1019.
6. Martinez L.A.; Coreno A.J.; Bolarin M.A.; Sanchez J.F.; Salinas R.E. Copper and zinc extraction from aqueous solutions: column flotation using dispersed air // *Afinidad*. – 2003. – Vol. 60, Iss. 506. – P. 369-375.
7. Zubareva G.I. Main principles of flotation recovery of heavy metal ions from aqueous solutions // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya*. – 2002. – Vol. 3. – P. 4-6.
8. Malgorzata U., Wladyslaw W., Cezary K. Selective flotation of zinc(II) and cadmium(II) ions from dilute aqueous solutions in the presences of halides // *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*. – 2001. – Vol. 35. – P. 21-29.
9. Doyle F.M., Liu Z. The effect of triethylenetetraamine (Trien) on the ion flotation of Cu²⁺ and Ni²⁺ // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – Vol. 258, Iss. 2. – P. 396-403.
10. Ulewicz M., Walkowiak W. Flotation of zinc(II) and cadmium(II) ions from dilute aqueous solutions in the presence of inorganic ligands // *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*. – 2002. – Vol. 36. – P. 225-232.
11. Zubareva G.I., Bogomyagkov A.B., Maslov A.V., Zubarev M.P. Study of the reaction of nickel(II) with Sulfonol [sodium C10-14 alkanebenzenesulfonates] in an aqueous solution in ion flotation // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya*. – 2002. – Vol. 4. – P. 4-6.
12. Ulewicz M., Walkowiak W. Separation of zinc and cadmium ions from sulfate solutions by ion flotation and transport through liquid membranes // *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*. – 2003. – Vol. 37. – P. 77-86.
13. Uribe-Salas A., Perez-Garibay R., Nava-Alonso F., Castro-Roman M. A kinetic model for Pb²⁺ flotation with sodium dodecylsulfate in a batch column // *Separation Science and Technology*. – 2005. – Vol. 40, Iss. 15. – P. 3225-3237.
14. Polata H, Erdoganb D. Heavy metal removal from waste waters by ion flotation // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – Vol. 148, Iss. 1-2. – P. 267-273.
15. Zhendong L., Fiona M.D. A thermodynamic approach to ion flotation. I. Kinetics of cupric ion flotation with alkylsulfates // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001. Vol. 178. Iss. 1-3. Pp. 79-92.
16. Scorzelli A.L., Fragomeni M. L. Removal of cadmium from a liquid effluent by ion flotation // *Minerals Engineering*. – 1999. – Vol. 12, Iss. 8. – P. 905-917.
17. Lu J., Wang J., Wang M., Hu X., Wang X. Optimal method of foam separation processing craft in waste water containing Cu(II) // *Lanzhou Jiaotong Daxue Xuebao*. – 2007. – Vol. 26. – P. 56-59.
18. Kazimierz J. Adsorptive bubble separation of zinc and cadmium cations in presence of ferric and aluminum hydroxides // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 286, Iss. 2. – Pp. 559-563.
19. Matis K.A., Zouboulis A.I., Hancock I.C. Waste microbial biomass for cadmium ion removal: Application of flotation for downstream separation // *Bioresource Technology*. – 1994. – Vol. 49, Iss. 3. – P. 253-259.
20. Kazimierz J. Gas bubble hydration and water removal in foam fractionation and ion flotation of some metals // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1990. – Vol. 139. Iss. 1. – P. 117-127.
21. Curtis McDonald, Shahram T. Ion flotation of cadmium using ethylhexadecyldimethylammonium bromide // *Microchemical Journal*. – 1979. – Vol. 24. – P. 553-559.
22. Ulewicz M., Kozlowski C., Walkowiak W. Flotation of zinc, cadmium, and lead ions from industrial wastewaters using diphosphaza crown ethers // *Nowe Technologie i Osiagniecia w Metalurgii i Inzynierii Materialowej, Miedzynarodowa Sesja Naukowa, 2nd, Czestochowa, Poland*.

Флотація

June, 2001: Wydawnictwo Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materialowej Politechniki Czestochowskiej. Czestochowa, Pol. – 2001. – P. 125-128.

23. Zhendong Liu, Fiona M. Doyle. A thermodynamic approach to ion flotation. II. Metal ion selectivity in the SDS–Cu–Ca and SDS–Cu–Pb systems // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2001. – Vol. 178, Iss. 1-3. – P. 93-103.

24. Tomasz G., Cezary A.K., Jacek J.K., Władysław W., Irena K. Polymerisation of β -cyclodextrin with succinic anhydride. Synthesis, characterisation, and ion flotation of transition metals // *Carbohydrate Polymers*. – 2005. – Vol. 59, Iss. 2. – P. 211-215.

25. Lazaridis N.K., Peleka E.N., Karapantsios Th.D., Matis K.A. Copper removal from effluents by various separation techniques // *Hydrometallurgy*. – 2004. – Vol. 74, Iss. 1-2. – P. 149-156.

