

УДК 544.6.018

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ СМЕСИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Академик РАН В. П. Мешалкин^{1,2}, А. В. Колесников^{1,*}, А. М. Гайдукова¹,
М. Г. Ачкасов¹, В. А. Колесников¹, А. Ю. Белозерский¹, И. И. Меньшова¹

Поступило 14.02.2019 г.

Установлены закономерности электрофлотационного процесса извлечения смеси малорастворимых соединений (Ce, La, Nd, Pr, Sm) из модельных растворов техногенных стоков. Определена роль влияния катионных добавок СептаПАВ ХСВ.50 и Superfloc-494 на показатели эффективности электрофлотационного процесса. Установлено влияние рН и концентрации осадителя Na_2CO_3 на эффективность электрофлотационного извлечения 5-компонентной смеси металлов цериевой группы, позволяющее определить возможность практической реализации промышленного электрофлотационного процесса для извлечения труднорастворимых соединений.

Ключевые слова: водные растворы, гидроксиды редкоземельных металлов, карбонаты, малорастворимые соединения, поверхностно-активные вещества, цериевая группа, электрофлотация.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524874401-404>

Извлечение труднорастворимых соединений редкоземельных металлов (РЗМ) из низкоконцентрированных техногенных сточных вод с содержанием РЗМ не более 1 г/л в виде карбонатов и гидроксидов и размерами частиц дисперсной фазы 1–10 мкм представляет собой сложный химико-технологический процесс (ХТП). В химико-технологических системах (ХТС) выбор того или другого вида ХТП извлечения определяется показателями экономической эффективности, а также особенностями аппаратурно-технической реализации ХТП [1–4].

В промышленных ХТС производства концентрата РЗМ одним из важных ХТП является процесс извлечения малорастворимых карбонатов РЗМ и их многоступенчатая фильтрация [5–7]. Опубликован ряд работ по флотационным [6, 7] и электрофлотационным методам извлечения гидроксидов и карбонатов РЗМ, в частности отдельных элементов La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , углеродных материалов [8–12].

В настоящее время современным и экономически эффективным ХТП промышленной переработки концентратов РЗМ с последующим извлечением малорастворимых карбонатов являются флотация, электрофлотация и микрофильтрация.

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии наук, Москва
*E-mail: artkoles@list.ru

Результатов экспериментальных исследований по электрофлотационному извлечению смеси РЗМ в литературе не опубликовано.

Установлено, что извлечение многокомпонентной системы РЗМ протекает более сложно. Эффективность процесса зависит от состава среды и природы дисперсной фазы, заряда поверхности и размера частиц.

В связи с этим разработана эффективная электрофлотационная технология извлечения малорастворимых карбонатов РЗМ представляет собой актуальную научно-техническую задачу, решение которой обеспечивает высокие показатели физико-химической эффективности электрофлотационного процесса извлечения суммы РЗМ цериевой группы из водных растворов (промывных вод), содержащих в качестве фонового электролита NaCl , а осадителя — Na_2CO_3 и NaOH .

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Для исследования электрофлотационного извлечения смеси РЗМ использовали концентрат РЗМ, содержащий Ce, La, Nd, Pr, Sm, полученный на ОАО “Соликамский магниевый завод”. Рабочий раствор готовили растворением осадка в HNO_3 . Начальная концентрация металлов в рабочем растворе составляла (мг/л): Ce 137; La 77; Nd 34; Pr 15; Sm 3. Для

образования малорастворимых карбонатов металлов в раствор вводили Na_2CO_3 и NaOH . С целью приближения к реальным технологическим условиям в модельный раствор добавляли хлорид натрия в количестве 1 г/л. Для обеспечения необходимых значений pH модельного раствора использовали слабokonцентрированные растворы NaOH и HCl .

Для исследования эффективности электрофлотационного процесса (ЭФП) извлечения смеси малорастворимых РЗМ использовались добавки катионного типа в количестве 5 мг/л, а именно СептаПАВ ХСВ.50 (дидецилдиметиламмоний хлорид, $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{ClN}$) и флокулянт серии Superfloc С-494, так как в водных растворах карбонаты РЗМ имеют отрицательное значение ζ -потенциала.

Исследования физико-химической эффективности ЭФП проводили при комнатной температуре (20 ± 2 °C) в непроточном электрофлотаторе объёмом 500 мл с площадью поперечного сечения аппарата 10 см^2 с нерастворимым анодом ОРТА, более подробно методика представлена в [10, 11].

