

УДК 544.77.052.5:661.865

О. В. Перлова, В. Ф. Сазонова

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, кафедра физической и коллоидной химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ФЛОТОЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Установлена высокая эффективность флотоэкстракционного извлечения соединений лантана из разбавленных водных растворов с помощью тонкоэмульгированных высших жирных кислот. Показано, что в качестве собирателей соединений лантана наиболее целесообразно использовать тонкоэмульгированные декановую и додекановую кислоты, обеспечивающие извлечение лантана на 90-97 % при минимальном расходе собирателя и высокой скорости процесса. С помощью тонкоэмульгированных гептановой, октановой и нонановой кислот соединения лантана могут быть извлечены на 85-93 % при оптимальных условиях проведения процесса.

Ключевые слова: лантан, флотоэкстракция, высшие жирные кислоты.

Флотация и экстракция принадлежат к числу наиболее распространенных методов концентрирования разбавленных водных растворов ценных и токсичных веществ [1-2]. Однако сведения о флотоэкстракции – процессе, сочетающем в себе достоинства флотации и экстракции (путем использования флотации для выделения из раствора тонкоэмульгированного экстрагента), крайне ограничены [3-4], что, несомненно, препятствует его внедрению в практику.

Ранее [4] для флотоэкстракционного извлечения лантана было предложено использовать тонкоэмульгированные растворы высших жирных кислот в бензоле. Однако, несмотря на несомненные достоинства (высокая степень извлечения лантана и высокая скорость процесса), данный способ введения собирателя имеет серьезный недостаток – вторичное загрязнение очищаемых растворов бензолом, используемым в качестве растворителя карбоновых кислот и являющимся высокотоксичным [5] химическим веществом.

Целью данной работы явилось изучение возможности и эффективности флотоэкстракционного извлечения соединений лантана из его разбавленных растворов с помощью тонкоэмульгированных высших жирных кислот.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили водные растворы хлорида лантана, приготовленные из химически чистой соли $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, содержащие 50 мг ($3,6 \cdot 10^{-4}$ моль) металла в литре и подкисленные до pH 3,0-3,5. В качестве экстрагентов и одновременно флотационных собирателей ионов лантана использовали индивидуальные высшие жирные кислоты, содержащие в своем составе от 7 до 12 атомов углерода.

Методика проведения опытов по флотоэкстракции соединений лантана включала в себя предварительное ультразвуковое диспергирование жирных кислот, введенных непосредственно в растворы хлорида лантана с заданным значением pH.

Твердые кислоты (декановую и додекановую) вводили в растворы хлорида лантана, подогретые до 70-80°C (для плавления кислот), затем диспергировали и охлаждали полученную эмульсию до комнатной температуры. Объемные отношения водной и органической фаз варьировали в пределах от 800:1 до 20:1, что соответствовало расходу собирателя от 1,25 до 40 г/л.

Диспергирование осуществляли на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т с рабочей частотой стриктора 44 кГц в течение 5 мин. Образовавшиеся дисперсии (эмульсии гептановой, октановой, нонановой кислот, суспензии декановой и додекановой кислот) были устойчивы в течение 2 – 3 суток. Радиус частиц дисперсий, определенный с помощью оптического микроскопа МБИ-11, снабженного сеткой Горяева [6], колебался в пределах от 1,25 до 12,5 мкм, причем наиболее часто встречались частицы радиусом 5,0 мкм.

Флотационную обработку дисперсий осуществляли на установке для флотации путем пропускания через них диспергированного пористым материалом воздуха. Основной частью установки являлась стеклянная колонка высотой 60 и диаметром 40 мм. Дном колонки и одновременно диспергатором воздуха служила стеклянная пористая пластинка (фильтр Шотта № 4). Воздух в колонку подавали снизу через фильтр Шотта. Объем дисперсии, заливаемой в колонку, равнялся 40 см³, расход воздуха 25 см³/мин, время флотации 30 мин. Дисперсии в процессе флотации периодически анализировали на содержание в них ионов лантана [7].

Об эффективности процесса флотации судили по степени извлечения ионов лантана

$$\alpha = \frac{C^0 - C}{C^0} \cdot 100, \quad (1)$$

где C^0 и C – концентрация лантана соответственно до и после флотации.

