

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО РЕАГЕНТА-СОБИРАТЕЛЯ

PRACTICAL APPLICATION OF ION FLOTATION FOR COPPER AND ZINC EXTRACTION FROM TECHNOGENIC MINE WATERS USING A NEW COLLECTING AGENT

Петров Иван Игоревич, канд. техн. наук, доцент каф. обработки металлов давлением факультета стандартизации, химии и биотехнологии ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Россия, 455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38. E-mail: vip111@yandex.ru

Иванов Анатолий Александрович, д-р хим. наук, профессор каф. химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30. E-mail: iip@tpu.ru

Ivan I. Petrov, Cand. Sc., G.I. Nosov Magnitogorsk State Technical University, Russia, 455000, Magnitogorsk, Lenin Avenue, 38. E-mail: vip111@yandex.ru

Andrey A. Ivanov, Dr. Sc., National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30. E-mail: iip@tpu.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью промышленной переработки техногенных рудничных вод горных предприятий.

Цель работы: обоснование выбора реагентов-собирателей для извлечения тяжелых металлов из техногенных вод методом ионной флотации на основании комплекса молекулярных дескрипторов и последующая разработка нового комплексного реагента-собирающего для выделения цинка и меди (II) из техногенных вод, созданием ресурсо-воспроизводящей технологии переработки медь- и цинк-содержащих техногенных вод, основанной на методе ионной флотации.

Методы исследования: квантово-химические расчёты методом параметризации РМ 3 в приближении ограниченного и неограниченного метода Хартри–Фока (RHF/6-311 G(d)) в полноэлектронном валентно-расщепленном базисном наборе 6-311 G(d) с использованием программных пакетов HyperChem 8.0 Pro; методы потенциометрии, фотоколориметрии, хроматографии, атомно-абсорбционного анализа, методы ИК-Фурье- и хромато-масс-спектрометрии, рентгенофазного (рентгенографического) анализа, термогравиметрической дифференциально-сканирующей калориметрии в совмещении с ИК-Фурье- и масс-спектрометрией отходящих газов.

Результаты: Выявлен новый класс реагентов-собирающих для практики ионной флотации цинка и меди – сложные эфиры терефталевой кислоты, разработан новый комплексный реагент РОЛ, изучены особенности механизма флотационного извлечения катионов цинка и меди (II) из техногенных вод этим реагентом. Проведено моделирование процессов образования извлекаемых молекулярных систем. Разработана и опробована схема ресурсо-воспроизводящей технологии переработки техногенных вод с приоритетным содержанием меди и цинка с получением высоколиквидных кондиционных продуктов и регенерацией флотореагента.

The urgency of the discussed issue is caused by the need to provide the technology of industrial recycling of technogenic waters of mining enterprises.

The main aim of the study: to justify the choice of collecting agents intended for extraction of heavy metals from technogenic waters by means of ionic flotation method on the basis of the complex of molecular descriptors and to develop a new complex collecting agent for zinc and copper (II) recovery from technogenic waters as well as to develop resource reproducing technology of recycling copper and zinc containing technogenic waters based on ionic flotation method.

The methods used in the study: quantum-chemical calculations using the method of PM 3 parameterization in the approximation of restricted and unrestricted Hartree–Fock method (RHF/6-311 G(d)) in the all-electron valent split basis set 6-311 G(d) using HyperChem 8.0 Pro software package; methods of potentiometric measurements, photocolormetry, chromatographic analysis, atomic-and-absorption analysis, Fourier-transform

IR method, chromatography-mass spectrometry, X-ray phase analysis, thermogravimetric differential scanning calorimetry combined with Fourier-transform IR method and mass spectrometry of off-gases.

The results: The authors found out a new class of collecting agents (esters of terephthalic acid) for ionic flotation of zinc and copper, developed a new complex ROL agent and studied the mechanism of flotation extraction of zinc and copper (II) cations from technogenic waters using the developed agent. They carried out the simulation of formation processes of the extracted molecular systems. They also developed and tested the resource reproducing technology of recycling technogenic waters rich in copper and zinc thus providing marketable certified stock and revivification of the flotation agent.

Ключевые слова:

Техногенные воды, метод ионной флотации, реагенты-собиратели, комплекс молекулярных дескрипторов, ресурсовоспроизводящая технология.

Key words:

Technogenic waters, method of ion flotation, reagents-gatherers, set of molecular descriptors, resource-reproducing technology.

