

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Гайдуков Евгений Николаевич

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

05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от
коррозии

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических
наук

Научный руководитель
д.т.н., проф. Колесников В.А.

Москва – 2019

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Физико-химические свойства РЗМ	11
1.2. Физико-химические свойства La^{3+}	12
1.3. Свойства соединений лантана	14
1.4. Области применения лантана	19
1.5. Методы добычи РЗМ	21
1.6. Методы разделения РЗМ	22
1.7. Обогащение редкоземельных минералов	23
1.8. Выделение некоторых индивидуальных РЗМ.....	24
1.9. Методы извлечения труднорастворимых соединений из водных растворов	28
1.9.1. Осаждение	28
1.9.2. Фильтрация.....	29
1.9.3. Ионная флотация	30
1.9.4. Электрофлотация	33
1.10. Выводы из обзора литературы.....	38
1.11. Выбор направления исследований	40
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	42
2.1. Непротоочная электрофлотационная лабораторная установка.....	42
2.2. Методика приготовления рабочих растворов и анализа РЗМ.....	44
2.3. Добавление флокулянтов и ПАВ.....	44
2.4. Количественный анализ РЗМ. Масс-спектрометрия.....	47
2.5. Измерение характеристик частиц дисперсной фазы	49
2.6. Протоочная электрофлотационная установка.....	52
2.7. Электрофлотомембранная (ЭФМ) установка.....	54
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	56
3.1. Извлечение труднорастворимых соединений La^{3+} из разбавленных водных растворов электролитов	56
3.1.1. Зависимость степени электрофлотационного извлечения La^{3+} от pH среды	56

3.1.2. Зависимость степени электрофлотационного извлечения La^{3+} от объемной плотности тока	60
3.1.3. Влияние pH раствора и различных добавок на степень электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях сульфатного фона.....	62
3.1.4. Влияние pH раствора и различных добавок на степень электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях хлоридного фона	65
3.1.5. Влияние pH раствора и различных добавок на степень электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях нитратного фона.....	69
3.1.6. Влияние pH раствора и различных добавок на степень электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях карбонатного фона	72
3.1.7. Влияние pH раствора и различных добавок на степень электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях оксалатного фона	75
3.1.8. Размер и поверхностный заряд частиц дисперсной фазы, содержащей La^{3+} , в условиях различных фонов.....	78
3.2. Извлечение труднорастворимых соединений La^{3+} из концентрированных водных растворов электролитов.....	81
3.2.1. Влияние добавок на электрофлотационное извлечение La^{3+} из концентрированных растворов в условиях хлоридного фона	81
3.2.2. Влияние добавок на электрофлотационное извлечение La^{3+} из концентрированных растворов в условиях сульфатного фона.....	83
3.2.3. Влияние добавок на электрофлотационное извлечение La^{3+} из концентрированных растворов в условиях карбонатного фона	85
3.2.4. Влияние добавок на электрофлотационное извлечение La^{3+} из концентрированных растворов в условиях оксалатного фона.....	86
3.2.5. Влияние добавок на электрофлотационное извлечение La^{3+} из концентрированных растворов в условиях нитратного фона	87
3.2.6. Зависимость среднего размера и ζ -потенциала частиц дисперсной фазы от состава раствора.....	92
3.3. Извлечение и разделение смеси труднорастворимых соединений La^{3+} и $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ из водных растворов в непроточном флотаторе	94
3.3.1. Электрофлотационное разделение смеси La^{3+} и Ce^{3+}	94
3.3.2. Перевод ионов Ce^{3+} в Ce^{4+} с использованием электрохимического окисления и озонирования.....	96
3.3.3. Электрофлотационное разделение смеси La^{3+} и Ce^{4+}	99

3.3.4. Электрофлотационное разделение смеси La^{3+} и Ce^{4+} с добавлением катионного флокулянта.....	101
3.4. Извлечение и разделение смеси труднорастворимых соединений La^{3+} и Ce^{4+} из водных растворов в проточном флотаторе.....	105
3.4.1. Извлечение и разделение смеси труднорастворимых соединений La^{3+} и Ce^{4+} в присутствии сульфатного фона (проточный режим).....	105
3.4.2. Извлечение и разделение смеси труднорастворимых соединений La^{3+} и Ce^{4+} в присутствии нитратного фона (проточный режим).....	112
3.4.3. Извлечение и разделение смеси труднорастворимых соединений La^{3+} и Ce^{4+} в присутствии хлоридного фона (проточный режим).....	119
4. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ	126
5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	142
ВЫВОДЫ	143
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	145

ВВЕДЕНИЕ

В наше время редкоземельные металлы (сокр. РЗМ) занимают прочную позицию одного из важных ресурсов для множества высокотехнологичных процессов. РЗМ применяются для производства микроэлектронной продукции, оптики, конструкционных материалов, элементов «зеленой» энергетики, гибридных двигателей автомобилей и многого другого [1].

РЗМ имеют почти одинаковое строение внешних электронных уровней их атомов, что объясняет схожесть их физических и химических свойств. Несмотря на то, что по суммарной распространенности на земле они в десятки раз превосходят такие металлы, как молибден и вольфрам, капитальные затраты на их добычу достаточно высоки.

Одним из наиболее распространенных РЗМ является лантан. Чаще всего лантан встречается в природе вместе с другими редкоземельными элементами (церий, празеодим и неодим) в виде минералов: монацит, бастнезит и лопарит. Самые значительные месторождения находятся в Китае, США, России, Украине, Казахстане, Австралии, Индии и Бразилии.

Основные области применения лантана – это катализаторы крекинга нефти, оптика и оптоволокно, модификаторы чугуна и низколегированных сталей, аккумуляторы, накопители водорода, сенсоры, конденсаторы, резисторы и др. [2-6].

По всему миру потребность в РЗМ с каждым годом увеличивается, так как растет число производств, изготавливающих высокотехнологичную продукцию, объемы производства также растут. Поэтому, необходимо уделять больше внимания известным методам получения этих металлов и разрабатывать новые решения.

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 используется электрофлотационный (ЭФ) метод [7-10]. Ранее ЭФ использовали преимущественно в целях очистки водных растворов (в основном, сточных вод гальванических, нефтехимических и др. предприятий) от загрязняющих веществ [11, 12]. Выделенные загрязняющие вещества преимущественно отправлялись на нейтрализацию/утилизацию/захоронение.

Свежий взгляд на текущую проблематику позволил организовать новый подход к применению ЭФ технологии. Возможным оказалось использование процесса электрофлотации не только для удаления загрязнений, но и для извлечения ценных компонентов с последующим их использованием.

Необходимо отметить, что за последние 10-15 лет было подготовлено достаточно большое количество публикаций о перспективности ЭФ метода для извлечения цветных и редкоземельных металлов [13-20]. По сравнению с другими методами, он обладает рядом преимуществ (высокая производительность при малом времени процесса, не используются реагенты-

собиратели, работа с мелкодисперсными и полидисперсными системами и т.д.), поэтому применение ЭФ для извлечения РЗМ является актуальной научной задачей.

Цель настоящей 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.

Объекты исследования в данной работе разделяются на 3 группы:

1. Водные разбавленные растворы, содержащие ≤ 200 мг/л по иону La^{3+} и фоновые соли: карбонаты, сульфаты, хлориды, нитраты, оксалаты с концентрацией 1 г/л со значением pH от 5 до 11, в присутствии ПАВ и флокулянтов. Эти растворы соответствуют промывным водам операций РЗМ-добывающих производств.

2. Водные концентрированные растворы, содержащие ≤ 200 мг/л по иону La^{3+} и фоновые соли: карбонаты, сульфаты, хлориды, нитраты, оксалаты с концентрацией от 10 до 300 г/л со значением pH 7, 8 и 10, в присутствии ПАВ и флокулянтов. Эти растворы соответствуют технологическим растворам (фильтратам) РЗМ-добывающих производств.

3. Водные разбавленные растворы, содержащие ≤ 200 мг/л по иону La^{3+} , ≤ 200 мг/л по иону Ce^{4+} (соотношение $\text{Ce}^{4+}:\text{La}^{3+}$ 2:1) и фоновые соли: карбонаты, сульфаты, хлориды, нитраты, оксалаты с концентрацией 1-10 г/л со значением pH от 3 до 11, для повышения эффективности процесса добавляются поверхностно-активные вещества (ПАВ) и флокулянты; эти растворы соответствуют реальным растворам РЗМ-добывающих производств до разделения индивидуальных элементов.

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 $\text{La}^{3+} = 10-200$ 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 $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ 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, применимая 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.

Апробация работы. Полученные результаты по теме диссертационного исследования были представлены на следующих конференциях: Всероссийская научно-практическая конференция «Тенденции развития химии, нефтехимии и нефтепереработки», г. Нижнекамск, 2015; VII Всероссийская (с международным участием) научная конференция "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», г. Плес, 2015; 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; Конференция «Физико-химические основы разработки новых материалов и инновационных технологий», г. Москва, 2016; 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; XII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-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; XXI Международный симпозиум имени академика М.А. Усова, г. Томск, 2017; III Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием, г. Улан-Удэ, 2017.

Публикационная активность: по теме диссертационной работы подготовлена 21 печатная публикация, из них 5 в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК, и 3 из списка Scopus/Web of Science. Подана заявка на изобретение, №RU2016122112А.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Физико-химические свойства РЗМ

Как известно, РЗМ имеют близкие между собой физико-химические свойства: именно по этой причине их открытие было затруднено, продолжалось более 100 лет и было почти полностью завершено только к началу XX в. [21]. Но, тем не менее, многие РЗМ на тот момент были исследованы не до конца и не были извлечены в чистом виде. В наше время все лантаноиды получают не только в виде чистых химических соединений, но и в виде чистых металлов [22].

Лантаноиды – это металлы, преимущественно, серебристо-белых или желтоватых оттенков. Элементы подгруппы церия имеют более низкую температуру плавления, нежели элементы подгруппы иттрия. Европий, самарий и иттербий, проявляющие валентность II, имеют температуры кипения значительно ниже, чем у других лантаноидов. Выявляется сильная зависимость механических свойств от содержания примесей (например, азота, кислорода, углерода и серы). Особо чистые лантаноиды легко деформируются, обладают высокой пластичностью и гибкостью. Физические свойства интересующих нас в данной работе лантаноидов – лантана и церия – приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Физические свойства лантана и церия

Элемент	Атомный номер	Плотность, г/см ³	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C	Средний радиус атома, нм
La	57	6,162	920	3470	0,1877
Ce	58	6,768	795	3470	0,1825

Одним из важнейших свойств лантаноидов, как известно, является их сильное сходство между собой. Главным образом, физико-химические свойства лантаноидов схожи из-за последовательного размещения электронов на f-орбиталях, что приводит к незначительному изменению атомных и ионных радиусов, а 4f-орбитали экранируются наружной оболочкой 5s²5p⁶ [23]. В связи

с этим, получение лантаноидов в чистом виде и их затруднение в достаточно сильной степени затруднены.

Если скандий в соединениях имеет исключительно степень окисления +3, то для некоторых лантаноидов характерно образование соединений со степенью окисления +2 (самарий, европий, тулий, иттербий) и +4 (церий, тербий, празеодим и диспрозий). Эти «аномальные» степени окисления обусловлены особенностями электронного строения элементов, в частности, неустойчивость состояния электронов на 4f-подуровне [23].

Лантаноиды, в частности сам лантан, относятся к сравнительно активным металлам. Их стандартные электродные потенциалы близки к электродным потенциалам щелочноземельных металлов, так, например, для лантана этот параметр равен -2,52 В (для сравнения, стандартный электродный потенциал магния равен -2,37 В).

РЗМ подразделяются на две подгруппы: цериевую (включает в себя лантан La, церий Ce, празеодим Pr, неодим Nd, прометий Pm, самарий Sm, европий Eu) и иттриевую (включает в себя гадолиний Gd, тербий Tb, диспрозий Dy, гольмий Ho, эрбий Er, тулий Tm, иттрий Yt и лютеций Lu). Европий иногда включают в иттриевую группу. Атомный радиус РЗМ уменьшается с ростом порядкового номера (т.н. «лантаноидное сжатие»). В результате, слева направо (в процессе перехода от церия к лютецию) происходит ослабление металлических свойств [2].

Одним из самых востребованных и распространенных РЗМ является лантан, давший название большей части редкоземельных металлов.

1.2. Физико-химические свойства La^{3+}

Лантан – металл серебристо-белого оттенка, тускнеющий во влажном воздухе. В чистом виде обладает высокой пластичностью. Устойчивость форм лантана:

- α-La с гексагональной решеткой – до температуры 277 °С,

- b-La с кубической решеткой, схожей с Cu – при температурах 277-861 °С,
 - g-La с кубической решеткой, схожей с a-Fe – при температурах 861-920 °С.
- Основные физические свойства лантана представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Физико-химические свойства La^{3+}

Наименование	Значение
Атомная масса	138,905 а. е. м. (г/моль)
Плотность (при н.у.)	6,162-6,18 г/см ³
Температура плавления	920 К
Температура кипения	3447-3469 К
Уд. теплота плавления	8,5 кДж/моль
Молярная теплоёмкость	27,11 Дж/(К·моль)

В природе лантан присутствует в виде изотопа с массовым числом 138 (является радиоактивным) и изотопа 139 (более стабильный). Изотоп 139 также образуется при атомном распаде урана при применении в атомной промышленности. Он считается реакторным ядом по причине активного захвата тепловых нейтронов (что свойственно для всех лантаноидов). Наибольший интерес из искусственных изотопов представляет лантан-140, который применяется как радиоактивный индикатор-метка при исследовании процессов разделения РЗМ [24].

Во всех химических соединениях лантан имеет валентность III. Но, установлено, что существует дигидрид LaH_2 , являющийся устойчивым промежуточным продуктом реакции образования гидрида лантана LaH_3 ; в обоих соединениях лантану свойственна валентность III. Объясняется это тем, что в молекуле дигирида образуется металлическая связь La-La. Также, исключением является сульфид LaS . Однако, это вещество проявляет хорошие электропроводные свойства, из-за чего предполагается присутствие в нем ионов La^{3+} и свободных электронов [24].

La относится к редким и рассеянным металлам. По электронному строению он относится к переходным металлам, поскольку на внешней оболочке имеется один s-электрон, однако, по свойствам близок, скорее, к щелочноземельным металлам.

В сухом воздухе лантан покрывается тонкой оксидной пленкой. По своему химическому поведению он является очень активным и электроположительным металлом.

Металлический лантан хорошо реагирует с горячей водой, с различными кислотами. При нагревании энергично реагирует с неметаллами, такими, как фтор, хлор, бром и др. Во влажном воздухе превращается в карбонат через стадию оксида [25].

1.3. Свойства соединений лантана

Ниже будут приведены данные об основных химических соединениях лантана, которые могут присутствовать в технологических растворах обработки РЗМ-содержащей руды в ходе получения целевых продуктов и во флотоконцентрате в ходе проведения электрофлотации.

Гидроксид лантана.

Гидроксиды РЗМ $\text{Ln}(\text{OH})_3$ осаждаются из растворов их солей раствором аммиака или щелочей. Все гидроксиды РЗМ малорастворимы в воде. Величины их произведения растворимости изменяются в пределах 10^{-19} - 10^{-24} [5]. рН осаждения гидроксидов уменьшается при переходе от лантана (рН=7,5) к лютецию (рН=6,0) [2]. Углекислый газ из воздуха легко адсорбируется поверхностью гидроксидов РЗМ, что приводит к образованию основных карбонатов. Из-за уменьшения радиуса иона при переходе от лантана к лютецию (лантаноидное сжатие) и усиления прочности связи $\text{Me}-\text{OH}$ в этом ряду уменьшаются основные свойства гидроксидов. Значение рН осаждения гидроксида лантана 7,5.

При обработке раствора лантана аммиаком или щелочами вначале осаждаются гидроксосоли, которые постепенно превращаются в гидроксиды. Для ускорения образования гидроксидов необходимо повысить температуру процесса осаждения.

Гидроксид лантана $\text{La}(\text{OH})_3$ имеет белый цвет, внешне аморфен, нерастворим в воде. Является сильным основанием, интенсивно реагирует на воздухе с CO_2 и вытесняет аммиак из солей аммония. В процессе нагревания гидроксида сначала образуется метагидроксид $\text{LaO}(\text{OH})$, и, уже после этого, при более интенсивном увеличении температуры, происходит отсоединение молекулы воды с образованием оксида лантана [25].

Гидроксид лантана является сильным основанием, по активности похож на гидроксиды щелочноземельных металлов.

Нитрат лантана.

Нитраты РЗМ $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ могут быть получены при взаимодействии оксидов лантаноидов и жидкого оксида азота. Сначала в азотной кислоте растворяют оксиды, гидроксиды или карбонаты РЗМ, потом растворы упаривают. Это приводит к образованию кристаллогидратов нитратов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$.

Нитраты цериевой подгруппы кристаллизуются намного лучше, чем иттриевой. Нитраты достаточно хорошо растворимы в воде и азотной кислоте: в ряду от лантана до гадолиния их растворимость уменьшается, после гадолиния – снова возрастает [2].

Нитрат лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, так же, как и его кристаллогидрат $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, кристаллизуется в форме крупных столбчатых структур. Достаточно хорошо растворяется в воде и спиртах. В ходе нагревания в качестве промежуточных соединений образуются основные соли, а уже после них – оксиды. Двойные соли с хорошим качеством кристаллизации формулы $\text{M}_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ лантан может образовывать с нитратами щелочных металлов и магния. Для фракционной кристаллизации достаточно удобен и широко используется двойной нитрат аммония $(\text{NH}_3)_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [26].

Хлорид лантана.

Хлориды РЗМ $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуются при растворении металлов, гидроксидов, карбонатов в соляной кислоте. При упаривании растворов выделяются твердые кристаллические трихлориды с разным количеством кристаллизационной воды (обычно 6-7 молекул) [2, 25]. Безводные хлориды РЗМ могут быть получены при использовании одного из следующих способов:

- 1) нагрев кристаллогидратов в токе HCl при $400\text{ }^\circ\text{C}$ и 60 мм рт.ст.;
- 2) нагрев кристаллогидратов РЗМ или оксидов РЗМ с NH_4Cl и отгонка избытка NH_4Cl при $300\text{-}320\text{ }^\circ\text{C}$;
- 3) хлорирование оксида тетрахлоридом углерода при $400\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$;
- 4) нагрев оксида с S_2Cl_2 ;
- 5) хлорирование в присутствии углерода.

Температура плавления хлоридов LnCl_3 в ряду от лантана до диспрозия постепенно уменьшается, от диспрозия до лютеция снова возрастает. Летучесть хлоридов повышается в зависимости от порядкового номера элемента. Безводные хлориды очень гигроскопичны и расплываются на воздухе, проявляют высокую растворимость в воде и спиртах. При поглощении аммиака выделяется тепло и образуются аммиакаты формата $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{NH}_3$ [2].

Хлорид лантана LaCl_3 представляет из себя расплывчатые кристаллы с кристаллической решеткой гексагонального характера. $T_{\text{кип.}} = 1710\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}} = 862\text{ }^\circ\text{C}$. Используется для получения металлического лантана и его соединений. Безводный хлорид лантана можно получить двумя способами: провести реакцию смеси четыреххлористого углерода и чистого углерода с оксидом лантана или оксалатом лантана; или нагревая смешанный с углем оксид лантана в потоке хлора.

Сульфат лантана.

Гидратированные сульфаты РЗМ состава $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают при растворении в разбавленной серной кислоте оксидов, гидроксидов или карбонатов; в дальнейшем эти растворы упаривают. Число молекул кристаллизационной воды в процессе выделения сульфатов, в зависимости от

многих параметров, может меняться. Безводные сульфаты образуются в процессе температурной обработки гидратированных сульфатов [25].

Сульфаты обладают неплохой растворимостью в воде. При увеличении температуры их растворимость уменьшается ($\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при 25°C – 2,12%, при 50°C – 1,26%, при 75°C – 0,981%, считая на безводную соль). Сульфаты РЗМ склонны к образованию пересыщенных растворов – в этом они сходны с сульфатами кальция и натрия. Сульфаты РЗМ могут формировать двойные соединения типа $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с сульфатами аммония и щелочных металлов. Двойные сульфаты элементов цериевой подгруппы, по сравнению с двойными сульфатами иттриевой подгруппы, имеют значительно меньшую растворимость в насыщенных растворах сульфатов аммония, натрия и калия. Это свойство в разности растворимостей двойных сульфатов часто используется в технологических схемах предварительного разделения лантаноидов на две подгруппы [2].

Безводная соль сульфата лантана $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ – белый порошок, достаточно гигроскопичный, хорошо растворимый в холодной воде. Но, если этот раствор незначительно нагреть, выпадет труднорастворимый осадок гидрата. Нонагидрат $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – труднорастворимое соединение. С сульфатами щелочных металлов лантан образует двойные соли (в большей степени очень труднорастворимые), с преимущественным составом $\text{Me}[\text{La}(\text{SO}_4)_2]$ и $\text{Me}_3[\text{La}(\text{SO}_4)_3]$ [26].

Карбонат лантана.

Средние карбонаты РЗМ получают в виде осадков при действии на растворы солей РЗМ разбавленных растворов карбонатов щелочных металлов или аммония. В процессе температурной обработки образуются смеси средних и основных карбонатов. Карбонаты осаждаются как кристаллогидраты с разным числом молекул кристаллизационной воды. Из 0,02 Н растворов нитратов РЗМ осаждаются карбонаты лантана при $\text{pH}=4,72$, неодима при $\text{pH}=4,82$, иттербия при

pH=5,51, иттрия при pH=5,62. Такое различие в значениях pH может быть технологически применено для отделения иттрия от других РЗМ [25].

Если к концентрированным растворам карбонатов натрия или аммония добавить растворы РЗМ, то получаются двойные карбонаты: $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Растворимость двойных карбонатов увеличивается в ряду от лантана до лютеция. То есть, растворимость двойных карбонатов цериевой группы имеет меньшие значения, чем у иттриевой [2].

Карбонат лантана – и кристаллическое вещество без цвета и запаха, формула $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2$, кристаллогидрат имеет состав $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Карбонаты La получают осаждением карбонатов щелочного металла из растворов соответствующих солей в условиях пониженных температур. Если осаждение проводить в нагретом растворе, то образующийся осадок оказывается загрязнен основной солью. В состав нейтральных карбонатов входит кристаллизационная вода. Они проявляют хорошую растворимость в концентрированных растворах карбонатов щелочных металлов. При уменьшении концентрации растворов, в виде осадка образуются кристаллы двойного карбоната, например, $\text{K}[\text{La}_2(\text{CO}_3)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При нагревании карбонатов отщепляется углекислый газ с образованием основных карбонатов, при прокаливании образуются оксиды [26].

Оксалат лантана.

Оксалат лантана (III) — бесцветное вещество, формула $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. При смешении раствора щавелевой кислоты или ее солей и растворов солей РЗМ в нейтральной среде выпадают белые творожистые осадки оксалатов.

Оксалаты, как правило, кристаллизуются с десятью молекулами воды [27]. Растворимость оксалатов состава $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в воде невелика и не превышает 1–3 г/л. Однако, она увеличивается при увеличении порядкового номера РЗМ.

Осаждение оксалатов позволяет отделить РЗМ от магния, кальция и других элементов. Растворимость десятиводных оксалатов $\text{Me}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ некоторых РЗМ: Y – 0,51; La – 0,37; Ce – 0,25; Pr – 0,45; Gd – 0,34 г/л.

Растворимость оксалатов РЗМ в растворах оксалата аммония увеличивается на всем протяжении ряда лантан-лютеций. При добавлении избытка щавелевой кислоты к раствору растворимой соли лантаноида (при $\text{pH}=2-3$) также происходит выпадение осадка оксалата РЗМ. Для количественного осаждения и кристаллизации соли необходимо к кипящему раствору РЗМ добавить 0,5 М раствор HCl и теплый насыщенный раствор щавелевой кислоты. В состав кристаллогидратов оксалатов РЗМ может входить различное число молекул воды – зависит от условий проведения реакции. Произведение растворимости для оксалатов иттрия и церия составляет соответственно $5,34 \cdot 10^{-29}$ и $3 \cdot 10^{-26}$ [2].

Оксалаты РЗМ достаточно хорошо растворяются в водных растворах серной кислоты. Это их свойство используется для отделения РЗМ от примесей тория, который остается в осадке при добавлении H_2SO_4 [28, 29].

1.4. Области применения лантана

В настоящее время в ведущих индустриальных странах потребление и производство редкоземельных элементов сохраняет свой устойчивый рост [30]. Большую часть используемых в мире РЗМ добывает Китай, запасы РЗМ-содержащих руд в России достаточно велики, но активной и интенсивной добычи (сравнимой с другими странами-лидерами добычи РЗМ) не ведется; еще меньшую мировую долю, чем в добыче РЗМ, Россия имеет в их переработке и использовании редкоземельных соединений в наукоемких и инновационных производствах.

В структуре потребления РЗМ следует выделить две области [31]:

- области элементов в неразделенном виде (в смеси) – производство стекла, катализаторов для нефтехимии, присадок в дизельное топливо, металлургические предприятия, производство мишметалла для перезаряжаемых аккумуляторных батарей, полировальных порошков;

- области использования разделенных (индивидуальных) элементов для производства: каталитических фильтров, керамических конденсаторов, материалов специального назначения (Ростехнологии, Росатом, ВИАМ).

Одну из лидирующих позиций по разведанным запасам РЗМ-содержащих руд (в частности, лантан-содержащих) занимает Россия [32]. Но, к сожалению, несмотря на внесение в приоритетные цели развития страны усовершенствование российского РЗМ-добывающего и РЗМ-перерабатывающего комплекса, на данный момент разрабатывается очень малое количество месторождений, содержащих РЗМ, и добыча ценных компонентов часто происходит попутным образом. Большое количество РЗМ-соединений остаются в отвалах обогатительных фабрик или сбрасываются в сточные воды.

Потребление РЗМ российской промышленностью находится на уровне 2-3 тыс. тонн в год. На данный момент российские потребности на 95-100% удовлетворяются импортом концентратов РЗМ из-за рубежа, преимущественно из Китая [33].

Одним из наиболее востребованных металлов среди РЗМ является лантан (La). Он получил распространение в электронике, атомной промышленности, производстве аккумуляторов в автомобилестроении, производстве оптических стекол для фотоаппаратуры [32, 34].

Соединения, обогащенные лантаном, используются для крекинга реакций в топливном катализе, в соединениях иттрий-лантан-фторид. Оксид лантана применяется в производстве оптики, покрытий для оконного сырья, линз для фотоаппаратуры, для создания высокотемпературных сверхпроводников. Металлический особо чистый лантан имеет большое значение для атомной промышленности. В последнее время все больше увеличивается интерес к молибдату лантана, который является великолепным проводником. В электронике ведутся исследования в области производства твердоэлектrolитных аккумуляторов. В качестве электролита используется фторид лантана [1].

1.5. Методы добычи РЗМ

РЗМ принято разделять на две группы – иттриевую и лантаноидную (цериевую). В природе существует более 100 редкоземельных минералов, но в реальности для практического применения и добычи значение имеют только некоторые из них – монацит, ксенотим, бастнезит, итросинхизит и лопарит [35].

Для получения монацитовых концентратов с содержанием до 60% Ln_2O_3 применяются гравитационные и магнитные обогатительные технологии. В случае бастнезитовых концентратов содержание Ln_2O_3 примерно на таком же уровне – до 60%, ксенотимовых – 5-30% (но после химического обогащения – также до 60%). Лопаритовые руды легко обогащаются до получения концентратов, содержащих 80-90% минерала. Цена на концентраты определяется содержанием в них РЗМ.

В процессе переработки РЗМ-содержащего сырья первым этапом извлекается смесь редкоземельных элементов, представляющая собой гидроксиды и оксиды РЗМ, после этого смесь разделяют для получения индивидуальных элементов или их соединений.

Достаточно большое количество из легкодоступных запасов РЗМ сейчас находится в виде альтернативных источников добычи. Преимущественно, это – отходы техногенного характера, получаемые при производстве промышленных материалов; конвертерные пыли, шлаки; красные шламы алюминиевого производства; бедное минеральное сырье [36].

