

О.В. Перлова, В.В. Чернецкая

ФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Национальный университет им. И.И. Мечникова,
г. Одесса, Украина
olga_perlova@onu.edu.ua

Показана возможность флотационного извлечения соединений лантана и церия (III) из разбавленных сульфатных растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов фосфиноксида разнорадикального в парафине. Установлены оптимальные условия проведения флотации. Изучено влияние добавок электролитов на эффективность процесса. Предложен механизм взаимодействия соединений редкоземельных металлов с собирателем.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, разнорадикальный фосфиноксид, флотация.

Введение. Редкоземельные элементы (РЗЭ) и соединения на их основе обладают уникальными свойствами, делающими их незаменимыми во многих отраслях техники, таких, как металлургия и нефтепереработка, производство и обработка оптических материалов, квантовая и радиоэлектроника, ядерная техника, оптика, производство новых конструкционных материалов и др. [1]. В связи с бурным развитием этих отраслей растет потребность промышленности в РЗЭ, что приводит к увеличению количества сточных вод, содержащих соединения РЗЭ, которые являются токсическими веществами [2], негативно влияющими на живые организмы. Поэтому актуален поиск эффективных способов очистки водных растворов от соединений РЗЭ.

Для извлечения малых количеств растворенных соединений из больших объемов водных растворов целесообразно использовать процесс флотации [3]. Для извлечения ионов редкоземельных элементов (в том числе, церия и лантана) в качестве флотационных собирателей предложено использовать калиевые мыла жирных кислот и абиетат

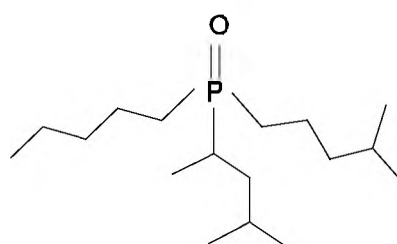
© О.В. Перлова, Чернецкая В.В., 2015

калия [4], дифенилгуанидин [5], полифос [6], диалкилфосфорные кислоты [7], додецилсульфат натрия [8 – 10] и др. [11]. Однако расход этих собирателей достаточно велик (обычно необходимо 3 моль ПАВ на 1 моль РЗЭ), затруднена их регенерация. Для извлечения ионов тяжелых металлов методом сорбционной флотации, или флотации с носителем [3] предложено использовать тонкодиспергированные твердые растворы ПАВ в парафине [12]. Такие реагенты (носители) отличаются простотой регенерации и возможностью повторного использования, существенным снижением расхода, отсутствием вторичного загрязнения очищаемых растворов ПАВ.

Цель данной работы – изучение возможности использования тонкодиспергированного твердого раствора фосфиноксида разнорадикального (ФОР) в парафине в качестве носителя при флотационном извлечении соединений редкоземельных металлов (на примере лантана и церия (III)) из разбавленных водных растворов.

Методика эксперимента. Объектами исследования служили сульфатные растворы лантана и церия (III) с концентрацией 5 – 50 мг/дм³. Концентрация сульфат-ионов составляла 0,02 моль/дм³. Исходные значения pH растворов – 2. Добавки солей (нитратов натрия, кальция и алюминия, сульфатов натрия и магния, хлорида кальция) вводили в указанные растворы в виде 1%-ных водных растворов перед добавлением носителя.

В качестве носителя использовали тонкодиспергированный 0,5 моляльный твердый раствор ФОР в парафине. Для его приготовления использовали гомогенизированный парафин с температурой плавления $53 \pm 2^\circ\text{C}$. ФОР имеет следующее строение:



Выбор ФОР был обусловлен его высокой устойчивостью к кислым средам, хорошими комплексообразующими свойствами, биологической безопасностью, доступностью (данный реагент производится на опытном производстве Института органической химии НАН Укра-

ины). Твердые растворы ФОР в парафине готовили путем растворения в нагретом до 60 – 70°C (жидком) парафине необходимого количества ФОР и последующего охлаждения раствора.

Диспергирование твердых растворов ФОР в парафине осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора УЗГ13 – 01/22 с частотой стриктора 22 кГц в течение 300 с. Перед диспергированием воду и диспергируемое вещество (для плавления) нагревали до 60 – 70°C. При диспергировании твердого раствора ФОР в парафине молекулы ПАВ ориентировались на поверхности частиц парафина таким образом, что полярными группами они обращались в воду (полярная жидкость). Полученную в результате эмульсию охлаждали до комнатной температуры.

