Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Хімічний факультет
Кафедра фізичної та колоїдної хімії

Дипломна робота

бакалавра

на тему: **«Флотоекстракційне вилучення іонів лантанідів з розведених водних розчинів»**

«Flotation–extraction isolation of lanthanide ions from dilute aqueous solutions.»

Виконала: студентка денної форми навчання
напряму підготовки 6.040101 Хімія
Павлюк Катерина Вікторівна

Керівник: к. х. н., доц. Кожемяк М.А. _____
(підпис)
Рецензент: к. х. н., доц. Тимчук А.Ф.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ 9 від 12 червня 2017 р.

Завідувач кафедри
_____ д.х.н., проф. Сазонова В.Ф.
(підпис)

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № 1
протокол №44 від «15» червня 2017 р.
Оцінка добре / С / 80
(за національною шкалою, за шкалою ECTS,бал)

Голова екзаменаційної комісії
_____ д. х. н., проф. Ішков Ю.В.
(підпис)

Одеса – 2017

ЗМІСТ

Стор.

ВСТУП 4

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ 6

1.1. Коротка характеристика процесів флотації, екстракції та флотоекстракції 6

1.2. Колоїдно-хімічний механізм екстракційного вилучення металів з розчинів 13

1.3. Відомості про екстракційний та флотоекстракційне вилучення лантанідів 17

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА 24

2.1. Об'єкти дослідження 24

2.2. Методи та методики проведення експерименту 26

2.3. Результати та їх обговорення 30

2.3.1. *Кінетика вилучення лантану, самарію та ербію* 30

2.3.2. *Вплив витрати жирних кислот* 33

2.3.3. *Вплив pH середовища* 36

ВИСНОВКИ 44

ЛІТЕРАТУРА 45

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова у відповідності з планом держбюджетної теми № 240 "Розробка теоретичних основ та оптимізація колоїдно-хімічних методів концентрування токсичних та цінних компонентів розчинів" (№ держреєстрації 0112U004414).

Мета роботи - з'ясувати можливість та ефективність вилучення сполук лантану, самарію та ербію з їх розведених розчинів за допомогою тонкоемульгованих жирних кислот в режимі мікрофлотоекстракції.

Робота направлена для подальшу розробку флотаційного метода вилучення іонів рідкоземельних елементів (РЗЕ) із розбавлених розчинів.

Вилучення лантану, самарію та ербію здійснювали з їх розведених розчинів, що містили ($(3,1 - 3,6)\cdot 10^{-4}$ М відповідно до $LaCl_3$, $SmCl_3$ і $ErCl_3$) за допомогою тонкоемульгованих висших жирних кислот (каприловою та пеларгоновою).

В роботі були використанні *експериментальні* (оптична мікроскопія, ультразвукове диспергування, іонометрія, фотоелектроколориметрія, кондуктометрія, мікрофлотоекстракція) та *теоретичні* (розрахунок констант швидкості та ступеню вилучення лантану, самарію, ербію, розрахунок pH гідратоутворення та pH комплексоутворення) методи дослідження.

Апаратура: ультразвуковій диспергатор УЗГ13-01/22, мікроскоп типу МБІ-11-У 42, кондуктометр ЕКСПЕРТ-002, колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-3М, іономер pH-150М, флотаційна установка пневматичного типу.

Ключові слова: лантан, самарій, ербій, мікрофлотоекстракція, жирні кислоті, екстрагент.

Дипломна робота викладена на 51 сторінки друкованого тексту та містить 13 рисунків та 4 таблиці. Список використаної літератури включає 65 найменувань.

ВСТУП

Одним з факторів, що загострює екологічну ситуацію в світі є недосконалість технологій багатьох виробництв, внаслідок чого в навколишнє середовище постійно надходить велика кількість різноманітних високотоксичних речовин. Рідкоземельні метали (група із 17 елементів, що містить лантаніди, скандій та ітрій) є небезпечними забруднювачами навколишнього середовища, тому що в результаті надходження в стічні води і відкриті водойми вони, впливаючи на живі організми, можуть викликати різноманітні захворювання. В останні роки зросло використання РЗЕ, зокрема лантанідів, в різних галузях промисловості: атомній техніці, мікроелектроніці, радіотехніці, авіації та ін. Головним джерелом надходження лантанідів в навколишнє середовище є стічні води підприємств по переробці рідкісноземельного сировини.

Тому вивчення закономірностей процесів вилучення іонів лантанідів з водних середовищ та оптимізація цих процесів є актуальним завданням.