Значения pH растворов определяли с помощью универсального иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом. Для изменения значений pH использовали 0,1 М растворы HCl и KOH.

Результаты исследований и их анализ

Проведенные исследования показали (рис. 1), что достаточно эффективное флотоэкстракционное извлечение ионов лантана наблюдалось уже при введении в растворы хлорида лантана небольших (1,25- 2,00 г/л) количеств гептановой, октановой и нонановой кислот. Хотя эти количества почти в 100 раз меньше, чем при использовании экстракционного метода, с его помощью можно выделить лантан из растворов с pH 3,5 на 20 – 54 % (флотоэкстракция) по сравнению с 10-15 % (экстракция) [8]. При введении все возрастающих количеств нонановой, декановой и додекановой кислот в растворы хлорида лантана с pH 3,5 степень флотоэкстракционного выделения лантана непрерывно возрастает и достигает своего максимального значения при введении 10 г/л декановой или додекановой кислоты и 15 г/л нонановой кислоты. В случае использования в качестве собирателей гептановой и октановой кислот максимальная степень флотоэкстракционного выделения лантана наблюдается при введении 40 г/л жирных кислот. Возрастание степени флотоэкстракционного выделения ионов лантана при увеличении количества введенного собирателя объясняется увеличением в процессе диспергирования числа частиц дисперсной фазы эмульсий жирных кислот, способных связывать ионы лантана

как в результате адсорбции на поверхности капель, так и вследствие экстракции алкилкарбоксилатов лантана соответствующими жирными кислотами.

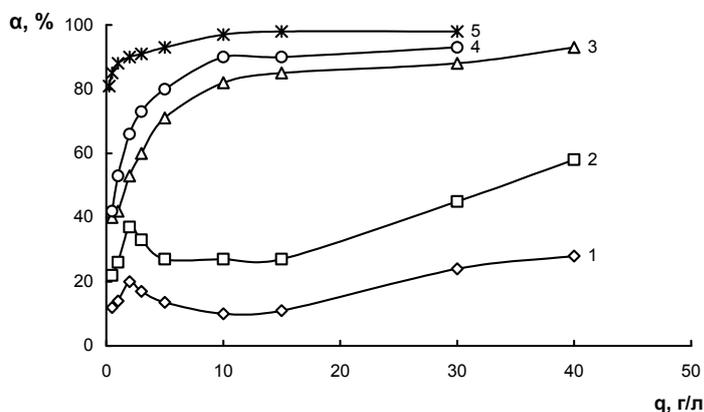


Рис. 1. Влияние расхода (q) тонкоэмульгированных гептановой (1), октановой (2), нонановой (3), декановой (4) и додекановой (5) кислот на степень (α) флотоэкстракционного извлечения лантана.

Значение pH 3,5.

Наибольший интерес с экономической точки зрения представляют исследования закономерностей флотоэкстракционного выделения ионов лантана при использовании как можно меньших количеств собирателей. Поэтому все дальнейшие опыты проводились при расходе собирателей 2 г/л, соответствующему объемному отношению органической и водной фаз 1:400.

С увеличением длины углеводородного радикала жирных кислот степень флотоэкстракционного выделения ионов лантана из растворов хлорида лантана с pH 3,5 возрастает (табл.), поскольку с увеличением длины углеводородного радикала жирных кислот растворимость образуемых ими алкилкарбоксилатов лантана уменьшается [2], что оказывает благоприятное воздействие на процесс флотоэкстракции.

Таблица

Влияние числа атомов углерода в молекуле жирной кислоты на степень (α) и значения констант скорости (K) флотоэкстракционного выделения лантана (pH 3,5)

Собиратель	$C_6H_{13}COOH$	$C_7H_{15}COOH$	$C_8H_{17}COOH$	$C_9H_{19}COOH$	$C_{11}H_{23}COOH$
α, %	20	38	52	65	90
K, мин ⁻¹	0,015	0,015	0,023	0,128	0,120

Время, необходимое для максимально полного флотоэкстракционного извлечения ионов лантана, собранных с помощью тонкоэмульгированных жирных кислот из растворов с pH 3,5, зависело от длины углеводородного радикала собирателя и составляло 30 мин в случае гептановой, октановой и нонановой кислот и 20 мин в случае декановой и додекановой кислот (рис.2).