ПРИМЕРЫ ОФОРМЛЕНИЯ РИСУНКОВ (ТАБЛИЦ) В ТЕКСТЕ

... Регистрацию температуры во времени производили цифровым датчиком – 10 (термометр лабораторный электронный «ЛТ-300», производства ООО «ТЕРМЭКС-П»). В качестве чувствительного элемента датчика использован миниатюрный пленочный платиновый термометр сопротивления, нанесенный на керамическую подложку. Электронный термометр имеет цифровой интерфейс для связи с ПЭВМ и соответствующее программное обеспечение, позволяющее производить непрерывную запись термометрических кривых.

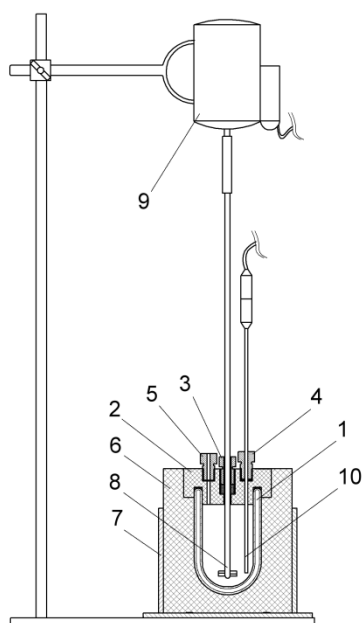


Рис. 1. Установка для проведения полимеризации: 1) реактор; 2) крышка; 3–5) штуцер; 6) теплоизоляционный каркас; 7) металлическое основание; 8) мешалка; 9) электродвигатель; 10) датчик температуры

На рис. 2 представлена типичная кривая зависимости температуры реакции полимеризации ВК от продолжительности ее проведения (термометрическая кривая).

Исследования, проведенные при низких концентрациях, показали, что в системе происходит «медленное» инициирование, обусловленное равновесной стадией образования активных центров [1–3].

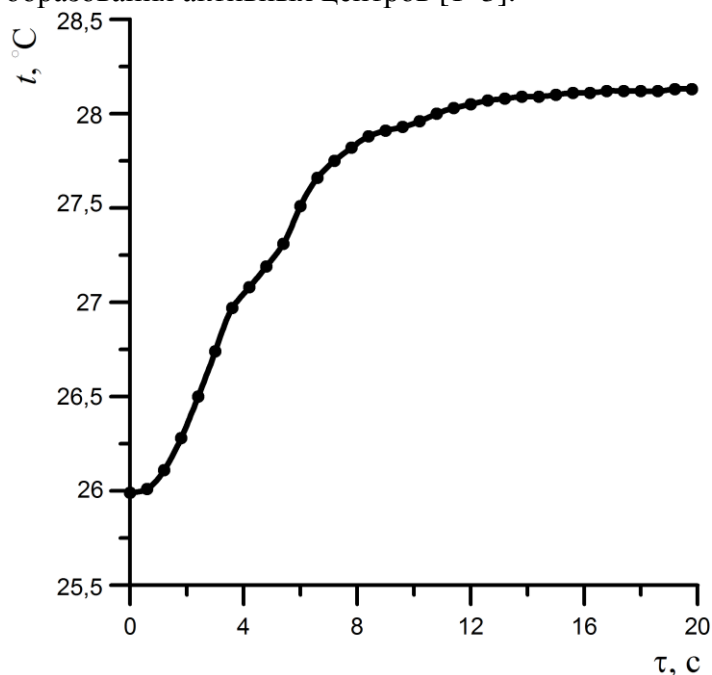


Рис. 2. Типичная термометрическая кривая полимеризации ВК ($6,15 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹) под действием ТХТ ($1,63 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) в растворе толуола

Для перехода от шкалы «Температура – время» на шкалу «Конверсия – время» использовали формулу вида:

$$x = \frac{T - T_0}{T_{\max} - T_0} \cong \frac{C}{C_0}, \quad (1)$$

где x – степень превращения мономера в полимер; C_0 и C – начальная и текущая концентрации мономера, моль·л⁻¹; T_0 , T_{\max} , T – начальная, максимально достигаемая в ходе реакции и текущая температуры, °C.

В качестве примера на рис. 3 приведена кинетическая кривая полимеризации ВК, полученная путем пересчета соответствующей термометрической кривой по формуле (1). Как видно из рис. 3, кинетическая кривая имеет S-образный характер, что указывает на наличие более медленной стадии, в течение которой концентрация активных центров может увеличиваться до стационарного состояния.