Определение распределения извлечённых из раствора частиц РЗМ по размерам проводили с помощью лазерного анализатора частиц Analysette NanoТес/МикроТес/ХТ (Анализетте 22 НаноТек). Определение электрокинетического потенциала частиц выполняли с помощью лазерного анализатора Malvern Zetasizer Nano.

Для определения эффективности электрофлотационного процесса использовали расчёт степени извлечения элементов РЗМ в различные моменты времени (5, 10, 20 мин):

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{ост}}$ — концентрация элемента до и после обработки, мг/л.

Определение концентрации РЗМ в водных растворах проводили на масс-спектрометре XSeries 2 с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в диапазоне концентраций 0,1–1 мг/л, оборудование

Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Рассмотрим результаты электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений (карбонаты, гидроксиды) смеси пяти редкоземельных элементов (La, Sm, Pr, Nd, Ce).

В табл. 1 представлены результаты экспериментального определения физико-химической эффективности ЭФП извлечения малорастворимых соединений цериевой группы в составе 5-компонентной системы в модельных растворах с различным содержанием осадителя Na_2CO_3 . Время электрофлотации — 20 мин. Установлено, что при указанных условиях степень извлечения зависит от концентрации осадителя Na_2CO_3 , pH раствора и природы РЗМ.

Максимальное значение степени извлечения $\Sigma\text{РЗМ}$ для исследуемого раствора $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ (0,5 г/л) выявлено при pH 5, где извлекаются карбонаты РЗМ, степень извлечения α составляет 50–55%, в щелочной области pH 9 при использовании осадителя NaOH степень извлечения α достигает 60–69%.

В модельном растворе с концентрацией 1 г/л Na_2CO_3 низкая эффективность ЭФП связана с образованием в избытке ионов CO_3^{2-} растворимых комплексов РЗМ типа $[\text{Me}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{CO}_3^{2-}]$. Результаты экспериментов позволили определить, что в диапазоне pH 5–6 в модельном растворе Na_2CO_3 с концентрацией 1 г/л только 30% РЗМ существует в дисперсном виде. В растворе с концентрацией 0,5 г/л карбоната натрия в дисперсном виде при pH 5–6 присутствует до 70% малорастворимых соединений РЗМ, среди которых наиболее вероятными являются соединения Me_2CO_3 , MeHCO_3 и MeOHCO_3 .

При увеличении pH до 9 и снижении концентрации Na_2CO_3 до нуля электрофлотационному из-

Таблица 1. Результаты экспериментального исследования влияния pH и концентрации осадителя Na_2CO_3 на степень электрофлотационного извлечения РЗМ из 5-компонентной смеси цериевой группы элементов

pH	$\alpha, \%$														
	1 г/л Na_2CO_3					0,5 г/л Na_2CO_3					0 г/л Na_2CO_3				
	Ce	La	Nd	Pr	Sm	Ce	La	Nd	Pr	Sm	Ce	La	Nd	Pr	Sm
5,0	20	14	8	8	1	56	54	59	55	54	32	1	21	22	33
7,0	42	7	6	3	5	10	9	11	11	37	55	36	55	40	67
9,0	10	3	2	2	11	4	1	5	1	23	66	68	69	40	67

Примечание. Условия проведения эксперимента: начальная концентрация суммы металлов $C_0(\text{Me}) = 100$ мг/л; $J_v = 0,4$ А/л; $C(\text{NaCl}) = 1$ г/л (фон); $\tau = 20$ мин.

влечению подвергаются гидроксиды металлов $\text{Me}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ранее проведённые исследования по извлечению карбонатов La, Sc и других металлов показали, что низкая флотационная активность ЭФП извлечения связана с отрицательным зарядом частиц дисперсной фазы и их малым размером (5–15 мкм) [10, 11] и сложностью формирования фло-токомплекса дисперсная фаза — электролитически сформированные пузырьки H_2 , O_2 .

Установлено, что для смеси пяти металлов при pH 5 и концентрации осадителя Na_2CO_3 0 г/л величина ζ -потенциала положительна и составляет +10 — +15 мВ. Область pH 7 характеризуется минимальным значением ζ -потенциала ± 2 мВ. При увеличении pH до 9 величина ζ -потенциала принимает отрицательное значение -15 ± 3 мВ.

При увеличении концентрации Na_2CO_3 до 0,25–0,5 г/л величина ζ -потенциала становится ещё более электроотрицательна и составляет от –25 до –30 мВ.

