

Stanisława SANAK-RYDLEWSKA^{x)}
Józef STACHURSKI^{x)}

ZASTOSOWANIE PROCESU FLOTACJI JONÓW DO ODZYSKIWANIA NIEKTÓRYCH PIERWIASTKÓW METALI

Streszczenie. Praca obejmuje badania flotacji osadów w postaci etylowych i heksylowych ksantogenianów Co i Ni z roztworów wodnych bez udziału spieniacza.

Selektywność procesu można zwiększyć przez dodatek niektórych flokulantów.

Zweryfikowanie badań modelowych przeprowadzono na przykładzie elektrolitu odpadowego, pochodzącego z elektrolizy miedzi.

1. WSTĘP

W Instytucie Przeróbki i Wykorzystania Surowców Mineralnych AGH w Krakowie są prowadzone badania, mające na celu określenia warunków fizykochemicznych w układach flotacyjnych jonów i osadów takich metali, jak: cynk, miedź, nikiel i kobalt z ich roztworów rozcieńczonych. Badania te są finansowane z CPBR, którego Koordynatorem jest Instytut Przeróbki Kopalni Politechniki Śląskiej w Gliwicach. W dotychczasowych naszych pracach [1, 2, 3] wykazaliśmy, że najwyższa wydajność flotacji alkilowych ksantogenianów Co, Ni, Cu i Zn [1] zachodzi w pobliżu pH_{iep} badanych osadów w roztworach wodnych. Wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego, począwszy od 1 do 6 atomów węgla w łańcuchu, rośnie wydajność flotacji [1]. Na podstawie wyników flotacji mieszanin dwuskładnikowych określono warunki rozdziału ksantogenianów Co od Ni, Co od Zn, Co od Cu i Ni od Zn [1]. Oprócz tego określono warunki fizykochemiczne układu, przy których zachodzi proces rozdziału Co od Ni i Zn w formie wodorotlenków, za pomocą etylowego ksantogenianu potasu [3]. Z naszych badań wynika, iż z równomolowej mieszaniny Co, Ni i Zn można przy pH ok. 7,3 po 2 minutach flotacji wydzielić koncentrat kobaltu, przy uzysku ok. 60% i stopniu jego wzbogacania ok. 150. Natomiast nikiel i cynk w tym przypadku nie ulegają flotacji. Wydłużenie czasu flotacji powoduje przechodzenie zarówno kobaltu, jak i niklu do produktu [1, 3], natomiast cynk pozostaje w roztworze.

^{x)} Instytut Przeróbki i Wykorzystania Surowców Mineralnych - Akademia Górniczo-Hutnicza - Kraków.

W celu uzyskania wyższego stopnia skoncentrowania badanych jonów (z roztworów jednoskładnikowych) i selektywności flotacji (w przypadku roztworów dwuskładnikowych) można zastosować organiczne polielektrolity [3]. Użycie niejonowego flokulantu kompleksującego F 153 wpływa istotnie na wzrost stopnia skoncentrowania wodorotlenków Co, Mi i Zn flotowanych za pomocą etylowego ksantogenu potasu, bez zmiany wielkości ich uzysków [3].

Mając na uwadze powyższe stwierdzenia, podjęto badania nad właściwym doбором odpowiedniego flokulantu w kierunku zwiększenia selektywności rozdzielenia kobaltu od niklu w formie etylowych i heksylowych ksantogenianów.

2. PRZEDMIOT I METODYKA BADAŃ

Jak już zaznaczono we wstępie do flotacji jonów Co i Ni zastosowano etylowy i heksylowy ksantogenu oraz polielektrolity organiczne.

Jako flokulanty użyto:

- kationowy związek kompleksujący F 140 o zawartości 14,1% masowych grup pirydyniowych,
- niejonowy flokulant F 153, zawierający 8% masowych grup glikolowych, wykazujący własności kompleksujące.

Wymienione flokulanty syntetyzowano w Zakładzie Chemii Organicznej Politechniki Śląskiej,

- flokulanty anionowe o nazwie Carbofloc 109 i Filtrafloc AP-25, produkowane przez firmę Allied Coloids.

Ilości dodawanych polielektrolitów i warunki flotacji podano w tabeli 1 i 2. Testy flotacyjne wykonywano wg metodyki opisanej w naszych wcześniejszych pracach [1].