Носитель вводили в сульфатные растворы РЗЭ в виде 0,5%-ной водной суспензии в количестве 1,25 моль ФОР на 1 моль РЗЭ за две – три минуты до начала флотации (исключение составляли опыты, направленные на изучение влияния времени агитации (выстаивания) суспензий на эффективность процесса флотации). Флотационную обработку суспензий осуществляли на установке для флотации путем пропускания через раствор диспергированного пористым материалом воздуха, которая представляла собой стеклянную колонку высотой 0,11 и диаметром 0,03 м. Дном колонки и одновременно диспергатором воздуха служила стеклянная пористая пластинка. Объем раствора, заливаемого в колонку, составлял $5 \cdot 10^{-2}$ дм³; продолжительность флотации – 15 мин (исключение составляли опыты, направленные на изучение кинетики процесса флотации). Воздух в колонку подавали снизу через пористую пластинку со скоростью $5 \cdot 10^{-7}$ м³/с. Опыты проводили при комнатной температуре. Сублаты (продукты взаимодействия соединений РЗЭ с носителем), образующиеся на поверхности растворов при флотации, удаляли механически.

Суспензии (растворы) после флотации периодически анализировали на содержание в них лантана или церия (III). Анализ осуществляли по стандартной методике [13]. Об эффективности процесса флотации судили по степени извлечения лантана и церия из раствора (α).

ИК-спектры носителя и сублатов, выделенных из растворов с рН 8,5 и таблетированных с КВг, снимали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразователем Perkin Elmer 2011 в интервале 400 – 4000 см⁻¹. Интерпретацию полученных данных проводили в соответствии с известными корреляциями [14 – 15].

Энергию притяжения частиц сублата к пузырькам воздуха (U_m), обусловленную действием сил Ван-дер-Ваальса-Лондона, рассчитывали по уравнению, описывающему взаимодействие двух сфер [16]:

$$U_m = -\frac{A^* \bar{R}_q \bar{R}_n}{6H(\bar{R}_q + \bar{R}_n)} \quad (1)$$

где A^* – сложная постоянная молекулярных сил притяжения Гамакера, которую принимали равной $4,04 \cdot 10^{-14}$ эрг [16]; \bar{R}_q – усредненный радиус частиц сублата ($0,5 \cdot 10^{-6}$ м) [17]; \bar{R}_n – усредненный радиус пузырьков воздуха, равный $\sim 7,5 \cdot 10^{-5}$ м [18]; H – толщина слоя раствора, разделяющего пузырек воздуха и частицу сублата.

Энергию ионно-электростатического взаимодействия пузырьков воздуха и частиц сублата (U_i), обусловленную перекрытием их двойных электрических слоев, находили по уравнению [16]

$$U_i = \frac{\epsilon \bar{R}_q \bar{R}_n (\bar{\Psi}_q^2 + \bar{\Psi}_n^2)}{4(\bar{R}_q + \bar{R}_n)} \left[\frac{2\bar{\Psi}_q \bar{\Psi}_n}{\bar{\Psi}_q^2 + \bar{\Psi}_n^2} \ln \frac{1 + e^{-\chi H}}{1 - e^{-\chi H}} + \ln(1 - e^{-2\chi H}) \right], \quad (2)$$

где $\chi = (8\pi e^2 \Sigma n_i z_i^2 / \epsilon k T)^{1/2}$ – параметр Дебая (величина, обратная эффективной толщине двойного электрического слоя), зависящий от заряда (z_i) и концентрации (n_i) противоионов; k – постоянная Больцмана; e – заряд электрона; T – абсолютная температура.

Усредненные штерновские потенциалы частиц сублата ($\bar{\Psi}_q$) и пузырьков воздуха ($\bar{\Psi}_n$) из-за невозможности непосредственного измерения принимали равными их электрокинетическим ξ -потенциалам. ξ -Потенциалы частиц сублата и шариков парафина, имитирующих пузырьки воздуха, определяли методом микроэлектрофореза [19]. Возможность имитации пузырьков воздуха шариками парафина основано на том, что последние, как и пузырьки воздуха, гидрофобны; поверхность шариков парафина и пузырьков воздуха неподвижна (при размере пузырьков $7,5 \cdot 10^{-5}$ м их можно считать жесткими сферами); формирование двойного электрического слоя на шариках парафина и пузырьках воздуха осуществляется по одинаковому механизму [20, 21].