Найбільш технологічним і раціональним методом вилучення іонів лантанідів з розбавлених водних середовищ є флотація. Досліди показали, що ефективність процесу можна помітно підвищити шляхом поєднання флотації та екстракції. Це пояснюється тим, що флотоекстракція, як метод вилучення та розділення розчинених речовин, поєднує переваги флотації та екстракції. При флотоекстракції масоперенос протікає за участю бульбашок повітря або інертного газу, генерованих в системі флотації за допомогою пористих матеріалів. Екстрагент наносять на поверхню розчину у вигляді тонкого шару [1-3], чи вводять в розчин у вигляді високодисперсної емульсії [4-8]. У останньому випадку реалізується метод мікрофлотоекстракції, який дозволяє не лише зменшити витрату екстрагента, але і значно збільшити міру вилучення і коефіцієнт розділення вилучених компонентів за рахунок адсорбції сублатів на високорозвиненій межі розділу фаз рідина-рідина.

Метою цієї роботи стала подальша розробка мікрофлотоекстракційного методу вилучення іонів лантанідів, а саме: з'ясування можливості та ефективності вилучення сполук лантану, самарію та ербію з їх розведених розчинів

за допомогою тонкоемульгованих жирних кислот в режимі мікрофлотоекстракції.

Жирні кислоти, що знайшли застосування для екстракційної переробки розчинів кольорових металів [9-11], є перспективними збирачами та екстрагентами для мікрофлотоекстракційного вилучення та розділення.

Для досягнення даної мети, було необхідно вирішити такі завдання:

- вивчити кінетику мікрофлотоекстракційного вилучення лантану, самарію та ербію;

- визначити початок комплексоутворення та гідратоутворення для самарію та ербію;

- досліджувати вплив основних технологічних параметрів (pH середовища, витрата екстрагента) на селективність мікрофлотоекстракції;

- сформулювати оптимальні умови мікрофлотоекстракційного вилучення лантану, самарію та ербію за допомогою тонкоемульгованих каприлової та пеларгонової кислот.

ВИСНОВКИ

1. Показана принципова можливість та ефективність мікрофлотоекстракційного вилучення лантану, самарію та ербію з розчинів їх солей за допомогою тонкоемульгованої каприлової та пеларгонової кислот.
2. Встановлено, що процес мікрофлотоекстракції вилучання лантану, самарію та ербію описується кінетичним рівняння першого порядку.
3. Знайдено, що час мікрофлотоекстракції, необхідний для максимально повного вилучення лантану, самарію та ербію не перевищує 10 хв.
4. Витрата жирної кислоти, необхідна для ефективного вилучення лантану, самарію та ербію складає 100% від стехіометрично необхідного для зв'язування La, Sm і Er в середні каприлати та пеларгонати лантанідів ($Ln(RCOO)_3$).
5. Визначені за результатами кондуктометричного титрування величини pH гідратоутворення для самарію та ербію: pH_{hydr} = 6,5 (Sm) і 6,4 (Er).
6. Встановлено, що найбільш ефективно процес мікрофлотоекстракційного вилучення лантану, самарію та ербію протікає в області значень pH 6,4 - 10,0, відповідної pH початку осадження гідроксидів лантанідів та їх повного осадження. Зроблено припущення про механізм мікрофлотоекстракційного вилучення в широкому інтервалі pH 3-10.
7. Оптимальними умовами для вилучення лантану, самарію та ербію являються: час флотації 10 хв, pH середовища 6,4 - 10,0, витрата збирача 2 г/дм^3.

15.06.17 Павлюк К.В

ЛІТЕРАТУРА

1. Себба Ф. Ионная флотация / Себба Ф. – М. : Металлургия, 1965. – 170 с.
2. Lobacheva O.L. Application of solvent sublation for the removal of trace elements in wasterwater. Technische universitat bergakademie Freiberg / O.L Lobacheva // Wissenschaftliche Mitteilungen, 2008. – V.35. – P. 163-166.
3. Лобачева О.Л. Флотоэкстракция и ионная флотация в водно-солевых растворах, содержащих Ce(III) и Y(III) в присутствии поверхностно-активного вещества / О.Л.Лобачева, И.В. Берлинский. // Журн. прикл. хим. – 2014. - Т.87. – Вып. 12. – С. 1785 – 1789.
4. Скрылев Л.Д. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация / Л.Д.Скрылев, В.Ф.Сазонова. - Киев: УМК ВО, 1992. – 216 с.
5. Скрылев Л. Д. О флотационном выделении ионов лантана и иттрия, собранных с помощью тонкоэмульгированных растворов собирателей / Л.Д. Скрылев, В.Ф. Сазонова // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1978. – № 5. – С. 144-147.
6. Скрылев Л.Д. Флотация урана (VI) из кислых растворов с помощью тонкоэмульгированных Д2ЭГФК и ТБФ / Л.Д. Скрылев,О.В. Нилова, В.В. Менчук , В.Е. Ватанский // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1989. – № 5. – С. 21 – 24.
7. Sazonova V.F. Flotation-extraction isolation of lanthanum by means of fatty acids / V.F.Sazonova, M.A. Kozhemiak // III InternationalConference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics. Moscow, 24-28 June 2008. Программа и резюме докладов. – М.: ЛЕНАНД, 2008. – С. 201.
8. Sazonova V.F. The role of extraction and adsorption alkylcarboxylates lanthanum at the surface drops of extractant in process of microflotation-extraction isolation from solutions / V. F.Sazonova, M.A. Kozhemiak // II Ukrainian-Polish scientific conference „Membrane and Sorption processes and