26. Feng D., J. van Deventera J.S., Aldrichb C. Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-product slags // *Separation and Purification Technology*. – 2004. – Vol. 40, Iss. 1. – P. 61-67.

27. Matis K.A., Zouboulis A.I., Galliosa G.P., Erweb T., Blöcher C. Application of flotation for the separation of metal-loaded zeolites // *Chemosphere*. – 2004. – Vol. 55, Iss. 1. – P. 65-72.

28. Ulewicz M., Walkowiak W., Bartsch R.A. Ion flotation of zinc(II) and cadmium(II) with proton-ionizable lariat ethers-Effect of cavity size // *Separation and Purification Technology*. – 2006. – Vol. 48. – P. 264-269.

29. Kozłowski, Cezary A., Girek, Tomasz; Walkowiak, Władysław, Kozłowska, Jolanta. The effect of β -CD polymers structure on the efficiency of copper(II) ion flotation // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. – 2006. – Vol. 55. – P. 71-77.

30. Stoica, Ligia; Lacatusu, Ioana; Cocu, Florea. Cu(II) separation from aqueous solutions by ion flotation with a 2-hydroxy-5-nonyl benzaldoxime collector // *Revista de Chimie*. – 2007. – Vol. 58. – P. 915-922.

31. C.A. Kozłowski, M. Ulewicz, W. Walkowiak, T. Girek, J. Jabłonska. The effect of tautomeric rearrangement on the separation of Zn(II) and Cd(II) in ion flotation process with 4-thiazolidinone derivatives // *Minerals Engineering*. – 2002. – Vol. 15, Iss. 9. – P. 677-682.

32. Tu, Chang-qing. Study on flotation separation of bismuth (III) by the ammonium sulfate-potassium iodide-rhodamine 6G-water system. // *Huaxue Shiji*. – 2008. – Vol. 30, Iss. 1. – P. 40-42.

33. Bernasconi P., Poirier J.E., Bouzat G., Blazy P., Bessiere J., Durand R. Zirconium ion flotation with long-chain alkylsulfates from nitric and uranyl nitrate solutions // *International Journal of Mineral Processing*. – 1988. – Vol. 23, Iss. 3-4. – P. 293-310.

34. Matis K. A., Papadoyannis I. N., Zouboulis A. I. Separation of germanium and arsenic from solutions by flotation // *International Journal of Mineral Processing*. – 1987. – Vol. 21, Iss. 1-2. – P. 83-92.

35. Lokshin E.P., Vershkov A.V., Vershkova Yu.A. Recovery of rare earth metals during sulfuric acid processing of the Khibiny apatite concentrate // *Metally*. – 2001. – Vol. 1. – P. 42-50.

36. Witold A.C., Grabowska J., Bartsch R.A. Flotation of Co(II), Sr(II), and Cs(I) cations with proton-ionizable lariat ethers // *Separation Science and Technology*. – 2001. – Vol. 36. – P. 1479-1494.

37. Akl M.A., Kabil M.A., Abdallah A.M., Ismail D.S. Use of eriochrome cyanine R for separation-flotation and microdetermination of hafnium and zirconium in real samples // *Separation Science and Technology*. – 2001. – Vol. 36. – P. 2747-2760.

38. Maciejewski P., Walkowiak W., Ulewicz M. Selective removal of cesium(I), strontium(II) and barium(II) cations with proton-ionizable lariat ethers in ion flotation // *Nowe Technologie i Osiągnięcia w Metalurgii i Inżynierii Materialowej, Międzynarodowa Sesja Naukowa, 5th, Czestochowa, Poland, 2004, Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej, Materialowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Czestochowskiej.*: Czestochowa, Pol. – 2004. – Vol. 2. – P. 700-703.

39. Hernandez-Exposito, A.; Chimenos, J. M.; Fernandez, A. I.; Font, O.; Querol, X.; Coca, P.; Garcia Pena, F. Ion flotation of germanium from fly ash aqueous leachates // *Chemical Engineering Journal*. – 2006. – Vol. 118, Iss. 1-2. – P. 69-75.

40. Galvin K.P., Nicol S.K., Waters A.G. Selective ion flotation of gold // Colloids and Surfaces. – 1992. – Vol. 64, Iss. 1. – P. 21-23.
41. He Xing-Cun. Ion flotation of rhodium(III) and palladium(II) with anionic surfactants // Talanta. 1991. – Vol. 38, Iss. 3. – P. 319-323.
42. Daniel M.D., Scott A.C. The separation of iridium and ruthenium by ion flotation // Analytica Chimica Acta. – 1985. – Vol. 174. – P. 279-285.
43. Eugene W.B., Daniel M.D. The separation of palladium and platinum by ion flotation // Analytica Chimica Acta. – 1982. – Vol. 134. – P. 313-320.
44. O'Connor, C. T.; Malysiak, V.; Shackleton, N. J. Study of the adsorption of metal ions onto pyroxene // Publications of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy. – 2005. – Vol. 5. – P. 361-366.

© Абрютин Д.В., Стрельцов К.А., 2012

*Надійшла до редколегії 31.01.2012 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим*