

ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

Лобачева Ольга Леонидовна

доцент

Национальный минерально–сырьевой университет «Горный»

г. Санкт–Петербург

**ИОННАЯ ФЛОТАЦИЯ YB (III) И ER (III) В РАЗБАВЛЕННЫХ
ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

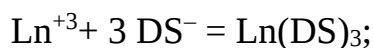
***Аннотация:** освоение малых и бедных месторождений редкоземельных элементов (РЗЭ) могут быть целесообразны при условии создания эффективной, безотходной технологии, требующей решения следующих задач: исследование теоретического и экспериментального исследований процесса ионной флотации в растворах нитратов Er^{+3} , Yb^{+3} и додецилсульфата натрия (NaDS), используемого в качестве флотореагента. Получение зависимости коэффициента распределения ионов РЗЭ в процессе ионной флотации от pH равновесной водной фазы позволит предсказать направление процесса извлечения РЗЭ. Сопоставление значений pH извлечения с pH гидратообразования позволяет заключить, в какой форме флотируются катионы эрбия и иттербия.*

***Ключевые слова:** РЗЭ, процесс ионной флотации, pH–гидратообразования, додецилсульфат натрия – поверхностно–активное вещество.*

Адсорбционно–пузырьковые методы разделения веществ широко используются в настоящее время для извлечения и разделения ионов РЗЭ [1–3]. Руда перерабатывается, для производства концентратов, содержащих 60–80% смешанных РЗЭ в виде оксидов, в основном, с использованием флотационной технологии [4]. В работе использовали поверхностно–активное вещество – представляющее собой молекулы с ионогенной функциональной группой и органическим радикалом с большим числом атомов углерода – додецилсульфат натрия. В процессе флотации поверхностно–активное вещество (ПАВ) взаимодействует с неорганическим ионом (катионом металла) и, образующийся сублат удаляется из

раствора вместе с пеной.

В работе изучали распределение ионов РЗЭ иттриевой группы – Er^{+3} , Yb^{+3} в системах «водный раствор – пена», образованных модельными растворами нитратов их солей и додецилсульфатом натрия [5]. Исследовалась зависимость K_p РЗЭ для наиболее полного извлечения между водной и органической фазами от pH раствора. В качестве модельных использовались водные растворы нитратов Er (3+), Yb (3+) с концентрацией 0,001 моль/кг, в качестве собирателя – использовали NaDS, концентрация которого соответствует реакции:



т.е. 0,003 моль/кг, что составляет 0,864 г/кг (Ln^{+3} – катион металла, DS^- – додецилсульфат–ион). pH раствора устанавливали с помощью растворов азотной кислоты или гидроксида натрия. Объем исследуемого раствора варьировался от 100 до 200 мл.

Процесс ионной флотации проводили в течение 10 минут в специальном аппарате – лабораторной машине механического типа В–ФЛ 137 с объемом камеры 1,0 дм³. В растворе ионы РЗЭ образуют с ПАВ прочные комплексы, которые вследствие гидрофобности алкильных радикалов переходят в пенную фазу. Разрушение отобранной пены проводили с помощью 30 мл раствора серной кислоты с концентрацией –1 моль/кг. Пенный продукт и раствор, оставшийся в кювете после процесса флотации, анализировали на содержание катиона металла [6]: к аликвотной части исследуемого раствора (20 мл) последовательно добавляли 20 мл раствора аскорбиновой кислоты с концентрацией 5%, 5 капель α -динитрофенола (индикатор), раствор NaOH до значения pH раствора ~ 4,5, что контролировалось по появлению желтой окраски, 5мл ацетатного буферного раствора, 50 мл дистиллированной воды и 5 капель 0,1 % водного раствора индикатора арсеназо–III. Процесс титрования проводили с раствором Трилона Б с концентрацией 0,05 моль/кг. Значения K_p катионов Er^{+3} и Yb^{+3} во флотационном процессе и величины pH равновесной водной фазы приведены в таблицах 1–2. K_p – коэффициент распределения иона исследуемого раствора металла между водной и органической

