

На правах рукописи



Гайдуков Евгений Николаевич

**Электрофлотационное извлечение
труднорастворимых соединений лантана из
водных растворов**

05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от
коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Колесников Владимир Александрович,
заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

**Официальные
оппоненты:**

доктор технических наук, профессор
Невский Александр Владимирович,
профессор кафедры Общей химической технологии ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет"

кандидат химических наук, профессор
Беренгартен Михаил Георгиевич,
профессор кафедры «Аппаратурное оформление и автоматизация химических производств» ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова», г. Белгород

Защита состоится «28» марта 2019 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.06



В.Т. Новиков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В наше время редкоземельные металлы (сокр. РЗМ) занимают прочную позицию одного из важных ресурсов для множества высокотехнологичных процессов.

Классическим способом для выделения РЗМ из водных растворов после выщелачивания руды в виде товарного продукта (карбонатов РЗМ) является реагентно-фильтрационный, использующийся на ряде предприятий. Этому способу присущи технологические проблемы, затрудняющие получение конечного продукта: гидролиз карбонатов, приводящий к образованию промежуточных соединений типа $Me(OH)CO_3$ и гидроксидов $Me(OH)_3$, обладающих плохой склонностью к фильтрации в силу полимерности структуры; комплексообразование карбонатов, приводящее к проскоку через фильтры тяжелой группы РЗМ; полидисперсный состав карбонатов, где диаметр частиц дисперсной фазы варьируется от 1 до 100 мкм; растворимость образующихся гидроксидов в диапазоне рабочих значений pH 5-7; сложность достижения необходимых ПДК по сумме РЗМ в промывных водах (0,1-0,01 мг/л) и др.

Существующий способ получения РЗМ имеет несколько недостатков, в том числе несоответствие нормам ПДК образующихся сточных вод, потерю ценных РЗМ из промывных вод и фильтратов, высокую энерго- и материалоемкость и др.

Для извлечения из водных сред различных веществ, находящихся в форме дисперсной фазы, уже несколько десятилетий успешно используются флотационный и электрофлотационный (ЭФ) метод. За последние 10-15 лет опубликованы экспериментальные результаты, подтверждающих перспективность ЭФ метода для извлечения цветных металлов из водных растворов. По сравнению с другими методами, он обладает рядом преимуществ (высокая производительность при малом времени процесса, не используются реагенты-собиратели, высокая эффективность извлечения с мелкодисперсных и полидисперсных систем и т.д.), поэтому применение ЭФ для извлечения РЗМ является актуальной научной задачей.

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

Цель работы – эффективное электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений лантана из водных растворов различного состава.

Достижение поставленной цели возможно при решении следующих задач:

1. Установление технологических параметров процесса ЭФ извлечения труднорастворимых соединений лантана из разбавленных водных растворов с

концентрацией фоновых солей 1 г/л (промывные воды), обеспечивающих высокую эффективность процесса.

2. Установление технологических параметров процесса ЭФ извлечения труднорастворимых соединений лантана из концентрированных водных растворов при различном газонасыщении жидкости (процесс в условиях нитратного, хлоридного, сульфатного фона), где солесодержание составляет от 10 до 300 г/л (фильтраты).

3. Повышение эффективности процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений лантана из водных растворов различного состава.

4. Изучение влияния добавок флокулянтов и ПАВ на интенсификацию и повышение эффективности ЭФ процесса извлечения дисперсной фазы труднорастворимых соединений лантана различной природы.

5. Установление технологических параметров процесса разделения соединений лантана и церия методом дробного ЭФ извлечения последовательно при низких и высоких значениях рН в проточном и непроточном режимах. Выделение систем, в которых коэффициент разделения лантана и церия наиболее высок.

Научная новизна. Впервые показана возможность и эффективность ЭФ извлечения труднорастворимых соединений лантана из водных растворов различного состава. Определены научно обоснованные технические решения эффективного извлечения флотокомплексов на основе труднорастворимых соединений лантана в водных растворах электролитов с электрохимическим газонасыщением жидкости.

Установлены основные параметры процесса ЭФ извлечения лантана из растворов с концентрацией фоновых солей (нитратов, сульфатов, хлоридов, карбонатов, оксалатов) 1-300 г/л с эффективностью вплоть до 99%: время извлечения 10-20 минут, исходная концентрация $La^{3+} = 10-200$ мг/л, объёмная плотность тока 0,4 А/л, расход ПАВ или флокулянтов на уровне 1-5 мг/л раствора, затраты электроэнергии 0,5-1 кВт·ч/м³. ПАВ и флокулянты в большинстве случаев интенсифицируют ЭФ процесс, повышая степень извлечения на 10-40%, сокращая время процесса в 1,5-2 раза, увеличивают устойчивость флотоконцентрата (пенного слоя).

Определены основные факторы повышения эффективности ЭФ процесса селективного разделения пары Ce^{4+}/La^{3+} в непроточном и проточном электрофлотаторах, определены условия, при которых возможно достижение коэффициента разделения вплоть до $K_p=15$.

Практическая значимость работы. Разработана технологическая схема по ЭФ извлечению лантана из водных сред различного состава, применяемая для лабораторных, полупромышленных и промышленных условий. Предложен вариант

развития этой схемы для случая селективного разделения пары $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$. Проведены опытные испытания предложенных технологических решений.

На защиту выносятся:

1. Научно обоснованные технические решения эффективного извлечения флотокомплексов на основе труднорастворимых соединений лантана в водных растворах электролитов с электрохимическим газонасыщением жидкости.

2. Результаты по определению основных закономерностей извлечения труднорастворимых соединений лантана из разбавленных водных растворов с концентрацией фоновых солей 1 г/л. Параметры процесса, при которых извлечение идет максимально интенсивно и эффективно, достигая степени извлечения 99%.