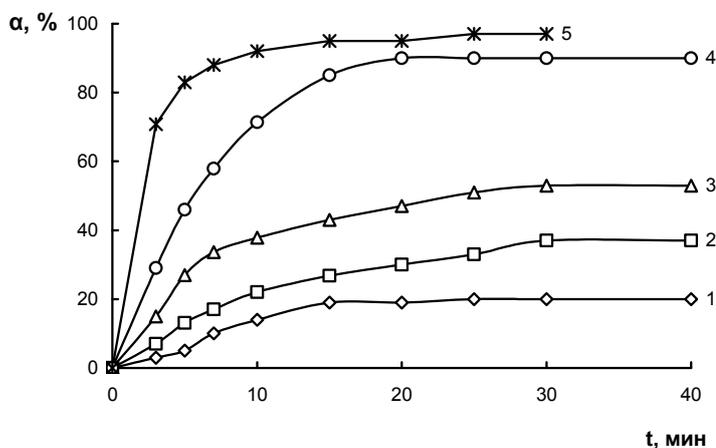


Рис. 2. Влияние времени (t) флотоэкстракции на степень (α) извлечения лантана с помощью тонкоэмульгированных гептановой (1), октановой (2), нонановой (3), декановой (4) и додекановой (5) кислот.

Кинетика процесса описывалась уравнением первого порядка:

$$\ln C = \ln C_0 - K \cdot t, \quad (2)$$

где C_0 и C – концентрация лантана (моль/л) в дисперсии соответственно в начальный момент времени и в момент времени t ; K – константа скорости флотоэкстракционного процесса, мин^{-1} .

Значения констант скорости флотоэкстракционного процесса, найденные путем графического решения уравнения (2), приведены в таблице. Из таблицы следует, что при использовании в качестве собирателей декановой и додекановой кислот константы скорости флотоэкстракции намного выше, чем при использовании жирных кислот с более коротким углеводородным радикалом.

Из рис.3 видно, что увеличивая pH растворов до 6-10 (гептановая кислота), 5-6 (октановая и нонановая кислоты) можно повысить эффективность флотоэкстракционного выделения лантана с помощью жирных кислот до 85 % (гептановая и октановая кислоты) и 93 % (нонановая кислота).

Возрастание степени флотоэкстракционного выделения лантана в области значений $\text{pH} > 3$ можно объяснить увеличением степени диссоциации ионогенных групп собирателя [2] и гидролизом ионов La^{3+} [9].

Распределение лантана между водной и органической фазами в зависимости от pH среды можно представить следующими уравнениями:



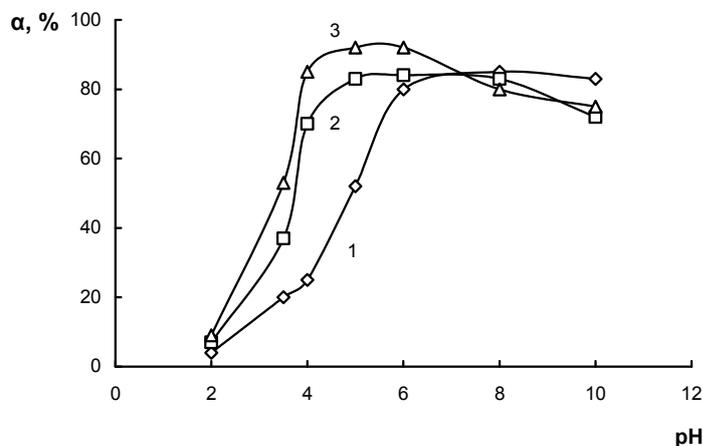


Рис.3. Влияние pH растворов хлорида лантана на степень (α) флотоэкстракционного выделения соединений лантана с помощью тонкоэмульгированных гептановой (1), октановой (2) и нонановой (3) кислот.

Расход собирателя 2 г/л.