Во всем мире использование редкоземельных металлов для различных целей в абсолютно разных отраслях промышленности растёт очень быстро. В 1980 году в мире добывалось 25 тыс. т., в 2010 году – 125 тыс. т в пересчёте на оксиды редкоземельных элементов (РЗО). При современных темпах развития технологий к 2022-2025 гг. понадобится не менее 200–225 тыс. т. РЗМ ежегодно [37].

1.6. Методы разделения РЗМ

По причине крайней схожести свойств РЗМ между собой, их разделение и получение индивидуальных элементов – давняя и сложнейшая задача, стоящая перед химической промышленностью [2].

Несмотря на большое разнообразие вариантов технологических схем для разделения РЗМ, общей их чертой является стремление извлечь в начале процесса самые широко распространённые, присутствующие в преобладающих количествах элементы: Ce, La, Y. Как правило, церий удаляют после предварительного окисления его до Ce (IV), затем удаляют лантан.

Существуют множество методов разделения РЗМ. Наиболее популярные из них: фракционное осаждение изменением pH растворов; фракционная кристаллизация; экстракция; использование высшей валентности для тех РЗМ, которые ее образуют; разделение ионным обменом катионов РЗМ.

Технологические схемы разделения РЗМ разнообразны. Однако, для большинства характерна одна и та же последовательность выделения отдельных элементов. Классическая принципиальная схема выделения лантана и церия из смеси РЗМ цериевой подгруппы, представлена на рисунке 1.1. В дальнейшем сумма РЗМ (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd+Yt) разделяется экстракционно, с помощью электролиза и хроматографии.

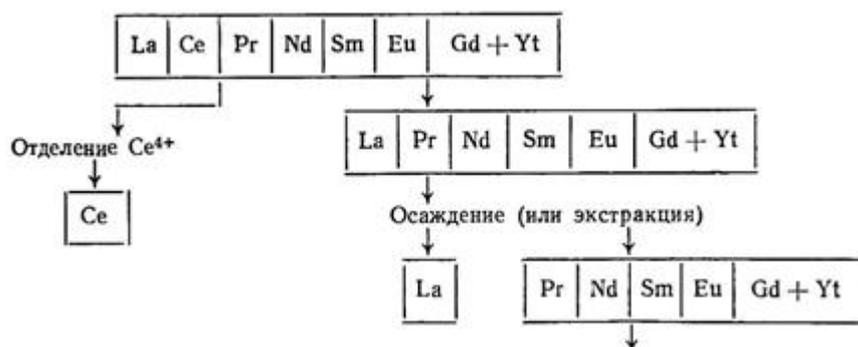


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема выделения лантана и церия из смеси РЗМ цериевой подгруппы

Среди наиболее перспективных методов разделения РЗМ широкое применение нашли процессы ионного обмена, жидкостная экстракция, а также химические методы, основанные на различии химических свойств соединений [26].

1.7. Обогащение редкоземельных минералов

Одним из наиболее распространенных минералов РЗМ является монацит [3]. Монацит представляет собой смесь ортофосфатов РЗМ и содержит до 60% оксидов РЗМ. Более всего монацит богат РЗМ цериевой подгруппы. Иттрий и РЗМ с атомным номером выше атомного номера самария содержатся в количестве от 0,1 до 4% по отношению к сумме оксидов РЗМ. Основной объем иттрия в настоящее время получают из монацита.

Несмотря на то, что разработано большое число способов переработки РЗМ-содержащих минералов, в реальной производственной практике применяют преимущественно два способа переработки монацита – сернокислотный и щелочной метод.

При сернокислотном способе переработке монацит смешивается с серной кислотой в условиях внешнего обогрева. Стехиометрическое весовое соотношение серной кислоты и минерала составляет примерно 0,6:1. После нейтрализации фильтрата до точного значения $pH = 2,3$ осаждают РЗМ. Также РЗМ можно извлекать из раствора в виде двойных сульфатов, гидроокисей, фторидов или при кипячении сульфатов [26].

При щелочном способе переработки монацит обрабатывается раствором каустической соды, содержащей 60-70% NaOH, при температуре 140-150°C в течение 3-4 часов [26]. Наилучшие результаты достигаются при температуре 170° С и повышенном давлении. Весовое соотношение каустической соды и твердой фазы (ж:т) изменяется от 1 до 1,5. Это соотношение соответствует избытку соды в 100-200 % против стехиометрического отношения. Полученная смесь обрабатывается водой, после чего от осадка гидроксидов с помощью

фильтрации отделяется раствор фосфата натрия. Гидроксиды промываются до полного удаления фосфата и отправляются на дальнейшую переработку.

Переработка гидроксидов может осуществляться различными способами. При частичном растворении в соляной кислоте при температуре 70-80° С до достижения рН = 3,5-4 фильтрованием отделяется осадок гидроксида тория. Раствор может содержать до 300 г/л оксидов РЗМ и практически не содержит тория и фосфатов. РЗМ из этого раствора можно осадить в виде карбонатов или гидроксидов.

Преимущество сернокислотного вскрытия заключается в дешевизне этого метода. Выбор между двумя технологиями определяется также тем, какие соединения, необходимо получить в конечном итоге – двойные сульфаты или гидроксиды. Преимущество щелочного выщелачивания заключается в большей степени извлечения РЗМ, а также попутном получении важного товарного продукта – фосфата натрия, который пользуется большим спросом. Несмотря на то, что с точки зрения экономии сернокислотный процесс является более привлекательным, в тех случаях, когда целью производства является получение товарного продукта, предпочтение отдают щелочному методу, так как он обеспечивает получение чистых редкоземельных концентратов на ранней стадии процесса [26].

1.8. Выделение некоторых индивидуальных РЗМ

Для выделения отдельных элементов из смеси РЗМ предварительно удаляют основную массу присутствующих в смеси соединений других химических элементов, после чего проводят осаждение РЗМ в виде сульфатов, двойных сульфатов, оксалатов, карбонатов или гидроксидов. Существующие схемы предполагают разделение РЗМ на фракции: отделение основной массы церия, грубое деление на цериевую и иттриевую подгруппы [2, 3, 26].

Несмотря на широкое использование методов ионного обмена и жидкостной экстракции, не потеряли своей значимости классические химические методы

разделения РЗМ, основанные на кристаллизации, осаждении и изменении степеней окисления элементов. Все эти способы основаны на отделении классическими химическими методами основной массы важнейших элементов – церия и лантана в цериевой подгруппе, а также иттрия в иттриевой подгруппе. Изменение валентности используется для отделения церия, европия, самария и иттербия.

Разделение на основе изменения валентности. Отделение церия от смеси гидроксидов РЗМ, основных гидроксидов или смеси оксидов, в которых церий полностью переведен из трех- в четырехвалентное состояние, обычно производят селективным выщелачиванием кислотами, после которого следует осаждение гидроокиси церия (IV). Дальнейшая очистка может осуществляться растворением осадка и повторным гидролизом или кристаллизацией двойных солей нитрата аммония [26].

Окисление Ce (III) в Ce (IV) в принципе возможно и кислородом воздуха при $pH > 2$, однако, оптимальными условиями перевода церия в четырехвалентное состояние являются $pH = 10$ и повышенная температура [2].

Отделение европия и самария проводится восстановлением в растворах до двухвалентного состояния, например, цинком в растворе соляной кислоты. После этого осаждаются сульфаты металлов совместно с сульфатом бария.

Отделение гидроксидов и двойных солей. Перевод в гидроксиды и основные соли. Этот способ используется для выделения лантана из смеси РЗМ. Наилучшим агентом-осадителем считается растворенный в воде или газообразный аммиак [26]. Осаждение обычно производится из нитратных или солянокислых растворов. При повышении температуры осадки лучше фильтруются, однако максимальный выход лантана достигается из солянокислых растворов при низкой температуре. Установлено, что фильтрование основных солей улучшается при добавлении к разбавленному раствору аммиака небольших количеств солей уксусной кислоты. Эти добавки, однако, затрудняют получение лантана, содержащего более 95% металла.

Осаждение двойных сульфатов. Осаждение двойных сульфатов применяется как для извлечения отдельных элементов, так и для разделения суммы РЗМ на цериевую и иттриевую подгруппы. Возможно также отделение иттрия осаждением его карбонатов при 0°С с использованием в качестве осадителя бикарбоната аммония [3, 26].

Значительное количество РЗМ содержится в фосфорсодержащих минералах, используемых в производстве фосфорной кислоты. Хибинский апатит, например, содержит до 1 мас. % изоморфно включенных примесей РЗМ. В процессе производства экстракционной фосфорной кислоты основная часть РЗМ (до 70%) выпадает в осадок. Извлечение растворенных в экстракционной фосфорной кислоте РЗМ производится с использованием ионообменных смол.

Промышленные осадки, получаемые в производстве экстракционной фосфорной кислоты, содержат двойные сульфаты и фосфаты лантаноидов с изоморфным замещением атомов кальция.

Перевод двойных сульфатов и фосфатов в оксалаты. Для отделения РЗМ от ионов железа и алюминия можно использовать перевод двойных сульфатов и фосфатов РЗМ в мало растворимые оксалаты. Этот перевод можно осуществить в растворе или в жидкой фазе [28]. Во втором случае речь идет о гетерогенной оксалатной конверсии [6]. Процесс оксалатной конверсии проводится путем обработки сульфатного концентрата РЗМ небольшим избытком (10-20%) с последующим нагреванием гетерогенной смеси до 80-100°С при интенсивном перемешивании в течение четырех часов.

В результате оксалатной конверсии твердая фаза отделяется от ионов алюминия и железа, которые образуют достаточно прочные хорошо растворимые оксалатные комплексы. Достоинством этого способа отделения РЗМ от примесей является возможность легкого перевода оксалатов в оксиды РЗМ путем их термического разложения.

Разделение РЗМ с использованием комплексообразования. Лишь небольшое число процессов разделения РЗМ происходит в растворах, в которых

отсутствуют комплексные соединения. Трехвалентные РЗМ всегда частично находятся в виде комплексов в растворах простых неорганических солей. При добавлении к раствору солей РЗМ комплексообразующего агента относительный состав «свободных» ионов изменяется. Таким образом, частичное разделение компонентов может быть достигнуто путем отделения связанной в комплекс и свободной части смеси. Это может быть проведено методом ионного обмена, жидкостной экстракцией или путем электроэмиграции [26].

Методы окисления-восстановления. Методы окисления-восстановления основаны на способности некоторых РЗМ переходить из одной степени окисления в другую. Стандартные электродные потенциалы системы $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{4+}$ составляют 1,74 В для церия, 2,86 В для празеодима. Для системы $\text{Ln}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$ потенциалы в вольтах равны -2,0 для самария, -0,47 для европия и -1,15 для иттербия [2]. Поскольку церий в минералах РЗМ является преобладающим элементом, его, как правило, отделяют на ранних стадиях. При этом используется легко осуществимый переход $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$.

Свойства соединений церия (IV) значительно отличаются от свойств соединений трехвалентных РЗМ и приближаются к свойствам соединений титана (IV). Оптимальными условиями окисления церия (III) являются $\text{pH} \sim 10$ и повышенная температура. В качестве окислителей можно использовать пероксид водорода H_2O_2 . После окисления Ce^{3+} до Ce^{4+} гидроксиды трехвалентных лантаноидов растворяют в разбавленной (5-10%) азотной или соляной кислоте, в то время как гидроксид четырехвалентного церия ($\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) остается в осадке. Последний содержит 94-96% CeO_2 . Производство растворимости гидроксида церия (IV) мало, поэтому он начинает осаждаться уже при $\text{pH}=1$, в то время как другие РЗМ остаются в растворе.

Церий можно также окислять электролизом растворов его сульфатов и нитратов. Церий (IV) осаждается из смеси РЗМ в водных растворах при $\text{pH}=3-4$, тогда как трехвалентные РЗМ не осаждаются вплоть до $\text{pH}=6-8$.

1.9. Методы извлечения труднорастворимых соединений из водных растворов

В настоящее время существует множество способов извлечения труднорастворимых соединений различных металлов: черных, цветных, редкоземельных из водных растворов. Наиболее распространенными из них являются осаждение (в т.ч. дробное), фильтрация, классическая (ионная) флотация и электрофлотация [38-41].

Условно, все методы извлечения труднорастворимых соединений можно разделить на несколько подгрупп: механические, химические, физико-химические, физические, биохимические. На практике редко встречается технологическая схема, когда для извлечения труднорастворимых соединений из растворов применяется только один индивидуальный способ; максимальной эффективностью обычно обладают комбинированные методы, включающие в себе несколько разных технологий [42-44].

Например, для извлечения ценных компонентов цветных металлов (находящихся в виде дисперсной фазы или же в виде растворенных солей) из сточных вод гальванохимических производств крайне высокую эффективность имеет следующая последовательность процессов: коагуляция – флокуляция – флотация (напорная или электрофлотация) – фильтрация.

1.9.1. Осаждение

В настоящее время известно множество способов осаждения металлов из растворов. Например, цементация, кристаллизация, получение нерастворимых соединений и другие методы.

В основе процесса цементации лежит замена ионов индивидуального металла из раствора его солей на более электроотрицательный металл. К примеру, в ходе цементации меди ее заменяет железо, для цементации золота и серебра используется соответственно цинковая и алюминиевая пыль.

Способ осаждения извлекаемого металла в ходе упаривания, охлаждения раствора или варьирования рН среды, называют кристаллизацией. Как пример – в вольфрамовой и молибденовой промышленности этот способ применяется для получения особо чистых вольфрамата и молибдата аммония, где концентрация вредных примесей находится на уровне тысячных долей процента.

Для получения нерастворимых (труднорастворимых) соединений растворы подвергают взаимодействию с химическими реагентами. В результате химических реакций целевые компоненты принимают форму нерастворимых соединений, выпадающих из раствора в осадок.

Изменяя рН, можно селективно осадить практически любой цветной и редкоземельный металл, к примеру, медь и олово осаждают в растворах с очень низким значением рН, другие металлы – в слегка кислых, ближе к нейтральному или даже щелочному рН.

Для классического химического осаждения используются обычные химические реакторы в механическом перемешивании или барботажем со стадией последующего обезвоживания осадка в емкостях-сгустителях или на каскадах фильтров [45].

1.9.2. Фильтрация

Фильтрация применяется для эффективного извлечения из водных сред взвешенных частиц и веществ, нерастворимых и труднорастворимых соединений, находящихся в виде дисперсной фазы. Растворенные соединения фильтрация извлекать практически не может.

Фильтрационная технология находит широкое применение в технологических схемах для очистки сточных вод, извлечения из водных растворов ценных компонентов, утилизации извлекаемых веществ. Зернистые фильтры применяются для очистки воды и технологических растворов от взвешенных частиц. Фильтрующим материалом может выступать широкий спектр наполнителей: от гравия и щебня до кварцевого песка и керамзита.

Возможно также использование смесей этих материалов в засыпке одного фильтра.

Часто применяемой системой являются двухслойные и трехслойные фильтры, у которых по направлению убывания очищаемого/обрабатываемого раствора изменяется крупность зернистого материала. Широкое распространение нашли микрофильтры, в качестве основного рабочего элемента которых задействована микросетка с ячейками около 1-10 мкм, также может использоваться волокнистая матрица из металла или синтетики, ткань или пористая керамика.

Хорошие эксплуатационные характеристики демонстрируют фторопластовые микрофильтры. Комбинация зернистых насыпных фильтров и микрофильтров способна, например, в случае очистки воды, удалить из нее до 95% всех загрязнений в виде взвешенных частиц, а также масла, жиры и нефтепродукты.

При задействовании ультразвуковой обработки эффективность фильтрации повышается; то же можно сказать про применение коагулянтов и флокулянтов. В ряде случаев (например, нефтепереработка, металлообработка) фильтрование, которое завершилось получением частично очищенных водных растворов и смывок с концентрацией извлеченных включений до 5-20%, позволяет утилизировать извлеченные ценные компоненты в виде промышленных продуктов, например, металлургических и химических концентратов, эмульсий и др., которые, в дальнейшем, могут отправляться на переработку [46].

1.9.3. Ионная флотация

Ионная флотация является одним из перспективных методов извлечения и разделения лантаноидов из разбавленных растворов при переработке бедного или техногенного сырья.

Несколько лет назад были всесторонне изучены основы ионной флотации катионов цериевой группы с применением поверхностно-активного вещества

[47]. На данный момент изучен процесс ионной флотации лантана (III) и гольмия (III) из нитратных и нитратно-хлоридных сред [48], в том числе в присутствии анионного ПАВ – додецилсульфата натрия; влияние хлоридов на ионную флотацию церия (III) и самария (III) [49], а также ионная флотация самария (III) с добавлением додецилсульфата натрия [50]. Подробно исследованы термодинамические свойства гидроксосоединений и механизм ионной флотации церия, европия и иттрия и физико-химические особенности процессов [51].

Ионная флотация – процесс извлечения из растворов ионов, в котором реагентами-собираателями выступают поверхностно-активные вещества.

Извлекаемый ион (коллигенд), взаимодействуя с ПАВ, образует особое соединение (сублат), которое собирается на поверхности всплывающих пузырьков и перемещается в пенный слой. Характерной чертой ионной флотации является наличие тонкий слой неустойчивой пены, в верхней части которой как раз концентрируется сублат (в виде т.н. пенки – твердого гидрофобного продукта).

Возможны два механизма ионной флотации:

1) адсорбционный (сублат концентрируется на поверхности пузырьков вследствие адсорбции);

2) адгезионный (образуется новая фаза, включающая сублат, которая выпадает в осадок; ее частицы прилипают к всплывающим пузырькам).

Как легко понять из сути этих процессов, при адсорбционном механизме раствор остается гомогенным, при адгезионном – переходит в двухфазную гетерогенную систему. Если рассматривать эти механизмы с кинетической точки зрения, то гораздо предпочтительнее использовать адгезионный механизм ионной флотации: при нем извлечение на уровне 90-99% может быть достигнуто за короткое время – от 1 до 10 минут [52].

Факторы, влияющие на эффективность ионной флотации: выбор собирателя, pH, размер пузырьков, скорость барботажа, характеристики камеры,

температура, эффекты старения, нейтральные соли, концентрация раствора, устойчивость пены.

Наиболее важными факторами, влияющими на ионную флотацию, являются: рН или кислотность раствора, эффекты старения, образование нейтральных солей.

рН может влиять на процесс ионной флотации следующим образом:

- 1) воздействием на растворимость сублата,
- 2) воздействие на заряд извлекаемого иона,
- 3) изменение соотношения коллигенд – собиратель,
- 4) воздействием на устойчивость пены.

Важным фактором и для раствора-собирателя, и для извлекаемого иона является такая характеристика, как старение. Известно, что коллоиды как класс и, в частности, ПАВ являются термодинамически метастабильными системами – со временем их свойства видоизменяются.

Нейтральные соли действуют на процесс по одному из двух направлений. Во-первых, они понижают критическую концентрацию мицеллообразования. Во-вторых, эффект связан с влиянием нейтральных солей на извлекаемый ион. Имеется ввиду образование комплексных соединений [53].

Для ионной флотации характерно извлечение крупных (сотни – тысячи мкм) агрегатов, содержащих 97-99,9% воды и состоящих из отдельных частиц размером от долей мкм до нескольких мкм. При использовании ионной флотации необходима переработка пены с целью получения товарной продукции и регенерации реагента.

При правильно выбранном ПАВ его остаточная концентрация в обработанном растворе после ионной флотации составляет всего несколько мг/л. Поэтому, обычно требуется очистка этих растворов, так как предельно допустимые концентрации (ПДК) ионогенных ПАВ составляют десятые-сотые доли мг/л. Исключение – оборотные воды и растворы, например, растворы подземного и кучного выщелачивания [53-55].

Недостатками этого метода являются зависимость от гидрофобности вещества, поэтому удаляются далеко не все загрязнители; дополнительные затраты на внесение реагентов, которые улучшают качество пены; отсутствие универсального метода для удаления всех взвесей, так как к каждому виду труднорастворимых соединений нужен свой подход.

1.9.4. Электрофлотация

Электрофлотация является одним из перспективных направлений извлечения труднорастворимых соединений, что обусловлено высокой скоростью процесса и интенсивным выделением дисперсной фазы в пенный продукт [56-60].

Процесс по использованию электролизных газов в качестве разделительной фазы при извлечении минералов в области флотационного обогащения руд изложил E. Elmore в заявке на изобретения (патент №13578 Великобритания) 15 июля 1904 г. В 1913 г. H. Parker в США запатентовал устройство для электрофлотации (патент №1069189 США). В СССР в 1946 г. было выдано авторское свидетельство на способ флотации (электрофлотации) №66558. Авторы П. Рывкин, Н. Олофьянский и др. [7].

Теоретические основы флотации, электрофлотации, физико-химии поверхностных явлений были заложены в 40-50 г. советскими учеными П.А. Робиндером, А.Н. Фрумкиным. Весомый вклад в развитие процессов электрофлотации внесли И.Н. Плаксин, О.С. Богданов, В.И. Классен [7, 61].

Сущность процесса электрофлотации заключается в пропускании постоянного тока через водный раствор, содержащий дисперсную фазу, в результате чего на электродах образуются мелкодисперсные пузырьки водорода (на катоде) и кислорода (на аноде), равномерно распределенные в объеме раствора, то есть, по сути, это классический электролиз воды. Газовые пузырьки, поднимаясь вверх, ударяются о дисперсные частицы загрязнений, взаимодействуют с ними, и затем поднимают их на поверхность воды, образуя устойчивый слой пены – флотошлам. В состав флотошлама также выносятся

отдельные растворимые загрязнения, которые физически соединились с дисперсными частицами путем адсорбции на поверхности.

Интенсивность процессов зависит от:

- химического состава жидкости;
- материала электродов;
- напряжения и плотности тока на электродах [62].

Проведение электролиза водных растворов часто происходит с выделением газообразных продуктов (водорода, кислорода, хлора и др.). Кабанов Б.Н. и Фрумкин А.Н. в своих исследованиях показали, что размеры пузырьков образующихся газов зависят от множества различных физико-химических параметров [9].

Схема управления процессом электролиза воды в ходе электрофлотационного извлечения и основные реакции, протекающие на электродах, представлены на рисунке 1.2.

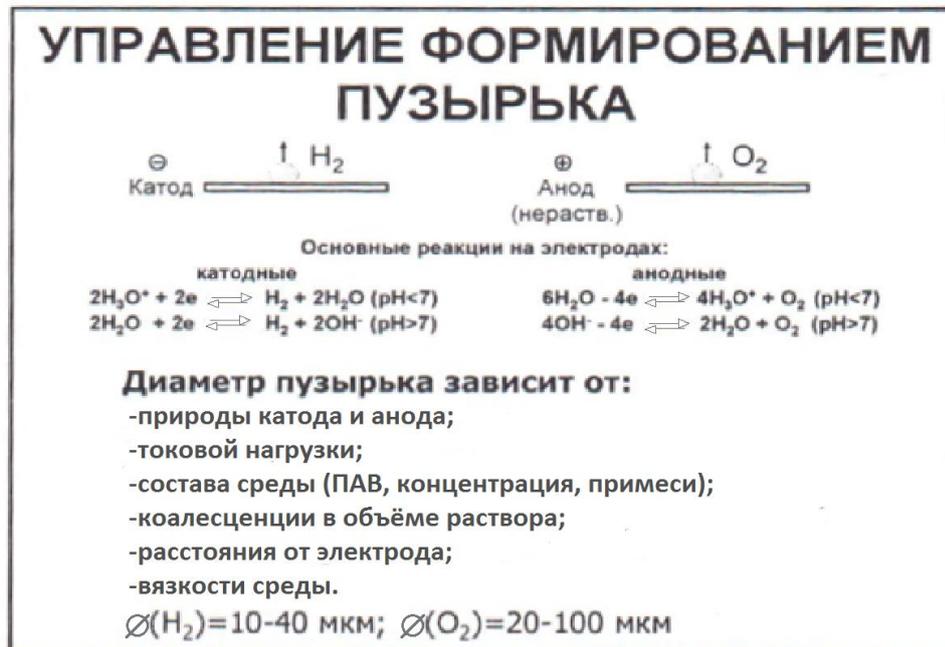


Рисунок 1.2 – Схема управления процессом электролиза воды и основные электродные реакции.

В ходе электролиза воды пузырьки водорода получают отрицательный заряд за счет избытка ионов OH^- , и, вследствие этого, отталкиваются от поверхности катода. В щелочной среде быстро образующиеся пузырьки водорода являются носителями отрицательного заряда, пузырьки кислорода электронейтральны из-за нейтрализации щелочью. И, соответственно, в кислой среде быстро образующиеся пузырьки водорода являются носителями положительного заряда, пузырьки кислорода электронейтральны из-за нейтрализации щелочью.

В большинстве случаев, при протекании процесса электрофлотации главную роль выполняют пузырьки водорода. Диаметр пузырьков водорода значительно меньше диаметра пузырьков кислорода, выделяющихся на аноде, и меньше диаметра пузырьков воздуха, образующихся при других способах насыщения жидкостей газом (например, напорная флотация). Диаметр пузырьков водорода, согласно интегральной кривой распределения, находится в пределах от 10 до 40 мкм, а кислорода от 20 до 100 мкм [9, 10].

Электрофлотационный процесс можно представить, как многостадийный процесс, состоящий из 5 основных стадий:

- 1 – формирование в сточной воде дисперсной фазы;
- 2 – электрохимическое формирование газового пузырька;
- 3 – формирование флотокомплекса "частица – пузырьки газа";
- 4 – переход флотокомплекса на границу раздела H_2O – воздух;
- 5 – концентрирование флотокомплекса на границе раздела H_2O – воздух.

Для экспериментального протекания процесса наличие всех 5 стадий является обязательным условием. Необходимым условием высокой эффективности процесса электрофлотации является полный переход извлекаемого соединения в дисперсную фазу [63].

Процесс управления формированием флотокомплекса с учетом заряда дисперсной фазы и газовых пузырьков схематично представлен на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 – Схема управления процессом формирования флотокомплекса.

В результате контакта дисперсной фазы с раствором, в котором присутствуют катионы, анионы, ПАВ, флокулянты, Red/Ox системы, ионы H_3O^+ и OH^- происходят одновременно изменения природы частицы, электрокинетического потенциала, среднего гидродинамического радиуса, поверхностных свойств, также протекает адсорбционный процесс. Все это, в итоге, приводит либо к повышению эффективности электрофлотационного процесса, либо к его угнетению.

Схематично управление формированием дисперсной фазы представлено на рисунке 1.4 и в источнике [9].



Рисунок 1.4 – Схема управления процессом формирования дисперсной частицы.

Электрохимические методы извлечения имеют ряд преимуществ перед химическими: упрощение технологической схемы и эксплуатации производственных установок; легкая автоматизация их работы; уменьшение производственных площадей, необходимых для размещения очистных сооружений; возможность обработки сточных вод без их предварительного разбавления; не увеличение солесодержания стоков и уменьшение количества осадков при обработке [64, 65].

Принципиальная особенность электрофлотации – возможность осуществления процесса без реагентов-собирателей (применяются только реагенты для образования осадков и их флокуляции), а также высокая дисперсность пузырьков (мкм и десятки мкм), что на 1-2 порядка меньше, чем в обычной пенной флотации; это позволяет флотировать более тонкие частицы.

Исходя из работ в области изучения влияния добавок ПАВ и флокулянтов на эффективность извлечения различных металлов, можно утверждать, что

данные добавки в микроколичествах часто способны значительно повышать степень извлечения дисперсной фазы [66-71].

В работе [72] представлен комбинированный электрофлотомембранный процесс очистки сточных вод для удаления мелкодисперсных частиц гидроксидов металлов. На первой стадии используется электрофлотационная технология удаления дисперсной фазы 90-95%, на второй дополнительная стадия мембранная фильтрация (5-10%). Подобную схему можно использовать и для извлечения труднорастворимых соединений РЗМ. Двухстадийность процесса «электрофлотация+мембранное извлечение» позволяет повышать конечную степень извлечения целевых компонентов.

Кроме того, при электрофлотации существует принципиальная возможность селективного извлечения металлов, а не в смеси с другими компонентами раствора [17, 18, 73, 74].