3. Результаты по определению зависимостей извлечения труднорастворимых соединений лантана из концентрированных водных растворов, где содержание электролитов составляет от 10 до 100 г/л, в некоторых случаях до 300 г/л. Параметры процесса, при которых извлечение идет максимально интенсивно и эффективно.

4. Корреляция полученных данных по эффективности ЭФ извлечения лантана со средними диаметрами и поверхностными зарядами частиц дисперсной фазы.

5. Экспериментальные результаты ЭФ извлечения и разделения смеси $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ в проточном и непроточном режимах. Установленные параметры ЭФ процесса, рассчитанные коэффициенты разделения в различных электролитах.

6. Технологическая схема для извлечения труднорастворимых соединений лантана в условиях различных электролитов из разбавленных и концентрированных растворов и ее вариант для селективного разделения смеси $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$.

Апробация работы. Полученные результаты по теме диссертационного исследования были представлены на следующих конференциях: Международная конференция «Перспективные направления развития химии и химической технологии», г. Алматы, 2015; XI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2015, г. Москва; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, г. Екатеринбург, 2016; XXIV International Conference Ecological Truth (Eco-Ist'2016), Vrnjacka Banja (Serbia); 19-я международная выставка химической промышленности и науки «Химия-2016», г. Москва; VIII научная конференция молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы – 2017», г. Москва, 2017; IX Всероссийская (с международным участием) научная конференция "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», г. Плес, 2017.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликована 21 работа, из них 5 в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК, и 3 из списка Scopus/Web of Science. Подана заявка на изобретение, №RU2016122112А.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 156 страницах, содержит 48 таблиц, 53 рисунка и состоит из аннотации, введения, обзора литературы, методической части, экспериментальных результатов и их обсуждения, анализа результатов и технологических решений, заключения, выводов и списка литературы из 102 источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ. Приведено обоснование актуальности проблемы, решению которой посвящена диссертационная работа. Определены цель и задачи, отмечена научная новизна работы. Сформулированы практические подходы к решению поставленных технологических задач ЭФ извлечения РЗМ.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. Представлены основные физические и химические свойства лантана и его соединений: гидроксида, нитрата, сульфата, хлорида, карбоната, оксалата и области применения, методы добычи и разделения РЗМ, обогащения лантан-содержащих руд. Описаны распространенные методы извлечения труднорастворимых соединений из водных растворов: осаждение (в т.ч. дробное), фильтрация, ионная флотация, электрофлотация.

Сделаны выводы из проанализированной информации, в качестве направления исследований было выбрано изучение ЭФ технологии в применении к извлечению труднорастворимых соединений лантана.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Основными объектами исследования являлись водные растворы, содержащие фоновые соли, ионы лантана и церия, а также ПАВ или флокулянты. Концентрации фоновых анионов задавались на уровне 1, 10, 100 или 300 г/л. Концентрация РЗМ составляла 10-200 мг/л.

Приготовление растворов осуществлялось в соответствии со стандартной методикой, соответствующей ГОСТ. Дозирование ПАВ и флокулянтов производилось до поступления раствора в электрофлотатор.

Контроль pH осуществляли с помощью pH-метра (иономера) Sanxin с пластиковым комбинированным электродом модели «три-в-одном» 201 T-F.

Растворы подвергались ЭФ обработке на непроточном лабораторном электрофлотаторе трубчатой формы с электродным блоком ОРГА+нерж.сталь. Также использовался проточный электрофлотатор рабочим объемом 30 литров. Для питания использовался источник постоянного тока Mastech NY3010.

Для определения кинетики ЭФ процесса с периодичностью 5-10-20-30 минут из нижней части электрофлотатора отбирались пробы объемом 1 мл, которые впоследствии разбавлялись в 50 раз и направлялись для количественного анализа на ИСП-МС (масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой) марки Thermo Scientific, установленный в ЦКП им. Д.И. Менделеева.

Определение таких параметров частиц дисперсной фазы, как средний размер частиц и поверхностный заряд частиц, производилось на лазерном анализаторе частиц марки Photocor Compact-Z.

Степень извлечения рассчитывался как отношение разности исходной ($c_{исх}$, мг/л) и конечной ($c_{кон}$, мг/л) концентрации ионов РЗМ в растворе к исходной концентрации ионов РЗМ:

$$\alpha = [(c_{исх} - c_{кон})/c_{исх}] \cdot 100\%,$$

Коэффициент разделения K_p , рассчитывался как соотношение конечных степеней извлечения Ce^{4+} и La^{3+} :

$$K_p = \frac{\alpha(Ce^{4+}), \%}{\alpha(La^{3+}), \%}$$

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

1. Электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений лантана из разбавленных водных растворов (промывных вод).

В ходе фильтрационной обработки концентрата, содержащего нерастворимые соединения лантана (преимущественно, $La_2(CO_3)_3$, $La(OH)CO_3$, $La(OH)_3$), происходит образование отдельного потока промывочных вод, содержащих малые концентрации La^{3+} (10-200 мг/л) и концентрации фоновых анионов порядка 1 г/л. Установлено, что процессы фильтрации лантансодержащей дисперсной фазы в значительной мере затруднены. Предварительные исследования показали возможность извлечения труднорастворимых соединений лантана в ЭФ процессе в различных электролитах.

Формирование дисперсной фазы является одной из важнейших стадий ЭФ процесса извлечения труднорастворимых соединений цветных и редкоземельных металлов из водных растворов. Простой способ извлечения РЗМ – выделение их в виде гидроксидов или оксидов с использованием кислотно-основных реагентов.

Было изучено влияние рН среды на степень извлечения La^{3+} в различных фонах. На рисунках 1 и 2 представлены экспериментальные данные по влиянию рН на извлечение труднорастворимых соединений лантана.