Незначительное падение степени выделения лантана при $\text{pH} > 8$, связано, очевидно, с изменением механизма процесса извлечения лантана, который флотируется в форме гидроксида лантана в режиме пенной флотации [2].

В заключение отметим, что сопоставление результатов экстракционного [1,8] и флотоэкстракционного выделения лантана жирными кислотами показывает, что флотоэкстракцию использовать предпочтительнее, чем экстракцию, так как при этом эффективность выделения лантана выше, а расход экстрагента значительно ниже. Это можно объяснить тем, что коэффициент распределения извлекаемого вещества между водной фазой и поверхностным (адсорбционным) слоем экстрагента много (на 1 – 2 порядка) больше, чем между объемами водной и органической фаз [4]; поверхность (адсорбционный слой) капель экстрагента, образующихся при его ультразвуковом диспергировании, много больше его поверхности при экстракции.

Литература

1. Уивер Б. Жидкостная экстракция РЗЭ / Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов : под ред. Л. Айринга. – М. : Metallurgia, 1970. – С. 107-111.
2. Скрялев Л. Д., Сазонова В. Ф. Коллоидно – химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация : учебное пособие. – Киев : УМК ВО, 1982. – 215 с.
3. Берлинский И. В. Термодинамические свойства гидроксосоединений лантаноидов и иттрия и их ионная флотация и флотоэкстракция : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.04. – Санкт-Петербург, 2011. – 124 с.
4. Скрялев Л. Д., Сазонова В. Ф. О флотационном выделении ионов лантана и иттрия, собранных с помощью тонкоэмульгированных растворов собирателей // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1978. – № 5. – С.144-147.
5. Lan Q., Zhang L. Hematotoxicity in Workers Exposed to Low Levels of Benzene // Science. – 2004. – V. 306. – P. 1774-1776.

6. *Лабораторные работы* и задачи по коллоидной химии. / Под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
7. *Пришибил Р. К.* Комплексоны в химическом анализе: пер. с чеш. Ю. И. Вайнштейн. – М.: ИЛ, 1960. – 580 с.
8. *Косынкин В. Д., Макаров В. И., Родина Т. И.* Более сорока лет в технологии редких земель // Металлургия цветных и редких металлов / под ред. Леонтьева Л. И., Холькина А. И., Беловой В. В. – Москва, 2002. – С. 221-228.
9. *Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.

О. В. Перлова, В. Ф. Сазонова

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра физической та колоидной химии, вул. Дворянская, 2, Одеса, 65026, Україна

ФЛОТОЭКСТРАКЦИОННОЕ ВИЛУЧЕНИЕ СПОЛУК ЛАНТАНУ ИЗ РОЗБАВЛЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Резюме

Встановлено високу ефективність флотоекстракційного вилучення сполук лантану з розбавлених водних розчинів з використанням тонкоемультгованих вищих жирних кислот. Показано, що в якості збирачів найдоцільніше використовувати тонкоемультговані деканову та додеканову кислоти, за допомогою яких сполуки лантану можуть бути вилучені на 90 – 97 %. При використанні гептанової, октанової та нонанової кислот сполуки лантану можуть бути вилучені на 85-93 % за оптимальних умов проведення процесу.

Ключові слова: лантан, флотоекстракція, вищі карбонові кислоти.

O. V. Perlova, V. F. Sazonova

I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Physical and Colloidal Chemistry, Dvoryanskaya st, 2, Odessa 65026 Ukraine

LANTANIUM COMPOUNDS FLOTOEXTRACTION ISOLATION FROM DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

The high efficiency of the flotoextraction method for the lanthanum compounds removal from dilute aqueous solutions using the thin-emulsified higher carboxylic acids has been established. It is shown that the thin-emulsified decanoic and dodecanoic acids are the best collectors of the lanthanum compounds. The lanthanum compounds can be removal using these acids by 90-97 % with a minimum flow of the collector consumption and high speed of the process. With the thin-emulsified heptanoic, octanoic and nonanoic acids the lanthanum compounds can be removed by 85-93 % under the optimal conditions of the process.

Key words: lanthanum, flotoextraction, higher carboxylic acids.

Стаття надійшла до редакції 28.02.12