Как пример успешно исследованных индивидуальных РЗМ на предмет электрофлотационного извлечения из водных растворов можно привести скандий [13, 20, 37] и церий (IV) [14-18]. Были получены результаты, подтверждающие эффективность электрофлотации вплоть до степеней извлечения скандия и церия 99%. В данный момент активно ведутся исследования основных параметров по извлечению труднорастворимых соединений титана и сумм РЗМ с использованием ЭФ технологии.

1.10. Выводы из обзора литературы

Редкоземельные металлы как класс химических соединений были открыты давно и активно изучались на протяжении последних 200 лет. В современном мире РЗМ в виде сплавов, индивидуальных элементов или их соединений применяются во всех наукоемких областях производства и их потребление ежегодно растет.

Одним из важнейших и самых распространенных РЗМ является лантан, который и дал название всему классу лантаноидов. Его физико-химические

свойства изучены всесторонне и достаточно давно, однако, все равно разделение лантана и других РЗМ затруднено в связи с близостью их свойств между собой.

С каждым годом увеличивается количество теряемых РЗМ при обработке или утилизации растворов вскрытия руды, фильтратов и промывных растворов, как увеличиваются и отвалы обработанной руды. Во всех этих источниках содержатся пусть и небольшие концентрации сумм РЗМ, но, если рассматривать их объемы, то ежегодно из технологического цикла теряются тонны различных редкоземельных металлов и их соединений.

Схема существующего на ряде предприятий фильтрационно-реагентного метода получения карбонатов РЗМ (в частности, лантана) показана на рисунке 1.5.

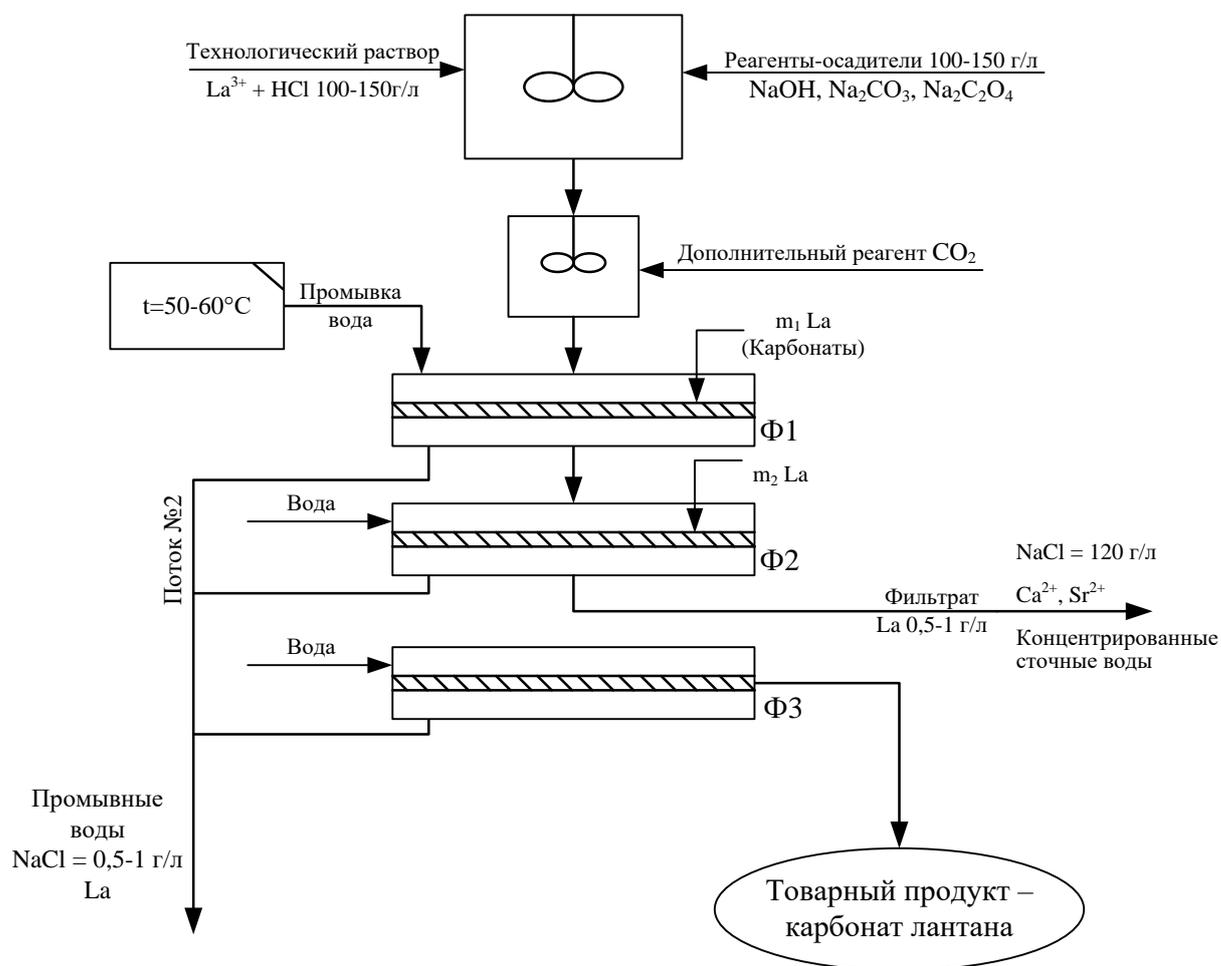


Рисунок 1.5 – Существующая технологическая схема по получению карбоната лантана

Раствор, содержащий ионы лантана и высокую концентрацию кислоты, которой выщелачивались РЗМ из руды, в реакторе смешивается с реагентами-осадителями (гидроксиды, карбонаты, оксалаты). Данный технологический раствор, включающий лантан-содержащую дисперсную фазу, подают на каскад фильтров Ф1-Ф3, где на поверхности фильтров получают товарный продукт – карбонат лантана. О проблемах, присущих этому методу, сказано во Введении.

Для повышения эффективности комбинированных технологий извлечения лантана из различных водных растворов, образующихся в процессе добычи и переработки РЗМ-содержащих руд, целесообразно изучение положительно зарекомендовавшей себя электрофлотации. Необходимо установить основные технологические параметры ЭФ, при которых извлечение труднорастворимых соединений лантана может протекать интенсивно и эффективно.

1.11. Выбор направления исследований

Исходя из высокой эффективности электрофлотационного процесса для извлечения цветных и редкоземельных металлов, целесообразно определить характеристики эффективного ЭФ извлечения лантан-содержащей дисперсной фазы из водных сред.

Необходимо начать исследование с разбавленных растворов, соответствующих промывным водам рудодобывающих предприятий (концентрация фоновых солей на уровне 1 г/л). Далее, в связи с тем, что многие реальные растворы на производстве имеют большие концентрации фонов (фильтраты, концентрированные растворы), нужно также установить технологические параметры электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений лантана из этих солевых систем (концентрации фоновых солей на уровне 10-100 г/л, в некоторых случаях до 300 г/л).

Так как, помимо лантана, при вскрытии руды в раствор переходят также и другие редкоземельные элементы (церий, неодим, празеодим, самарий и др., зависит от состава руды), необходимо установить параметры разделения в

процессе электрофлотации лантана с другими элементами, в частности, с церием, т.к. основными компонентами растворов по массе являются церий и лантан.

Помимо электрофлотации, в процессе исследования целесообразно применение и других методов извлечения труднорастворимых соединений лантана с целью повышения эффективности и создания комбинированного метода. Эффективным способом увеличения степени извлечения после окончания процесса электрофлотации является фильтрационная обработка раствора на обеззоленных фильтрах.

Таким образом, с помощью дополнительной фильтрации определяются сразу 3 показателя: количество образовавшейся дисперсной фазы (т.к. фильтр может улавливать вплоть до 100% труднорастворимых соединений), на сколько увеличилась степень извлечения при применении двухстадийного процесса «электрофлотация+микрофильтрация» и показатель теоретической возможности, как можно увеличить эффективность электрофлотации (если есть дисперсная фаза – значит, с помощью ЭФ есть возможность ее извлечения).

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Непроточная электрофлотационная лабораторная установка

Для выявления основных закономерностей по извлечению труднорастворимых соединений лантана из водных растворов применялся непроточный трубчатый электрофлотатор с нерастворимыми анодами. В качестве катода использовалась сетка из нержавеющей стали с размером ячеек $0,5 \times 0,5$ мм и толщиной проволоки 0,3 мм, аноды изготавливались из титановой пластинки марки ВТ1-0 с пленочным покрытием из оксидов титана и рутения, нанесенными термическим разложением смеси солей (широко распространенное коммерческое название – ОРТА, оксидный рутениево-титановый анод). Лабораторный аппарат изготовлен из стекла, площадь поперечного сечения составляет $10,2 \text{ см}^2$, что соответствует рабочей площади анода. Высота аппарата – 800 мм, рабочий объем раствора в аппарате $0,5 \text{ дм}^3$.

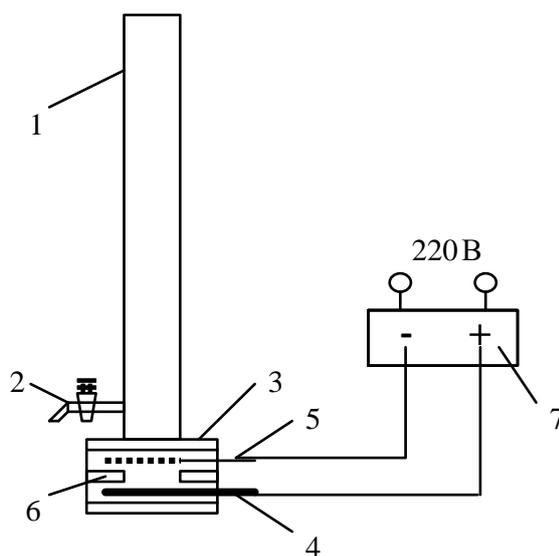
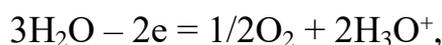


Рисунок 2.1 – Схема лабораторной электрофлотационной установки периодического действия: 1 – колонна электрофлотатора, 2 – вентиль для отбора проб; 3 – электродный блок; 4 – анод; 5 – катод; 6 – резиновая прокладка; 7 – источник постоянного тока.

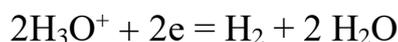
Как видно из рисунка 2.1, электродный комплект расположен в нижней части аппарата. Катод расположен над анодом. Вентиль 2 служит для удобного отбора проб в течение проведения процесса, позволяя следить за кинетикой реакции, не нарушая пенный слой в верхней части электрофлотатора.

Ниже необходимо привести описание процессов, происходящих в ходе электролиза воды в электродной зоне.

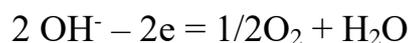
В нейтральной и кислой средах на аноде происходит разряд молекул воды с выделением кислорода и образованием ионов гидроксония H_3O^+ :



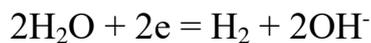
на катоде протекает электрохимическая реакция восстановления иона гидроксония с выделением водорода и образованием молекул воды:



В щелочной среде на аноде в результате разряда гидроксил-ионов OH^- происходит образование молекул воды и выделение кислорода:



на катоде в результате разряда молекул воды выделяется водород и образуются гидроксил-ионы:



Питание электрофлотатора и электролизера осуществляется с помощью источника постоянного тока Mastech NY3010 с выходным напряжением 0-30 В и выходным током 0-10 А.

В результате электролиза воды на поверхности электродов идет выделение газовых пузырьков, которые, поднимаясь вверх, взаимодействуют с дисперсными частицами загрязнений с образованием флотокомплексов «частица-пузырьки газа». Плотность образующихся флотокомплексов меньше плотности воды, что обуславливает их подъем на поверхность сточной воды и образование пенного слоя (флотошлама), состоящего из газовых пузырьков, водных прослоек и дисперсных частиц загрязнений [9].

2.2. Методика приготовления рабочих растворов и анализа РЗМ

Для проведения каждого индивидуального опыта по определению параметров извлечения труднорастворимых соединений лантана готовили отдельные растворы.

Для этого в дистиллированную воду вводили расчетное количество стандартных концентрированных растворов, содержащих ионы La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} с концентрацией до 100 мг/л и фоновые анионы SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ с концентрацией от 1 до 300 г/л. Соли, щелочи и кислоты использовались марок «Ч», «ХЧ» и «ЧДА».

Исследования проводили при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Эффективность процесса извлечения ионов La^{3+} и сопутствующих Ce^{3+} , Ce^{4+} из раствора оценивали по степени извлечения α (%). Степень извлечения рассчитывали, как отношение разности исходной ($c_{\text{исх}}$, мг/л) и конечной ($c_{\text{кон}}$, мг/л) концентрации ионов РЗМ в растворе к исходной концентрации ионов РЗМ:

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

Эффективность разделения смеси на индивидуальные РЗМ оценивали с помощью коэффициента разделения K_p - безразмерной величины, которая считается как отношение конечных степеней извлечения Ce^{4+} к La^{3+} :

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

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

Массовую концентрацию РЗМ измеряли по стандартизованной методике на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Termo Scientific.

2.3. Добавление флокулянтов и ПАВ

Для повышения эффективности и интенсификации процесса ЭФ, а также в целях исследования влияния природы флокулянтов и ПАВ на дисперсные характеристики, электрокинетический потенциал и электрофлотационную

активность частиц труднорастворимых соединений РЗМ использовались следующие флокулянты:

- Superfloc C-496 (катионного типа);
- Superfloc N-300 (неионогенного типа);
- Superfloc A-137 (анионного типа);
- Magnafloc M-345 (анионного типа);
- Praestol 650 TR (катионного типа);

и поверхностно-активные вещества:

- дидецилдиметиламмония хлорид СЕПТАПАВ (катионного типа);
- полиэтиленоксид ПЭО-1500 (неионогенного типа);
- NaDDS, додецилсульфат натрия (анионного типа);
- сульфенол NaDBS, додецилбензолсульфонат натрия (анионного типа).

Основные характеристики применявшихся в ходе исследований флокулянтов серии Superfloc представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные характеристики используемых флокулянтов серии Superfloc.

Название	A-137	N-300	C-496
Природа	Анионный	Неионогенный	Катионный
Насыпная плотность, кг/м ³	850 ± 50	750 ± 50	750 ± 50
Динамическая вязкость р-ра 0,1 %, мПас.	4,5	3	2,7
Молекулярный вес, млн.	5	3,8	3
Заряд мольный, %	46,1	0	55
Внешний вид	Сыпучий гранулированный порошок белого цвета		

Флокулянт Magnafloc M-345 – сополимер акриламида, анионный, молекулярная масса 15 млн, ионная активность 40-45%.

Флокулянт Praestol 650 TR обладает средней катионной активностью, насыпная плотность 550-750 г / 1000 см³. Динамическая вязкость раствора 250-400 мПас/с, может применяться в диапазоне рН от 1 до 14, приблизительный молекулярный вес 6 млн.

СЕПТАПАВ (дидецилдиметиламмоний хлорид) – ПАВ с катионным характером действия. Внешний вид водного раствора с массовой долей препарата 25-50 % представляет собой вязкую бесцветную или желтоватую жидкость. Плотность при 20°С составляет 0,95-0,99 г/см³. Дидецилдиметиламмоний хлорид применяется в производстве товаров бытовой химии, шампуней, бальзамов для волос в качестве смягчителя, смачивателя, антистатика, бактерицида, эмульгатора, стабилизатора пены, активатора моющего действия. СЕПТАПАВ выпускается разных марок в зависимости от фракционного состава. В ходе исследований применялся преимущественно СЕПТАПАВ ХСВ 50.

Додецилсульфат натрия (NaDDS) – натриевая соль лаурилсерной кислоты, анионоактивное поверхностно-активное вещество. Плотность 1,01 г/см³, растворимость в воде – не менее 130 г/л (при 20°С), биоразлагаемость более 90%. Представляет собой амфифильное вещество, применяющееся в промышленности как сильное чистящее и смачивающее средство, машинных маслах, при производстве большинства моющих средств, шампуней, зубной пасты, косметики для образования пены.

Полиэтиленоксид-1500 (ПЭО-1500) – неионогенный ПАВ, фактически представляет собой воск (температура плавления 35-41°С), общая формула $[-OCH_2CH_2-]_n$. Для высокомолекулярного полиэтиленоксида: $\Delta H_{пл}$ 16,76 Дж/г; C_p^0 2,05-2,18 Дж/(г·К); модуль упругости при растяжении 200-500 МПа, относительное удлинение 700-1200%. Полиэтиленоксид растворим в бензоле, ацетонитриле, ССl₄, хлороформе, ДМФА и многих других органических растворителях, при повышенных температурах – в спиртах, ацетоне, анизоле, диоксане. Не растворяется в парафинах, гликолях, глицерине. Неограниченно

растворяется в воде, но выпадает в осадок из водных растворов выше 100 °С, а также при введении неорганических солей.

Сульфнол – додецилбензолсульфонат натрия (NaDBS) на основе керосина $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$, где $n=12$. Белый порошок, хорошо растворим в дистиллированной воде, слабо растворим в этаноле, диэтиловом эфире, уайт-спирите, бензоле, четыреххлористом углероде. Не выпадает в осадок из разбавленных растворов минеральных кислот, щелочей и солей меди. В жесткой воде, растворах хлористого натрия, солей алюминия и бария выпадает в осадок. Основа композиций для очистки сырой шерсти, крашения тканей, очистки поверхности металлов, промывки бумагоделательных машин, пенообразующий агент для домашнего хозяйства, первичный эмульгатор при эмульсионной полимеризации, смачиватель. $ККМ = 1,88$ г/л, $\sigma_{ККМ}^{жг} = 35,5$ мДж/м², $ПДК_a = 20$ мг/л, $ПДК_{вод} = 0,1$ мг/л.

Для приготовления растворов флокулянтов и ПАВ с заданной концентрацией, навеску сухого вещества (в пересчёте на содержание основного компонента) вносили в стакан на 50 мл, куда добавляли 20-40 мл дистиллированной воды. Раствор выдерживали сутки (до набухания гранул флокулянта), затем тщательно перемешивали стеклянной палочкой, после чего доводили объём дистиллированной водой до 100 мл и переносили раствор флокулянта в мерную колбу на 100 мл. В экспериментах использовали растворы флокулянтов и ПАВ с концентрацией 1-5 мг/л. Введение флокулянтов и ПАВ в рабочие растворы осуществлялось после образования частиц дисперсной фазы и корректировки рН среды.

2.4. Количественный анализ РЗМ. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия – это физический метод измерения отношения массы заряженных частиц материи (ионов) к их заряду [75].

Приборы, которые используются в этом методе, называются масс-спектрометры или масс-спектрометрические детекторы. Эти приборы имеют

дело с материальным веществом, которое, как известно, состоит из мельчайших частиц – молекул и атомов. Масс-спектрометры устанавливают, что это за молекулы (то есть, какие атомы их составляют, какова их молекулярная масса, какова структура их расположения) и что это за атомы (то есть их изотопный состав). Существенное отличие масс-спектрометрии от других аналитических физико-химических методов состоит в том, что оптические, рентгеновские и некоторые другие методы детектируют излучение или поглощение энергии молекулами или атомами, а масс-спектрометрия имеет дело с самими частицами вещества. Масс-спектрометрия измеряет их массы, вернее соотношение массы к заряду. Для этого используются законы движения заряженных частиц материи в магнитном или электрическом поле. Масс-спектр – это просто рассортировка заряженных частиц по их массам (точнее, отношениям массы к заряду).

Следовательно, первое, что надо сделать для того, чтобы получить масс-спектр, превратить нейтральные молекулы и атомы, составляющие любое органическое или неорганическое вещество, в заряженные частицы – ионы. Этот процесс называется ионизацией.

В общем случае исследуемый раствор с помощью перистальтического насоса подается в распылитель, в котором потоком аргона превращается в аэрозоль. Аэрозоль через центральный канал плазменной горелки попадает в плазму, где под воздействием высокой температуры (7000–8000 К) вещества, содержащиеся в пробе, диссоциируют на атомы, которые затем ионизируются. Образовавшиеся положительно заряженные ионы проходят через систему ионной оптики в анализатор, где происходит фильтрация ионов по массе и детектирование интенсивности ионного потока. Полученный сигнал трансформируется в зависимость интенсивности от величины m/z [76, 77].

Конструкция масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой.

Типичный квадрупольный ИСП-МС состоит из:

- системы ввода пробы, состоящей из перистальтического насоса и распылительной камеры, снабженной пневматическим распылителем;

- блока плазменной горелки, который подключается к вытяжной вентиляции для удаления озона, образующегося из кислорода воздуха под действием ультрафиолета, продуктов разложения образца и выделяющегося тепла;
- интерфейсной части, служащей для отбора ионов из плазмы и их транспорта в высоковакуумную часть масс-спектрометра;
- системы ионной оптики;
- квадрупольного масс-фильтра;
- детектора ионов.

Внешний вид применявшегося для анализа РЗМ-содержащих проб ИСП-МС марки Thermo Scientific показан на рисунке 2.2



Рисунок 2.2 – Внешний вид ИСП-МС марки Thermo Scientific

2.5. Измерение характеристик частиц дисперсной фазы

Для измерения основных характеристик частиц образующейся дисперсной фазы РЗМ использовался прибор Photocor Compact-Z (показан на рисунке 2.3). Показательными характеристиками частиц, на основе которых можно делать выводы о способности их извлечения, являются поверхностный заряд частицы (ξ -потенциал, мВ) и размер частицы (мкм).



Рисунок 2.3 – Photocor Compact-Z – прибор для измерения размеров частиц, ζ -потенциала и молекулярной массы.

Измерение ζ -потенциала частиц.

Для измерения ζ -потенциала используется метод электрофоретического рассеяния света. Этот метод основан на методе динамического рассеяния света в конфигурации лазерного доплеровского анемометра (ЛДА), который используется для измерения скоростей потоков жидкости и газа [78].

Для измерения заряда частиц в исследуемый образец помещается пара электродов, на которые подается постоянное напряжение. Частицы в образце будут двигаться к электроду противоположного заряда с определенной скоростью. Скорость движения частиц измеряется с помощью лазерного доплеровского анемометра. В режиме измерения скорости в спектре рассеянного света появляется компонента, смещенная относительно несущей частоты на величину доплеровской частоты, которая пропорциональна скорости движущихся частиц.

В современных анализаторах электрофоретической подвижности для увеличения точности измерений используется специальный метод анализа доплеровского сигнала – PALS (Phase analysis light scattering). PALS процессор измеряет сдвиг фазы падающего лазерного луча при рассеянии света, вызванном движением частиц. Скорость движения частиц в поле, рассчитанная из фазовой функции, позволяет определить электрофоретическую подвижность частиц.

$$\mu_E = \frac{v}{E}$$

v – скорость движения заряженных частиц в электрическом поле с напряженностью E . Электрофоретическая подвижность частиц пересчитывается в дзета-потенциал с использованием теории Смолуховского и применением поправок для различной толщины двойного электрического слоя.

$$\mu_E = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta}$$

ζ – дзета-потенциал

μ_E – электрофоретическая подвижность

ε – диэлектрическая проницаемость

η – вязкость

Процесс измерения размеров частиц.

- Кювета с исследуемым раствором помещается в кюветное отделение анализатора;
- Свет от лазера, проходя через раствор, рассеивается на полимерных молекулах или дисперсных частицах, имеющих в растворе. Рассеянный свет принимается системой счета фотонов, сигнал с выхода которой подается на вход коррелятора. Коррелятор накапливает корреляционную функцию флуктуаций интенсивности рассеянного света;
- По завершении выбранного времени измерения корреляционная функция передается в компьютер. Компьютер рассчитывает размер частиц или молекулярный вес полимерных молекул, обрабатывая измеренную корреляционную функцию.

Результатом измерений является корреляционная функция второго порядка – корреляционная функция флуктуаций интенсивности рассеянного света. Для расчета характерного времени релаксации флуктуаций и последующего вычисления коэффициента диффузии и размера частиц необходимо найти

исходную корреляционную функцию первого порядка, т.е. решить обратную задачу рассеяния.

2.6. Проточная электрофлотационная установка

После получения основных значений параметров процесса ЭФ извлечения РЗМ на непроточной лабораторной установке, описанной в пункте 2.1, стало необходимым апробирование результатов по извлечению труднорастворимых соединений лантана и его возможного дробного ЭФ разделения с церием (IV) на полупромышленной установке проточного типа, по конструкции схожей с реально применяемыми на производстве. Принципиальная схема установки показана на рисунке 2.4. Данная установка является простой в использовании, и большая часть операций производится в ручном режиме.

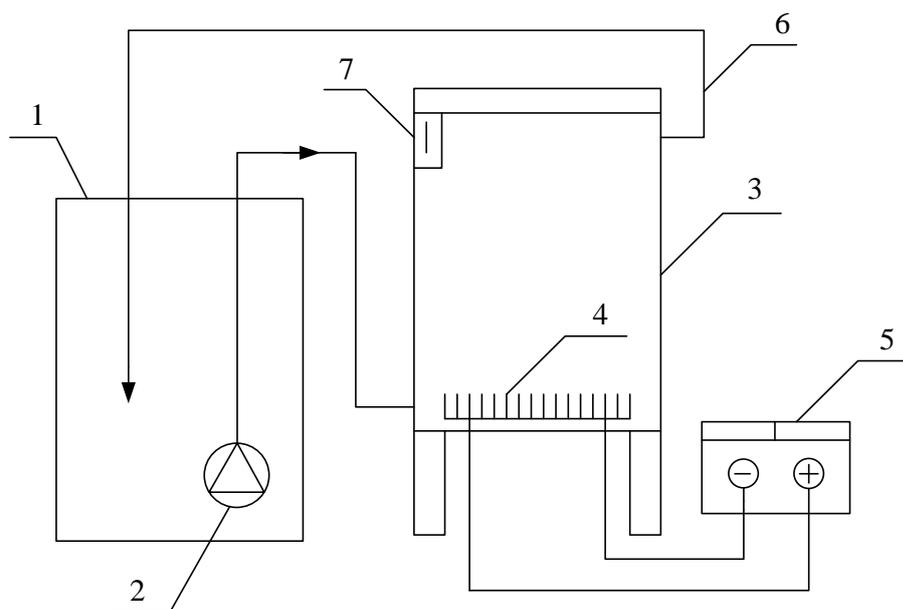


Рисунок 2.4 – Схема проточной полупромышленной электрофлотационной установки для извлечения и разделения РЗМ.

50 литров готового раствора, приготовленного по методикам из пп. 2.2, 2.3 загружается в емкость-приемник 1 объемом 100 литров. Раствор содержит соли

РЗМ, фоновые анионы, добавки ПАВ или флокулянтов и доведен до начального рабочего значения рН.

Далее из емкости 1 с помощью погружного насоса 2 раствор подается в нижнюю часть электрофлотационного модуля 3 рабочим объемом 30 литров. В нижней части модуля 3 установлен электродный блок 4, где попеременно подсоединены пластины из нержавеющей стали (катод) и титановые пластины, покрытые оксидами титана и рутения (ОРТА).

Питание электродного блока 4 осуществляет источник постоянного тока 5 с максимально допустимой силой тока до 20 А.

В ходе проведения электрофлотации частицы дисперсной фазы, содержащие труднорастворимые соединения РЗМ, поднимаются в верхнюю часть модуля 3 с помощью подъемной силы образующихся пузырей водорода и кислорода. На поверхности электролита они консолидируются в единый пенный слой (флотошлам), откуда он по мере необходимости удаляется скребком в ручном режиме (упрощенная схема электрофлотационного модуля).

Далее, раствор с уменьшенным содержанием РЗМ через трубу 6 из верхней части модуля 3 самотеком подается назад в емкость-приемник 1, откуда снова в циклическом режиме подается насосом 2 в ЭФ модуль 3. Время нахождения 1 индивидуально взятого литра раствора в объеме модуля 3 – около 10 минут. рН раствора в рабочей зоне контролируется закрепленным датчиком 7 (рН-метр с комбинированным электродом).

Процесс ведется до прекращения образования пенного слоя, т.е., пока не будет извлечена вся возможная для ЭФ метода дисперсная фаза.

В случае, если целью является дробное (селективное) извлечение индивидуальных РЗМ при различных значениях рН, установка сначала работает в кислой среде, потом рН увеличивают дозированием раствора щелочи NaOH в емкость-приемник 1 до необходимого значения и продолжают процесс в щелочной среде.