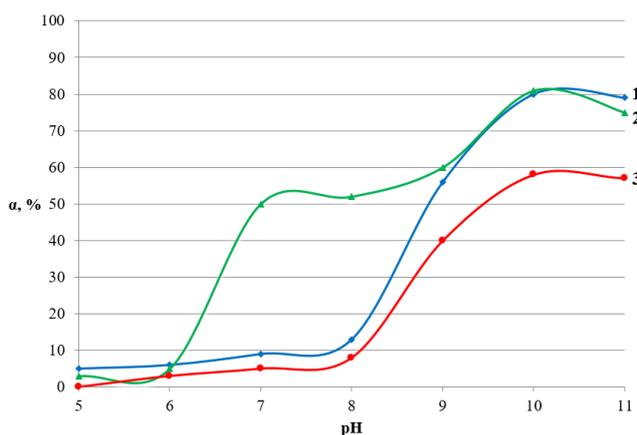


Рисунок 1. Зависимость степени извлечения лантана от pH среды в различных фонах.
 Фоны: 1 – хлоридный, 2 – сульфатный, 3 – нитратный.

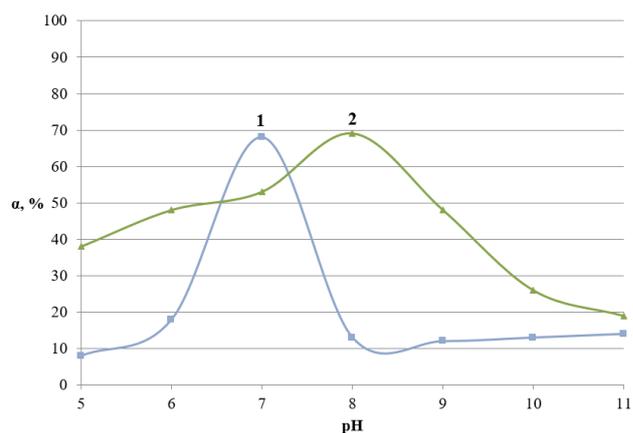


Рисунок 2. Зависимость степени извлечения лантана от pH среды в различных фонах.
 Фоны: 1 – карбонатный, 2 – оксалатный.

Условия: $J_v = 0,4$ А/л, $c(\text{фона}) = 1$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $\tau = 20$ мин.

Наибольшая степень извлечения труднорастворимых соединений в условиях хлоридного, сульфатного и нитратного фона при pH=10 (80, 81 и 58% соответственно), оксалатного при pH=8 (69%), карбонатного при pH=7 (68%), т.е. эффективность ЭФ процесса достигается при значениях pH образования труднорастворимых соединений, характерных для каждого типа растворов ($\text{La}(\text{OH})_3$ для хлоридного и нитратного, $\text{La}(\text{OH})_3 + \text{La}(\text{OH})\text{SO}_4$ для сульфатного, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ для карбонатного, $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ для оксалатного).

Важным фактором, влияющим на процесс электрофлотации, является объемная плотность тока J_v . Как показали экспериментальные исследования, максимальная степень извлечения достигается при объемной плотности тока $J_v = 0,4$ А/л. В случае $J_v = 0,1-0,3$ А/л газонасыщение раствора мало для поднятия флотокомплексов, при $J_v = 0,5-0,8$ А/л перемешивание слишком сильное и флотокомплексы не обладают стабильностью. В дальнейшем, опыты по ЭФ извлечению труднорастворимых соединений La^{3+} было принято проводить при объемной плотности тока 0,4 А/л.

Как показали эксперименты по исследованию кинетики протекания ЭФ процесса извлечения лантана, при найденных ранее оптимальных для каждого фона pH процесс идет достаточно интенсивно и в большинстве случаев максимальная степень извлечения достигается уже через 5-10 минут. Однако, в непроточном флотаторе дальнейшее проведение ЭФ приводит к разрушению пенного слоя и уменьшению степени извлечения. Пенный слой, содержащий труднорастворимые соединения лантана, отличается аморфной структурой и нестабильностью. Это объясняется

склонностью труднорастворимых соединений лантана к гидратации с образованием молекул вида $\text{La}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n может достигать 20-30 (высокая гидрофильность).

Для повышения эффективности и интенсификации ЭФ процесса часто используются добавки – ПАВ или флокулянты. В случае лантана, речь может идти также об увеличении стабильности пенного слоя (флотоконцентрата). Полученные экспериментальные данные по эффективности действия добавок ПАВ и флокулянтов сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Степени извлечения труднорастворимых соединений лантана в исследованных электролитах в присутствии ПАВ и флокулянтов

Добавка	α , % в условиях фонов:				
	NaNO_3	NaCl	Na_2SO_4	Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Без добавок	22	56	71	33	68
Септапав	98	88	96	73	38
ПЭО-1500	96	95	63	56	91
NaDDS	96	98	78	97	85
C-496	97	14	95	66	91
N-300	80	86	90	59	95
A-137	95	65	65	88	88
+фильтрация	99+	99+	99+	99+	98

Условия: $\text{pH}=10$ для NaNO_3 , NaCl и Na_2SO_4 , $\text{pH}=7$ для Na_2CO_3 , $\text{pH}=8$ для $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $J_v = 0,4$ А/л, c (фона) = 1 г/л, c (La^{3+}) ≤ 200 мг/л, c (доб.) = 1-5 мг/л, $\tau = 20$ мин.

ПАВ в большинстве случаев дают лучшие результаты, нежели флокулянты той же природы (катионные, анионные, неионогенные) – это связано с увеличением гидрофобности поверхности дисперсной фазы. Поэтому, в дальнейших экспериментах ПАВ рассматривались как более предпочтительная добавка для повышения эффективности процесса ЭФ извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} .