Суммарную величину энергии взаимодействия пузырьков воздуха и частиц сублата, или энергетический барьер отталкивания U , вычисляли по уравнению [17]

$$U = U_m + U_i. \quad (3)$$

Значения pH растворов изменяли с помощью 1 М раствора КОН и измеряли универсальным иономером ЭВ-74 со стеклянным электродом.

Результаты и их обсуждение. Проведенные исследования показали, что тонкодиспергированный твердый раствор ФОР в парафине может быть использован в качестве носителя при флотационном извлечении соединений редкоземельных металлов (лантана и церия (III)), присутствующих в разбавленных сульфатных растворах (рис. 1, 2). Эффективность процесса зависит от состава раствора (его концентрации и pH, содержания электролитов), количества введенного носителя, условий проведения процесса (продолжительность флотации и агитации).

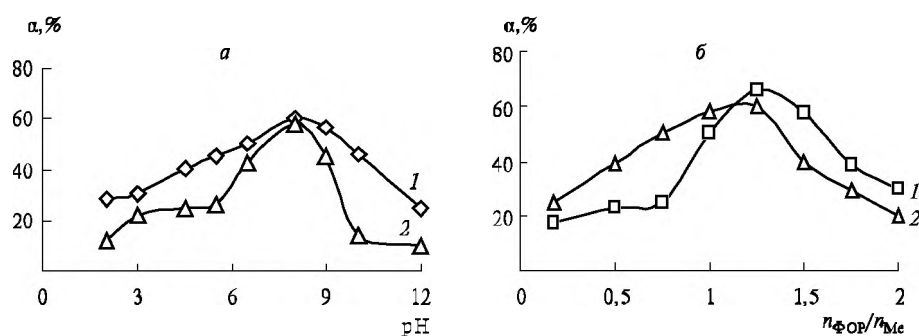


Рис. 1. Зависимость степени извлечения лантана (1) и церия (2) из сульфатных растворов с помощью тонкодиспергированного твердого раствора ФОР в парафине от pH растворов (а) и расхода ($n_{\text{ФОР}}/n_{\text{Me}}$) (б) носителя (pH растворов – 8,5). Исходная концентрация растворов редкоземельных элементов – 50 мг/дм³, добавки электролитов отсутствуют.

Существенное влияние на степень флотационного извлечения лантана и церия (III) оказывает pH среды (см. рис. 1, а). Максимальная степень флотационного извлечения РЗЭ наблюдается при pH 8,5. В результате гидролиза сульфатных комплексов данных металлов образуются катионные гидроксокомплексы лантана и церия, а также их гидроксиды [9] молекулярной степени дисперсности, способные взаимодействовать с полярными группами ФОР и извлекаться флотацией.

Для изучения механизма взаимодействия извлекаемых соединений с носителем были проведены ИК-спектроскопические исследования

носителя, лантан- и церийсодержащих сублатов, выделенных флотацией из растворов солей металлов с оптимальными значениями pH.

Сопоставление ИК-спектров носителя и сублатов показало (табл. 1), что в них присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям углеводородных радикалов и полярных групп ПАВ. Отличие состоит в том, что в ИК-спектрах сублатов присутствуют слабые полосы поглощения с максимумами при 890 и 850 см⁻¹, которые можно отнести [16] к деформационным колебаниям группы Me – OH, а также полосы поглощения с максимумами при 618 см⁻¹, которые можно отнести к валентным колебаниям связи Me – O. Совокупность полученных данных позволяет предположить, что в состав сублатов наряду с ФОР входят гидроксиды и гидроксокомплексы извлекаемых металлов. Смещение полосы валентных колебаний группы P = O носителя (1157 см⁻¹) в сторону более низких частот, имеющее место в ИК-спектрах образцов лантан- и церийсодержащих сублатов (соответственно 1124 и 1123 см⁻¹), свидетельствует о взаимодействии фосфорильной группы с соединениями извлекаемых металлов в результате образования координационных и водородных связей.