2.7. Электрофлотомембранная (ЭФМ) установка

На рисунке 2.5 представлена схема электрофлотомембранного модуля, применяющегося для селективного разделения церия и лантана из смеси.

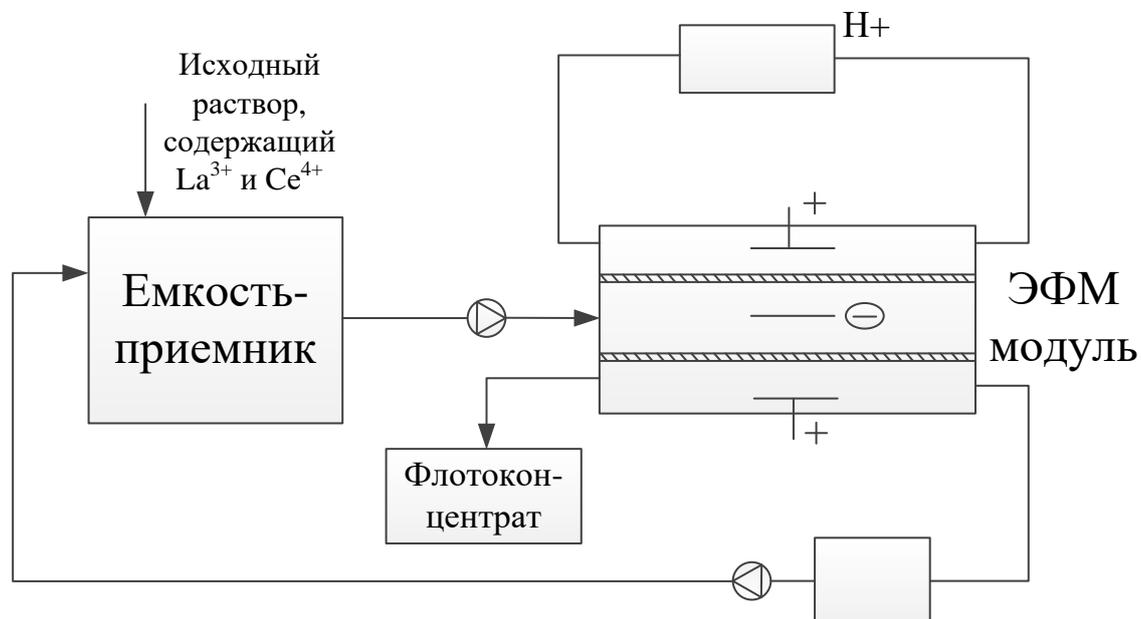


Рисунок 2.5. – Схема электрофлотомембранного модуля для селективного разделения РЗМ.

В конструкции ЭФМ модуля заложены камера корректирования и камера концентрирования, разделенные анионообменными мембранами типа МА-40. Мембраны обеспечивают беспрепятственный перенос анионов SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- и других анионов из камеры корректирования в камеру концентрирования под действием электрического тока. Перенос же катионов в обратном направлении исключается. В камере корректирования за счет восстановления на катоде ионов водорода нарушается баланс ионов H^+ и OH^- в пользу увеличения концентрации OH^- до величины рН, при которой протекают процессы образования частиц труднорастворимых соединений РЗМ.

Таким образом, поступающий в ЭФМ кислый раствор с рН=4-5, содержащий ионы La^{3+} и Ce^{4+} , а также остатки кислот, которыми вскрывалась РЗМ-содержащая руда, автоматически подщелачивается и происходит

одновременная коррекция рН до необходимых значений и электрофлотационное извлечение сначала элемента с более низким рН гидроксидообразования (церий (IV), рН=4,5-5), а потом с более высоким (лантан, рН=8-10). Раствор циклично возвращается в емкость-приемник, пока не будет извлечено максимально возможное с помощью ЭФ количество труднорастворимых соединений церия (IV) и лантана.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Извлечение труднорастворимых соединений La^{3+} из разбавленных водных растворов электролитов

В ходе фильтрационной обработки концентрата, содержащего нерастворимые соединения лантана (преимущественно, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$), происходит образование отдельного потока промывочных вод, содержащих малые концентрации La^{3+} 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.

В качестве фоновых солей выступают соединения, наиболее распространенные в промывных водах после процессов вскрытия и обработки РЗМ-содержащих руд, т.е. карбонаты, сульфаты, хлориды, нитраты и оксалаты. рН растворов рассматривался в пределах от 5 до 11, объемная плотность тока от 0,1 до 0,8 А/л, также использовались флокулянты и ПАВ катионного, анионного и неионогенного типов. Были экспериментально определены поверхностные заряды частиц дисперсной фазы (ξ -потенциалы) и средний размер частиц (d , мкм) в зависимости от применяемого фона.

3.1.1. Зависимость степени электрофлотационного извлечения La^{3+} от рН среды

Формирование дисперсной фазы является одной из важнейших определяющих стадий электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений цветных и редкоземельных металлов из водных сред. Перевод ионов в дисперсную форму осуществляется путём введения в растворы неорганических реагентов, например, карбонатов или щелочей,

которые способны реагировать с ионами металлов с образованием труднорастворимых соединений. Наиболее простым и эффективным способом извлечения РЗМ является выделение их в виде труднорастворимых гидроксидов или оксидов с использованием лишь кислотно-основных реагентов (т.е. путём регулирования рН среды).

На рисунке 3.1 представлена диаграмма Пурбе для ионов лантана в водных растворах [79], которая позволяет предсказать состояние La^{3+} в зависимости от его потенциала и рН среды.

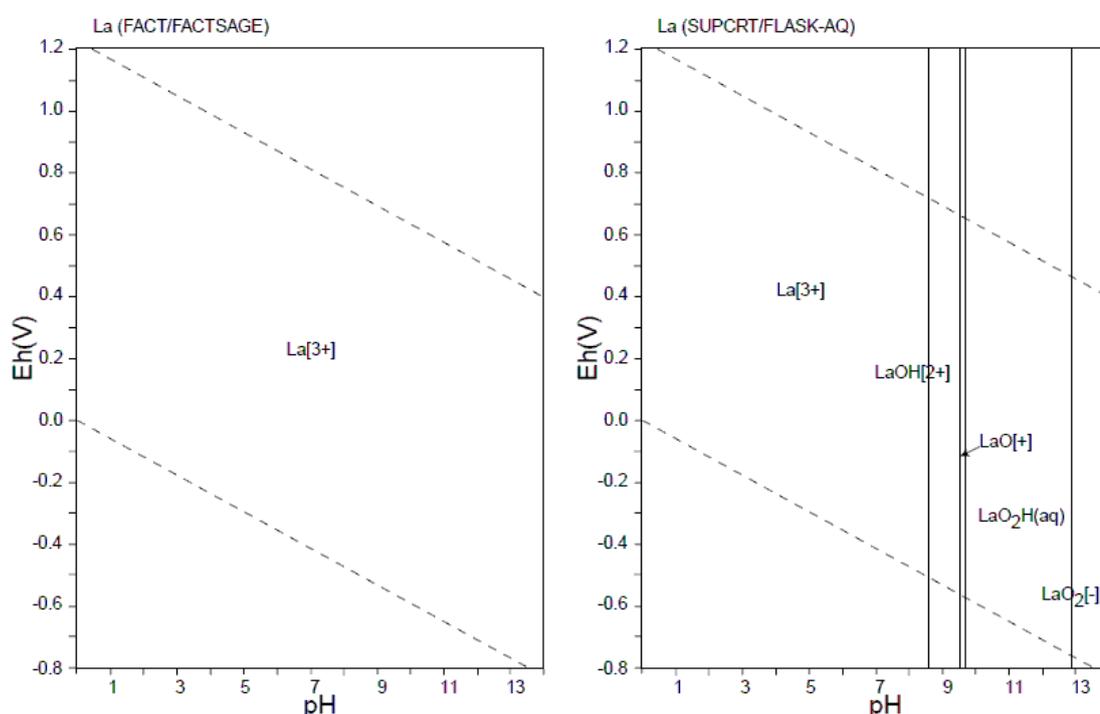


Рисунок 3.1 – Диаграмма Пурбе для ионов лантана в водных растворах.

Из диаграммы Пурбе (рисунок 3.1) установлено, что ионы La^{3+} в растворе могут находиться в виде малорастворимых и комплексных соединений, а также свободных ионов. Таким образом, определение рН, при котором частицы дисперсной фазы обладают наименьшей растворимостью, позволит осуществить процесс электрофлотационного извлечения наиболее эффективно. Предположительно, эффективность извлечения станет увеличиваться, начиная с рН=8,5 (начало образования гидроксидов La^{3+}) и выше.

В связи с этим, было изучено влияние рН среды на степень извлечения малорастворимых соединений La^{3+} в различных фонах (рисунки 3.2 и 3.3). рН среды корректировался путем внесения в готовый раствор щелочи NaOH до достижения необходимого значения с шагом в 1 единицу рН.

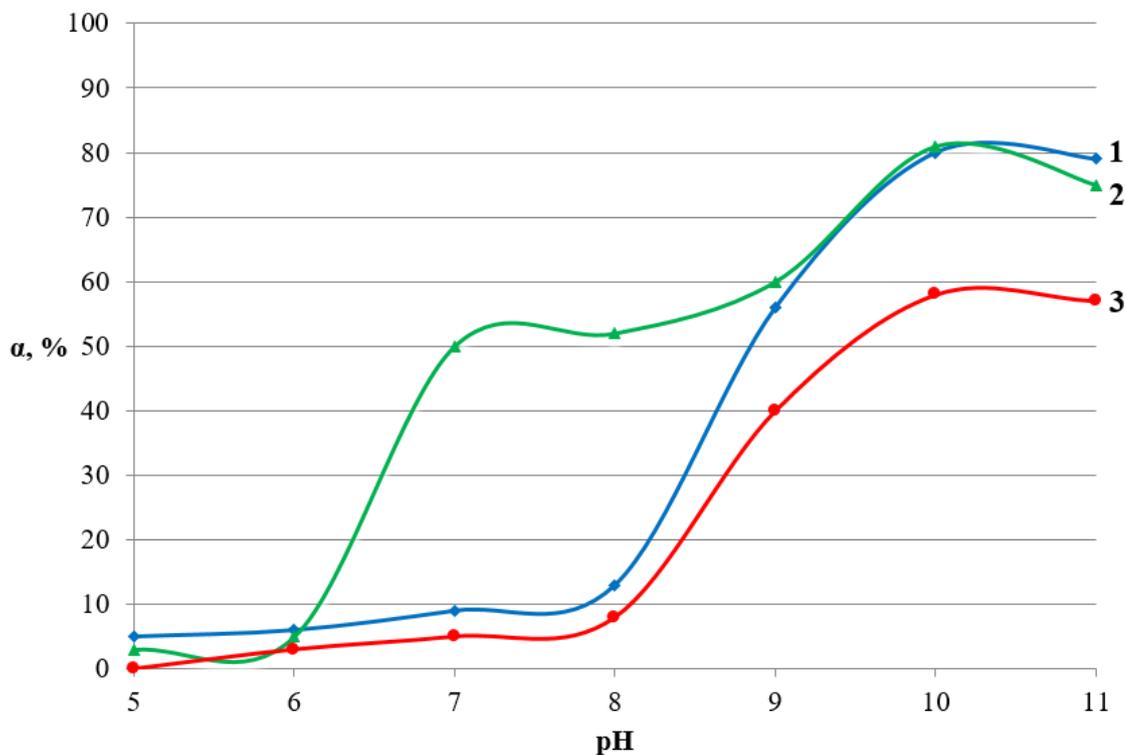
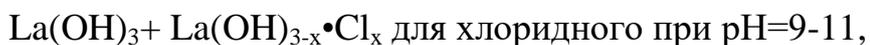


Рисунок 3.2 – Зависимость степени электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} от рН среды. Условия эксперимента: $J_v = 0,4 \text{ А/л}$, $c(\text{фона}) = 1 \text{ г/л}$, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200 \text{ мг/л}$, $\tau = 20 \text{ мин}$, фоны: 1 – хлоридный, 2 – сульфатный, 3 – нитратный.

Исходя из данных, представленных на рисунках 3.2 и 3.3, наибольшая степень извлечения труднорастворимых соединений в условиях хлоридного, сульфатного и нитратного фона при рН=10 (80, 81 и 58% соответственно), оксалатного при рН=8 (69%), карбонатного при рН=7 (68%). Эффективность ЭФ процесса достигается при значениях рН образования труднорастворимых соединений, характерных для каждого типа растворов:



$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{Na}_2[\text{La}(\text{NO}_3)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ для нитратного при $\text{pH}=8-11$,

$\text{La}(\text{OH})\text{SO}_4 + \text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ для сульфатного при $\text{pH}=7-8$, также + $\text{La}(\text{OH})_3$ для сульфатного при $\text{pH}=9-11$,

$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ для карбонатного при $\text{pH}=7$,

$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для оксалатного при $\text{pH}=8$.

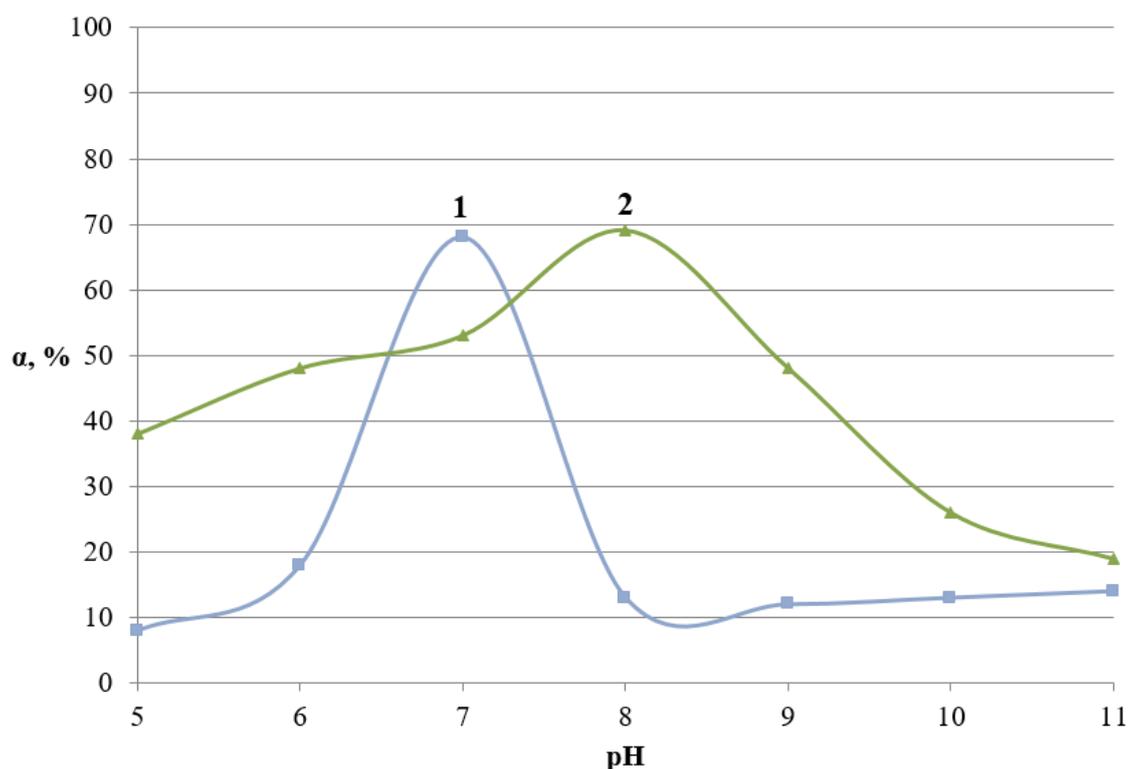


Рисунок 3.3 – Зависимость степени электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} от pH среды. Условия эксперимента:

$J_v = 0,4$ А/л, c (фона) = 1 г/л, c (La^{3+}) ≤ 200 мг/л, $\tau = 20$ мин, фоны: 1 – карбонатный, 2 – оксалатный.

Разница в степенях извлечения в условиях различных электролитов объясняется преимущественно различием в составах образующейся дисперсной фазы: так, например, степень извлечения в нитратном фоне ниже, чем в хлоридном и сульфатном примерно на 20% из-за образующихся комплексных соединений типа $\text{Na}_2[\text{La}(\text{NO}_3)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, обладающих большей растворимостью, нежели $\text{La}(\text{OH})_3$.

3.1.2. Зависимость степени электрофлотационного извлечения La^{3+} от объемной плотности тока

Важным фактором, влияющим на эффективность и интенсивность процесса электрофлотации, является объемная плотность тока J_v . При недостаточной плотности тока газонасыщение раствора образующимися водородом и кислородом не позволяет извлечь максимум возможного количества дисперсной фазы, при слишком высокой – начинается разрушение уже образовавшегося на поверхности электролита пенного слоя (флотоконцентрата) и излишне возрастают энергозатраты процесса. Поэтому, важным моментом в изучении процессов извлечения труднорастворимых соединений лантана методом ЭФ является подбор наиболее подходящей токовой нагрузки.

На рисунке 3.4 представлена экспериментально определенная зависимость степени извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} при различных объемных плотностях тока.

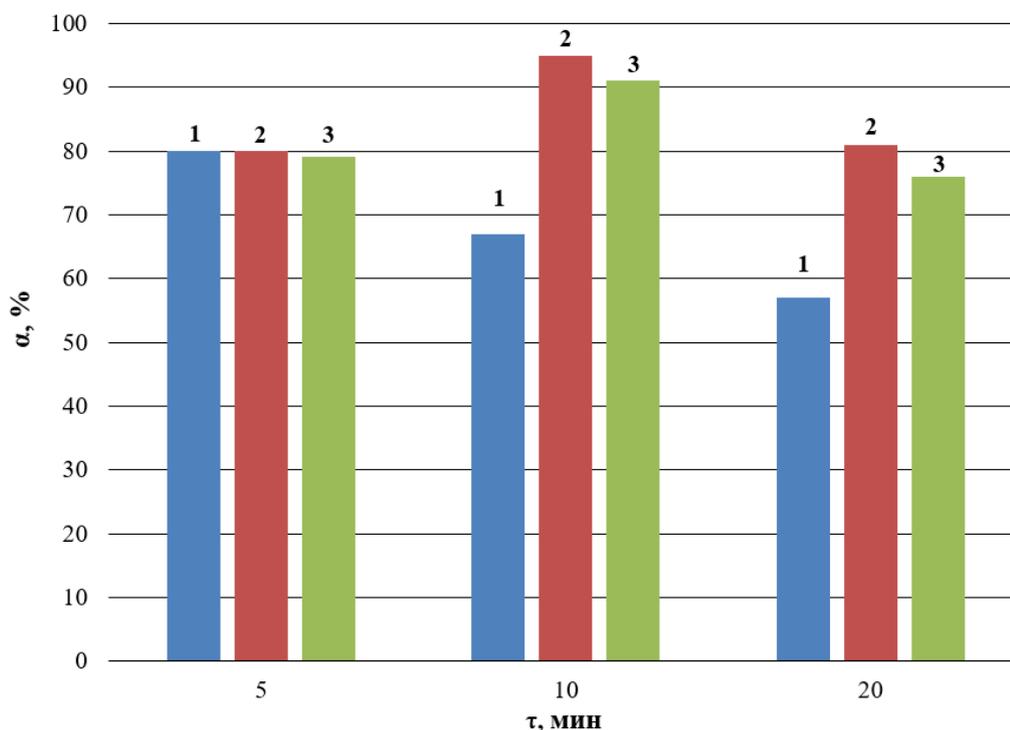


Рисунок 3.4 – Зависимость кинетики и степени электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} от объемной плотности тока.

Условия эксперимента: $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $\tau = 20$ мин, $\text{pH} = 10$, J_v : 1 – 0,1-0,3 А/л, 2 – 0,4 А/л, 3 – 0,5-0,8 А/л.

Диапазон значений 0,1-0,8 А/л был выбран, исходя из определенных ранее оптимальных значений объемной плотности тока для большинства цветных и редкоземельных металлов.

Как видно из рисунка 3.4, максимальная степень извлечения достигается при объемной плотности тока $J_v = 0,4$ А/л; для данной системы она составила 81% после 20 минут обработки или 95% после 10 минут обработки. При объемных плотностях 0,1-0,3 и 0,5-0,8 А/л степени извлечения оказались меньше. В дальнейшем, опыты по ЭФ извлечению труднорастворимых соединений La^{3+} было принято проводить при объемной плотности тока 0,4 А/л.

Уже на данном этапе обработки экспериментальных данных, необходимо дать пояснения относительно снижения конечной степени извлечения после 20 минут электрофлотации, по сравнению со значениями, полученными после 10 минут.

Как показали эксперименты по исследованию кинетики протекания ЭФ процесса извлечения лантана, при найденных ранее оптимальных для каждого фона рН 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, рыхлостью и нестабильностью. Это объясняется склонностью труднорастворимых соединений лантана к гидратации с образованием молекул вида $La(OH)_3 \cdot nH_2O$, где n может достигать 20-30 (высокая гидрофильность).

Подобная ситуация с распадом флотокомплексов наблюдается при проведении экспериментальных исследований с использованием непроточного лабораторного электрофлотатора; на проточных лабораторных, полупромышленных и промышленных ЭФ аппаратах пенный слой регулярно убирается в шламоборник, поэтому его разрушение и обратное оседание практически минимизировано.

Процесс ЭФ извлечения труднорастворимых соединений лантана имеет сходства с аналогичными процессами ЭФ извлечения таких элементов, как кальций, магний и барий [9]. Извлечение заметно затрудняется из-за аморфной структуры гидроксида лантана, его высокой гидрофильности, склонности к образованию двойных и комплексных солей, промежуточных соединений и проч. Все эти факторы достаточно негативно влияют на образование флотокомплексов и мешают эффективному извлечению лантансодержащей дисперсной фазы из электролитов.

3.1.3. Влияние pH раствора и различных добавок на степень электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях сульфатного фона

Наличие сульфат-ионов в растворах, соответствующих промывным водам, объясняется применяемым методом сернокислого вскрытия руды, при котором в технологическом растворе присутствует до 300-400 г/л серной кислоты.

В таблице 3.1 представлены данные по зависимости эффективности извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} в условиях сульфатного фона от pH среды с кинетикой протекания процесса (5, 10, 20 минут от начала процесса ЭФ). Степень ЭФ извлечения (α) является важным показателем эффективности протекания ЭФ процесса.

Таблица 3.1 – Влияние pH на кинетику и степень (α) электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях сульфатного фона.

τ , мин.	α , % при pH						
	5	6	7	8	9	10	11
5	5	8	50	52	60	81	75
10	2	3	49	50	38	68	64
20	1	2	49	39	29	33	30

Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л.

Как видно из таблицы 3.1, существенное извлечение La^{3+} начинается при pH=7 (α до 50%), при pH 5 и 6 степень извлечения составляет соответственно 5

и 8%, т.е. незначительные величины. Максимальная степень извлечения – 81% достигается через 5 минут проведения процесса при рН=10, поэтому в дальнейшем изучение процессов ЭФ извлечения La^{3+} из сульфатных растворов производилось при этом значении рН. Интенсивность процесса высокая: при всех значениях рН максимальный эффект наблюдался уже через 5 минут после начала электрофлотационной обработки.

С целью повышения конечной степени извлечения, интенсификации процесса и стабилизации пенного слоя присутствует потребность в использовании добавок, например, поверхностно-активных веществ (ПАВ) и флокулянтов. На рисунке 3.5 показано влияние микродобавок ПАВ на эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях сульфатного фона.

Рисунок 3.5 наглядно показывает, каким образом введение в раствор микродобавок ПАВ повышает эффективность процесса. Кривая 1 иллюстрирует кинетику процесса без введения добавок: процесс идет интенсивно, но пенный слой разрушается, и конечная степень извлечения через 20 минут электрофлотации составляет всего 33%. Введение микродобавок анионного ПАВ NaDDS и катионного ПАВ Септапав на уровне 1 мг/л позволяет увеличить прочность флотошлама и увеличить конечную степень извлечения до 97 и 96% соответственно. Неионогенный ПАВ ПЭО-1500 не оказал заметного влияния на эффективность процесса, снизив его интенсивность: конечная степень извлечения составила 56%.

Также были проведены опыты по определению эффективности двухстадийного процесса «электрофлотация + микрофильтрация», когда пробы дополнительно проходили этап очистки через обеззоленные микрофильтры (ТУ 2642-001-68085491-2011). Результаты оказались положительными: после фильтрации конечная степень извлечения составила вплоть до 99,8% после 20 минут ЭФ. Таким образом, можно сделать вывод, что до 99,8% ионов La^{3+} находятся в виде труднорастворимых соединений в составе дисперсной фазы, и,

теоретически, до этой цифры можно поднять степень извлечения с использованием только одного электрофлотационного этапа.

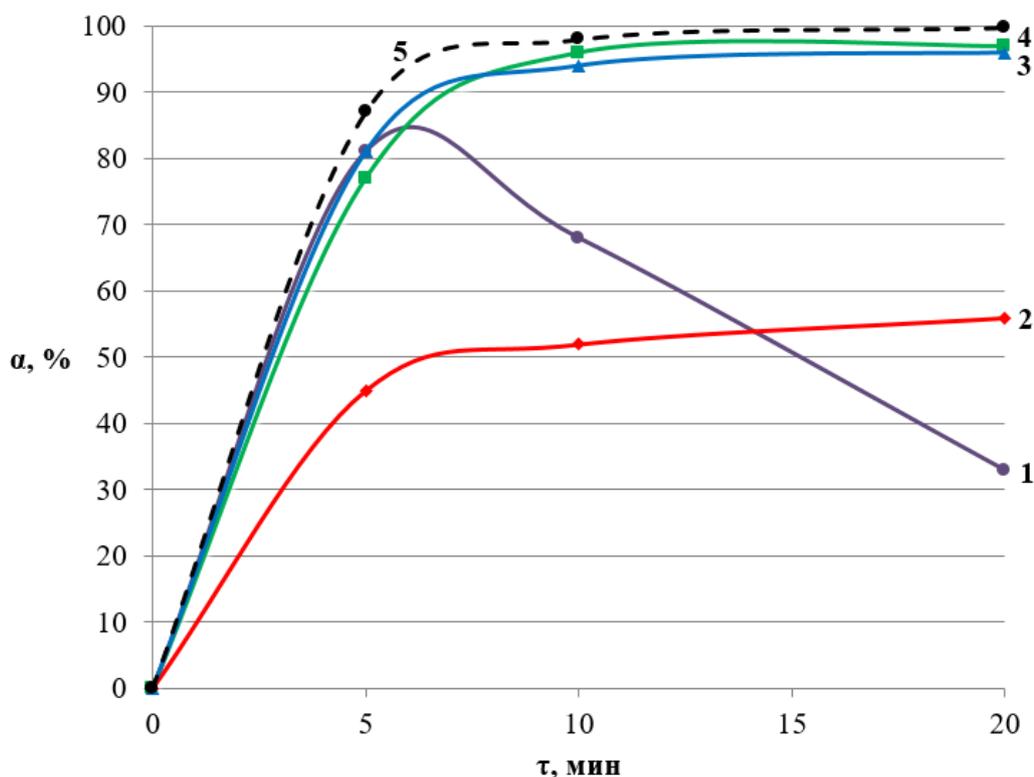


Рисунок 3.5 – Влияние ПАВ на кинетику и эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях сульфатного фона. Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(Na_2SO_4) = 1$ г/л, $c(La^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(доб.) = 1-5$ мг/л, $pH = 10$, добавки: 1 – без добавок, 2 – ПЭО-1500, 3 – Септапав, 4 – NaDDS, 5 – без добавок + последующая фильтрация.

Помимо ПАВ, широко распространенным видом добавок для повышения эффективности ЭФ процессов являются флокулянты. На рисунке 3.6 показано влияние микродобавок флокулянтов на эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях сульфатного фона.

Как и ПАВ, флокулянты положительно влияют на эффективность процесса, хотя и не так сильно: введение катионного флокулянта С-496 повысило степень извлечения до 96%, анионного флокулянта А-137 – до 90%. Эффект неионогенного флокулянта N-300 не настолько велик, конечная степень

извлечения составила 65% через 20 минут ЭФ обработки, хотя через 10 минут этот показатель достигал 88%. Для сравнения с результатами добавления флокулянтов на графике показана кривая двухстадийного этапа «электрофлотация + микрофильтрация».