Из всех исследованных добавок в условиях нитратного и сульфатного фона эффективнее всего оказалось катионное ПАВ Септапав – максимальная степень извлечения соответственно 98 и 96 %, хлоридного и карбонатного – анионное ПАВ NaDDS – 98 и 97% соответственно, оксалатного – неионогенный флокулянт N-300 – 95%. Данные положительные эффекты ПАВ объясняются гидрофобизацией поверхности лантансодержащей дисперсной фазы. Катионный ПАВ замещает водород внутри гидроксидных групп $\text{La}(\text{OH})_3$, анионный может замещать всю –ОН – группу или одну из гидратированных молекул воды, неионогенный – только гидратированную молекулу воды.

В условиях всех фонов, кроме оксалатного, двухстадийный опыт «электрофлотация + микрофильтрация» позволил увеличить степень извлечения

лантана вплоть до 99,9%. Дополнительные 2-5% извлечения связаны с микрофильтрацией дисперсной фазы, которую не удалось извлечь с помощью ЭФ.

Установлено, что размер частиц дисперсной фазы при низких концентрациях лантана (<50 мг/л) находится в диапазоне 5-15 мкм. Природа электролита не оказывает большого влияния, наиболее крупные частицы наблюдаются в электролите на основе NaNO_3 . Полученные значения в 5-15 мкм подтверждают представленные ранее экспериментальные результаты: размер частиц достаточен для ЭФ извлечения с эффективностью 98%.

Таблица 2. ζ -потенциалы дисперсной фазы оксидов и гидроксидов лантана и степени извлечения в различных фоновых электролитах с добавлением ПАВ

	NaNO_3		NaCl		Na_2SO_4		Na_2CO_3	
	ζ , мВ	α , %	ζ , мВ	α , %	ζ , мВ	α , %	ζ , мВ	α , %
Без добавок	12	22	11	56	-2	33	-30	71
Септапав	12	98	9	88	-2	96	-30	73
NaDDS	8	96	12	98	-2	97	-27	78
ПЭО-1500	10	96	10	95	-4	56	-30	63

Условия: $\text{pH}=10$ для NaNO_3 , NaCl и Na_2SO_4 , $\text{pH}=7$ для Na_2CO_3 , c (фона) = 1 г/л, c (La^{3+}) ≤ 200 мг/л, c (доб.) = 1 мг/л, $J_v = 0,4$ А/л, $\tau = 20$ мин.

Полученные экспериментальные результаты показали, что низкая флотационная активность наблюдается для дисперсной фазы, имеющей отрицательный ζ -потенциал. Данное утверждение легко коррелирует с приведенными в табл. 2 значениями. Наименьшие значения ζ -потенциала обнаружены у растворов с карбонатным фоном (на уровне -30 мВ): процесс в таких условиях идет с затруднением; даже в присутствии ПАВ степень извлечения не поднимается выше 78%, что связано с отрицательным зарядом пузырьков H_2 (катодный процесс, щелочная среда), который определяет эффективность ЭФ.

В случае нитратного и хлоридного фона заметных изменений ζ -потенциала не наблюдается, он находится в области небольших положительных значений, ПАВ не оказывают влияния. Похожая ситуация с сульфатным фоном, где, вне зависимости от наличия ПАВ, ζ -потенциал находится в области небольших отрицательных значений, что может объясняться преимущественным влиянием специфической адсорбции анионов SO_4^{2-} на поверхности дисперсной фазы. В обоих случаях ПАВ значительно повышают степень извлечения, но не оказывают воздействия на заряд поверхности частиц дисперсной фазы, кроме ПЭО-1500, который, вероятно, прикрепляется к частицам анионным участком, за счет чего снижает поверхностный заряд.

Таким образом, в ходе экспериментальных исследований было показано, что для извлечения малых концентраций лантан-содержащей дисперсной фазы из промывных

вод ($c_{\text{фона}}=1$ г/л), получаемых с системы фильтрации при выработке целевого продукта $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, применение ЭФ технологии позволяет извлечь до 95-98% лантана в зависимости от вида фоновых анионов, или более 99% при совмещении электрофлотатора с последующим микрофильтром. Максимально возможная концентрация труднорастворимых соединений лантана в непроточной ЭФ установке не более 200 мг/л. Указанный процесс обеспечивает ПДК при сбросе промывных вод и возврат флотоконцентрата, содержащего 100-200 г/м³ воды.

2. Электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений лантана из концентрированных водных растворов (фильтратов).

Классическая технология получения карбонатов РЗМ предполагает наличие нескольких этапов фильтрации РЗМ-содержащего раствора. После прохождения фильтров образуется поток фильтрата, содержащий фоновые анионы – остатки кислот, которыми вскрывалась руда, избыток осадителей и др. Общее солесодержание в фильтрате достаточно велико – 100 г/л и более. В состав фильтрата входят нитрат-, сульфат-, карбонат- и хлорид-ионы.

ЭФ технология может использоваться также для извлечения остаточных количеств труднорастворимых соединений лантана, которому удалось пройти все стадии фильтрации и остаться в растворе. Анализ литературных источников показывает, что ЭФ процесс в концентрированных растворах протекает сложнее, чем

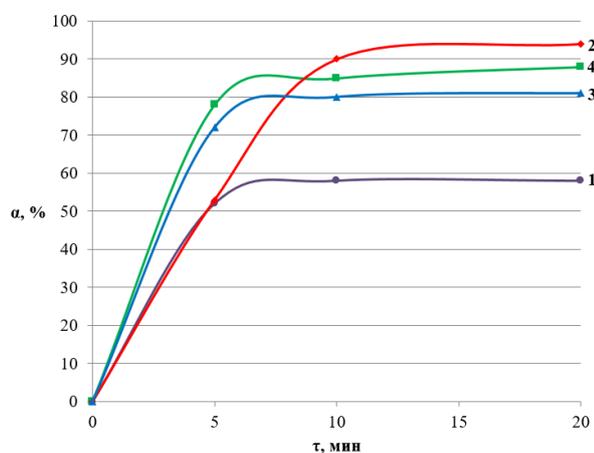


Рисунок 3. Кинетика ЭФ извлечения лантана из концентрированных хлоридных растворов.

