

ОПТИМИЗАЦИЯ ФЛОТАЦИОННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ РАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
г. Одесса, Украина*

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 производственных и сточных вод, содержащих соединения РЗЭ, которые являются токсичными веществами [2]. Поэтому актуальными являются исследования, направленные на разработку эффективных методов очистки сточных вод от РЗЭ.

Для извлечения малых количеств растворенных соединений из больших объемов водных растворов используется метод ионной флотации [3]. Ранее [4-8] было показано, что использование в качестве флотационных собирателей алкилкарбоксилатов, алкилсульфатов, диалкилфосфинатов калия в пр. обеспечивает достаточно полное извлечение данных металлов (90 – 99%). Однако оно достигается при высоком расходе собирателей (3 – 6 моль/моль РЗЭ), которые вводятся в очищаемые растворы в виде водных растворов или в виде тонкодиспергированных растворов в органических растворителях. Это может приводить к вторичному загрязнению очищаемых растворов используемыми реагентами, что крайне неблагоприятно с экологической точки зрения. Более целесообразно применять флотацию с носителем (сорбционную флотацию). Перспективными носителями являются тонкодиспергованные твердые растворы поверхностно-активных веществ в парафине. Такие носители отличаются простотой регенерации, возможностью повторного использования, отсутствием вторичного загрязнения очищаемых растворов.

Цель данной работы – оптимизировать флотационные методы очистки водных растворов от соединений редкоземельных элементов путем реализации флотации с носителем – тонкодиспергированным твердым раствором фосфиноксида разнорадикального (ФОР) в парафине.

Объектами исследования служили модельные однокомпонентные (по соли РЗЭ) растворы хлоридов лантана (III), церия (III), самария (III) и неодима (III) с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ в присутствии 0,02 моль/дм³ серной кислоты. Исходные значения pH растворов равнялись 2. Носитель использовали в виде 0,5% водной суспензии 0,5 молляного твердого раствора ФОР в парафине. 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 Украины).

Твердые растворы ФОР в парафине готовили путем растворения в жидком (60 – 70°C) парафине необходимого количества ФОР и последующего охлаждения раствора. Суспензию получали путем диспергирования твердых растворов ФОР в парафине с помощью ультразвукового диспергатора УЗГ13 – 01/22 с частотой стриватора 22 кГц в течение 5 мин. Перед диспергированием воду и диспергируемое вещество для плавления последнего нагревали до 60 – 70°C. При диспергировании твердого раствора ФОР в парафине молекулы ФОР ориентировались на поверхности частиц парафина таким образом, что полярными группами они обращались в воду. Полученную в результате эмульсию охлаждали до комнатной температуры. В результате получалась суспензия, дисперсной фазой которой являлись шарики парафина, поверхность которых была модифицирована фосфорильными группами.

Носитель вводили в исследуемые растворы в количестве 0,5 – 2,0 моль ФОР на 1 моль РЗЭ за 2 – 3 мин до начала флотации (исключение составляли опыты, направленные на изучение влияния времени выстоявания суспензий сублатов (продуктов взаимодействия извлекаемых соединений с носителем [3]) на эффективность процесса флотации). Флотационную обработку суспензий сублатов осуществляли на установке для флотации путем пропускания через раствор диспергированного пористым материалом воздуха, которая представляла собой стеклянную колонку высотой 0,11 м, диаметром 0,03 м, время флотации – 15 – 20 мин (исключение составляли опыты, направленные на изучение кинетики процесса флотации). Суспензии (растворы) после флотации периодически анализировали на содержание в них соединений РЗЭ. Анализ проводили комплексонометрически с использованием в качестве реагента арсенazo I. Об эффективности процесса флотации судили по степени извлечения металлов из раствора (α).

Проведенные исследования показали, что из исходных модельных растворов соединения РЗЭ могут быть выделены предлагаемым методом всего на 15 – 30%. Для оптимизации процесса были проведены исследования, направленные на изучение влияния состава раствора, количества введенного

носителя в условий проведения процесса на эффективность очистки водных растворов от соединений РЗЭ.