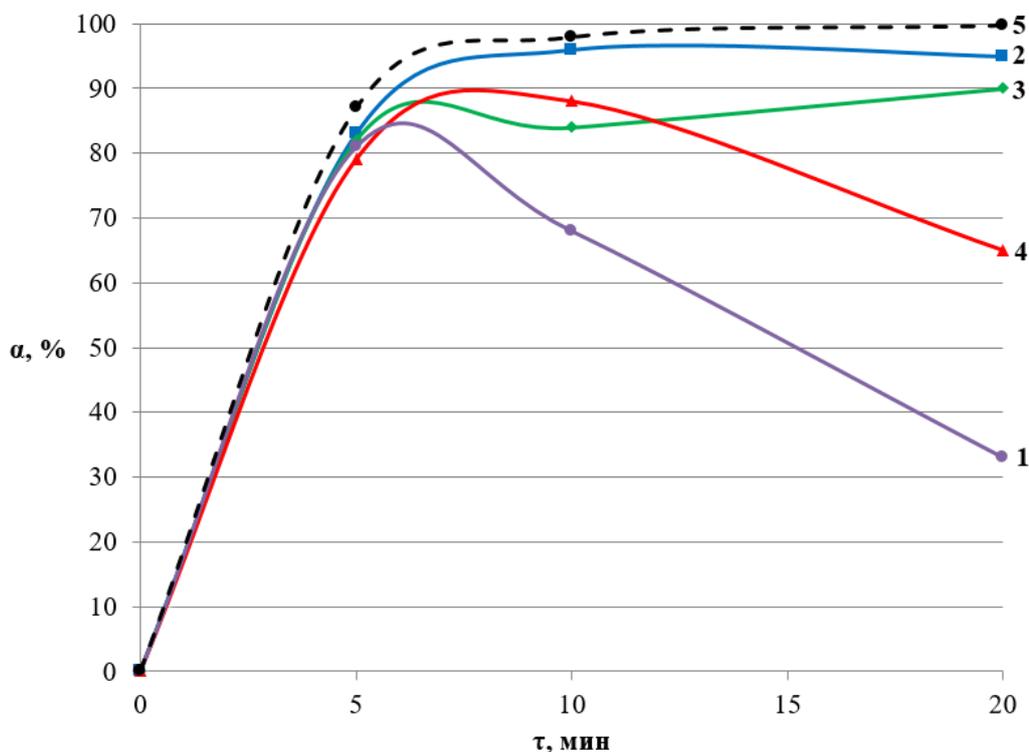


Рисунок 3.6 – Влияние флокулянтов на кинетику и эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях сульфатного фона. Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{доб.}) = 1-5$ мг/л, $\text{pH} = 10$, добавки: 1 – без добавок, 2 – С-496, 3 – А-137, 4 – N-300, 5 – без добавок + последующая фильтрация.

3.1.4. Влияние pH раствора и различных добавок на степень электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях хлоридного фона

Хлорид-ионы присутствуют в промывных водах РЗМ-добывающих и РЗМ-перерабатывающих предприятий при использовании соляной кислоты в качестве концентрированного выщелачивающего агента. Также, соляная кислота

попадает в растворы при других технологических операциях: отмыве от примесей и т.д.

В таблице 3.2 показаны экспериментальные значения зависимости эффективности извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} в условиях хлоридного фона от рН среды с кинетикой протекания процесса (5, 10, 20 минут от начала процесса ЭФ).

Таблица 3.2 – Влияние рН на кинетику и эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях хлоридного фона.

τ , мин.	рН						
	5	6	7	8	9	10	11
5	2	8	2	12	47	51	49
10	5	9	5	13	56	80	79
20	6	5	6	9	53	56	52

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

В отличие от сульфатного фона, значительные результаты по извлечению труднорастворимых соединений La^{3+} при избытке хлорид-ионов в растворе были получены, только начиная от рН=9 и выше. Это может быть обусловлено тем, что в условиях большой концентрации хлорид-ионов вместо электрохимической реакции выделения кислорода на аноде начинает выделяться газообразный хлор (с учетом высоких значений рН, хлор окисляется до гипохлорита), в некотором роде препятствующий образованию устойчивой дисперсной фазы и переходу ионов La^{3+} в нерастворимый вид; также не образуется газообразный кислород, участвующий в процессе образования флотокомплекса – соответственно, эффективность процесса снижается.

Однако, интенсивность и эффективность процесса при рН=9-11 достаточно велики, максимальная степень извлечения при рН=10 (80%) достигается уже через 10 минут проведения электрофлотации.

На рисунке 3.7 показано влияние микродобавок ПАВ на эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях хлоридного фона.

Как видно из графика, в случае избытка хлоридов самым эффективным ПАВ оказалось NaDDS – степень извлечения достигла 98%, почти такой же хороший результат продемонстрировало ПЭО-1500 – до 95%, чуть худший результат показало Септапав – 88%, однако, нетрудно заметить, что все они в той или иной степени как интенсифицируют процесс (степень извлечения на 30-40% больше уже через 5 минут после начала ЭФ), так и повышают степень извлечения (т.к. без добавок максимум проявился через 10 минут – 80%).

Также была исследована двухстадийная система «электрофлотация + микрофльтрация», которая показала до 99,9% степени извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} из дисперсной фазы.

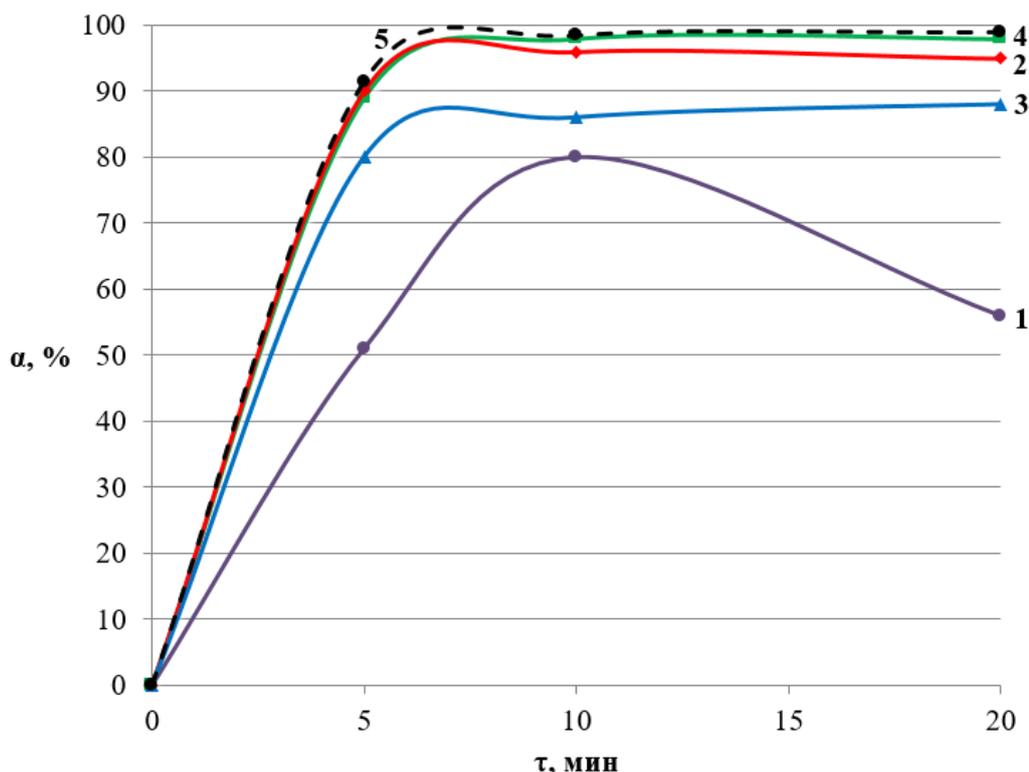


Рисунок 3.7 – Влияние ПАВ на кинетику и эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях хлоридного фона. Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(NaCl) = 1$ г/л, $c(La^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(доб.) = 1-5$ мг/л, $pH = 10$, добавки: 1 – без добавок, 2 – ПЭО-1500, 3 – Септапав, 4 – NaDDS, 5 – без добавок + последующая фильтрация.

Ни рисунке 3.8 представлены результаты опытов по добавлению микродобавок флокулянтов при электрофлотационной обработке лантан-содержащего раствора в условиях хлоридного фона.

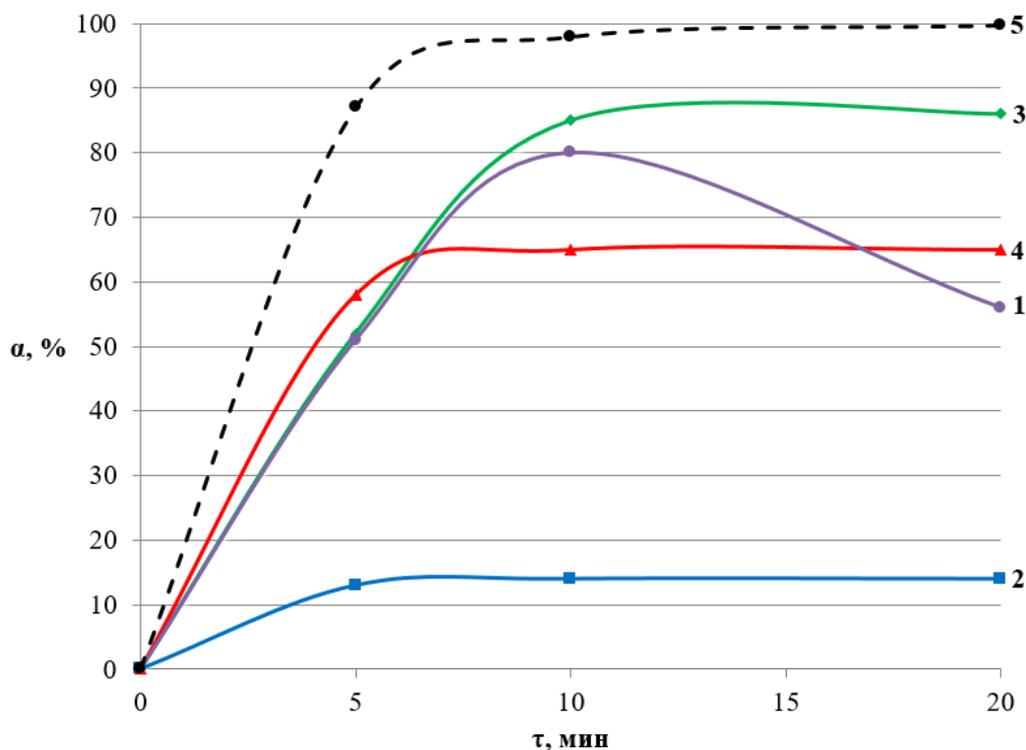


Рисунок 3.8 – Влияние флокулянтов на кинетику и эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях хлоридного фона. Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(\text{NaCl}) = 1$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{доб.}) = 1-5$ мг/л, $\text{pH} = 10$, добавки: 1 – без добавок, 2 – С-496, 3 – А-137, 4 – N-300, 5 – без добавок + последующая фильтрация.

Как мы видим, эффект воздействия флокулянтов при избытке хлоридов оказался не так положителен, как в случае ПАВ. Катионный флокулянт С-496 уменьшает степень извлечения до 14%, неионогенный N-300 практически не дает результата (конечная степень извлечения 65% против 56% в случае без добавок), и только анионный А-137 увеличивает степень извлечения до 86%. Однако, принимая во внимание, что «потолок» извлечения дисперсной фазы для хлоридных растворов, показанный на графике кривой 5, далек от достижения,

можно сказать, что применение флокулянтов для растворов с хлоридным фоном необосновано (в отличие от добавления ПАВ).

3.1.5. Влияние pH раствора и различных добавок на степень электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях нитратного фона

Нитраты появляются в разбавленных водных растворах, соответствующих промывным водам, из технологических растворов вскрытия РЗМ-содержащей руды азотнокислым способом, при реэкстракции ионообменных колонок, при растворении суммы гидроксидов РЗМ и во время других дополнительных стадий отделения каких-либо составляющих растворов с помощью азотной кислоты.

Экспериментально определенные зависимости эффективности извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} в условиях нитратного фона от pH среды с кинетикой протекания процесса (5, 10, 20 минут от начала процесса ЭФ) приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Влияние pH на кинетику и степень (α) электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях нитратного фона.

τ , мин.	α , % при pH						
	5	6	7	8	9	10	11
5	1	4	2	5	37	55	51
10	2	3	5	10	40	58	57
20	1	3	5	8	35	22	23

Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(\text{NaNO}_3) = 1$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л.

Как и в случае хлоридного фона, в данном случае есть фактор, затрудняющий процесс электролиза водного раствора – находящиеся в растворе 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.

В случае нитратного фона электрофлотационный процесс приобретает некоторую эффективность только начиная с pH=9 (до 40%), максимальная степень извлечения составила 58% при pH=10 через 10 минут обработки.

На рисунке 3.9 показано влияние микродобавок ПАВ на эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях нитратного фона.

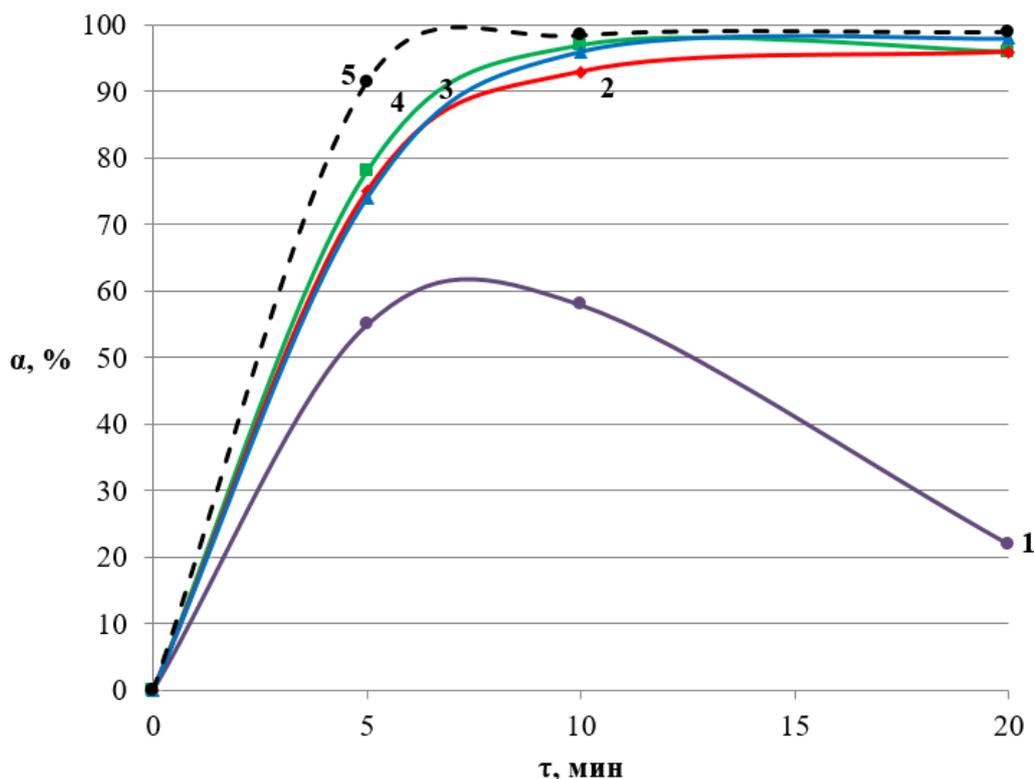


Рисунок 3.9 – Влияние ПАВ на кинетику и эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях нитратного фона. Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(\text{NaNO}_3) = 1$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{доб.}) = 1-5$ мг/л, pH = 10, добавки: 1 – без добавок, 2 – ПЭО-1500, 3 – Септапав, 4 – NaDDS, 5 – без добавок + последующая фильтрация.

Как видно из графика, все опробованные ПАВ дали положительный результат примерно одного порядка, степени извлечения для Септапав, NaDDS и ПЭО-1500 составили соответственно 98, 96 и 96% после 20 минут обработки (для сравнения, максимальная степень извлечения без добавок – 58% через 10 минут электрофлотации). К тому же, все они интенсифицируют процесс, в

среднем увеличивая степень извлечения на 20% уже через 5 минут после начала процесса. Эксперимент из двух стадий «электрофлотация + микрофильтрация» показал 99,5% степени извлечения.

Необходимо рассмотреть и эффект воздействия флокулянтов на электрофлотацию труднорастворимых соединений лантана в нитратном фоне. На рисунке 3.10 показана зависимость ЭФ извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} от природы добавляемого флокулянта.

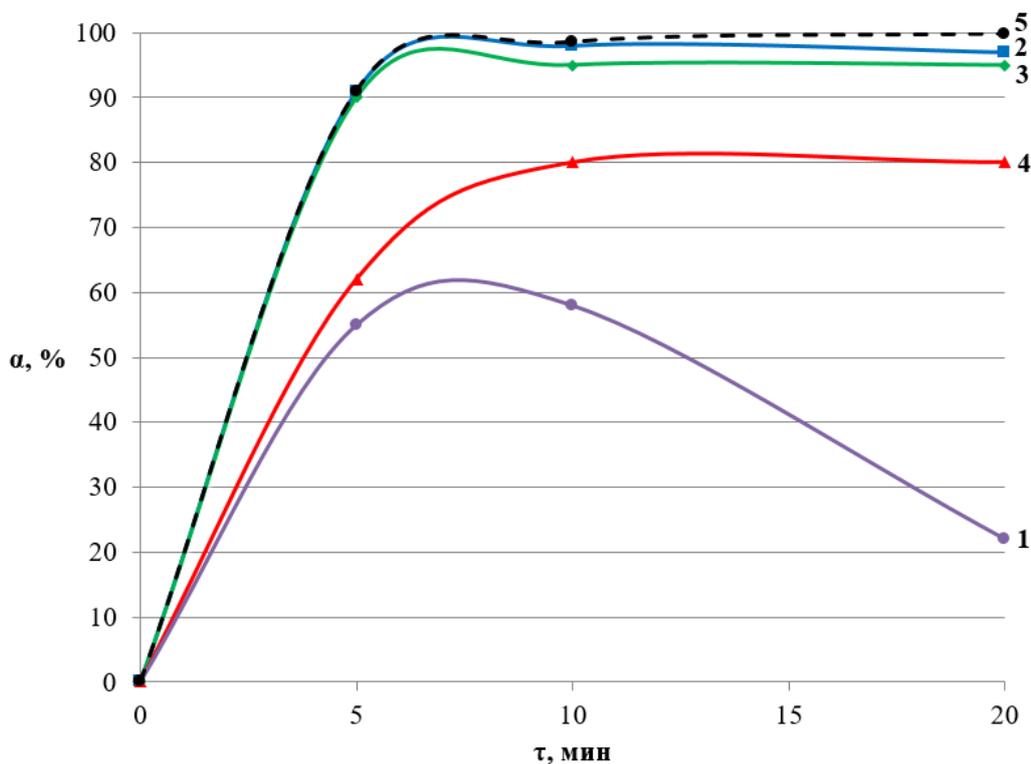


Рисунок 3.10 – Влияние флокулянтов на кинетику и эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях нитратного фона. Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(\text{NaNO}_3) = 1$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{доб.}) = 1-5$ мг/л, $\text{pH} = 10$, добавки: 1 – без добавок, 2 – С-496, 3 – А-137, 4 – N-300, 5 – без добавок + последующая фильтрация.

Высокую эффективность, по аналогии с ПАВ, показали катионный флокулянт С-496 и анионный флокулянт А-137, степень извлечения составила 97 и 95% соответственно. Причем, если сравнивать с ПАВ, то у флокулянтов лучше

проявился эффект интенсификации процесса – уже через 5 минут электрофлотации степень извлечения составляла более 90% (у ПАВ через 5 минут в среднем 75%). Неионогенный флокулянт N-300 тоже показал положительный результат, но не такой сильный, как С-496 и А-137: конечная степень извлечения составила порядка 80%.

3.1.6. Влияние pH раствора и различных добавок на степень электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях карбонатного фона

Карбонат-ионы преимущественно попадают в промывные воды РЗМ-перерабатывающих процессов при совместном осаждении редких земель (выведении их из технологических растворов) с помощью их перевода в нерастворимые и малорастворимые карбонаты.

В таблице 3.4 представлены зависимости эффективности извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} в условиях карбонатного фона от pH среды с кинетикой протекания процесса (5, 10, 20 минут от начала процесса ЭФ).

Таблица 3.4 – Влияние pH на кинетику и степень (α) электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях карбонатного фона.

τ , мин.	α , % при pH						
	5	6	7	8	9	10	11
5	16	20	62	12	10	11	10
10	8	18	68	13	10	11	13
20	5	16	71	8	12	13	14

Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(\text{NaNO}_3) = 1$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л.

Как видно из таблицы 3.4, ситуация в случае с карбонатным фоном в корне отличается от предыдущих растворов. Электрофлотация протекает с затруднениями. Единственное значение pH, при котором электрофлотационный процесс идет с достаточно высокой эффективностью – 7; процесс интенсивен и выдает степень извлечения 62% уже через 5 минут обработки раствора. В остальном диапазоне pH от 5 до 11 степень извлечения не превышает 10-20%.

Как уже было сказано ранее, причина изменения оптимального pH для проведения ЭФ – изменение состава дисперсной фазы, в котором преимущественно представлены карбонаты и гидрокарбонаты. Дальнейшее исследование извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} проводилось при $\text{pH}=7$.

На рисунке 3.11 показано влияние микродобавок ПАВ на эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях карбонатного фона.

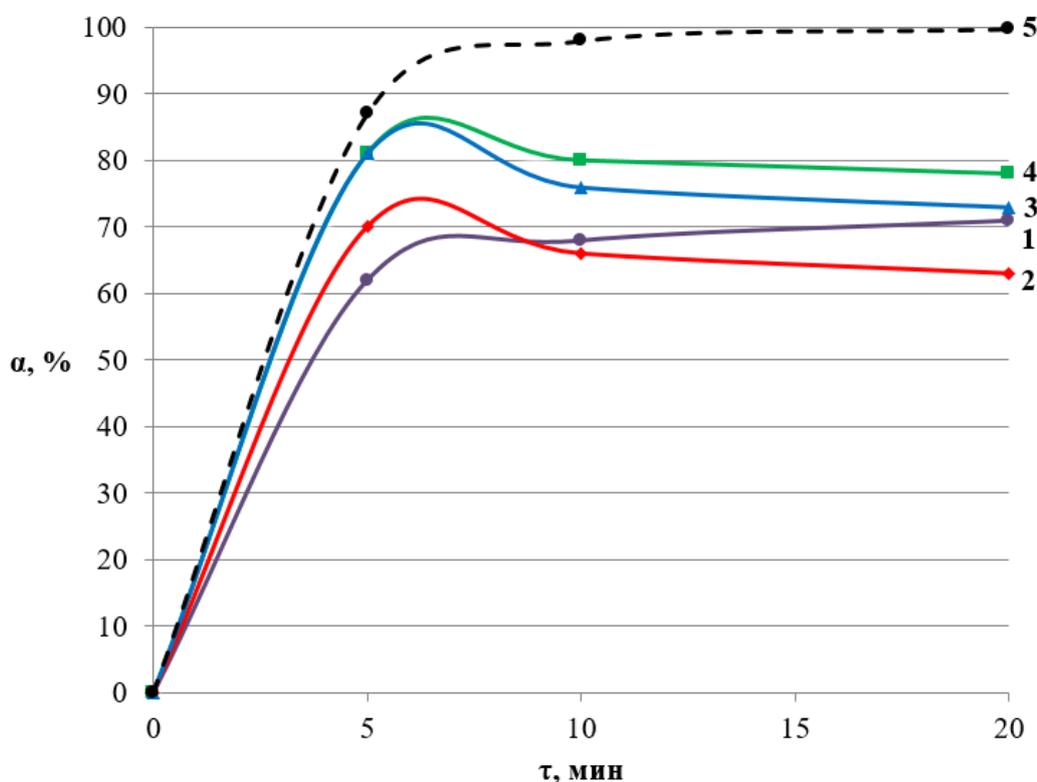


Рисунок 3.11 – Влияние ПАВ на кинетику и эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях карбонатного фона. Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{доб.}) = 1-5$ мг/л, $\text{pH} = 7$, добавки: 1 – без добавок, 2 – ПЭО-1500, 3 – Септапав, 4 – NaDDS, 5 – без добавок + последующая фильтрация.

Представленные на рисунке 3.11 экспериментальные данные показывают, что неионогенный ПАВ ПЭО-1500 не оказывает достаточного влияния на эффективность электрофлотации, а конечная степень извлечения на 8% меньше,

нежели в случае без добавок. Септапав и NaDDS интенсифицируют процесс на 10%, однако конечная степень извлечения у Септапав такая же, как без добавок, а у NaDDS на 8% больше. На основании этих данных можно сказать, что влияние ПАВ на процесс ЭФ извлечения в карбонатном фоне незначительно.

Проведенный двухстадийный опыт «электрофлотация + микрофильтрация» показал степень извлечения на уровне 99,8%, то есть, дисперсная фаза образуется в большом количестве, но не удастся извлечь ее на стадии электрофлотации с большей эффективностью.

На рисунке 3.12 показаны кривые зависимости электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} от природы применяемого флокулянта.

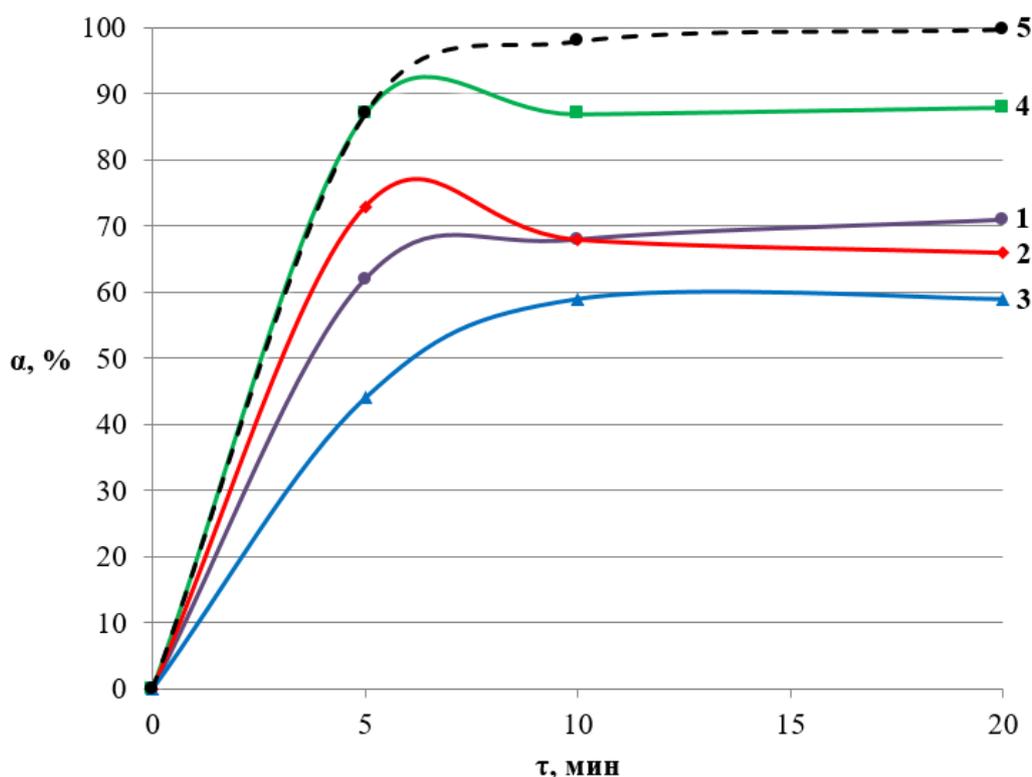


Рисунок 3.12 – Влияние флокулянтов на кинетику и эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях карбонатного фона. Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(Na_2CO_3) = 1$ г/л, $c(La^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(доб.) = 1-5$ мг/л, $pH = 7$, добавки: 1 – без добавок, 2 – С-496, 3 – А-137, 4 – N-300, 5 – без добавок + последующая фильтрация.