фазами рассчитывали по отношению концентрации $[Ln^{+3}](Er^{+3}, Yb^{+3})$ в пене к концентрации $[Ln^{+3}]$ в остатке соответственно:

$$Kp = \frac{[Ln^{3+}]_{org}}{[Ln^{3+}]_{aq}} \quad (1)$$

Содержание NaDS в камерном остатке и в пене определялось потенциометрическим титрованием с использованием ионоселективного электрода, изготовленного на кафедре физической химии Санкт-Петербургского университета [7]. В качестве титранта использовали раствор цетилтриметиламмония хлорида концентрацией 0,002 моль/кг. В таблице 1 представлены экспериментальные результаты, показывающие, что начало извлечения РЗЭ наблюдается при определенном значении pH: для катионов Er^{+3} – 6,4; для Yb^{+3} – 8,3. Экспериментальные данные, полученные в процессе ионной флотации по зависимости Kp РЗЭ от значения pH раствора, свидетельствуют о том, что в кислой среде извлечение РЗЭ практически не наблюдается, так как согласно определенному нами в работе [8] значению константы диссоциации додецилсерной кислоты, равному $1,7 \cdot 10^{-6}$, при $pH < 4,77$ NaDS на 90% находится в растворе в молекулярной форме и слабо взаимодействует с катионами металлов.

Из полученных экспериментальных данных (рис.1 и табл.1) видно, что значение pH, при котором наблюдается резкое увеличение Kp ионов Er^{+3} , равно 6,3, ниже pH гидратообразования 6,44. Величина pH образования гидроксокомплексов $Er(OH)_2^{2+}$ и $Er(OH)_2^{+}$ в соотношении 1:1 составляет 6,25. Отсюда можно заключить, что Er^{+3} флотируется в виде смеси основных додецилсульфатов, причем в области максимального извлечения преимущественно в форме $Er(OH)_2(C_{12}H_{25}OSO_3)$. Следует отметить, что флотация дигидроксокатионов протекает с Kp более 650, так как требует присоединения только одного аниона DS^- к извлекаемому иону. Из полученных данных по ионной флотации Yb^{+3} (рис.2, табл.2) следует, что в кислых средах извлечение незначительное. При повышении pH начинается процесс флотации, и Kp резко возрастает. Значение pH, при котором начинается резкое увеличение Kp , равно 6,2 и соответствует данным

кондуктометрического титрования $pH_{1/2}$ образования дигидроксокомплекса Yb^{+3} , равное 6,3. На этом основании можно предположить, что Yb^{+3} так же, как и Er^{+3} , флотируется преимущественно в форме основного додецилсульфата $Yb(OH)_2(C_{12}H_{25}OSO_3)$.

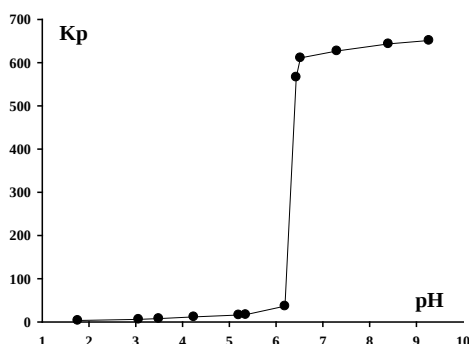


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения ионов Er^{3+} от pH раствора

Таблица 1

Результаты экспериментального исследования распределения ионов эрбия между водной и органической фазами

pH	$[Er^{3+}]_{aq} \cdot 10^4$, моль/л	$[Er^{3+}]_{org} \cdot 10^3$, моль/л	K_p
1,76	5,02	1,76	3,5
3,06	3,11	1,86	6,0
3,49	2,86	2,22	7,7
4,24	1,79	2,21	11,8
5,20	1,69	2,73	16,1
5,35	1,52	2,58	16,9
6,19	0,80	2,91	36,5
6,43	0,05	2,66	566,2
6,52	0,04	2,73	610,9
7,30	0,06	3,43	627,0
8,40	0,05	3,02	643,3
9,27	0,05	3,50	651,4

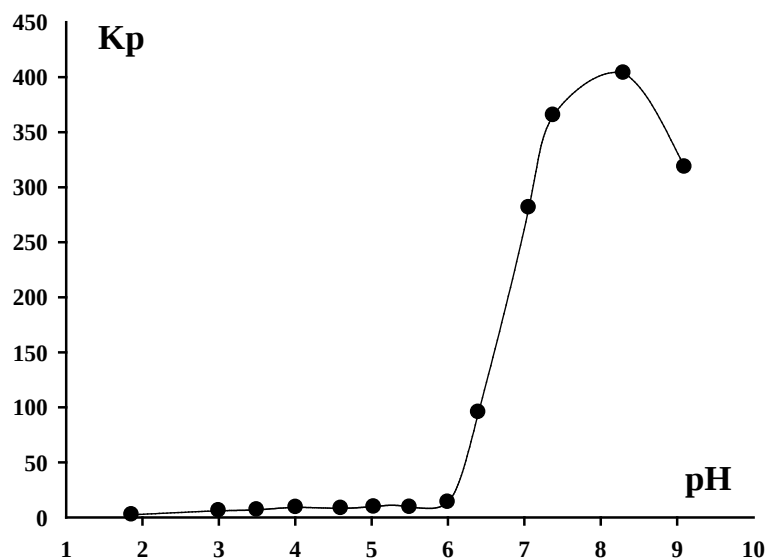


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения ионов Yb^{3+} от pH раствора