Существенное влияние на степень флотационного извлечения лантана, церия (III), самария и неодима оказывает pH среды. Максимальная степень флотационного извлечения РЗЭ наблюдается при pH 8 – 8,5 и составляет 79 % (самарий), 73 % (неодим), 62 % (лантан), 60 % (церий(III)). При этом pH в результате гидролиза сульфатных комплексов РЗЭ образуются их катионные гидроксокомплексы и гидроксиды [9] молекулярной степени дисперсности, способные взаимодействовать с полярными группами ФОР и извлекаться флотацией.

Для достижения максимальной степени извлечения соединений РЗЭ при оптимальном значении pH раствора необходимо ввести 1,25 моль ФОР на 1 моль металла, присутствующего в растворе. 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.

Одним из путей повышения эффективности флотационного извлечения соединений РЗЭ является выстаивание суспензий сублата перед флотацией. Эта операция проводится с целью улучшения взаимодействия носителя с извлекаемыми соединениями путем достижения максимальной степени адсорбции соединений РЗЭ на поверхности частиц носителя. Установлено, что после выстаивания суспензий сублатов в течение 15 – 60 мин, степень извлечения соединений РЗЭ из растворов с оптимальными значениями pH возрастает на 10 – 15%. Время, необходимое для достижения максимальной возможной степени флотационного извлечения соединений РЗЭ с помощью тонкодиспергированного твердого раствора ФОР в парафине составляет 10 – 15 мин (лантан и церий (III)) и 15 – 20 мин (самарий и неодим).

Таблица 1- Степень флотационного извлечения (α) соединений РЗЭ и их остаточная концентрация ($C_{ост}$) в растворе при оптимальных концентрациях (C_c) добавленных солей

Соль	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$NaNO_3$	$Ca(NO_3)_2$	$Al(NO_3)_3$	$CaCl_2$
Флотационное извлечение соединений лантана						
$C_c, г/лм^3$	1,4	2,2	1,8	2,2	0,04	0,8
$\alpha, \%$	90	85	70	89	82	89
$C_{ост}, мг/лм^3$	3,0	4,5	9,0	3,6	5,4	3,3
Флотационное извлечение соединений церия (III)						
$C_{под}, г/лм^3$	1,0	1,6	1,8	2,6	0,04	1,4
$\alpha, \%$	90	90	80	89	85	87
$C_{ост}, мг/лм^3$	3,0	3,0	6,0	3,6	4,5	3,9

При соблюдении оптимальных условий проведения процесса степень извлечения соединений самария составляет 89%, неодима – 83%, лантана – 77%, церия (III) – 74%, что соответствовало остаточной концентрации РЗЭ в растворах (мг/дм^3) 3,3; 5,1; 6,9; 7,8 соответственно. В связи с этим далее с целью интенсификации процесса было изучено влияние добавок некоторых неорганических солей, часто присутствующих в сточных водах, на степень флотационного извлечения соединений РЗЭ с помощью предлагаемого носителя на примере соединений лантана и церия (III).

Определены оптимальные концентрации солей (таблица 1), при которых степень извлечения лантана увеличилась на 5 – 13%, а церия (III) – на 10 – 16%. При этом остаточная концентрация РЗЭ в растворах снизилась до 3 мг/дм^3 .

Таким образом, экспериментально показана принципиальная возможность использования тонкодиспергированного твердого раствора ФОР в парафине в качестве носителя при флотационном извлечении соединений трехвалентных лантана, церия, самария и неодима из разбавленных водных растворов. Определены пути интенсификации процесса. Установлено, что при оптимальных условиях проведения флотации с носителем степень извлечения лантанов составила 90 %.

Список литературы

- 1 Ажажа В.М., Борн Б.В., Вацка А.Ф. и др. // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – Т. 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. Физико-химические закономерности флотационного выделения и разделения ионов редкоземельных элементов, сорбированных с помощью карбоксилсодержащих собирателей / дис... на канд. хим. наук. – Одесса, 1980. – 202 с.
- 5 Перлова О.В., Сазонова В.Ф. // Вестник ОНУ. Серия «Химия». – 2012. – Т. 17, вып. 1 (41). – С. 52 – 57.
- 6 Скрылев Л.Д., Нилова О.В., Менчук В.В. // Изв. вузов. Горный журнал. – 1993. – № 1. – С. 120 – 124.
- 7 Вершков А.В. // Цветная металлургия. – 2000. – № 8 – 9. – 49 с.
- 8 Черкст Д.Э. // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, вып. 8. – С. 1273 – 1276.
- 9 Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.