Как видно из рисунка 3.12, катионный и анионный флокулянт не оказали заметного влияния на эффективность процесса, и даже слегка ухудшили конечную степень извлечения La^{3+} . Однако, неионогенный флокулянт N-300 продемонстрировал положительную динамику: повысил и интенсивность процесса (конечная степень извлечения была достигнута уже через 5 минут), и эффективность до 88%.

3.1.7. Влияние pH раствора и различных добавок на степень электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях оксалатного фона

Оксалаты РЗМ образуются в результате совместного осаждения РЗМ при добавлении в технологические растворы щавелевой кислоты – это часто применяемая и широко используемая технология для перевода суммы концентрата РЗМ в нерастворимый вид с целью дальнейшего разделения и получения оксидов целевых элементов. В дальнейшем оксалаты в малых концентрациях могут попадать в промывные воды (разбавленные растворы).

В таблице 3.5 представлены зависимости эффективности извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} в условиях оксалатного фона от pH среды с кинетикой протекания процесса (5, 10, 20 минут от начала процесса ЭФ).

Таблица 3.5 – Влияние pH на кинетику и степень (α) электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях оксалатного фона.

τ , мин.	α , % при pH						
	5	6	7	8	9	10	11
5	30	41	51	59	37	19	11
10	38	48	50	69	48	25	19
20	32	45	53	68	41	26	17

Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л.

Как и в случае с карбонатным фоном, преимущественно дисперсная фаза представлена не гидроксидами и оксидами La^{3+} , а оксалатами, поэтому оптимальное значение pH для проведения электрофлотации смещено в кислую

зону и составляет $pH=8$. Процесс идет с меньшими затруднениями, чем в карбонатном фоне, максимальная степень извлечения без применения добавок составила 69% при $pH=8$ и примерно 20% меньше при $pH=6, 7, 9$.

На рисунке 3.13 показано влияние микродобавок ПАВ на эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях оксалатного фона.

Из экспериментальных данных, представленных на рисунке 3.13, следует, что катионный ПАВ снижает степень извлечения La^{3+} в условиях оксалатного фона до 38%, однако неионогенный и анионный ПАВ повышают степени извлечения до 85 и 91% соответственно; к тому же, увеличивается и скорость извлечения на 19 и 30% соответственно.

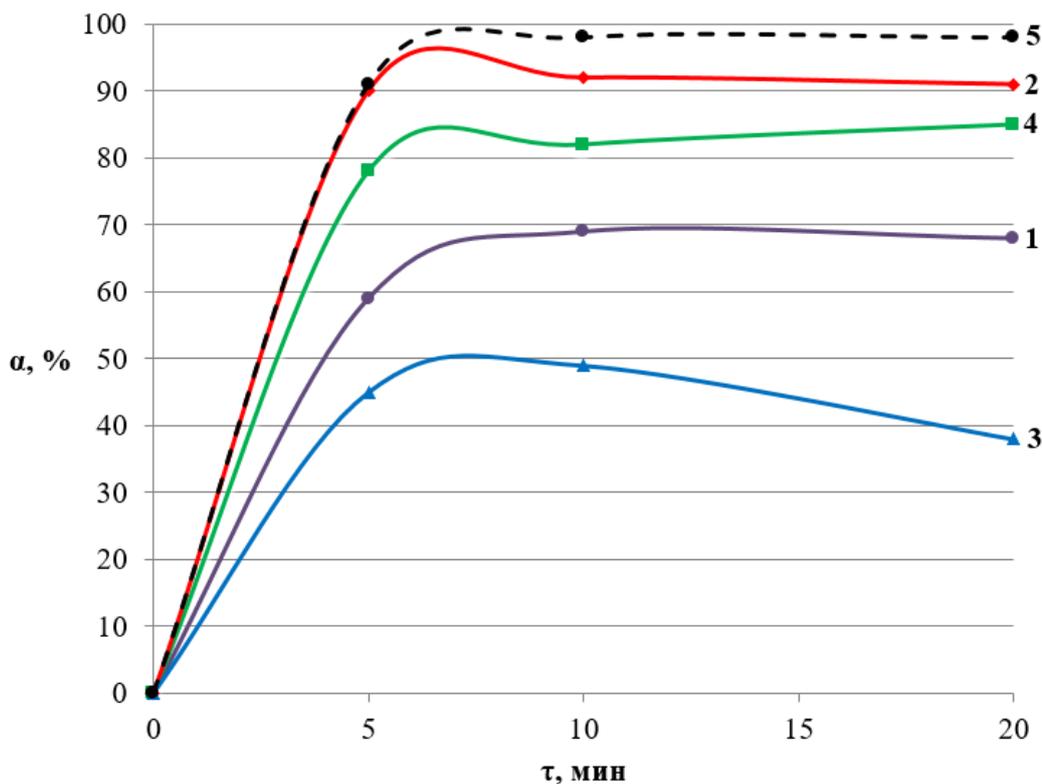


Рисунок 3.13 – Влияние ПАВ на кинетику и эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях оксалатного фона. Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(Na_2C_2O_4) = 1$ г/л, $c(La^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(доб.) = 1-5$ мг/л, $pH = 8$, добавки: 1 – без добавок, 2 – ПЭО-1500, 3 – Септапав, 4 – NaDDS, 5 – без добавок + последующая фильтрация.

Проведенный двухстадийный опыт «электрофлотация + микрофильтрация» показал степень извлечения на уровне 98%, что слегка меньше, чем в присутствии всех предыдущих фонов, однако, все равно значительно (и, естественно, больше, чем достигнутые значения лишь при использовании электрофлотационного процесса).

На рисунке 3.14 представлены полученные данные по влиянию флокулянтов на эффективность процесса ЭФ извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} из оксалатного раствора.

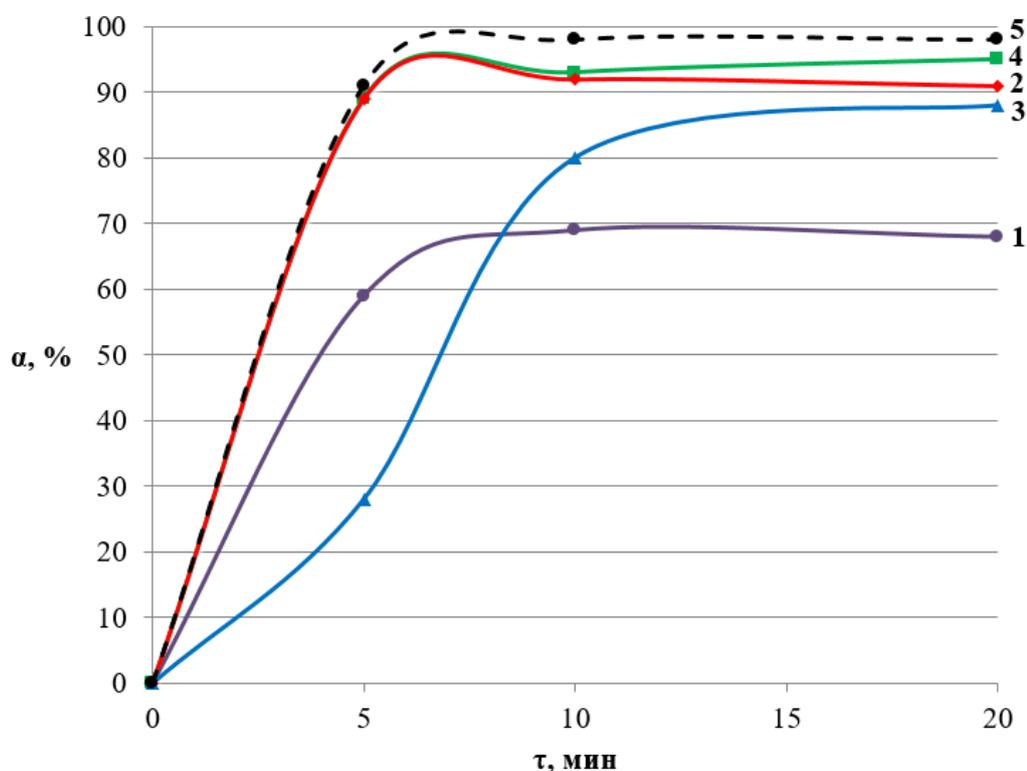


Рисунок 3.14 – Влияние флокулянтов на кинетику и эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях оксалатного фона. Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(Na_2C_2O_4) = 1$ г/л, $c(La^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(доб.) = 1-5$ мг/л, $pH = 8$, добавки: 1 – без добавок, 2 – С-496, 3 – А-137, 4 – N-300, 5 – без добавок + последующая фильтрация.

Как показывает график 3.14, добавление всех флокулянтов положительно сказывается на эффективности электрофлотации, причем С-496 и N-300

дополнительно ускоряют процесс (через 5 минут проведения процесса степень извлечения уже на 30% больше, чем в отсутствие добавок). А-137 также увеличивает конечную степень извлечения, однако, «притормаживает» процесс, снижая его интенсивность в первые 5-7 минут. Самым эффективным оказался неионогенный флокулянт (среди ПАВ также лучшим оказалась добавка неионогенной природы), показав результат 95%.

3.1.8. Размер и поверхностный заряд частиц дисперсной фазы, содержащей La^{3+} , в условиях различных фонов

Размер частиц дисперсной фазы влияет на эффективность флотации и кинетику процесса извлечения: чем больше размер труднорастворимых соединений, тем больше теоретическая эффективность и интенсивность электрофлотационного процесса.

Зависимость диаметра частиц от природы электролита при $\text{pH}=10$ в форме дифференциальной функции распределения представлена на рисунке 3.15, в форме интегральной функции на рисунке 3.16. Для корректного сравнительного анализа были выбраны фоны, электрофлотация которых эффективно протекает в одном и том же диапазоне pH – хлоридный, нитратный и сульфатный.

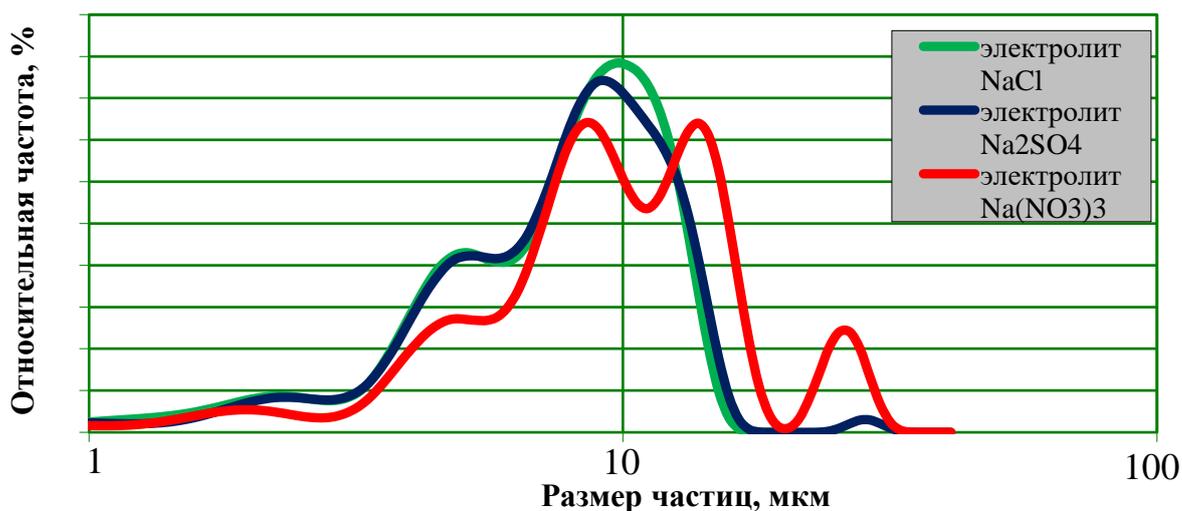


Рисунок 3.15 – Зависимость диаметра частиц труднорастворимых соединений лантана от природы электролита при $\text{pH} = 10$, дифференциальные кривые.

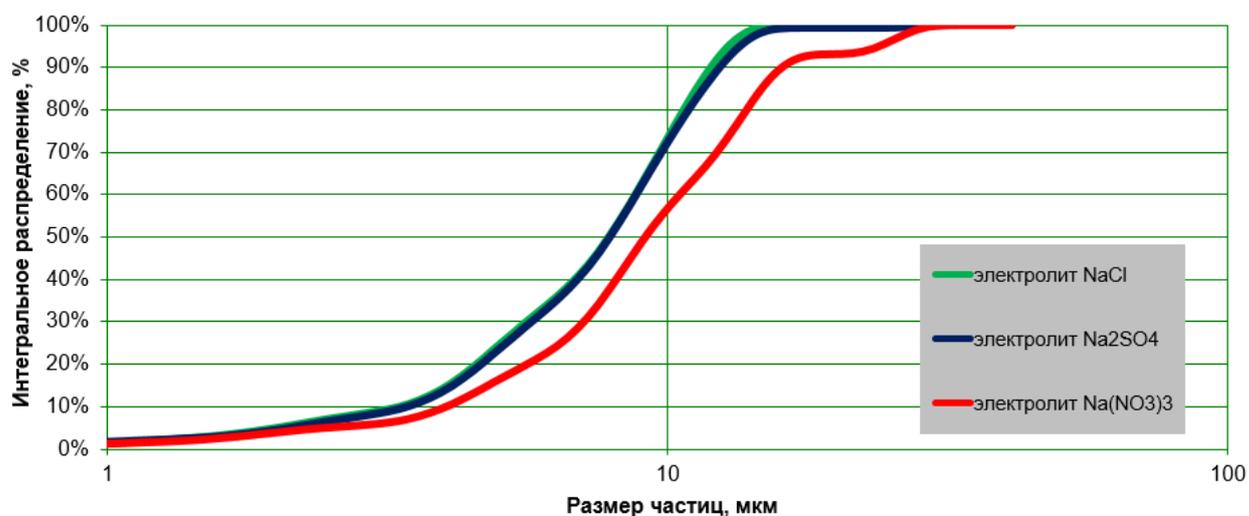


Рисунок 3.16 – Зависимость диаметра частиц труднорастворимых соединений лантана от природы электролита при pH = 10, интегральные кривые.

Установлено, что основной размер частиц находится в диапазоне 5-15 мкм. Природа электролита не оказывает большое влияние (возможно, в силу малых концентраций фонов), наиболее крупные частицы наблюдаются в электролите на основе NaNO_3 . Полученные значения в 5-15 мкм подтверждают представленные ранее экспериментальные результаты: такой размер частиц достаточен для ЭФ извлечения со эффективностью более 95%.

Еще одним шагом по установлению основных характеристик частиц дисперсной фазы стало измерение их поверхностных зарядов. Полученные в ходе измерений поверхностные заряды частиц (ζ -потенциалы) показаны в таблице 3.6. Для сравнения рядом с ζ -потенциалами приведены степени ЭФ извлечения α в соответствующих системах.

Исследования, проведенные по ЭФ, показали, что низкая флотационная активность наблюдается для дисперсной фазы, имеющей отрицательный ζ – потенциал [80]. Данное утверждение легко коррелирует с приведенными в таблице 3.6 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).

Таблица 3.6 – ζ -потенциалы дисперсной фазы оксидов и гидроксидов лантана в различных фоновых электролитах с добавлением ПАВ.

	NaNO ₃		NaCl		Na ₂ SO ₄		Na ₂ CO 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 эксперимента: pH=10 для NaNO₃, NaCl и Na₂SO₄, pH=7 для Na₂CO₃, с (фона) = 1 г/л, с (La³⁺) ≤ 200 мг/л, с (доб.) = 1-5 мг/л, J_v = 0,4 А/л, τ = 20 мин.

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 SO₄²⁻ на поверхности дисперсной фазы. В обоих случаях ПАВ значительно повышают степень извлечения, но не оказывают воздействия на заряд поверхности частиц дисперсной фазы. В целом, ПАВ увеличивают степень извлечения труднорастворимых соединений лантана за счет увеличения гидрофобности поверхности, т.е. происходит стандартная замена молекул воды в составе гидратированных соединений лантана на молекулы ПАВ.

Размещенные в главе 3.1 экспериментальные данные были частично опубликованы автором в статьях и материалах тезисов конференций [81-99].

3.2. Извлечение труднорастворимых соединений La^{3+} из концентрированных водных растворов электролитов

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

Поэтому, при проектировании технологических схем и создании технологии нельзя руководствоваться лишь полученными зависимостями для разбавленных растворов: это было бы некорректно. Для полноты картины в различных условиях работы были проведены испытания ЭФ процесса извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} для каждого фона в условиях увеличенных концентраций фоновых анионов.

3.2.1. Влияние добавок на электрофлотационное извлечение La^{3+} из концентрированных растворов в условиях хлоридного фона

Влияние ПАВ (Септапав, ПЭО-1500, NaDDS) на эффективность ЭФ извлечения La^{3+} из концентрированных растворов с содержанием NaCl 100 г/л показано на рисунке 3.17.

Отметим, что степень извлечения La^{3+} без добавления ПАВ практически не изменилась по сравнению с разбавленными растворами: увеличение концентрации NaCl с 1 до 100 г/л не произвело негативного эффекта (56% при 1 г/л и 58% при 100 г/л). Таким образом, еще раз подтверждаются полученные ранее в других работах данные по ЭФ извлечению цветных и редкоземельных

металлов, что основную роль в процессе подъема дисперсных частиц малого диаметра ($d_{cp}=10$ мкм в нашем случае) в пенный слой играют пузырьки водорода, выделяющиеся на катоде, а не кислород, образующийся при анодном процессе.

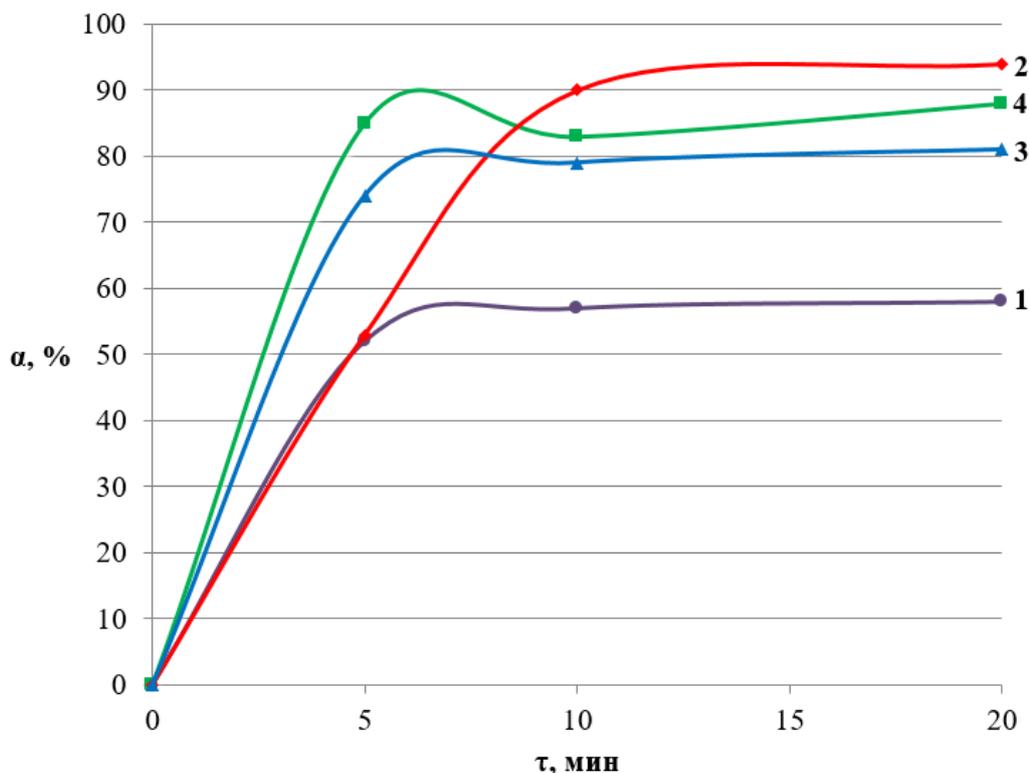


Рисунок 3.17 – Влияние ПАВ на кинетику и эффективность ЭФ извлечения La^{3+} в условиях хлоридного фона из концентрированных растворов. Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(NaCl) = 100$ г/л, $c(La^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(доб.) = 1-5$ мг/л, $pH = 10$, добавки: 1 – без добавок, 2 – ПЭО-1500, 3 – Септапав, 4 – NaDDS.

Как видно из представленных на рисунке 3.17 данных, все ПАВ в разной степени положительно повлияли на извлечение труднорастворимых соединений La^{3+} : без добавок $\alpha=58\%$, при добавлении ПЭО-1500 $\alpha=94\%$, Септапав $\alpha=81\%$, NaDDS $\alpha=88\%$, т.е. неионогенное ПАВ оказало наибольшее положительное влияние на степень извлечения.

3.2.2. Влияние добавок на электрофлотационное извлечение La^{3+} из концентрированных растворов в условиях сульфатного фона

Влияние различных добавок на эффективность ЭФ извлечения La^{3+} из концентрированных растворов с содержанием Na_2SO_4 100 г/л показано на рисунке 3.18 (ПАВ) и 3.19 (флокулянты).

Установлено, что максимальная степень извлечения La^{3+} из сульфатной системы без добавок составляет 85% через 10 минут, а потом начинает снижаться. На основании этих данных можно сделать вывод, что система флотируется быстро, но пенный слой нестабилен и достаточно быстро разрушается. Катионное и анионное ПАВ улучшают конечный результат до 97% и 64% соответственно (рисунок 3.18).

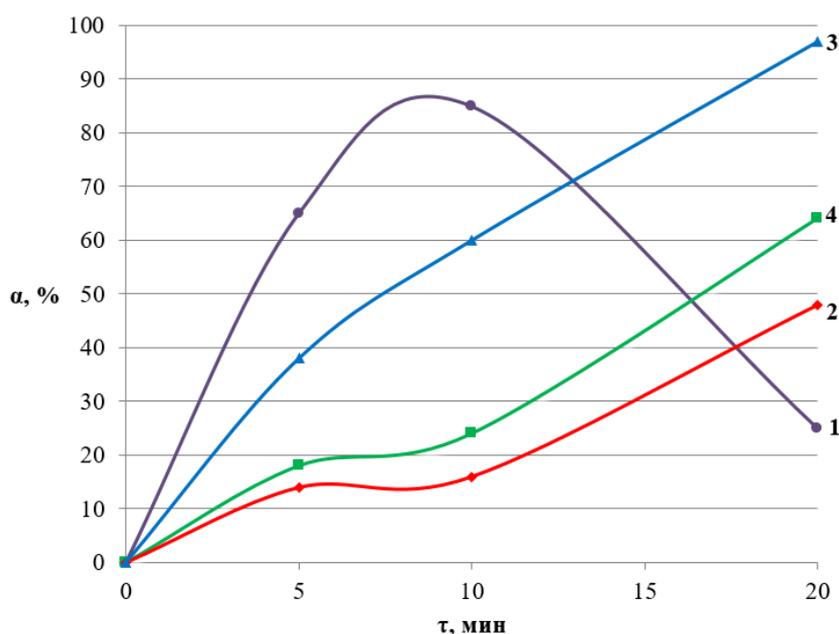


Рисунок 3.18 – Влияние ПАВ на кинетику и эффективность ЭФ извлечения La^{3+} в условиях сульфатного фона из концентрированных растворов. Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 100$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{доб.}) = 1-5$ мг/л, $\text{pH} = 10$, добавки: 1 – без добавок, 2 – ПЭО-1500, 3 – Септапав, 4 – NaDDS, 5 – С-496, 6 – М-345.

После получения результатов по эффективности извлечения La^{3+} с добавлением ПАВ было решено рассмотреть зависимости

электрофлотационного процесса в присутствии флокулянтов той же природы, что и ПАВ, при введении которых были получены наилучшие результаты. Как видно из рисунка 3.19, максимальная степень извлечения для катионного флокулянта С-496 достигла 67%, для анионного М-345 – 35%, то есть меньше, чем для ПАВ аналогичной природы.

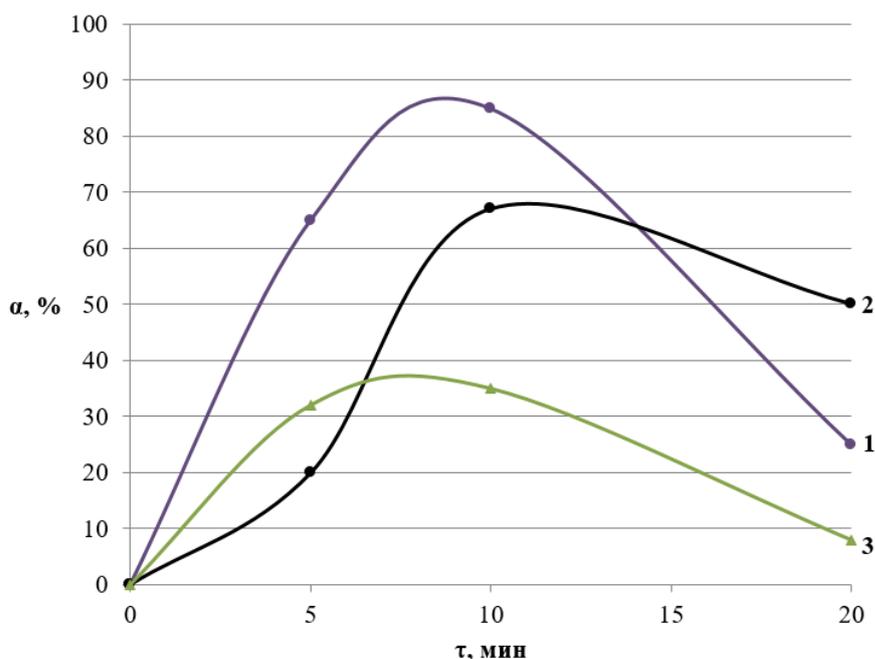


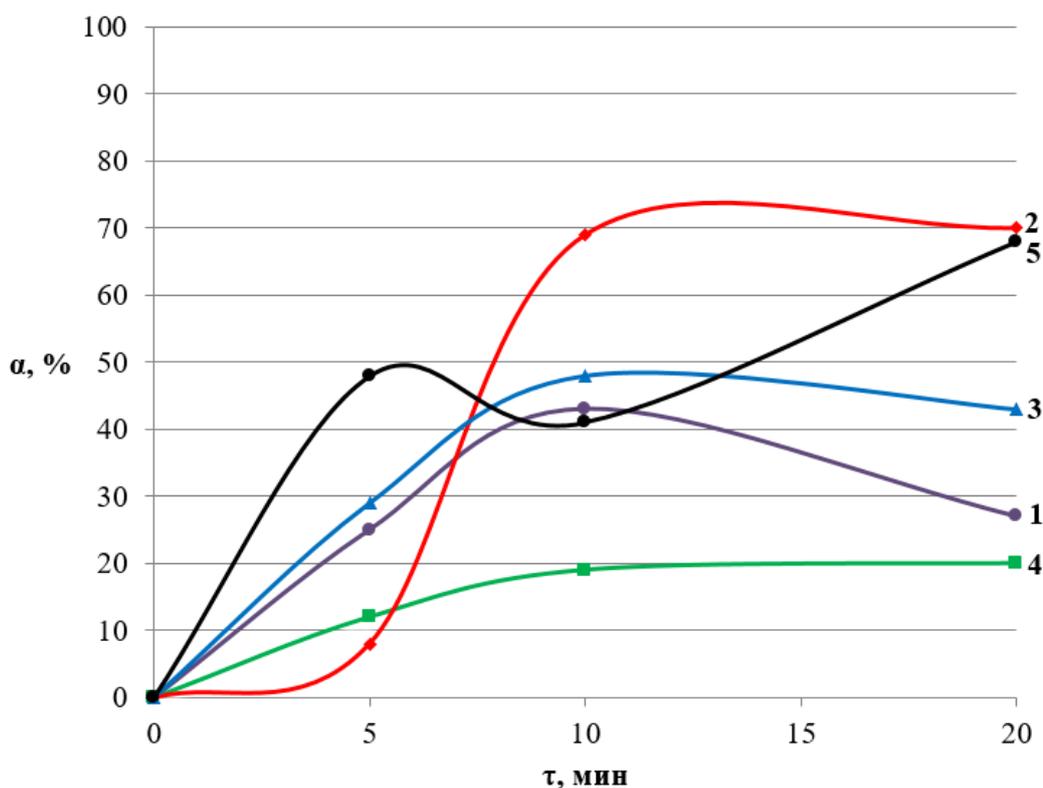
Рисунок 3.19 – Влияние флокулянтов на кинетику и эффективность ЭФ извлечения La^{3+} в условиях сульфатного фона из концентрированных растворов. Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 100$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{доб.}) = 1-5$ мг/л, $\text{pH} = 10$, добавки: 1 – без добавок, 2 – С-496, 3 – М-345.