technologies‖ (Kyiv, December 2-4, 2015). Abstracts / Editors: Sobczuk H., Vakuliuk P. – Kyiv: NaUKMA, 2015. – P.194-195.

9. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение / Гиндин Л.М. – М. : Наука, 1984. – 144 с.
10. Экстракционные способы извлечения редких металлов из техногенного сырья / Г.Л. Пашков, И.Ю. Флейтлих, Л.К. Никифорова [и др.] // Наука производству. – 2013. – №1. – С.10 – 12.
11. Вольдман Г.М. Теория гидрометаллургических процессов: [учеб. пособие для вузов] / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман – [4-е изд.]. – М. : Интермет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
12. Кузькин С.Ф. Флотация ионов и молекул/ С. Ф. Кузькин ,А.М. Гольман – М.: Недра, 1971.– 204 с.
13. Adsorbtive bublee separation techniques / Ed. Lemlich R. – New York-London: Academic Press, 1972. – 313p.
14. Меретуков М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии / М.А. Меретуков. – М. : Металлургия, 1985. – 222 с.
15. Ежовска-Тршебятовска Б. Редкие элементы/ Б. Ежовска-Тршебятовска , С. Копач,Т. Микульский. – М.: Мир, 1979. – 369 с.
16. Кузнецов В.И. Химизм экстракционных процессов // В кн.: Экстракция. М.: Госатомиздат, 1962. – Вып.2.– С. 3 – 18.
17. Чарыков А.К. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе / А.К. Чарыков, Н.Н. Осипов. – Л. : Химия, 1991. – 475 с.
18. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии [учеб. пособие для вузов] / Э.Ю. Янсон, Я.К.Путнинь. - М. : Высш. шк., 1980 . – 260 с.
19. Мкртчян А.А. Флотоэкстракция в растворах Eu(III) с додецилсульфатом натрия. / А.А.Мкртчян, А.В. Мисник, И.В. Берлинский,О.Л. Лобачева. //Научное и образовательное пространство: новые открытия: сборник научных трудов по материалам I Международной научно-практической молодежной конференции 28 февраля 2017. – Санкт-Петербург: Научно-издательский центр «Открытое знание», 2017. – С. 69-73.

20. Берлинский И.В. Флотоэкстракция Но (III) из разбавленных водных растворов с додецилсульфатом натрия. / И.В.Берлинский, О.Л. Лобачева, И.И.Ефимов // European research. - 2016. - №2 (13) – С. 12-14.
21. Лобачева О.Л. Флотоэкстракция ионов самария из разбавленных водных растворов / О.Л. Лобачева // Евразийский союз ученых (ЕСУ). – 2015. - №2 (11). – С. 149 – 150.
22. Троицкий К.В. Коллоидно-химический механизм экстракционного выделения некоторых элементов / К.В. Троицкий // Успехи химии. – 1963. – Т.32. - №2. – С. 239 – 245.
23. Хентов В.Я. Физико-химия капельного уноса / В.Я. Хентов. – Ростов: Изво Ростовского ун-та, 1979. – 125 с.
24. Скрылев Л.Д. Извлечение коллоидно-растворенных смешанных ферроцианидов тяжелых металлов из их гидрозолей при помощи желатиновой пены / Л.Д.Скрылев, С.Г. Мокрушин. // Коллоидн. журн. – 1960. – Т.232. - №3. – С.344 – 349.
25. Матвеец М. А. Основные экстракционные методы выделения редкоземельных элементов / М.А.Матвеец , Д.П. Щербов, Н.Н. Андреева // Исследование в области химических и физических методов анализа минерального сырья. Вып. 5. – Алма-Ата: Химия, 1976. – С.55 – 73.
26. Мазуренко Е. А. Справочник по экстракции / Е. А. Мазуренко. – Киев: Техника, 1972. – 448 с.
27. Ягодин Г. А. Основы жидкостной экстракции./ Г.А. Ягодин, С.З. Каган, В.В. Тарасов и др – М.: Химия, 1981. – 400 с.
28. Sarkar S. Determination of the extracted species from the kinetic study of interfacial mass transfer of terbium in di (2 – ethylhexyl) phosphoric acid in cyclohexance – nitric acid system / S. Sarkar, K.M. Ganguly, S.N. Bhattachafyya // Proc.Nucl. Chem.And Radiochem, Varanshi. - № 3. – 1983. – P. 452- 453.