Условия: pH=10, $J_v = 0,4$ А/л, $c(\text{NaCl}) = 100$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{доб.}) = 1$ мг/л. 1 – без добавок, 2 – ПЭО-1500, 3 – Септапав, 4 – NaDDS.

в разбавленных, эффективность процесса ниже на 10-30%.

На рисунке 3 показана кинетическая зависимость ЭФ извлечения труднорастворимых соединений лантана из растворов с концентрацией хлорид-ионов 100 г/л без добавок и в присутствии ПАВ различной природы. Как видно из рисунка 3, все ПАВ положительно повлияли на эффективность процесса: без добавок $\alpha=58\%$, при добавлении ПЭО-1500 $\alpha=94\%$, Септапав $\alpha=81\%$, NaDDS $\alpha=88\%$, что связано с увеличением размера частиц и увеличением гидрофобности поверхности дисперсной фазы.

Установлено, что максимальная степень извлечения La^{3+} из сульфатной системы без добавок составляет 85% через 10 минут, потом начинает снижаться, т.е. система флотируется быстро, но пенный слой нестабилен. Катионное ПАВ улучшает конечный результат до 97% и укрепляет флотошлам, не давая ему распадаться.

ЭФ труднорастворимых соединений La^{3+} в условиях карбонатного фона без добавок протекает не так эффективно, как в присутствии других фонов. Степень извлечения достигает 43% через 10 минут. Введение неионогенных ПАВ и флокулянта значительно увеличивает степень извлечения, которая достигает 70 и 68% соответственно.

Для растворов с концентрацией оксалата 10 г/л максимальная эффективность процесса без добавок достигает 64%. Все виды ПАВ практически не влияют на эффективность и интенсивность извлечения лантана; средняя степень извлечения остается в том же диапазоне.

Электрофлотационный процесс извлечения La^{3+} в условиях концентрированного нитратного фона без добавок протекает достаточно эффективно: конечная степень извлечения 77-80%. Добавление ПАВ различной природы замедляет процесс электрофлотации, из всех ПАВ наилучший результат продемонстрировало Септапав. Обнаружено, что введение катионного флокулянта С-496 положительно влияет на степень извлечения, которая увеличивается на 10% и достигает 87% (увеличивается размер частиц LaX , что благоприятно влияет на ЭФ процесс). Кинетика данного процесса показана на рисунке 4.

Системы с концентрацией нитрат-анионов 100 г/л и выше особенно примечательны тем, что находящиеся в избытке ионы NO_3^- восстанавливаются на катоде, снижая выход по току реакции выделения H_2 , и ЭФ происходит только за счет более крупных пузырьков кислорода, обладающих меньшей флотационной активностью, что приводит к увеличению времени процесса.

Установлено, что эффективность процесса ЭФ извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} в условиях нитратного фона с концентрацией $\text{c}(\text{NaNO}_3) = 300$ г/л без добавок достигает 47%. Введение микродобавок ПАВ различной природы мало влияет на степень извлечения.

Был проведен ряд экспериментов, в которых измерялась кинетика протекания ЭФ извлечения в течение 20 минут после выключения токовой нагрузки.

Несмотря на выключенный ток, частицы дисперсной фазы продолжали всплывать, объединенные в крупные хлопья. При добавлении ПАВ различной природы максимальные степени извлечения увеличились на 30% и составили 71-75%.

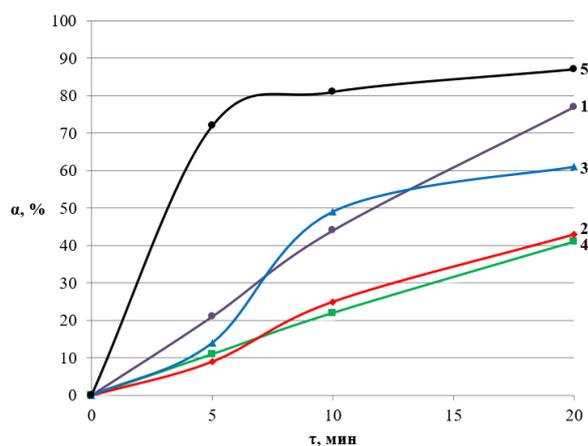


Рисунок 4. Кинетика ЭФ извлечения лантана из концентрированных нитратных растворов.

Условия: pH=10, $J_v = 0,4$ А/л, с (NaNO_3) = 100 г/л, с (La^{3+}) ≤ 200 мг/л, с (доб.) = 1 мг/л. 1 – без добавок, 2 – ПЭО-1500, 3 – Септапав, 4 – NaDDS, 5 – С-496.

Таким образом, можно сделать вывод, что в системах с концентрацией фона около 300 г/л необязательно держать систему под током более 10 минут; для достижения высокой эффективности достаточно кратковременная токовая нагрузка, сильное газонасыщение и благоприятные условия для ламинарного всплытия – степень извлечения достигает 90% в присутствии С-496.

Полученные экспериментальные данные по средним диаметрам частиц приведены в таблице 3. Диаметр частиц дисперсной фазы La^{3+} (гидроксид, оксид, карбонат, оксалат) крупный – от 7 до 20 мкм, и находится в том же диапазоне, что и в случае разбавленных растворов.