Также были проведены эксперименты по фильтрации раствора после электрофлотации с применением катионного и анионного флокулянтов. Степени извлечения составили соответственно 93 и 98%, что позволяет сделать вывод о том, что дисперсной фазы в течение электрофлотации извлекается меньше, чем образуется, и есть теоретическая возможность повысить эффективность процесса.

3.2.3. Влияние добавок на электрофлотационное извлечение La^{3+} из концентрированных растворов в условиях карбонатного фона

Влияние различных добавок на эффективность ЭФ извлечения La^{3+} из концентрированных растворов с содержанием Na_2CO_3 100 г/л показано на рисунке 3.20.

Как показано на рисунке 3.20, электрофлотация труднорастворимых соединений La^{3+} в условиях карбонатного фона без добавок протекает не настолько интенсивно и эффективно, как в присутствии других фонов (аналогичная ситуация с затруднением ЭФ в условиях избытка карбонат-ионов наблюдалась в разбавленных растворах).



Рисунке 3.20 – Влияние ПАВ и флокулянтов на кинетику и эффективность ЭФ извлечения La^{3+} в условиях карбонатного фона из концентрированных растворов. Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 100$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{доб.}) = 1-5$ мг/л, $\text{pH} = 7$, добавки: 1 – без добавок, 2 – ПЭО-1500, 3 – Септапав, 4 – NaDDS, 5 – N-300.

Степень извлечения достигает 43% через 10 минут. Добавление анионного ПАВ подавляет процесс извлечения La^{3+} , катионное ПАВ не сильно влияет на процесс электрофлотационного извлечения (повышает α на 10%), а введение неионогенного ПАВ так же, как неионогенного флокулянта N-300 значительно увеличивает степень извлечения (на 30%), которая достигает 70 и 68% соответственно.

Также проводились фильтрация раствора на обеззоленных фильтрах после электрофлотации с применением неионогенного флокулянта. Степень извлечения составила 98%.

3.2.4. Влияние добавок на электрофлотационное извлечение La^{3+} из концентрированных растворов в условиях оксалатного фона

Полученные экспериментальные данные по эффективности извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} в условиях оксалатного фона приведены в таблице 3.7.

В случае с концентрированным раствором 100 г/л $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ плотность образовавшейся дисперсной фазы настолько велика, что конструктивные особенности непроточного лабораторного электрофлотатора не позволяют совершить эксперимент. Поэтому, были проведены исследования труднорастворимых соединений La^{3+} при концентрации оксалата 10 г/л.

Таблица 3.7 – Влияние различных ПАВ на кинетику и эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях оксалатного фона.

Время, мин	Степень извлечения α , %			
	Без добавок	Септапав	ПЭО-1500	NaDDS
5	12	30	11	36
10	50	48	14	31
20	64	49	15	30
+фильтрация	93	93	89	91

Условия эксперимента: $J_V = 0,4$ А/л, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{доб.}) = 1-5$ мг/л, $\text{pH} = 8$

По данным, представленным в таблице 3.7, видно, что все виды ПАВ отрицательно влияют на эффективность извлечения оксалатов лантана. В первые 5 минут катионное и анионное ПАВ интенсифицируют процесс (на 20%), однако далее процесс замедляется, пенный продукт разрушается. Максимальная эффективность процесса без добавок достигает 64%. Возможно, добавление большей концентрации ПАВ может улучшить эффективность процесса ЭФ.

Во всех случаях последующая фильтрация раствора на обеззоленных фильтрах существенно увеличивает степень извлечения La^{3+} , которая достигает 93%, т.е. La^{3+} практически весь находится в виде труднорастворимых соединений.

3.2.5. Влияние добавок на электрофлотационное извлечение La^{3+} из концентрированных растворов в условиях нитратного фона

Интенсивность и эффективность процесса ЭФ извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} в условиях нитратного фона с концентрацией 100 г/л показана на рисунке 3.20.

Как видно из рисунка 3.21, электрофлотационный процесс извлечения La^{3+} в условиях нитратного фона без добавок протекает достаточно эффективно: конечная степень извлечения равна 77%. Добавление ПАВ различной природы замедляет процесс электрофлотации и снижает его эффективность. Т.к. из всех ПАВ наилучший результат продемонстрировало Септапав, был изучен ЭФ процесс при введении в систему катионного флокулянта. Обнаружено, что введение катионного флокулянта С-496 положительно влияет на степень извлечения., которая увеличивается на 10% и достигает 87%.

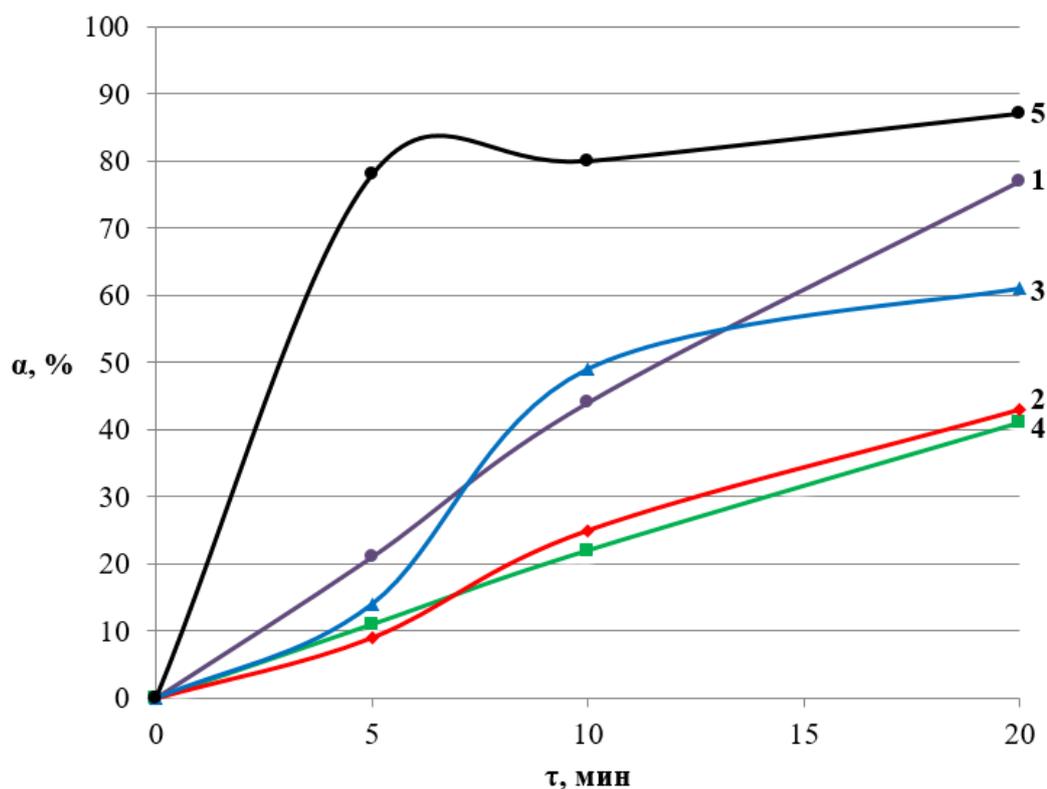


Рисунок 3.21 – Влияние ПАВ и флокулянтов на кинетику и эффективность ЭФ извлечения La^{3+} в условиях нитратного фона из концентрированных растворов.

Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(\text{NaNO}_3) = 100$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{доб.}) = 1-5$ мг/л, $\text{pH} = 10$, добавки: 1 – без добавок, 2 – ПЭО-1500, 3 – Септапав, 4 – NaDDS, 5 – С-496.

Тест по фильтрации ЭФ-обработанного раствора без добавок показал конечную степень извлечения на уровне 99%, т.е. присутствует потенциал для оптимизации условий процесса с целью увеличения эффективности.

После получения результатов по ЭФ извлечению труднорастворимых соединений La^{3+} в условиях нитратного фона с концентрацией 100 г/л возникла необходимость проверить растворы с еще большей концентрацией нитратного фона. 300 г/л – такая концентрация была выбрана для следующего шага экспериментов – вполне соответствует по содержанию ионов NO_3^- концентрированному раствору выщелачивания руды азотной кислотой.

Результаты по ЭФ извлечению La^{3+} из концентрированных растворов в условиях нитратного фона повышенной концентрации приведены в таблице 3.9.

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

В таблице 3.8 представлены результаты, полученные при оставлении раствора в лабораторном электрофлотаторе после окончания двадцатиминутного эксперимента (после прекращения подачи токовой нагрузки).

Таблица 3.8 – Влияние различных ПАВ на эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} из концентрированных растворов в условиях нитратного фона повышенной концентрации.

Время, мин	Степень извлечения α , %			
	Без добавок	Септапав	ПЭО-1500	NaDDS
5	20	13	15	26
10	33	20	25	39
20	47	41	40	44
20 минут после окончания флотации	81	75	71	73

Условия эксперимента: $J_V = 0,4$ А/л, $c(\text{NaNO}_3) = 300$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{доб.}) = 1-5$ мг/л, $\text{pH} = 10$

Несмотря на выключенный ток, частицы дисперсной фазы продолжали всплывать, объединенные в крупные хлопья. Через 20 минут после окончания ЭФ отбирались конечные пробы, при анализе которых выяснилось, что степень извлечения увеличилась в случае всех фонов и примененных добавок. При добавлении ПАВ различной природы максимальные степени извлечения

увеличились на 30% и оказались примерно одинаковыми (в диапазоне 71-75%); степень извлечения в случае без добавок выросла до 81%.

В таблице 3.9 показаны результаты эксперимента, который было решено поставить в связи с получением данных о повышении эффективности процесса извлечения, когда раствор остается во флотаторе после выключения тока.

Таблица 3.9 – Результаты эксперимента по совмещению электрофлотации и флотации (остаточное газонасыщение).

Время, мин	α (La ³⁺), %
5	20
10	50
10 минут после ЭФ	78
20 минут после ЭФ	82
30 минут после ЭФ	87
+ фильтрация	98

Условия эксперимента: $J_V = 0,6$ А/л, $c(\text{NaNO}_3) = 300$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, рН = 10

Сначала, в течение 10 минут, проводился электрофлотационный процесс при указанных выше условиях (отметим, что сила тока была увеличена до 0,6 А/л для создания т.н. «толчка тока» с целью массивованного газонасыщения раствора). Далее подача тока была прекращена, велось наблюдение за происходящими в лабораторном электрофлотаторе процессами и отбор проб каждые 10 минут (через 10, 20, 30 минут после завершения ЭФ). Через 3-4 минуты после прекращения подачи токовой нагрузки дисперсная фаза начала самопроизвольно всплывать большими хлопьями. Степень извлечения неуклонно росла и через 30 минут после выключения тока составила 87%. Тест на микрофильтре показал степень извлечения 98%.

Таким образом, можно сделать вывод, что при подобных условиях необязательно держать систему под током более 10 минут, достаточно

относительно кратковременная токовая нагрузка; далее процесс флотации происходит самопроизвольно.

В таблице 3.10 представлены результаты изучения влияния объемной плотности тока на процесс ЭФ извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} в условиях нитратного фона с концентрацией 300 г/л.

Таблица 3.10 – Влияние объемной плотности тока на эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях нитратного фона без добавок.

Время, мин	Степень извлечения α , %	
	$J_V = 0,4$ А/л	$J_V = 0,6$ А/л
5	34	12
10	33	49
20	47	36
20 минут после окончания ЭФ	81	82

Условия эксперимента: $c(\text{NaNO}_3) = 300$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $\text{pH} = 10$

По данным из таблицы 3.10 видно, что зависимость степени извлечения лантана проходит через максимум (49%) при плотности тока 0,6 А/л через 10 минут ЭФ процесса, а потом начинает снижаться, что объясняется разрушением перешедших в пенный слой флотокомплексов из-за сильной турбулизации потока. При плотности тока 0,4 А/л степень извлечения постепенно увеличивается и достигает 47% через 20 минут.

Также были установлены степени извлечения La^{3+} после прекращения подачи токовой нагрузки. Установлено, что через 20 минут после окончания эксперимента можно увеличить эффективность процесса более чем на 30% вне зависимости от значения плотности тока. Конечные значения степеней извлечения лантана при плотности тока 0,4 и 0,6 А/л находятся в одном диапазоне и соответственно равны 81-82%.

Таким образом, можно сделать вывод, что в данных условиях (очень концентрированные нитратные растворы) выгодней использовать плотность

тока, равную 0,4 А/л, так как это более эффективно экономически с точки зрения затрат электроэнергии.

3.2.6. Зависимость среднего размера и ζ -потенциала частиц дисперсной фазы от состава раствора

Как и в случае с разбавленными растворами, важным моментом в объяснении причин эффективности процесса и влияния добавок на увеличение степени извлечения является изучение таких свойств дисперсной фазы, как средний размер ее частиц и их поверхностный заряд (ζ -потенциал). Полученные экспериментальные данные по средним диаметрам частиц приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Зависимость среднего размера частиц дисперсной фазы от природы электролита.

Фон	NaCl	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃	Na ₂ C ₂ O ₄
Размер частиц d, мкм	16-20	7-8	9-10	14-16	9-10

Условия эксперимента: pH=7/8/10, с (фона) = 100 г/л, с (Na₂C₂O₄) = 10 г/л, с (La³⁺) ≤ 200 мг/л.

Исходя из данных, представленных в таблице 3.11, можно сделать вывод, что диаметр частиц дисперсной фазы La³⁺ (гидроксид, оксид, карбонат, оксалат) достаточно крупный – от 7 до 20 мкм, и находится примерно в том же диапазоне, что и в случае разбавленных растворов.

Самый маленький средний размер частиц зарегистрирован в случае карбонатного фона, соответственно, как показано п. 3.2.3, степени извлечения в карбонатной системе ниже, чем в остальных. Самый большой средний размер частиц дисперсной фазы (16-20 мкм) соответствует хлоридному фону, и, как показано в п. 3.2.1, эффективность ЭФ процесса в данном фоне наилучшая.

То есть, полученные экспериментальные данные по степеням извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} взаимосвязаны с полученными значениями размеров частиц в зависимости от природы фонового аниона; чем крупнее частица, тем проще добиться высокой эффективности ЭФ процесса.

Экспериментально определенные показатели дисперсной фазы, характеризующие ее способность к электрофлотационному извлечению, ζ -потенциалы частиц, приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Зависимость ζ -потенциала частиц дисперсной фазы от природы электролита.

Фон	NaCl	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃	Na ₂ C ₂ O ₄
ζ -потенциал, мВ	0	0	-4	-1	-7

Условия эксперимента: pH=7/8/10, c (фона) = 100 г/л, c (Na₂C₂O₄) = 10 г/л, c (La³⁺) ≤ 200 мг/л.

Показанные в таблице 3.12 значения ζ -потенциалов частиц дисперсной фазы ожидаемо находятся вблизи изоэлектрической точки.

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.

Размещенные в главе 3.2 экспериментальные данные были частично опубликованы автором в статьях [100, 101].

3.3. Извлечение и разделение смеси труднорастворимых соединений La^{3+} и $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ из водных растворов в непроточном флотаторе

Как уже было сказано ранее, РЗМ всегда извлекаются из руд в виде смеси, а не в виде индивидуальных элементов, а при дальнейшей переработке эта смесь разделяется. По массовой доле самыми значимыми элементами являются церий и лантан.

В таблице 3.13 представлен состав раствора после "первого передела" – переработки монацитовых руд классическим способом и первичного разделения и концентрирования. Содержит 5 компонентов высокой концентрации и "следы" – малые концентрации сопутствующих элементов.

Таблица 3.13 – Состав раствора после вскрытия монацитовых руд.

№	компонент	концентрация, г/л
1	церий	146
2	лантан	80,2
3	празеодим	15,5
4	неодим	41,8
5	самарий	3
6-11	европий, диспрозий, иттрий, тербий, стронций	1

Так как основным сопутствующим элементом для лантана является церий (к тому же, по концентрации превосходит его почти в 2 раза), необходимо изучить зависимости их совместного извлечения и возможность разделения смеси с применением электрофлотационной технологии.

3.3.1. Электрофлотационное разделение смеси La^{3+} и Ce^{3+}

Как известно, по классической схеме разделения элементов смеси РЗМ весь церий, находящийся в трехвалентном состоянии, предварительно окисляют до четырехвалентного с целью эффективного отделения. Однако, важным

моментом являлось изучение возможности разделения трехвалентного церия и лантана без предварительного перевода церия в четырехвалентный вид.

Данные по ЭФ извлечению смеси La^{3+} и Ce^{3+} приведены на рисунке 3.22.

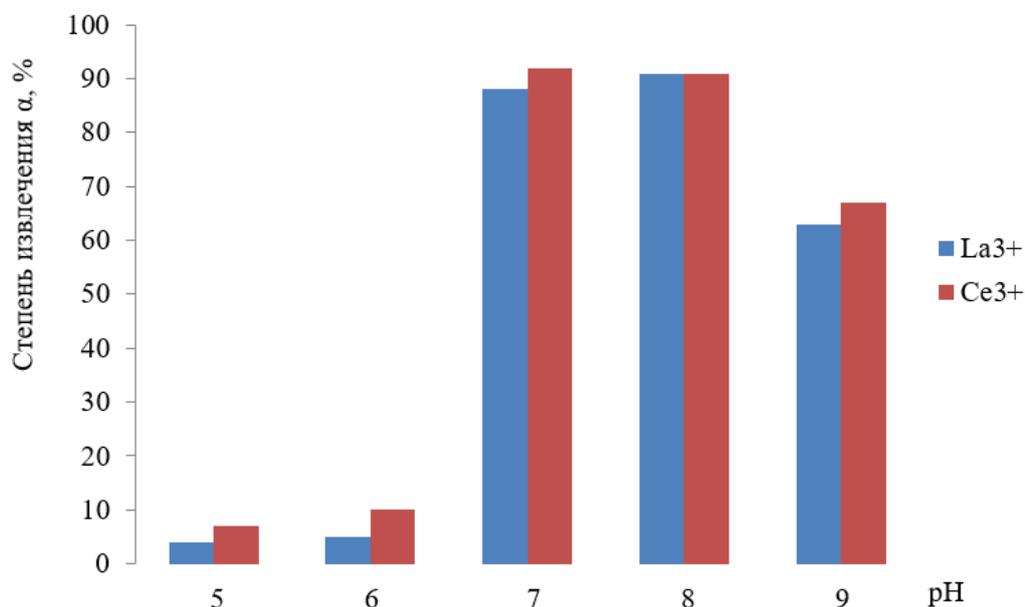


Рисунок 3.22 – Влияние pH на электрофлотационное извлечение La^{3+} и Ce^{3+} . Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, $c(\text{NaNO}_3) = 1$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{Ce}^{3+}) = \leq 200$ мг/л, $c(\text{Ce}^{3+}) : c(\text{La}^{3+})$ 2:1, время процесса – 20 минут.

Как показано на представленных на рисунке 3.22 данных, ситуация с извлечением La^{3+} в случае присутствия в растворе труднорастворимых соединений Ce^{3+} в корне меняется. В диапазоне pH 5-6 степень извлечения обоих элементов не превышает 10%, однако при достижении pH=7 и выше степень извлечения резко возрастает до значений на уровне 90% и более.

Такую зависимость можно объяснить взаимной сорбцией труднорастворимых частиц друг относительно друга: диапазон pH эффективного извлечения La^{3+} увеличивается из-за образования дисперсной фазы Ce^{3+} .

Но, как видно из полученных результатов, селективное разделение La^{3+} и Ce^{3+} в заданных условиях с использованием электрофлотации вряд ли возможно

– степень извлечения обоих элементов друг относительно друга на всем исследованном диапазоне рН находится в пределах $\pm 5\%$.

То есть, для эффективного разделения труднорастворимых соединений лантана и церия необходимо предварительное переведение Ce^{3+} в Ce^{4+} .

3.3.2. Перевод ионов Ce^{3+} в Ce^{4+} с использованием электрохимического окисления и озонирования

Эффективным способом перевода ионов церия из трехвалентного состояния в четырехвалентное является применение электрохимического окисления в электролизере мембранного типа.

В работе [102] авторами предложена установка электроокисления Ce^{3+} , схема которой представлена на рисунке 3.23.

Раствор азотной кислоты помещали в емкость 5, раствор нитрата церия отфильтровывали, помещали в емкость 6. Температуру проведения процесса устанавливали при помощи термостата 7. Режим токовой нагрузки на электродах задавали, используя источник тока 2, и поддерживали постоянной во время проведения процесса.

Электролизер состоит из двух камер, в одной из которых вращается азотная кислота, в другой – нитрат церия, при этом для растворения нитрата церия используется та же концентрация кислоты, что в катодной камере. Католит и анолит непрерывно циркулируют со скоростью 13,8 л/час по изолированным контурам, объем анодной и катодной камер – 55 см³. Для разделения анодного и катодного пространств использовали анионообменную мембрану МА-41, анодом служил платинированный ниобий, катодом – нержавеющая сталь. Площадь электродов 0,225 дм².

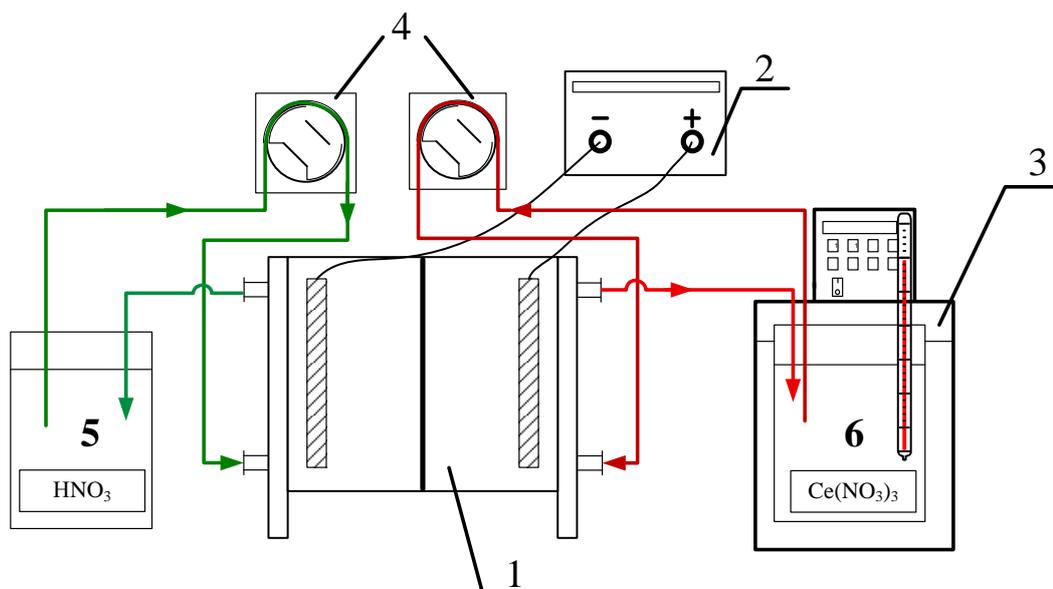


Рисунок 3.23 – Принципиальная схема установки для электроокисления ионов церия;

1 – мембранный электролизер, 2 – источник постоянного тока, 3 – термостат, 4 – перистальтические насосы, 5 – емкость с азотной кислотой, 6 – емкость с нитратом церия.

Были определены оптимальные параметры электроокисления ионов церия (III) из модельных растворов: плотность тока ($1,5-2 \text{ А/дм}^2$), начальная концентрация ионов церия ($100-150 \text{ г/л}$), температура ($T = 20^\circ\text{C}$), концентрация азотной кислоты ($10-15 \text{ г/л}$). Установлена возможность электроокисления ионов церия (III) из производственного раствора с выходом по току 65% и степенью окисления ионов церия (III) вплоть до 100% .

Для дополнительного окисления (доокисления) оставшихся в трехвалентном состоянии ионов церия можно использовать этап окисления озоном (озонирования) раствора. Для проведения опытов по озонированию использовался стандартный озонатор с мощностью выработки до 400 мг/ч O_3 . Зависимость количества окисленного с помощью озона церия от pH раствора приведена на рисунке 3.24.

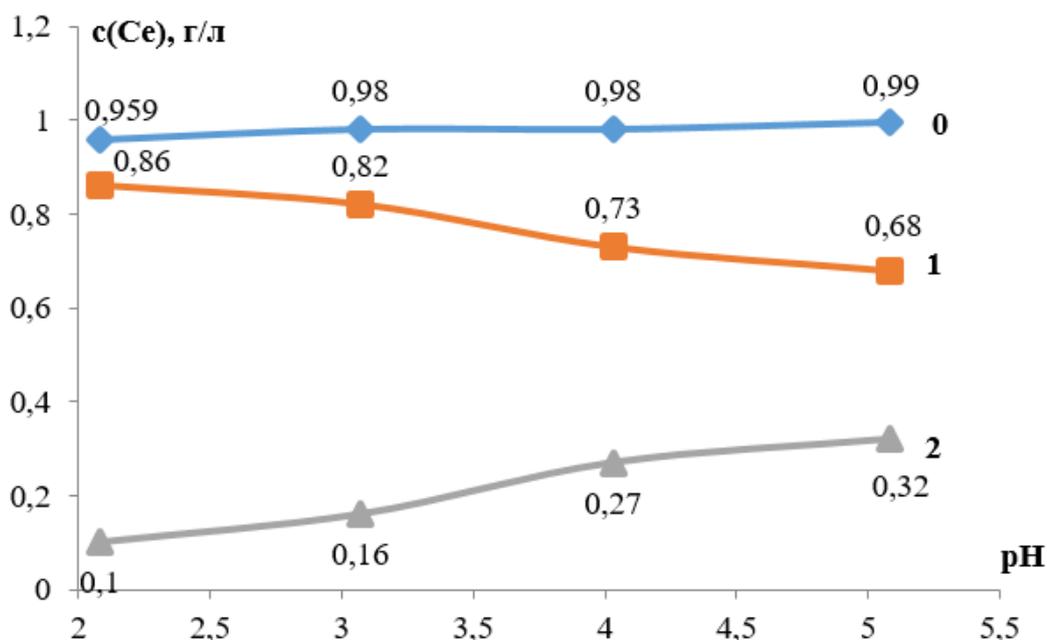


Рисунок 3.24 – Зависимость концентрации церия начального от pH после озонирования: 0 – $Se_{\text{общ}}$, 1 – Се (III), 2 – Се (IV), время процесса 60 мин.

Приведенные на рисунке 3.24 экспериментальные данные показывают, что после часа обработки до 32% церия при $pH=5$ окисляются из трехвалентного в четырехвалентное состояние.

Таким образом, поставив на цикличное озонирование раствор с самыми малыми концентрациями Se^{3+} , оставшийся после электроокисления в мембранном электролизере, можно доокислить последние «хвосты» трехвалентного церия. Добавление этапа озонирования целесообразно с точки зрения ресурсосбережения и повышения эффективности процессов извлечения и разделения РЗМ.

Обобщая, можно утверждать, что комбинация технологий электрохимического окисления и озонирования способна перевести практически весь трехвалентный церий в четырехвалентную форму как в случае концентрированных растворов, так и в случае разбавленных. Сопутствующие ионы La^{3+} и их соединения останутся в той же форме, т.к. в случае рассматриваемых водных растворов лантан не проявляет другие степени

окисления, кроме +3. Когда весь церий окислен, можно рассматривать возможность электрофлотационного разделения La^{3+} и Ce^{4+} .

3.3.3. Электрофлотационное разделение смеси La^{3+} и Ce^{4+}

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.