29. Миронов Н. Н. Исследования реакций образования гидроокисей лантана и церия / Н.Н.Миронов,Н.П. Черняев. - Редкоземельные элементы. Вып.1 – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – С.48 – 60.
30. Lewey S. Extraction of metals bis (2- ethythexyl) phosphoric acid in 2 – ethylhexanoic as monomerising diluents from an aqueous choride phase. Am(III), Eu(III), Tm(III), and Y(III) / S.Lewey, McCarty, G.W.Mason, D.F.Peppard // J Inord and Nucl.Chem. – 1978. – V.40,№7. – P.1423 – 1426.
31. Бабаин Н.А. Полярный разбавители для жидкостной экстракции в радиохимии / Н.А.Бабаин //Труды Радиевого института им. В.Г Хлопина. – 2007. – Т. XII. –С.44 – 59.
32. Gedinakova V. Extraction of macro – and microanounts of lanthanides D2EHPA /V. Gedinakova, V. Bilek, Z. Dvorak, B. Dolezal //Radional. and Nucl. Chem. Art – 1990. – №1. – P. 85-142.
33. Sasaki Y. Extraction nof Actinides (III), (IV), (V), (VI) and Lanthanides(III) by Structurally Tailored Diamides/ Y. Sasaki //Solv. Extr. Ion Exch. – 2012. – V. 20, №1. – P. 21 – 34.
34. Ханкин А. И. Взаимное влияние солей металлов в экстракционных системах с монокарбоновымы кислотами / А.И.Ханкин,Н.С. Лубошникова // Изв. АН ССР. – 1984. – № 1-2. – С. 75 – 82.
35. Sheredor V.P Relation between tertiary amines. The extraction of lantanide / V.P.Sheredor, A.A. Kopyrin ,V.S. Titov //Radioanal. Chem. – 1976. – V. 33, № 2 – P. 229 – 236.
36. Деревянко Е. П. О влиянии строения экстрагентов на селективность экстракции актиноидных и лантаноидных элементов / Е.П.Деревянко, С.В. Пирожков, Е.Г. Чудинов // Радиохимия. – 1975. – № 2. – С.291 – 296.
37. Чудинов Е.Г. Экстракция редкоземельных элементов нитратом алкиламмония / Е.Г.Чудинов,С.В. Пирожков,Е.С. Гуреев. - М.: Институт атом. энергии, 1976. – 19 с.

38. Комаров Е. В. Теоретические основы экстракции ассоциированными реагентами/ Е.В.Комаров, А.А. Копырин, В.В.Проняев. - М.: Энергоатомиздат, 1984. – 128 с.
39. Копырин А. А. О стереохимии реакций экстракции редкоземельных элементов третичными аминами / А.А.Копырин , В.С.Титов, В.Д. Демидов, В.П.Шведов //Радиохимия. – 1978. – Т. 20, № 3. – С. 404 – 406.
40. Копырин А. А. Строение и реакционная способность третичных аминов по отношения к редкоземельными элементам / А.А Копырин, В.В.Прояев, В.П. Шведов //Радиохимия. – 1979. – Т. 21, № 3. – С.453 – 454.
41. Грушко Я. М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. / Я. М. Грушко – Л.: Химия, 1982. – 138 с.
42. Вальков А. В. Очистка иттрия от лантаноидов экстракционной смесью три-н-бутилфосфата и нитрит лития триоктиламмонием / А.В.Вальков, Н.К.Мокоренко / Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1979. – № 1. – С. 404 – 406.
43. Гидрометаллургические технологии нетрадиционного титано-редкометалльного сырья / В.Т.Калинников, Н.В.Зоц, А.И.Николаев и др. // Металлургия цветных и редких металлов. Сб. статей Российско-Инд. симпозиума. - М. – 2002. – С. 199-203.
44. Yoroki B. Pelective Concentration of the lanthanides with pi-multaneous purification from Xandium / B.Yoroki ,Y.S. Korotkin/ - Radioanal. and Nucl. Chem. Zetl - 1989. – № 1. – P. 27 – 37.
45. Dukov I. L. Ch. Some aspects of the synergic extraction with participation of mixtures of a chelate and a clonor extracting agent //Acuta chim. Acad. Sci. humg. – 1979. – V. 102, №2. – P. 201 – 204.
46. Михайличенко А. И. Экстракция лантана и актиния из нитратных растворов трибутилфосфатом и его смесями с екстрагентами различных классов / А.И.Михайличенко , Е.Г. Горячова ,А.Ф. Денисов // Методы извле-

чения и разделения редкоземельных и редких металлов. – М.: Наука. - 1987. – С.33 – 36.