Средний гидродинамический размер частиц дисперсной фазы в присутствии избытка осадителя Na_2CO_3 — 10–15 мкм (pH 5), для гидроксидов металлов (pH 9) — 30–35 мкм.

Авторами впервые проведены исследования влияния добавки катионного типа флокулянта (С-494) и ПАВ (СептаПАВ ХСВ.50) на эффективность ЭФП извлечения смеси РЗМ (табл. 2, 3). Выбор катионных ПАВ и флокулянтов связан с отрицательным зарядом частиц труднорастворимых соединений РЗМ.

Анализ результатов выполненных экспериментов показывает, что в модельном растворе состава H_2O –РЗМ– Na_2CO_3 (1,0 г/л) вследствие процессов комплексообразования влияние флокулянта невелико, а степень извлечения РЗМ при pH 5 составляет 5–20%, что связано с отсутствием в растворе дисперсной фазы. При увеличении pH до 7 степень

Таблица 2. Результаты экспериментального исследования влияния pH и концентрации осадителя Na_2CO_3 на степень электрофлотационного извлечения РЗМ из 5-компонентного модельного раствора цериевой группы металлов в присутствии катионного флокулянта (С-494)

pH	α , %									
	1 г/л Na_2CO_3					0,5 г/л Na_2CO_3				
	Ce	La	Nd	Pr	Sm	Ce	La	Nd	Pr	Sm
5,0	2	5	5	5	21	69	49	50	48	48
7,0	36	55	37	35	42	97	98	97	99	98
9,0	20	18	20	20	25	14	19	15	14	17
7,0*	42	7	6	3	5	1	9	11	11	37

Примечание. Без ПАВ; условия проведения эксперимента: $J_0 = 0,4$ А/л; $C(\text{NaCl}) = 1$ г/л; $C(\text{С-494}) = 5$ мг/л; $\tau = 20$ мин.

Таблица 3. Результаты экспериментального исследования влияния pH и концентрации осадителя Na_2CO_3 на степень электрофлотационного извлечения РЗМ из 5-компонентного модельного раствора цериевой группы металлов в присутствии катионного ПАВ (СептаПАВ ХСВ-50)

pH	α , %									
	1 г/л Na_2CO_3					0,5 г/л Na_2CO_3				
	Ce	La	Nd	Pr	Sm	Ce	La	Nd	Pr	Sm
5,0	45	5	7	6	3	56	24	19	30	9
7,0	41	33	31	35	50	31	37	36	36	35
9,0	93	93	93	93	95	43	42	40	42	41
9,0*	10	3	2	2	11	4	1	5	1	23

Примечание. Без ПАВ; условия проведения эксперимента: $C(\text{NaCl}) = 1$ г/л; $C(\text{СептаПАВ ХСВ.50}) = 5$ мг/л; $J_0 = 0,4$ А/л; $\tau = 20$ мин.

извлечения α возрастает, так как извлечению подвергаются соединения MeOHCO_3 и $\text{Me}(\text{OH})_3$, образующиеся при разрушении комплексных соединений РЗМ. Степень извлечения труднорастворимых соединений РЗМ при pH 7,0 возрастает до 97–99% при концентрации осадителя Na_2CO_3 0,5 г/л.

Анализ экспериментальных результатов (табл. 3) показывает, что наибольший показатель степени извлечения α наблюдается при значении pH 7 при концентрации осадителя $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,0$ г/л; степень извлечения достигает 97–99%. Высокие значения степени извлечения связаны с формированием флококомплекса $[\text{MeCO}_3 \cdot n\text{CO}_3^{2-}]$ – ПАВк.

Таким образом, на основе анализа результатов экспериментальных исследований (табл. 1–3) впервые установлено, что наиболее эффективно ЭФП протекает при добавлении в исследуемый модельный раствор катионного ПАВ в присутствии Na_2CO_3 в количестве 1 г/л, при этом степень извлечения РЗМ достигает 93–95% при pH 9.

Экспериментально установлено, что высокая степень извлечения РЗМ из растворов карбонатов в присутствии катионного флокулянта и катионного ПАВ обусловлена изменением потенциала ζ с высоких отрицательных значений к более низким за счёт адсорбции катионных ПАВ и флокулянтов, что приводит к росту среднего размера извлекаемых частиц РЗМ.

Таким образом, впервые проведены экспериментально-теоретические исследования влияния pH и концентрации осадителя Na_2CO_3 в модельных растворах на эффективность ЭФП извлечения 5-компонентной смеси металлов цериевой группы. Найдены научно обоснованные технические решения повышения эффективности электрофлотационного извлечения флококомплексов труднорастворимых соединений РЗМ.