При извлечении лантана и церия (III) из растворов с оптимальными pH для достижения максимальной степени извлечения необходимо ввести 1,25 моль ФОР на 1 моль металла, присутствующего в растворе (см. рис. 1, б). При меньшем расходе носителя не все извлекаемые соединения РЗЭ связываются в сублат, а при введении в раствор большого избытка носителя степень извлечения РЗЭ уменьшается в связи с конкуренцией частиц сублата и носителя за место на поверхности пузырьков воздуха.

Таблица 1. ИК-спектры носителя, лантан (А)- и церийсодержащих (Б) сублатов

Отнесение полос	Исследуемые образцы		
	Собиратель	А	Б
	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹		
ν (OH)	3436	3436	3436
ν (CH ₂)	2957	2957	2957
ν (CH ₂)	2874	2918	2918
	2849	2849	2849

Продолжение таблицы 1.

$\delta(\text{O}-\text{H})$	1632	1630	1631
$\delta_{as}(\text{C}-\text{CH}_3)$	1473	1473	1473
$\delta(-\text{CH}_2-)$	1463	1463	1463
$\delta_s(\text{C}-\text{CH}_3)$ $\nu(\text{P}=\text{O})$	1379	1378	1379
$\nu(\text{P}=\text{O})$ по водородной связи	1157	1124	1123
$\delta(\text{Me}-\text{OH})$	—	889 851	891 838
$\rho(-\text{CH}_2-)_n$	730 720	730 720	730 720
$\nu(\text{Me}-\text{O})$	—	618	617

С помощью тонкодиспергированных твердых растворов ФОР в парафине можно достаточно эффективно извлечь соединения РЗЭ из растворов с исходной концентрацией (C_0) 30 – 50 мг/дм³ (лантан) и 40 – 50 мг/дм³ (церий):

C_0 , мг/дм ³	5	10	20	30	40	50
$\alpha(\text{La})$, %.....	50	55	60	71	64	63
$\alpha(\text{Ce})$, %.....	26	27	39	41	56	60

Одним из путей повышения эффективности извлечения металлов является агитация (выстаивание) суспензий сублата перед флотацией. Эту операцию проводят с целью улучшения взаимодействия собирателя с извлекаемыми соединениями, а также укрупнения частиц сублата в связи с дегидратацией их поверхности и потерей агрегативной устойчивости. Установлено, что при агитации суспензий лантан- и церийсодержащих сублатов в течение 15 – 60 мин достигается максимальная (при данных условиях опытов) степень извлечения РЗЭ из растворов с рН 8,5 (см. рис. 2, а)

Время, необходимое для достижения максимально возможной степени флотационного извлечения лантана и церия с помощью тонкодиспергированного твердого раствора ФОР в парафине, составляет 10 – 15 мин (см. рис. 2, б). Кинетика процесса описывается уравнением первого порядка. Значения констант скорости, найденные экспери-

ментально, составили (c^{-1}): $1,58 \cdot 10^{-3}$ (лантан) и $1,03 \cdot 10^{-3}$ (церий). Первый порядок процесса свидетельствует, что лимитирующей стадией является диффузия частиц сублата к поверхности пузырьков воздуха. Данный процесс не затруднен ламинарной коагуляцией частиц сублата на границе раздела фаз жидкость – газ.

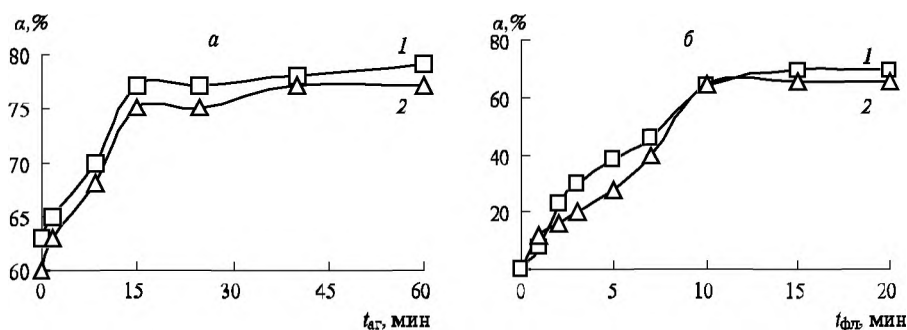


Рис. 2. Зависимость степени флотационного извлечения (α) лантана (1) и церия (2) с помощью тонкодиспергированного твердого раствора ФОР в парафине от продолжительности агитации (а) и флотации (б). Исходная концентрация растворов РЗЭ – 50 мг/дм^3 , рН растворов – 8,5. Добавки электролитов отсутствуют.