47. Сеавецкий А. И. Экстракция редкоземельных металлов смесью ди-2-этилгексилфосфорной кислотой и три-н-бутилфосфата П. Определение составов смешанных комплексов / А.И.Сеавецкий, Е.Б. Михлик, И.Ю. Павлов, Е.А. Белаусов // Радиохимия. – 1989. – Т. 31, №4. – С. 90 – 93с.
48. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов /К.Б. Яцимирский, Н.А. Коствалина, З.А. Щека и др. – М. : Атомиздат, 1979 – 190 с.
49. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч.2 / Под ред. К.А. Большакова. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1976. – 359 с.
50. Руденко Э. Особенности флотоэкстракционного разделения компонентов в системе германий-пирогаллоловый красный-дифенилгуанидин/ Э.Руденко, В.А.Мехренина, Е.И. Данилина // Вестник ЧГУ. Химия. – 2007. – №1 (6). – С.19 – 25.
51. Чиркст Д.Е. Извлечение и разделение ионов Ce^{3+} и Y^{3+} из водных растворов методом ионной флотации/ Д.Е.Чиркст,О.Л. Лобачева // Журн. прикл. хим. - 2009. – Т.82, №8. – С. 1273-1276.
52. Лобачева О.Л.Извлечение ионов самария из водных растворов методом ионной флотации/ О.Л.Лобачева, Д.Е.Чиркст // Тез докл. Второго Международного конгресса «Цветные металлы-2010», Красноярск. – 2010 – С. 224-226.
53. Чиркст Д.Э. Ионная флотация редкоземельных металлов с додецилсульфатом натрия/ Д.Э. Чиркст, О.Л. Лобачева, Н.В. Джевага// Журн. прикл. хим. – 2011. – Т.84, №9. – С. 1424-1430.
54. Лобачева О.Л. Флотоэкстракция ионов иттрия из разбавленных водных растворов с применением додецилсульфата натрия / О.Л. Лобачева, Д.Э. Чиркст Д.Э., Н.В. Джевага// Журн. прикл. хим. – 2012. – Т.85, №8. – С. 1208-1212.

55. Пршибил Г. Комплексоны в химическом анализе. – М.: Мир, 1966. – 153 с.
56. Назаренко В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах/ В.А.Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская . – М.: Атомиздат. – 1976. – 190 с.
57. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. С.С. Воюцкого, Р.М. Панич. – М. : Химия, 1974. – 224 с.
58. Сазонова В.Ф. Механизм флотации тонкоэмульгированных жирных кислот / В.Ф. Сазонова, М.А. Кожемяк // Вісник Одеського нац. ун-ту. – Сер. “Хімія”. – 2011. – Том 16. – Вип.13-14. – С.47 – 53.
59. Сальникова Е.В., Мурсалимова М.Л., Стряпков А.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов: учебное пособие/ Е.В. Сальников, М.Л.Мурсалимова ,А.В. Стряпков . – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 157 с.
60. Саввин С.Б. Арсеназо III. Методы определения редких элементов. / С.Б. Саввин. – М.: Атомиздат, 1966. – 230 с.
61. Лебідь В.І. Фізична хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 478 с.
62. Якубович, Е. Н. Экстракция ионов редкоземельных элементов монокарбоновыми кислотами из сульфатных сред //Журн. приклад. хим. - 2012. - Т. 85, № 1. - С. 3-13.
63. Лидин Р. А. Справочник. Константы неорганических веществ / Р.А.Лидин, А.А. Андреева, А.В.Молочко // под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 2006. – 285с.
64. Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин / А.А.Равдель, А.М. Пономарева. - М. Наука, 2003. - 240 с.
65. Косынкин В. Д. Более сорока лет в технологии редких земель // Металлургия цветных и редких металлов / В.Д.Косынкин, В.И. Макаров, Т.И. Родина //под ред. Леонтьева Л. И., Холькина А. И., Беловой В. В. –Москва, 2002. – С. 221-228.