Таблица 3. Зависимость размера частиц дисперсной фазы от природы электролита

Фон	NaCl	Na_2CO_3	Na_2SO_4	NaNO_3	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Размер частиц d, мкм	16-20	7-8	9-10	14-16	9-10

Условия: pH=10 для NaNO_3 , NaCl и Na_2SO_4 , pH=7 для Na_2CO_3 , pH=8 для $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, с (фона) = 100 г/л, с ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) = 10 г/л, с (La^{3+}) ≤ 200 мг/л.

Степени извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} зависят от размеров частиц в условиях различных фоновых анионов; чем крупнее частица, тем проще добиться высокой эффективности ЭФ процесса. В таблице 4 приведены сводные данные по эффективности ЭФ процесса извлечения труднорастворимых соединений лантана в условиях различных фонов и добавок.

Таблица 4. Влияние добавок на степень извлечения труднорастворимых соединений лантана в условиях различных фонов высокой концентрации.

Добавка	α, % в условиях фонов				
	NaNO_3	NaCl	Na_2SO_4	Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Без добавок	47	58	25	28	64
Септапав	61	81	97	43	49
NaDDS	41	88	64	20	30
ПЭО-1500	43	94	48	70	15

Условия: pH=10 для NaNO_3 , NaCl и Na_2SO_4 , pH=7 для Na_2CO_3 , pH=8 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, с (фона) = 100 г/л, с (La^{3+}) ≤ 200 мг/л, с (доб.) = 1 мг/л, $J_v = 0,4$ А/л, $\tau = 20$ мин.

Таким образом, в ходе экспериментальных исследований было показано, что для извлечения малых концентраций лантан-содержащей дисперсной фазы из технологических фильтратов ($c_{\text{фона}}=100$ г/л и более), получаемых после каскада фильтров в процессе получения целевого продукта $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, применение ЭФ технологии позволяет извлечь до 97% лантана (в зависимости от вида фоновых анионов) и обосновано для доизвлечения значимого и ценного компонента – лантана.

3. Электрофлотационное извлечение и разделение компонентов системы $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ в непроточном и проточном режимах

В РЗМ-рудах самыми распространенными элементами являются церий и лантан. Разработка новых способов разделения смесей РЗМ является актуальной научной задачей, и ЭФ технология может стать перспективным способом, поэтому необходимо определить параметры процесса селективного извлечения системы $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$.

Ранее было установлено, что в случае системы $\text{Ce}^{3+}/\text{La}^{3+}$ процесс идет эффективно при $\text{pH}=7, 8$, извлечение обоих компонентов находится на уровне 90%, но селективного разделения не происходит. Установлено, что $\text{Ce}(\text{OH})_4$ извлекается при $\text{pH}=4-6$, $\text{La}(\text{OH})_3$ при $\text{pH}=8-10$. Данное различие в pH извлечения труднорастворимых соединений церия (IV) и лантана позволяет предполагать селективное разделение с помощью ЭФ способа при $\text{pH}=5\pm 0,5$. Селективность характеризует величина K_p , методика анализа и расчета представлена в главе 2.

Были получены экспериментальные данные по влиянию различных факторов на селективное разделение $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ в непроточном электрофлотаторе (таблица 5). Установлено влияние катионного флокулянта С-496: в большинстве случаев повышается степень извлечения обоих компонентов до 94-99%, но снижается селективность процесса.

Таблица 5. Влияние фона и ПАВ на степень электрофлотационного извлечения и разделения La^{3+} и Ce^{4+}

Фон		Na_2CO_3	NaCl	Na_2SO_4	NaNO_3 +Септапав	NaNO_3
$\alpha, \%$	Ce^{4+}	4	30	20	48	10
	La^{3+}	1	2	8	18	5
$K_p \text{ Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$		4	15	2,5	2,7	2

Условия: $J_V = 0,4$ А/л, c (фона) = 1 г/л, c (La^{3+}) = 25 мг/л, c (Ce^{4+}) = 25 мг/л, c (доб.) = 1 мг/л, $\text{pH}=5$, $\tau=20$ мин.

Как видно из таблицы 5, в непроточном режиме степени извлечения не достигают больших значений, однако, процесс идет селективно, K_p от 2 до 15. Для испытаний селективного разделения $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ в проточном режиме была использована полупромышленная ЭФ-установка производительностью 100 литров в час с рабочим объемом флотационной камеры 30 литров. Подача растворов осуществлялась с

помощью погружного насоса из емкости-приемника. На данной установке были установлены параметры извлечения и селективного разделения $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ в хлоридных, нитратных и сульфатных системах.

В случае нитратного фона высокая эффективность процесса достигается без введения добавок, $K_p=9,4$ через 20 минут проведения процесса. В хлоридных растворах наибольшие значения $K_p=2,4$ достигаются при введении анионного флокулянта Magnafloc M-345. Кинетика извлечения системы $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ в условиях сульфатного фона показана на рисунке 5. Анализ рисунка 5 показывает, что при $\text{pH}=5$ разница

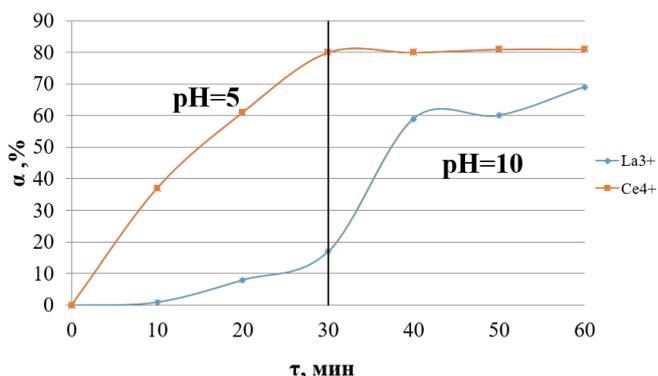


Рисунок 5. Кинетика извлечения системы $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ в условиях сульфатного фона
Условия: $c(\text{La}^{3+}) = 100$ мг/л, $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $\text{pH}=5-10$, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10$ г/л

4. Технологические решения

На основании установленных научно обоснованных технических решений эффективного извлечения флотокомплексов на основе труднорастворимых соединений лантана с помощью ЭФ метода предлагается технологическая схема (рисунок 6) для ЭФ извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} .