Однако, даже при оптимальных условиях проведения процесса, степень извлечения соединений лантана не превышала 77, а церия (III) – 74%, поэтому с целью его интенсификации было изучено влияние добавок неорганических солей на степень флотационного извлечения соединений лантана и церия с помощью предлагаемого реагента.

Определены оптимальные концентрации солей (табл. 2), при которых степень извлечения лантана повышается на 5 – 13, а церия – на 10 – 16%. Положительное влияние катионов и анионов возрастает с усилением положительной гидратации ионов [22], т. е. с усилением эффекта упорядоченности воды в ближнем окружении ионов. Это приводит к гидрофобизации частиц сублата и благоприятствует его флотационному извлечению.

Эффективность процесса флотации зависит от заряда катиона металла, входящего в состав добавляемой соли. Так, например, добавки нитрата натрия незначительно влияют на степень извлечения лантана и церия, в то время как добавки нитрата кальция повышают степень извлечения РЗЭ на 12 – 15, а добавки нитрата алюминия – на 5 – 11%. Полученные данные объясняются тем, что частицы дисперсной фазы

сублатов заряжены отрицательно (табл. 3), поэтому катионы металлов, являющиеся противоионами, сжимают ДЭС частиц сублатов, тем самым уменьшая их ζ -потенциал и энергетический барьер отталкивания между частицами сублата и пузырьками воздуха, что способствует закреплению частиц сублатов на пузырьках воздуха.

Таблица 2. Степень флотационного извлечения (α) соединений РЗЭ и их остаточная концентрация ($C_{ост}$) в растворе при оптимальных концентрациях ($C_{эл}$) добавленных электролитов (исходная концентрация растворов РЗЭ – 50 мг/дм³, рН растворов – 8,5, продолжительность агитации – 20 мин)

Показатель	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	NaNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃	CaCl ₂
	Флотационное извлечение соединений лантана					
$C_{эл}$, г/дм ³	1,4	2,2	1,8	2,2	0,04	0,8
α , %	90	85	70	89	82	89
$C_{ост}$, мг/дм ³	3,0	4,5	9,0	3,6	5,4	3,3
$C_{эл}$, г/дм ³	Флотационное извлечение соединений церия					
	1,0	1,6	1,8	2,6	0,04	1,4
α , %	90	90	80	89	85	87
$C_{ост}$, мг/дм ³	3,0	3,0	6,0	3,6	4,5	3,9

Таблица 3. Коллоидно-химические характеристики частиц церийсодержащих сублатов и пузырьков воздуха (исходные данные для расчетов) и результаты расчетов энергии взаимодействия между ними с использованием теории ДЛФО

Система	$C_{эл}$, моль/дм ³	α , %	$\zeta_{ч}$	$\zeta_{п}$	χ , см ⁻¹	U_{max}	U_{min}
			мВ			кГ	
Ce(III)+ФОР	—	74	-15,6	-7,8	1,610 ⁶	29	—
Ce(III)+NaNO ₃ +ФОР	2,15·10 ⁻²	80	-11,6	-21,2	6,9510 ⁶	13	-1,5
Ce(III)+Ca(NO ₃) ₂ +ФОР	5,910 ⁻³	88	-8,4	-21,6	3,6310 ⁶	11	-2,5
Ce(III)+Al(NO ₃) ₃ +ФОР	7,410 ⁻⁵	85	-5,5	-4,8	1,8610 ⁶	6	-6

Результаты расчетов, проведенных с использованием теории ДЛФО (см. табл. 3), показали, что величина энергетического барьера отталкивания уменьшается от 29 кТ (в отсутствие электролитов) до 6 кТ (при добавлении $7,4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ нитрата алюминия). Величина вторичного минимума возрастает при переходе от сублата, полученного в отсутствие электролитов, к сублату, полученному в присутствии добавок нитрата алюминия. Небольшие значения энергетических барьеров отталкивания между частицами сублата и пузырьками воздуха объясняют достаточно высокие степени извлечения РЗЭ.