Активная частичка образуется за счет дальнейшей поляризации винильной связи мономера в сольватной оболочке тетрахлорида титана (ТХТ), вплоть до присоединения последнего по двойной связи с образованием соответствующих ионов (прямое инициирование). В пользу прямого присоединения ТХТ к мономеру свидетельствуют данные рентгенофлуоресцентного анализа образцов полимера. На рис. 4 приведена соответствующая рентгенограмма, из которой следует, что в полимере содержится небольшое количество хлорида титана в качестве концевых групп.

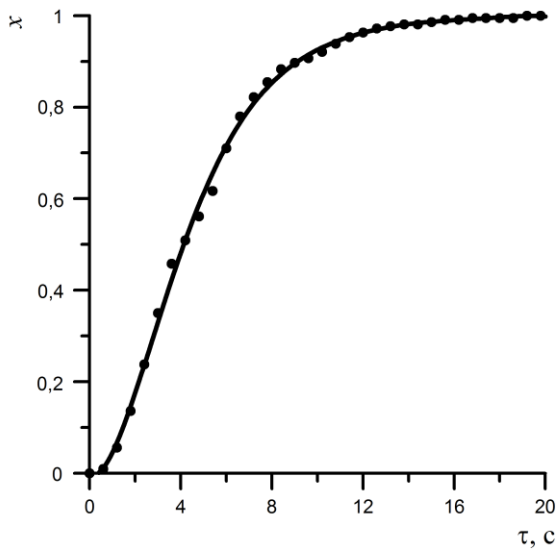


Рис. 3. Кинетическая кривая полимеризации ВК ($6,15 \cdot 10^{-2}$ моль·л $^{-1}$) под действием ТХТ ($1,63 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$) в растворе толуола

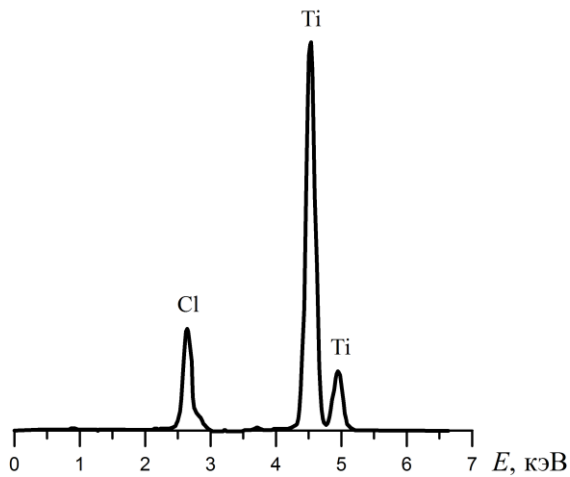
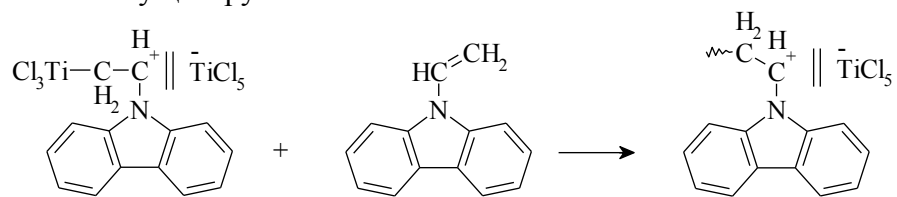
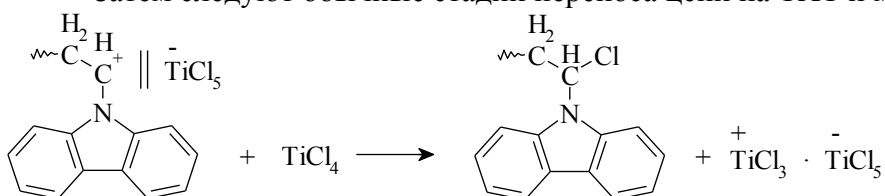


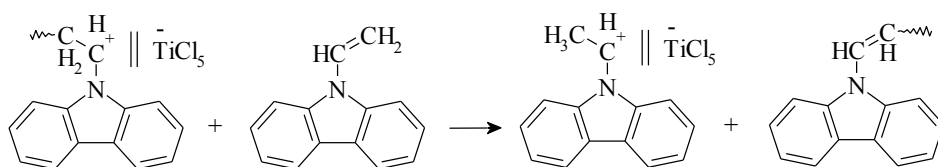
Рис. 4. Рентгенофлуоресцентный спектр образца поливинилкарбазола, полученного под действием ТХТ в растворе толуола

Стадия роста цепи заключается в присоединении молекулы мономера к активному центру:



Затем следуют обычные стадии переноса цепи на ТХТ и мономер:





Для ограничения роста цепи применяли широко используемый дезактиватор ТХТ – окись пропилена, при раскрытии окисного цикла которой возможно протекание реакции дезактивации ТХТ с образованием алкоксидов титана, неактивных в катионной полимеризации.