Первым этапом выступает классический каскад фильтров (Ф1-Ф3), через который проходит технологический раствор, содержащий лантан, в который предварительно добавляются осадители для перевода ионов La^{3+} в труднорастворимый вид. На каждом из двух образующихся потоков – на промывных водах и на сливе фильтрата – установлены проточные ЭФ модули для доизвлечения остаточных концентраций лантана. Подобная схема может быть реализована для применения в лабораторных, полупромышленных и промышленных установках.

Для случаев сульфатных растворов, когда помимо лантана, в растворе присутствует церий (в окисленной форме) и необходимо селективное разделение системы $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$, предлагается установка пары электрофлотомембранных модулей вместо каждого из электрофлотаторов, см. рисунок 7.

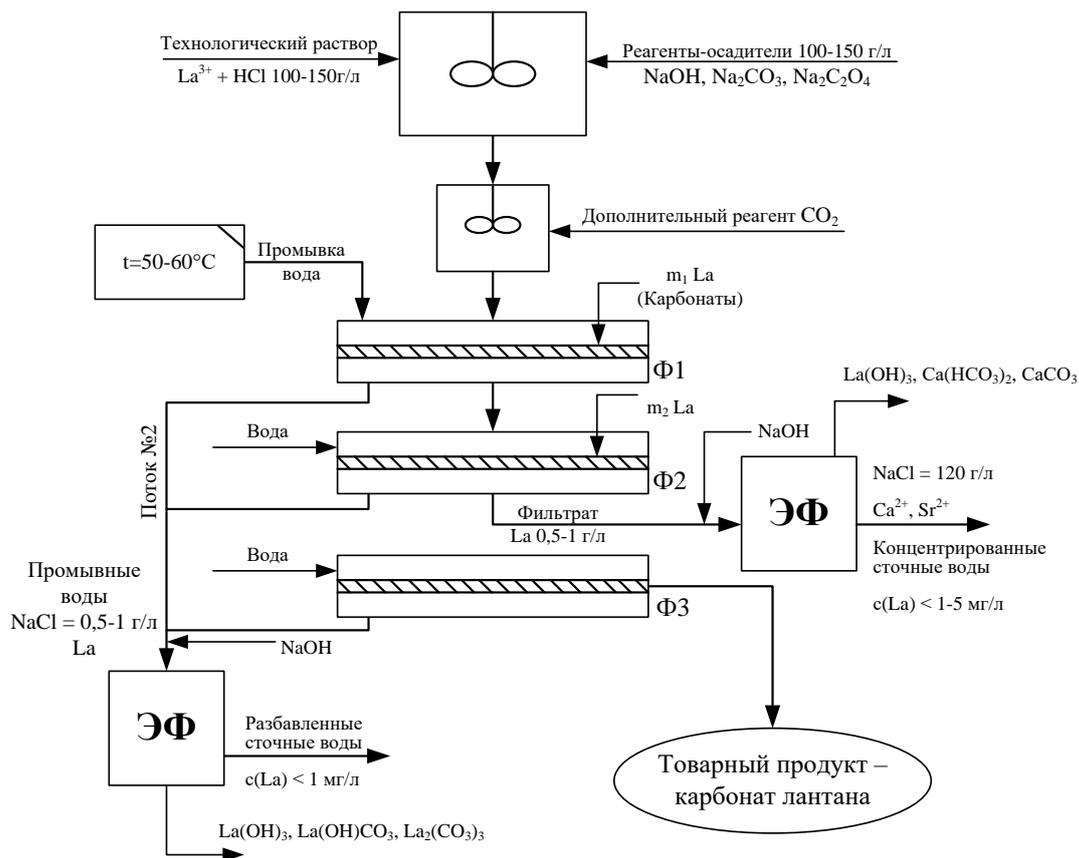


Рисунок 6. Технологическая схема по извлечению La^{3+} из водных растворов.

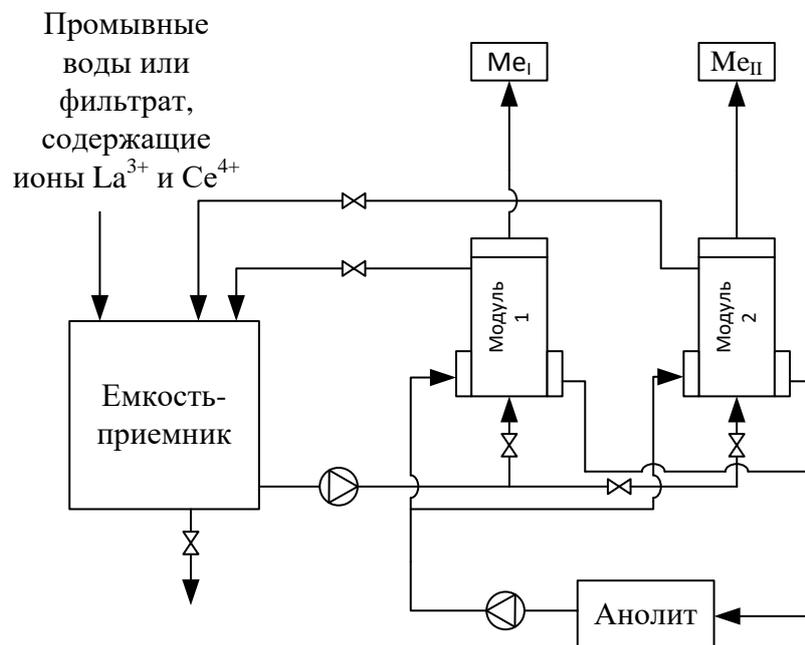


Рисунок 7. Система ЭФМ-модулей для селективного извлечения $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ в сульфатных растворах

Раствор, содержащий смесь Ce^{4+} и La^{3+} , подается из емкости-приемника на пару последовательных ЭФМ-модулей, где происходит селективное разделение элементов

в каждом модуле: в первом при $\text{pH}=5$ извлекается Ce^{4+} , во втором при $\text{pH}=10$ извлекается La^{3+} . Конструкция, включающая мембраны и оборот анолита, позволяет саморегулировать pH во флотационных камерах. Для повышения коэффициента разделения $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ предусмотрена циклическая подача обрабатываемого раствора.