римых соединений суммы редкоземельных металлов Ce, La, Nd, Pr, Sm, присутствующих в виде гидроксидов или карбонатов, обеспечивающие степень извлечения 95–99%. При использовании катионного флокулянта и ПАВ время электрофлотации сокращается в три раза, с 30 до 10 мин. Энергозатраты не превышают 0,5 кВт/ч на обработку 1 м³ раствора при концентрации РЗМ ~ 250 мг/л.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания (проектная часть) № 10.3814.2017/ПЧ в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кафаров В.В., Мешалкин В.П. Анализ и синтез химико-технологических систем. М.: Химия, 1991. 432 с.
2. Reverberi A.P., Kuznetsov N.T., Meshalkin V.P. Systematical Analysis of Chemical Methods in Metal Nanoparticles Synthesis // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 1. P. 63–71.
3. Костикова Г.В., Жиров В.И., Цивадзе А.Ю., Сальникова Е.В. Использование карбоновых кислот в процессах экстракционной конверсии хлоридов редкоземельных элементов в нитраты // *ЖНХ.* 2017. Т. 62. № 7. С. 997.
4. Постолатьева А.А. Редкоземельные месторождения — особенности, сложности и перспективы // *Золото и технологии.* 2013. № 1 (19). С. 32–36.
5. Юшина Т.И., Петров И.М., Гришаев С.И., Черный С.А. Мировой рынок и технологии переработки редкоземельных металлов: современное состояние и перспективы // *Гор. журн.* 2015. № 3. С. 76–82.
6. Chirkst D.E., Lobacheva O.L., Berlinskii I.V., Dzhevaga N.V. Effect of Chlorides on Cerium (III) and Samarium (III) Ionic Flotation // *Rus. J. Appl. Chem.* 2011. V. 84. № 2. P. 341–344.
7. Лобачева О.Л., Дзевега Н.В., Чиркст Д.Э. Флотоэкстракция ионов церия из разбавленных водных растворов // *Изв. АН. Сер. хим.* 2012. № 5. С. 957–960.
8. Мешалкин В.П., Колесников В.А., Десятов А.В., Милютин А.Д., Колесников А.В. Физико-химическая эффективность процесса электрофлотации высокодисперсного углеродного наноматериала из водных растворов с поверхностно-активными веществами // *ДАН.* 2017. Т. 476. № 2. С. 166–169.
9. Гайдукова А.М., Бродский В.А., Волкова В.В., Колесников В.А. Селективное разделение и выделение ионов меди (II), железа (II, III) и церия (III, IV) из водных растворов электрофлотационным методом // *ЖПС.* 2017. Т. 90. № 8. С. 1020–1025.
10. Колесников А.В., Гайдуков Е.Н., Колесников В.А. Роль поверхностно-активных веществ в интенсификации и повышении эффективности электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений лантана // *Теорет. основы хим. технологии.* 2016. Т. 50. № 2. С. 147–152.
11. Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А. Влияние pH среды на физико-химические характеристики и эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений церия (III, IV) из водных растворов // *ЖПХ.* 2015. Т. 88. № 9. С. 21–26.

THE RESULTS OF THE EXPERIMENTAL STUDY OF THE EFFICIENCY OF THE ELECTROFLOTATION PROCESS OF EXTRACTING A MIXTURE OF SLIGHTLY SOLUBLE COMPOUNDS OF THE CERIUM GROUP FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Academician of the RAS V. P. Meshalkin^{1,2}, A. V. Kolesnikov¹, A. M. Gajdukova¹, M. G. Achkasov¹, V. A. Kolesnikov¹, A. Yu. Belozerskij¹, I. I. Men'shova¹

¹Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Received February 14, 2019

Regularities of electroflotation process of a mixture of slightly soluble compounds (Ce, La, Nd, Pr, Sm) from model solutions of man-made effluents are established. The role of the influence of cationic additives SeptoPAV XSV.50 and Superfloc 494 on the indexes of efficiency of the electroflotation process was determined. The influence of pH and concentration of Na₂CO₃ precipitator were established on the efficiency of electroflotation extraction of a 5-component mixture of cerium group metals, which allows determining the feasibility of the industrial electroflotation process for the extraction of insoluble compounds.

Keywords: aqueous solutions, rare earth metal hydroxides, carbonates, slightly soluble compounds, surfactants, cerium group, electroflotation.