Wyniki zestawiono w tabeli 1 i 2.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Dotychczasowe wyniki wykazały, że flotacja etylowych ksantogenianów kobaltu i niklu przebiega najkorzystniej w środowisku zbliżonym do obojętnego [1]. Z mieszaniny obu jonów, po minucie flotacji można wydzielić (przy pH ok. 6,5) produkt kobaltu wzbogacony ok. 36-krotnie, z uzyskiem ok. 65% (tab. 1), natomiast stopień skoncentrowania niklu wynosił tutaj ok. 24. Wydłużenie czasu flotacji do 10 minut powoduje wprawdzie wzrost uzysku kobaltu, jednakże obniża się znacznie jego skoncentrowanie, przy jednoczesnym wzroście w nim zawartości niklu (tab. 1).

Tabela 1

Wyniki flotacji mieszaniny etylowych ksantogenu kobaltu i niklu w obecności organicznych polielektrolitów

Warunki flotacji	Czas flotacji [min]	Etylowy ksantogenu niklu		Etylowy ksantogenu kobaltu	
		uzysk %	stop.wzb.	uzysk %	stop.wzb.
Bez dodatku flokulanta $pH_o=6,40$, $pH_K=6,30$	1	24,3	24,3	65,0	35,5
	10	38,8	3,2	89,0	2,5
Dodatek F 140 0,25 mg $pH_o=6,64$, $pH_K=6,40$	1	0,4	0,1	14,6	3,7
	10	7,5	1,5	52,7	23,2
Dodatek F 153 0,50 mg $pH_o=6,19$, $pH_K=6,39$	1	3,6	4,5	10,9	10,9
	10	5,8	1,2	35,4	12,3
Dodatek Carbofloc 109 0,50 mg $pH_o=6,39$, $pH_K=6,69$	1	0,3	1,5	72,6	36,3
	10	10,3	0,9	88,6	4,3
Dodatek Filtrafloc AP-25 0,50 mg $pH_o=6,72$, $pH_K=6,55$	1	14,4	3,6	81,9	20,5
	10	25,9	1,6	92,7	2,2

Wprowadzenie do układu flotacyjnego kationowego polielektrolitu F 140, powoduje znaczne obniżenie uzysków Co i Ni, przy równoczesnym zwiększeniu stopnia selektywnego rozdziału. W procesie tym do produktu kobaltu w mniejszym stopniu przechodzi nikiel (tab. 1). Podobne działanie wykazuje niejonowy flokulant F 153. Natomiast anionowe flokulanty Carbofloc 109 i Filtrafloc AP-25 sprzyjają selektywnemu rozdziałowi Co od Ni.

Przy dodatku 0,5 mg Carbofloc 109 produkt wzbogacania zawiera ok. 36-krotnie skoncentrowany kobalt, przy uzysku ok. 70%.

Flokulant Filtrafloc AP-25 dodany w ilości ok. 0,50 mg oddziałuje korzystnie na jakość otrzymanego produktu kobaltowego. Już po minucie flotacji otrzymano ok. 21-krotnie skoncentrowany kobalt, przy uzysku ok. 82%, przy czym nikiel wzbogaca się ok. 4-krotnie z uzyskiem 14%. Wydłużenie flotacji powoduje spadek selektywności procesu.

Przechodząc do omówienia flotacji sublatów w postaci heksylowych ksantogenu tych metali, można stwierdzić, że istnieje możliwość rozdziału Co od Ni bez dodatku flokulanta, lecz przy wyższym pH, wynoszącym ok. 8,1 (tab. 2).

Tabela 2

Wyniki flotacji mieszaniny heksylowych ksantogenianów kobaltu i niklu w obecności organicznych polielektrolitów

Warunki flotacji	Czas flotacji [min]	Heksylowy ksantogenian niklu		Heksylowy ksantogenian kobaltu	
		uzysk %	stop.wzbog.	uzysk %	stop.wzbog.
Bez dodatku flokulanta $pH_o=8,06$, $pH_K=8,17$	5	18,0	1,7	94,3	119,5
	10	22,1	0,3	94,4	0,2
Dodatek F 140 0,25 mg $pH_o=7,75$, $pH_K=7,50$	1	2,8	1,4	10,6	5,3
	10	11,1	1,1	63,2	6,2
Dodatek F 153 0,50 mg $pH_o=7,43$, $pH_K=7,47$	1	4,6	1,6	13,3	4,4
	10	16,7	3,2	79,3	16,1
Dodatek Carbofloc 109 0,50 mg $pH_o=7,57$, $pH_K=7,44$	1	5,1	1,4	28,0	7,4
	10	20,0	1,4	63,2	4,8
Dodatek Filtrafloc AP-25 0,50 mg $pH_o=7,22$, $pH_K=7,31$	1	3,7	1,9	11,2	5,6
	10	11,7	1,1	36,4	4,7

Skoncentrowanie kobaltu wynosi tutaj ok. 120-razy, przy wysokim uzysku ok. 94%.