Выводы. Таким образом, экспериментально показана принципиальная возможность использования тонкодиспергированного твердого раствора ФОР в парафине в качестве носителя при флотационном извлечении редкоземельных металлов (лантан, церий). При оптимальных условиях проведения процесса степень извлечения лантана и церия составила 90%.

Авторы благодарят В.И. Кальченко и С.И. Мирошниченко (Институт органической химии НАН Украины) за предоставление для исследований фосфинооксида разнорадикального.

Резюме. Показано можливість флотаційного вилучення сполук лантану і церію (III) із розбавлених сульфатних розчинів за допомогою тонкодиспергованого твердого розчину фосфінооксиду різнорадикального в парафіні. Встановлено оптимальні умови проведення флотації. Вивчено вплив добавок електролітів на ефективність процесу. Запропоновано механізм взаємодії сполук рідкісних металів зі збирачем.

O.V. Perlova, V.V. Chernetskaya

THE FLOTATION RECOVERY OF THE RARE EARTH METALS COMPOUNDS FROM DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

The opportunity of lanthanum and cerium (III) compounds flotation recovery from diluted sulfate solutions using the thin-dispersed solid solutions of the different radical phosphine oxide in paraffin was shown. Optimum

conditions for the flotation implementation were investigated. The electrolyte additives influence on the process efficiency was studied. The mechanism of the rare earth metals compounds interaction with collector was proposed.

Список использованной литературы

- [1] *Ажажа В.М., Борц Б.В., Ванжа А.Ф. и др.* // Вопросы атом. науки и техники. – 2008. – 17, № 1. – С. 195–201.
- [2] *Рыбальский Н. Г.* Экологические аспекты экспертизы изобретений: справочник эксперта и изобретателя. – М.: ВНИИПИ, 1989. – Ч. 1. – 139 с.
- [3] *Гольман А. М.* Ионная флотация. – М.: Недра, 1982. – 144 с.
- [4] *Сазонова В.Ф.* // Дис. ... канд. хим. наук. – Одесса, 1980. – 202 с.
- [5] *Руденко Э.И., Барковский В.Ф.* // Уральский политехн. ин-т. – Свердловск, 1978. – 17 с. – Деп. в ОННИГЭХИМ, Черкассы, 21.08.78, № 2009/78.
- [6] *Вершкова Ю.А.* // Дис. ... канд. техн. наук. – Апатиты, 2000. – 180 с.
- [7] *Вершков А.В.* // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Апатиты, 2000. – 26 с.
- [8] *Межов Э.А., Саматов А.В., Трояновский Л.В.* // Радиохимия. – 1989. – 31, № 5. – С. 45–49.
- [9] *Джевага Н.В.* // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Санкт-Петербург, 2011. – 21 с.
- [10] *Чиркст Д.Э., Сулимов М.А.* // Журн. прикл. химии. – 2009. – 82, Вып. 8. – С. 1273 – 1276.
- [11] *Скрылев Л.Д., Нилова О.В., Менчук В.В.* // Изв. Вузов. Горный журн. – 1993. – №1. – С. 120–124.
- [12] *Костик В.В.* // Дисс. ... канд. хим. наук. – Одесса, 1988. – 217 с.
- [13] *Пршибил Р.* Комплексоны в химическом анализе. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960. – 580 с.
- [14] *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. – 590 с.
- [15] *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 537 с.
- [16] *Зонтаг Г., Штрэнге К.* Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. – Л.: Химия, 1973. – 152 с.
- [17] *Чернецька В.В., Корнийчук І.М.* // Тез. доп. Всеукр. Міжнар. конф. молодих вчених (Київ, 15–16 травня 2012 р.). – К., 2012. – С. 97–98.
- [18] *Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф.* // Журн. прикл. химии. – 1993. –

66, № 5. – С. 1170–1175.

- [19] *Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского.* – М.: Химия, 1986. – 216 с.
- [20] *Collins G.L., Motarjemi M., Jameson G.J. // J. Colloid and Interface Sci.* – 1978. – **63**, №1. – Р. 69–75.
- [21] *Sazonova V.F., Kogemjak M.A. // J. Water Chem. and Technol.* – 2009. – **31**, N1. – Р. 30–41.
- [22] *Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах.* – Л.: Химия, 1984. – 272 с.

Поступила в редакцию 12.12.2013 г.