Таблица 2

Результаты экспериментального исследования распределения ионов иттербия между водной и органической фазами

pH	$[\text{Yb}^{3+}]_{\text{aq}} \cdot 10^4$, моль/л	$[\text{Yb}^{3+}]_{\text{org}} \cdot 10^3$, моль/л	K_p
1,86	6,59	1,56	2,3
3,00	3,40	2,03	5,9
3,50	3,43	2,33	6,8
4,01	2,62	2,37	9,1
4,60	2,73	2,24	8,2
5,03	2,23	2,21	9,5
5,50	2,69	2,48	9,2
6,00	1,79	2,46	13,8
6,40	0,25	2,40	95,4
7,06	0,07	1,85	281,3
7,38	0,05	1,96	365,3
8,30	0,06	2,27	403,7
9,10	0,06	2,03	318,4

Из полученных экспериментальных данных отчетливо видно, что варьируя pH среды возможно селективное разделение исследуемых РЗЭ.

Выводы:

1. В процессе флотации ионы лантаноидов (Er^{+3} , Yb^{+3}) извлекаются додецилсульфатом натрия в форме средних и основных додецилсульфатов $\text{Ln}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)_3$ и $\text{Ln}(\text{OH})(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)_2$.

2. В процессе ионной флотации в растворах РЗЭ при $\text{pH} = 6,4$ возможно селективное эрбия ($3+$) и при $\text{pH} > 8,0$ – иттербия ($3+$) из растворов их солей с применением додецилсульфата натрия в качестве собирателя.

Работа выполнена согласно государственному заданию Минобрнауки России по проекту № 982 «Развитие термодинамической и кинетической теории межфазного ионного обмена применительно к природным и промышленным объектам» от 11.06.2014 г.

Список литературы

1. Grieves R.B., Charewicz W.R. // Journal of the Separation Science – 1975– Vol. 10– N 1. – P. 77–92.
2. Воронин Н.Н., Демидов В.В., Черкасов А.В., Антонова И.П. // ЖПХ – 1992. – Т.65. – № 9. – С. 2005–2012.
3. Adsorptive bubble separation techniques / R.Lemlich. – 1972. – Academic Press. N–Y., London – 53–59 P.
4. А.В. Наумов. Редкие металлы // Цветная металлургия. – 2008. – № 2. – С. 8–18.
5. Д.Э. Чиркст, О.Л. Лобачева, И.В. Берлинский. //ЖПХ. – 2009. – № 8. – Т.82. – С. 1273–1276. (D.E. Chirkst, O.L. Lobacheva, I.V. Berlinskii//Russian Journal of Applied Chemistry. 2009. V. 82. N 8. P. 1370—1374.)
6. С.Б. Саввин./ Арсеназо III.: Атомиздат. – 1966. – С. 265.
7. С.В. Тимофеев, В.А. Матерова, Л.К. Архангельский // Вестник ЛГУ. Серия физика, химия. 1978. № 16. Вып. 3. С. 139–141.
8. Д.Э. Чиркст, О.Л. Лобачева, Т.С. Федорова // Труды XLVII международной конференции. 11–15 апреля. – 2009. – г. Новосибирск. – С. 123.

9. Д.Э. Чиркст, О.Л. Лобачева, И.В. Берлинский. // ЖФХ.– 2009.–Т. 83.–№ 11.–С. 1–6. (D.E. Chirkst, O.L. Lobacheva, I.V. Berlinskii// Russian Journal of Physical Chemistry. 2009. V. 83. N 12. P. 2022–2027).

10. О.Л. Лобачева, Д.Э. Чиркст, В.Ю. Бажин. Ионная флотация катионов цериевой группы //ЖПХ. – 2013. – Т. 86. – № 12. – С. 1914–1918.– (O.L. Lobacheva, D.E. Chirkst, V.U. Bazhin. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. V. 86. N 12. P. 1862—1866.).