Należy wyraźnie tutaj podkreślić, że flotacja sublatów heksylowych Co i Ni bez dodatku flokulanta zachodzi z wysokimi stopniami skoncentrowania w krótkim czasie wynoszącym ok. 1 do 5 minut. Wydłużenie czasu flotacji do 10 minut obniża skoncentrowanie metali i pogarsza selektywność procesu. Stosowane flokulanty w układzie ksantogenianów heksylowych Co i Ni wywierają pozytywny wpływ, przy dłuższych czasach prowadzenia flotacji. Świadczą o tym wyniki otrzymane po 10 minutach flotacji z dodatkiem flokulanta F 153 i Carbofloc 109 (tab. 2) oraz wyniki flotacji bez użycia flokulanta.

W celu zweryfikowania wyników badań modelowych postanowiono przeprowadzić próby flotacji niektórych pierwiastków metali z elektrolitu przemysłowego za pomocą ksantogenianów 1, 2. W tym przypadku próbkę wyjściową do badań stanowił elektrolit odpadowy, pochodzący z elektrolizy miedzi.

Zawierał on ok. 42 g/dm^3 miedzi, 16 g/dm^3 niklu, żelaza ok. $2,8 \text{ g/dm}^3$, jonów SO_4^{2-} - 170 g/dm^3 a także arsen i antymon w ilościach śladowych. Do flotacji zastosowano metylowy ksantogenian potasu oraz NaOH.

Przed rozpoczęciem prób flotacji roztwór elektrolitu przemysłowego doprowadzono do pH ok. 3,0. W tych warunkach ulegała wytrąceniu za pomocą ksantogenu metylowego miedź, którą poddano flotacji. W tych warunkach do produktu wzbogacania przeszła miedź o stopniu skoncentrowania równym ok. 90, przy uzysku ok. 93%. Roztwór pozostały po flotacji miedzi doprowadzono do pH ok. 8,0. Były to sprzyjające warunki do wytrącania ksantogenu niklu, który flotowano, uzyskując stopień skoncentrowania ok. 42, przy uzysku ok. 92% niklu.

Autorzy pracy nie wnikali w mechanizm współdziałania badanych metali z ksantogenami. Będzie to oddzielnym tematem pracy.

4. WNIOSKI

1. Z mieszaniny roztwór równomolowych stężeń kobaltu i niklu można selektywnie rozdzielić Co od Ni za pomocą flotacji ksantogenu heksylowym, przy pH ok. 8,1 (tab. 2).

2. Z roztworów binarnych Co-Ni, jak wykazały wyniki badań można rozdzielić etylowym ksantogenu Co od Ni, lecz selektywność procesu jest niższa. Do produktu kobaltu przechodzi także nikiel.

3. Stopnie selektywności rozdziału Co od Ni można poprawić, stosując organiczne flokulanty, spośród których F 153 i Carbofloc 109 sprzyjają rozdziałowi heksylowych ksantogenów Co od Ni (tab. 2). Przy rozdziale etylowych ksantogenów Co i Ni pozytywny wpływ wywierają: F 140, F 153 (tab. 1).

4. Zweryfikowanie metody rozdziału pierwiastków na przykładzie odpadowego elektrolitu przemysłowego wskazuje, że istnieją możliwości wydzielania Cu i Ni z roztworu wodnego.

LITERATURA

- [1] Sprawozdanie IPiWSM AGH, Kraków 1986, Ibid. 1987, Ibid 1988, Ibid 1989.
- [2] Stachurski J., Sanak-Rydlewska S.: Fiz. Probl. Min., Wrocław 1987, s. 111.
- [3] Sanak-Rydlewska S., Stachurski J.: Zeszyty Nauk. AGH, Górnictwo z. 146, N. 1262, s. 23, 1989.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТАЛЛОВ

Р е з ю м е

Работа содержит исследования ионной флотации в виде этиловых и гексиловых ксантогенатов Co и Ni из водных растворов без пенообразователя. Селективность процесса можно увеличить добавляя некоторые флокулянты. Верификацию модельных исследований сделано на примере отбрасного электролита из электролиза меди.

APPLICATION OF ION FLOTATION PROCESS FOR RECOVERY OF SOME METALS

S u m m a r y

The work presents the investigations of the flotation of precipitates of cobalt and nickel ethyl and hexyl xanthates from water solutions without frother. Selectivity of this process can be increased by addition of some flocculants. Verifying of the model investigations was carried out using electrolyte from the electrolysis of the copper.