Выводы

1. Установлены новые закономерности ЭФ извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} из разбавленных водных растворов (промывных вод) с концентрацией фона 1 г/л.

Оптимальные значения pH для извлечения из хлоридных, сульфатных и нитратных систем – 10, из карбонатных и оксалатных – 7-8. Время извлечения – до 20 минут, оптимальная объемная плотность тока составила 0,4 А/л. Степень извлечения, в зависимости от фона, составляла от 22 до 70% без применения добавок. Показавшие наилучшие результаты добавки для фонов: NaNO_3 – Септапав – 98%, NaCl – NaDDS – 98%, Na_2SO_4 – Септапав – 96%, Na_2CO_3 – NaDDS – 97%, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – N-300 – 95%.

2. Определены параметры ЭФ извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} из концентрированных водных растворов (фильтратов) с концентрацией электролита 100 г/л.

Степень извлечения, в зависимости от фона, составляла от 43 до 85% без применения микродобавок. Показавшие наилучшие результаты добавки для фонов: NaNO_3 –С-496 – 87%, NaCl – ПЭО-1500 – 94%, Na_2SO_4 – Септапав – 97%, Na_2CO_3 – ПЭО-1500 – 70%, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – без добавок – 64%. Объемная плотность тока – 0,4 А/л, $\text{pH}=7-8$ для карбонатов и оксалатов, 10 для NaNO_3 , NaCl и Na_2SO_4 , время извлечения до 20 минут, в случае растворов с концентрацией NaNO_3 до 300 г/л время обработки возрастает до 40-50 минут.

3. Установлены новые закономерности ЭФ процесса извлечения и разделения труднорастворимых соединений La^{3+} и Ce^{4+} из различных растворов.

Для непроточных систем NaNO_3 , NaCl и Na_2SO_4 максимальные коэффициенты разделения $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ составили: карбонатные растворы – 4,5, хлоридные – 20, сульфатные – 4, нитратные – 5 (с использованием катионного ПАВ Септапав).

Для ЭФ разделения систем $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ в проточном режиме полупромышленного ЭФ-модуля максимальные коэффициенты разделения составили: сульфатные растворы – 15, нитратные – 9,4, хлоридные – 2,4.

4. Разработана и опробована ЭФ установка для высокоэффективного извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} из водных растворов различной концентрации и природы. Степень извлечения La^{3+} достигает 95-99%, затраты электроэнергии до 1 кВт•ч/м³.

5. Предложена технологическая схема, включающая каскад ЭФМ модулей, для электрокоррекции рН, селективного извлечения и разделения систем $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ в электролитах с помощью ЭФМ способа извлечения с высокими (до $K_p=15$) значениями коэффициентов разделения, затраты электроэнергии 1-2 кВт•ч/м³.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Kolesnikov A.V., Gaidukov E.N., Kolesnikov V.A. The Role of Surfactants in Intensifying and Increasing The Efficiency of the Electroflotation Extraction of Sparingly Soluble Lanthanum Compound // Theor. Found. Chem. Eng. - 2016. - V. 50, No. 2. - pp. 142-147.

2. Мешалкин В.П., Колесников А.В., Коваленко В.С., Гайдуков Е.Н. Экспериментальные исследования эффективности электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений лантана из водных растворов // Доклады Академии Наук. Химическая технология. - 2016. - Т.467, №2. - С. 185-187.

3. Колесников А.В., Гайдуков Е.Н., Колесников В.А. Роль поверхностно-активных веществ в интенсификации и повышении эффективности электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений лантана // Теор. основы хим. технологии. - 2016. - Т. 50, № 2. - С.147-152.

4. Гайдуков Е.Н., Колесников А.В., Гайдукова А.М. Извлечение и разделение труднорастворимых соединений лантана и церия из водных растворов с использованием электрохимического окисления и электрофлотации // Вестник технологического университета. - 2016. - Т. 19, № 9. - С.119-121.

5. Тангалычев Р.Д., Гайдуков Е.Н., Сысоев В.А., Березин Н.Б. Извлечение труднорастворимых соединений лантана (III) из водных растворов оксалата электрофлотационным методом // Вестник технологического университета. - 2017. - Т. 20, № 4. - С.47-49.

6. Гайдуков Е.Н., Колесников А.В., Мошкина Д.С., Колесников В.А. Электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений лантана из высококонцентрированных солевых систем // Журнал прикладной химии. - 2018. - Т. 91, № 1. - С. 77-85.

7. Meshalkin V.P., Kolesnikov A.V., Kovalenko V.S., Gaidukov E.N. Experimental Studies of the Efficiency of Electroflotation Recovery of Poorly Soluble Lanthanum Compounds from Aqueous Solutions // Doklady Chemistry. - 2016. - Vol. 467, Part 1. - pp. 105–107.

8. Gaidukov E.N., Kolesnikov A.V., Moshkina D.S., Kolesnikov V.A. Electroflotation recovery of poorly soluble lanthanum compounds from highly concentrated salt systems // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. - Vol. 91, №1. - pp. 70–77.