Принимая, что концентрация активных центров соответствует начальной концентрации инициатора $[P^*] \cong [I]_0$, константа скорости роста полимерной цепи может быть рассчитана из соотношения

$$k_p = k_n / [I]_0,$$

где k_n – наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка, с^{-1} ; $[I]_0$ – начальная концентрация ТХТ, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

В табл. 1 приведены полученные экспериментальные результаты исследования полимеризации ВК под действием ТХТ в растворе толуола.

Считается, что равновесие между свободными ионами и ионными парами в растворе будет приводить к изменению значений k_p в зависимости от исходной концентрации мономера [4, 5]. Однако из полученных данных видно, что основной вклад в значения k_p вносит лишь один из двух типов активных частиц, так как значения k_p в таблице практически не изменяются. Мы считаем, что основным видом активных частиц в изучаемой системе являются контактные или сольватно разделенные ионные пары.

Таблица 1. Полимеризация ВК под действием тетраоксида титана

Начальные концентрации, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$		$10^3 \cdot k_n, \text{с}^{-1}$	$k_p, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
$10^2 \cdot \text{ВК}$	$10^3 \cdot \text{ТХТ}$		
6,15	0,51	50,38	99,18
6,15	1,63	210,97	129,11
6,15	2,76	333,85	120,92
6,15	1,63	220,18	134,75
6,15	2,76	313,73	113,63
8,20	0,04	5,09	118,33
8,20	0,51	33,27	65,50
8,20	1,63	202,70	124,05
8,20	2,76	299,48	108,47
8,20	2,76	323,88	117,31
8,20	3,23	377,92	117,18
10,25	2,76	330,73	119,79
10,25	0,51	54,53	107,34
10,25	1,63	230,70	141,19
5,30	1,63	182,97	111,97
11,09	1,63	219,78	134,51
8,20	0,28	26,45	93,79

Полученное значение константы роста цепи полимера ниже значений, приведенных в литературных данных, согласно которым константа роста цепи 9-винилкарбазола на ионных парах равна $7,2 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при иницировании диэтилалюминийхлоридом [6]. ...

ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ СПИСКА ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивлев Е.Т., Молдованова Е.А. Распределение двумерных площадок в евклидовом пространстве // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 2. – С. 5–9.
2. Загуренко А.Г., Коротовских В.А., Колесников А.А., Тимонов А.В., Кардымов Д.В. Технико-экономическая оптимизация дизайна гидроразрыва пласта // Нефтяное хозяйство. – 2008. – № 11. С. 54–57.
3. Конторович А.Е., Коржубаев А.Г., Эдур Л.В. Прогноз глобального энергообеспечения: методология, количественные оценки, практические выводы // Минеральные Ресурсы России. Экономика и Управление. – 2006. – № 5. URL: <http://www.vipstd.ru/gim/content/view/90/278/> (дата обращения: 22.05.2012).
4. Усманов Т.С., Гусманов А.А., Муллагалин И.З., Мухаметшина Р.Ю., Червякова А.Н., Свешников А.В. Особенности проектирования разработки месторождений с применением гидроразрыва пласта // Новые ресурсосберегающие технологии недропользования и повышения нефтегазоотдачи: Труды VI Междунар. симпозиума. – Москва, 2007. – С. 267–272.
5. Белая книга по нанотехнологиям: исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокompозитов в Российской Федерации (по материалам Первого Всероссийского совещания ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий). – М.: ЛКИ, 2007. – 324 с.
6. Ненашев М.Ф. Последнее правительство СССР. – М.: Кром, 1993. – 221 с.
7. Правила цитирования источников. URL: <http://www.scribd.com/doc/1034528/> (дата обращения: 07.02.2011).
8. Семенов В.И. Математическое моделирование плазмы в системе компактных тор: дис. ... д-ра техн. наук. – Москва, 2003. – 272 с.
9. ГОСТ 8.586.5–2005. Методика выполнения измерений. Измерение расхода и количества жидкостей и газов с помощью стандартных сужающих устройств. – М.: Стандартинформ, 2007. – 10 с.
10. Способ ориентирования по керну летательного аппарата с оптической головкой самонаведения: патент Рос. Федерация № 2280590; заявл. 28.06.04; опубл. 27.07.06, Бюл. № – 3 с.
11.
-
21. ...

REFERENCES

1. Ivlev E.T., Moldovanova E.A. Raspredelenie dvumernykh ploshchadok v evklidovom prostranstve [Distribution of two-dimensional areas in Euclidean space]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 2, pp. 5–9. Статья из журнала с официальным (зарегистрированным) названием на английском языке
2. Zagurenko A.G., Korotovskikh V.A., Kolesnikov A.A., Timonov A.V., Kardymon D.V. Tekhniko- ekonomicheskaya optimizatsiya dizayna gidrorazryva plasta [Techno-economic optimization of the design of hydraulic fracturing]. *Neftyanoe khozyaistvo*, 2008, no. 11, pp. 54–57. Статья из журнала, не имеющего официального (зарегистрированного) названия на английском языке
3. Kontorovich A.E., Korzhubayev A.G., Eder L.V. Prognoz globalnogo energoobespecheniya: metodologiya, kolichestvennye otsenki, prakticheskie vyvody [Forecast of global energy supply: Techniques, quantitative assessment, and practical conclusion]. *Mineralnye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie*, 2006, no. 5. Available at:

<http://www.vipstd.ru/gim/content/view/90/278/> (accessed 22 May 2012). Статья из электронного журнала

4. Usmanov T.S., Gusmanov A.A., Mullagalin I.Z., Mukhametshina R.Yu., Chervyakova A.N., Sveshnikov A.V. Osobennosti proektirovaniya razrabotki mestorozhdeniy s primeneniem gidrorazryva plasta [Features of the design of field development with the use of hydraulic fracturing]. *Trudy VI Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Novye resursosberegayushchie tekhnologii nedropolzovaniya i povysheniya neftegazootdachi»* (Proc. 6th Int. Technol. Symp. New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact). Moscow, 2007, pp. 267–272. Материалы конференции
5. Nenashev M.F. *Poslednee pravitelstvo SSSR* [Last government of the USSR]. Moscow, Krom Publ., 1993. 221 p. Книга
6. *Pravila Tsitirovaniya Istochnikov* [Rules for the Citing of Sources]. Available at: <http://www.scribd.com/doc/1034528/> (accessed 7 February 2011). Интернет-ресурс
7. Semenov V.I. *Matematicheskoe modelirovanie plazmy v sisteme kompaktnykh tor.* Dokt. Diss. [Mathematical modeling of the plasma in the compact torus. Dr. Diss.]. Moscow, 2003. 272 p. Диссертация или автореферат диссертации
8. *GOST 8.586.5–2005. Metodika vypolneniya izmereniy. Izmerenie raskhoda i kolichestva zhidkosti i gazov s pomoshchyu standartnykh suzhayushchikh ustroystv* [State Standard 8.586.5–2005. Method of measurement. Measurement of flow rate and volume of liquids and gases by means of orifice devices]. Moscow, Standartinform, 2007. 10 p. ГОСТ
9. Palkin M.V., Bolshakov M.V., Kulakov A.V., Lavrenov A.N. *Sposob orientirovaniya po krenu letatel'nogo apparata s opticheskoy golovkoy samonavedeniya* [The way to orient on the roll of aircraft with optical homing head]. Patent RF, no. 2280590, 2006. Патент
10. Heim C., Schoettker P., Spahn D.R. Glasgow Coma Scale in traumatic brain injury [Glasgow coma score für den patienten mit schädel-hirn-trauma]. *Anaesthetist*, 2004, no. 53 (12), pp. 1245–1256. Статья на немецком (французском) языке
11.
-
21.

ПРАВИЛА ТРАНСЛИТЕРАЦИИ

Буква	<i>Транслит</i>	Буква	<i>Транслит</i>
А	A	П	P
Б	B	Р	R
В	V	С	S
Г	G	Т	T
Д	D	У	U
Е	E	Ф	F
Ё	E	Х	KH
Ж	ZH	Ц	TS
З	Z	Ч	CH
И	I	Ш	SH
Й	Y	Щ	SHCH
К	K	Ь, ь	<i>опускаются</i>
Л	L	Ы	Y
М	M	Э	E
Н	N	Ю	YU
О	O	Я	YA