Важным параметром в данном разделе необходимо назвать коэффициент разделения K_p , который является безразмерной величиной и считается как отношение конечных степеней извлечения Ce^{4+} к La^{3+} (формулу расчета см. в п. 2.2).

Исследования, проведенные с растворами при $\text{pH}=3$, показали значения K_p на уровне 2,5-3, однако, степень извлечения труднорастворимых соединений Ce^{4+} находится на уровне 10-15%, что делает неэффективным проведение процесса: необходимо слишком много циклов ЭФ обработки раствора, чтобы достигнуть достаточно высокой конечной степени извлечения Ce^{4+} . Опыты проводили при условиях: $J_v = 0,4$ А/л, $c(\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaNO}_3) = 1$ г/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{Ce}^{3+}) = \leq 200$ мг/л, $c(\text{Ce}^{4+}) : c(\text{La}^{3+}) 2:1$, время процесса – 20 минут.

Следующим шагом стало проведение аналогичных опытов при $\text{pH}=4$. Зависимость полученного коэффициента разделения от характера фонового электролита в процессе ЭФ смеси La^{3+} и Ce^{4+} показана в таблице 3.18.

Как видно из таблицы 3.14, K_p достаточно велики, но, опять же, как и в случае с $\text{pH}=3$, ситуация осложняется малой степенью извлечения Ce^{4+} – даже в самом лучшем случае, при добавлении анионного ПАВ NaDDS, она не превышает 19% (без добавок – 14%). Таким образом, следующим шагом необходимо исследовать тот же процесс при $\text{pH}=5$.

Таблица 3.14 – Зависимость коэффициента разделения от природы фонового электролита.

	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃
K _p макс.	3,8	2,1	1,7

Условия: $J_V = 0,4$ А/л, c (фона) = 1 г/л, c (La³⁺) ≤ 200 мг/л, c (Ce³⁺) ≤ 200 мг/л, c (Ce⁴⁺) : c (La³⁺) 2:1, $\tau = 20$ минут, pH=4.

В качестве основных добавок применялись катионный флокулянт и катионное ПАВ, на основании ранее опубликованных данных о том, что эти виды добавок позволяют интенсифицировать процесс ЭФ извлечения труднорастворимых соединений Ce⁴⁺ и повысить его эффективность [56].

Влияние фона и добавок на степень извлечения и разделения La³⁺ и Ce⁴⁺ при pH=5 показаны в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Влияние природы фона и ПАВ на степень извлечения электрофлотационного извлечения и разделения La³⁺ и Ce⁴⁺.

Фон	Степень извлечения α , % при времени процесса τ , мин					
	5		10		20	
	Ce ⁴⁺	La ³⁺	Ce ⁴⁺	La ³⁺	Ce ⁴⁺	La ³⁺
Na ₂ CO ₃	21	5	9	2	4	1
NaCl	27	8	30	2	30	2
Na ₂ SO ₄	8	2	21	13	20	8
NaNO ₃ +Септапав	45	9	54	28	48	18
NaNO ₃	19	19	15	15	10	5

Условия: $J_V = 0,4$ А/л, c (фона) = 1 г/л, c (La³⁺) ≤ 200 мг/л, c (Ce³⁺) ≤ 200 мг/л, c (Ce⁴⁺) : c (La³⁺) 2:1, c (доб.) = 1-5 мг/л, pH=5.

Чтобы более показательно представить полученные данные, целесообразным будет пересчитать степени извлечения в коэффициенты разделения. Соответствующие данные представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Влияние природы фона и ПАВ на степень извлечения электрофлотационного извлечения и разделения La^{3+} и Ce^{4+} .

Фон	Коэф. разделения K_p при времени процесса τ , мин		
	5	10	20
Na_2CO_3	4,2	4,5	4
$NaCl$	3,4	15	15
Na_2SO_4	4	1,7	2,5
$NaNO_3$ +Септапав	5	1,9	2,7
$NaNO_3$	1	1	2

Условия: $J_v = 0,4$ А/л, c (фона) = 1 г/л, c (La^{3+}) \leq 200 мг/л, c (Ce^{3+}) \leq 200 мг/л, $c(Ce^{4+}) : c(La^{3+})$ 2:1, c (доб.) = 1-5 мг/л, pH=5.

Таким образом, анализируя данные, представленные в таблицах 3.15 и 3.16, можно определить системы, в которых имеет место быть достаточно эффективное электрофлотационное разделение La^{3+} и Ce^{4+} без применения добавок при pH=5 – это хлоридная (α до 30%, максимальный $K_p=15$) и сульфатная (α до 21%, максимальный $K_p=4$).

В карбонатном фоне, несмотря на высокие значения K_p , конечная степень извлечения слишком мала, а в нитратном фоне заметного разделения не отмечено. Септапав положительно влияет как на степень извлечения, так и на коэффициент разделения в условиях нитратного фона.

3.3.4. Электрофлотационное разделение смеси La^{3+} и Ce^{4+} с добавлением катионного флокулянта

Эффективным средством для повышения индивидуальной степени извлечения четырехвалентного церия является введение в раствор катионного флокулянта [56]. Влияние катионного флокулянта С-496 для систем с различной концентрацией фонового аниона на кинетику ЭФ процесса и степень извлечения представлено в таблицах 3.17-3.20.

Таблица 3.17 – Влияние катионного флокулянта С-496 на кинетику ЭФ процесса и степень извлечения La^{3+} и Ce^{4+} в условиях карбонатного фона.

Время τ , мин	Степень извлечения α , % при концентрации Na_2CO_3 , г/л					
	1		10		100	
	Ce^{4+}	La^{3+}	Ce^{4+}	La^{3+}	Ce^{4+}	La^{3+}
5	94	78	31	24	4	10
10	94	79	30	25	5	7
20	93	75	38	29	7	5
20+фильтрация	98	91	99	90	95	54

Условия: $J_V = 0,4$ А/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{Ce}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{Ce}^{4+}) : c(\text{La}^{3+})$ 2:1, $c(\text{C-496}) = 1-5$ мг/л, $\text{pH}=5$.

Как видно из таблицы 3.17, введение в электролит С-496 положительно влияет на степень извлечения, повышая ее в случае разбавленных растворов с 21 до 94% для Ce^{4+} и с 5 до 79% для La^{3+} , однако, к сожалению, не дает селективности извлечения. При 1 г/л фоновой соли эффективность процесса высокая, при 10 и 100 г/л пропорционально снижается и, в итоге, избыток карбонат-ионов практически полностью подавляет процесс, несмотря на добавление флокулянта.

Дополнительно были проведены испытания по увеличению концентрации С-496 с 1-5 до 10 мг/л, но резульативные показатели оказались примерно на том же уровне, что и в случае концентрации 1-5 мг/л.

Однако, опыты по последующей фильтрации раствора показали, что двухступенчатой комбинацией «электрофлотация+микрофильтрация» реально извлечь до 95% дисперсной фазы, содержащей Ce^{4+} , даже при концентрации карбоната 100 г/л, т.е., существует крупный «задел» для повышения эффективности ЭФ процесса.

В отличие от карбонатного фона, при введении С-496 в нитратную систему достигаются положительные результаты по селективности (см. таблицу 3.18). Для растворов с концентрацией фона 1 г/л $K_p = 3$, для 10 г/л $K_p = 2,2$, для 100 г/л $K_p = 2$ после 20 минут ЭФ обработки.

Таблица 3.18 – Влияние катионного флокулянта С-496 на кинетику ЭФ процесса и степень извлечения La^{3+} и Ce^{4+} в условиях нитратного фона.

Время τ , мин	Степень извлечения α , % при концентрации NaNO_3 , г/л					
	1		10		100	
	Ce^{4+}	La^{3+}	Ce^{4+}	La^{3+}	Ce^{4+}	La^{3+}
5	84	39	84	43	17	6
10	87	33	93	42	58	33
20	86	29	93	43	78	39
20+фильтрация	96	95	99	99	99	98

Условия: $J_V = 0,4$ А/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{Ce}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{Ce}^{4+}) : c(\text{La}^{3+})$ 2:1, $c(\text{C-496}) = 1-5$ мг/л, $\text{pH}=5$.

К тому же, во всем диапазоне фоновых концентраций степени извлечения достаточно высоки и даже при 100 г/л нитрата составляют до 78% по Ce^{4+} и до 39% по La^{3+} , что является достаточно хорошим показателем. Увеличение концентрации С-496 до 10 мг/л не показало положительных или отрицательных эффектов.

Опыты по последующей фильтрации раствора показали, что двухступенчатая комбинация «электрофлотация+микрофильтрация» может выдавать степень извлечения до 95-99%.

Таблица 3.19 – Влияние катионного флокулянта С-496 на кинетику ЭФ процесса и степень извлечения La^{3+} и Ce^{4+} в условиях хлоридного фона.

Время τ , мин	Степень извлечения α , %	
	Ce^{4+}	La^{3+}
5	83	34
10	92	37
20	95	39
20+фильтрация	99	91

Условия: $J_V = 0,4$ А/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{Ce}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{Ce}^{4+}) : c(\text{La}^{3+})$ 2:1, $c(\text{C-496}) = 1-5$ мг/л, $c(\text{фона}) = 1$ г/л, $\text{pH}=5$.

Как и в случае с нитратным фоном, С-496 гораздо сильнее в данных условиях увеличивает степень извлечения Ce^{4+} , нежели La^{3+} , и позволяет достигнуть значения $K_p = 2,4$ (см. таблицу 3.19). Эффективность процесса очень высока, степень извлечения Ce^{4+} составляет 95% и почти достигает результата, полученного при двухступенчатой электрофлотации+микрофльтрации (99%). При концентрации С-496 в 2-4 раза больше указанной, степени извлечения остаются в пределах тех же значений, что указаны в таблице, $\pm 3\%$.

Таблица 3.20 – Влияние катионного флокулянта С-496 на кинетику ЭФ процесса и степень извлечения La^{3+} и Ce^{4+} в условиях сульфатного фона.

Время τ , мин	Степень извлечения α , % при концентрации Na_2SO_4 , г/л					
	1		10		100	
	Ce^{4+}	La^{3+}	Ce^{4+}	La^{3+}	Ce^{4+}	La^{3+}
5	86	70	63	12	53	10
10	92	70	83	17	73	4
20	83	68	83	20	75	4
20+фльтрация	99	94	95	42	94	10

Условия: $J_V = 0,4$ А/л, $c(\text{La}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{Ce}^{3+}) \leq 200$ мг/л, $c(\text{Ce}^{4+}) : c(\text{La}^{3+})$ 2:1, $c(\text{С-496}) = 1-5$ мг/л, $\text{pH}=5$.

Исходя из данных, представленных в таблице 3.20, можно сказать, что избыток сульфат-анионов очень негативно влияет на извлечение труднорастворимых соединений La^{3+} из раствора (и даже на само наличие лантансодержащей дисперсной фазы), однако, почти не влияет на эффективность извлечения дисперсной фазы, содержащей Ce^{4+} . Таким образом, рассчитанные коэффициенты разделения составляют 1,3 при 1 г/л фона, 4,9 при 10 г/л фона и 18,8 при 100 г/л фона соответственно.

Результаты тестов «электрофлотация+микрофльтрация» показали, что почти все ионы Ce^{4+} находятся в составе извлекаемых труднорастворимых соединений вне зависимости от концентрации сульфат-анионов, но с лантаном ситуация противоположная: степень извлечения после фльтрации при 1 г/л

фона с 94% уменьшается до 42% при 10 г/л фона и до 10% при 100 г/л фона, т.е., труднорастворимых соединений, содержащих лантан, при высокой концентрации сульфатов не образуется.

3.4. Извлечение и разделение смеси труднорастворимых соединений La^{3+} и Ce^{4+} из водных растворов в проточном флотаторе

Важным этапом в изучении ЭФ извлечения лантана является исследование совместного извлечения лантана и церия (как РЗМ с самой большой массовой долей в руде) в электрофлотаторе проточного типа, аналогичном используемым на реальном производстве. Методика эксперимента приведена в п.2.6 методической части. На данной установке были установлены параметры извлечения и селективного разделения $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ в хлоридных, нитратных и сульфатных системах.

3.4.1. Извлечение и разделение смеси труднорастворимых соединений La^{3+} и Ce^{4+} в присутствии сульфатного фона (проточный режим)

В данном пункте описаны экспериментальные данные, полученные при изучении извлечения и разделения La^{3+} и Ce^{4+} в проточном полупромышленном флотаторе из растворов, содержащих сульфат-анионы.

Как видно по таблице 3.21, наличие большого количества сульфат-анионов отрицательно влияет на извлечение дисперсной фазы, содержащей La^{3+} , но почти не уменьшает степень извлечения дисперсной фазы с Ce^{4+} . Даже при отсутствии добавок, при $\text{pH}=5$ данная система демонстрирует довольно высокие показатели извлечения Ce^{4+} и, соответственно, высокие показатели коэффициента разделения (от 12,3 до 4,7).

Таблица 3.21 – Степень извлечения и коэффициенты разделения лантана и церия в условиях сульфатного фона без применения добавок.

Время, τ	α (La ³⁺), %	α (Ce ⁴⁺), %	Kp
10	3	37	12,3
20	8	61	7,6
30	17	80	4,7
40	59	80	1,3
50	60	81	1,3
60	69	81	1,1

Условия: c (Ce⁴⁺) = 100 мг/л, c (La³⁺) = 50 мг/л, $pH_{нач.}=5$, pH после 30 мин. работы = 10, c (Na₂SO₄) = 10 г/л.

На рисунке 3.25 приведена наглядная кинетическая зависимость совместного ЭФ извлечения лантана и церия из сульфатного фона.

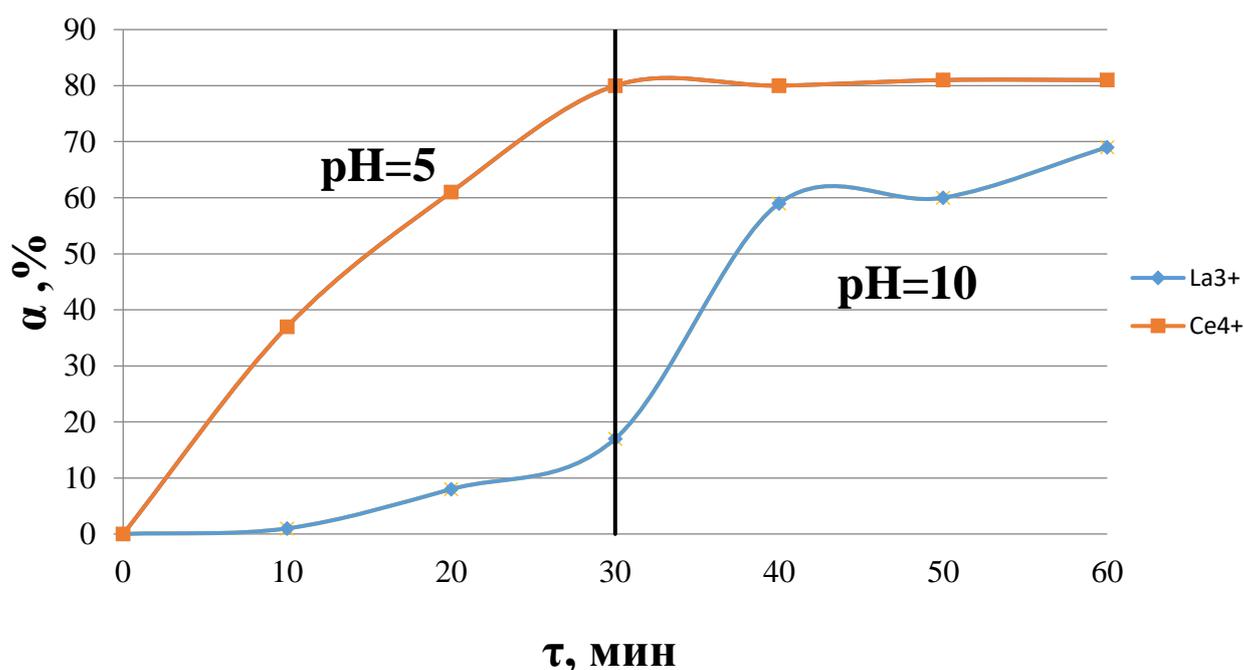


Рисунок 3.25 – Степень извлечения лантана и церия в условиях сульфатного фона без применения добавок: c (Ce⁴⁺) = 100 мг/л, c (La³⁺) = 50 мг/л, $pH_{нач.}=5$, pH после 30 мин. работы = 10, c (Na₂SO₄) = 10 г/л.

Теоретически, подбор правильной добавки (ПАВ или флокулянта) может увеличить коэффициент разделения путем селективного повышения степени извлечения одного из компонентов. В этой работе целью являлся подбор такой

добавки, которая бы селективно увеличивала степень извлечения церия, не повышая эффективность увеличения лантана.

В таблице 3.22 указаны полученные экспериментальные данные по кинетике совместного ЭФ извлечения и коэффициентам разделения церия и лантана в присутствии сульфатного фона при добавлении катионного флокулянта Praestol 650 TR.

Таблица 3.22 – Степень извлечения и коэффициенты разделения лантана и церия в условиях сульфатного фона с применением флокулянта Praestol 650 TR.

Время, τ	α (La^{3+}), %	α (Ce^{4+}), %	K_p
10	10	17	1,7
20	11	19	1,7
30	11	20	1,8
40	15	31	2
50	17	36	2,1
60	37	45	1,2
70	48	54	1,1
80	63	74	1,1

Условия: $c(\text{Ce}^{4+}) = 50$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 25$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 50 мин работы = 10, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10$ г/л, $c(\text{TR-650}) = 5$ мг/л.

На рисунке 3.26 приведена наглядная кинетическая зависимость совместного ЭФ извлечения лантана и церия из сульфатного фона в присутствии катионного флокулянта Praestol 650 TR. Как видно из этого рисунка и данных, приведенных в таблице 3.22, диапазон разницы между степенями извлечения лантана и церия по сравнению с опытом без добавок уменьшился: добавление флокулянта незначительно улучшило извлечение лантана на первом этапе опыта ($\text{pH}=5$) и очень значительно снизило степень извлечения церия. Это привело к снижению коэффициента разделения.

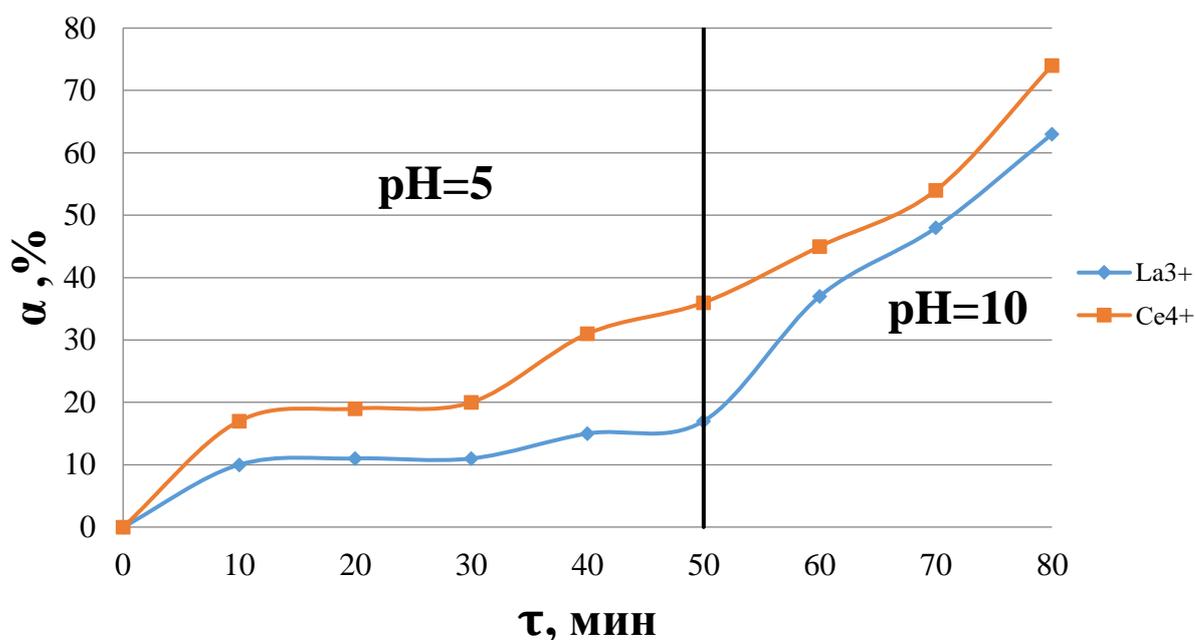


Рисунок 3.26 – Степень извлечения лантана и церия в условиях сульфатного фона с применением катионного флокулянта: $c(\text{Ce}^{4+}) = 50$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 25$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин. работы = 10, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10$ г/л, $c(\text{TR-650}) = 5$ мг/л.

Далее было изучено влияние концентрации целевых компонентов на эффективность процесса ЭФ извлечения. В таблице 3.23 представлены данные эксперимента, проведенного при начальных концентрациях лантана и церия на уровне 100 и 50 мг/л (в 2 раза больше, чем ранее) в присутствии катионного флокулянта.

Таблица 3.23 – Степень извлечения и коэффициенты разделения лантана и церия в условиях сульфатного фона с добавкой Praestol 650 TR

Время, τ	$\alpha(\text{La}^{3+})$, %	$\alpha(\text{Ce}^{4+})$, %	K_p
10	2	15	7,5
20	2	31	15,5
30	7	41	5,9
40	9	48	5,3
50	15	54	3,6
60	25	54	2,1

Условия: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин работы = 10, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10$ г/л, $c(\text{TR-650}) = 5$ мг/л.

На рисунке 3.27 приведена наглядная кинетическая зависимость совместного ЭФ извлечения лантана и церия из сульфатного фона в присутствии катионного флокулянта Praestol 650 TR в условиях повышенной концентрации лантана и церия.

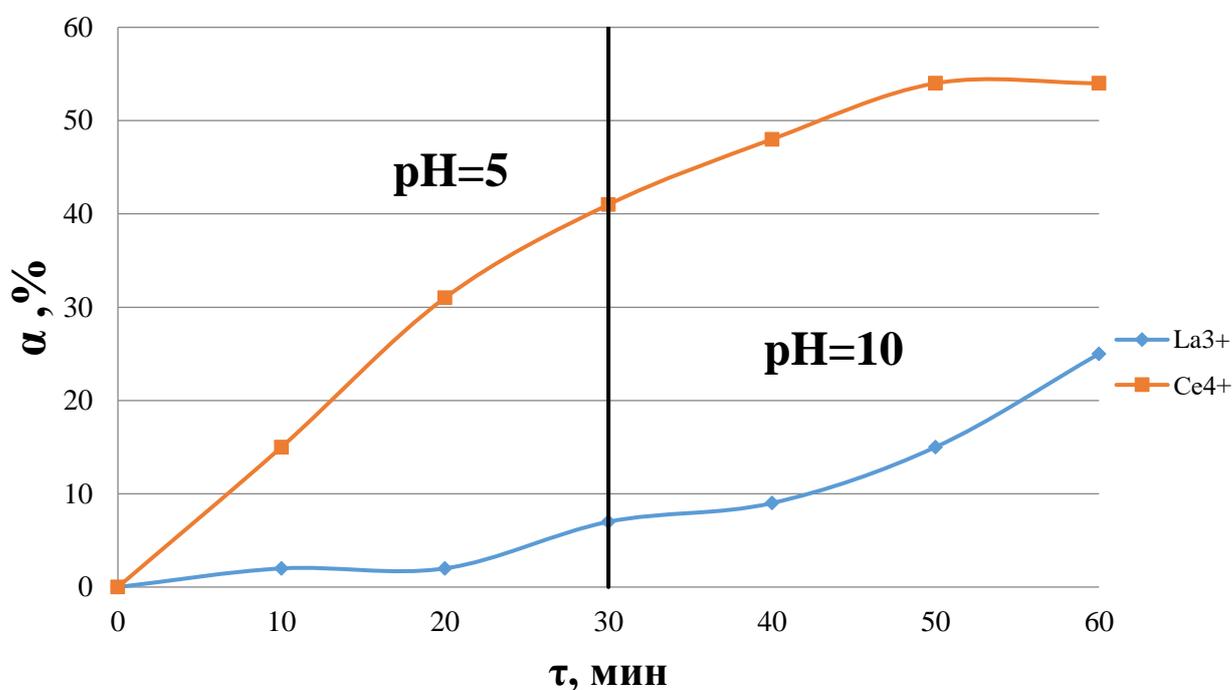


Рисунок 3.27 – Степень извлечения лантана и церия в условиях сульфатного фона с применением катионного флокулянта: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин. работы = 10, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10$ г/л, $c(\text{TR-650}) = 5$ мг/л.

Судя по полученным результатам, приведенным в таблице 3.23 и на рисунке 3.26, повышенные концентрации целевых компонентов Ce^{4+} и La^{3+} отрицательно влияют на максимальную степень извлечения как для лантана, так и для церия, однако, коэффициент разделения увеличился, т.к. на извлечение лантана повышение начальной концентрации оказало более негативный эффект.

По аналогии с катионным флокулянтом, было решено провести эксперимент с добавлением катионного ПАВ (Септапав). Полученные экспериментальные результаты приведены в таблице 3.24.

Таблица 3.24 – Степень извлечения и коэффициенты разделения лантана и церия в условиях сульфатного фона с добавкой Септапав.

Время, τ	α (La^{3+}), %	α (Ce^{4+}), %	K_p
10	38	74	1,9
20	39	79	2
30	45	86	1,9
40	82	90	1
50	84	90	1
60	85	92	1

Условия: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин работы = 10, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10$ г/л, $c(\text{Септапав}) = 5$ мг/л

На рисунке 3.28 приведена наглядная кинетическая зависимость совместного ЭФ извлечения лантана и церия из сульфатного фона в присутствии катионного ПАВ Септапав.

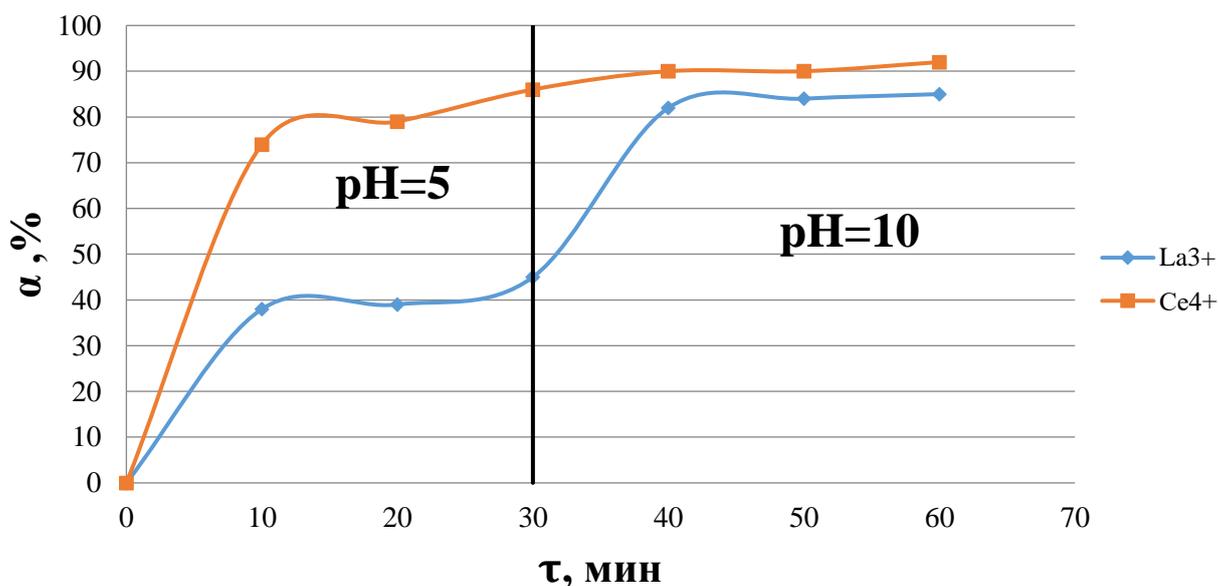


Рисунок 3.28 – Степень извлечения лантана и церия в условиях сульфатного фона с применением катионного ПАВ: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин. работы = 10, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10$ г/л, $c(\text{Септапав}) = 5$ мг/л.

Как видно из таблицы 3.24 и рисунка 3.28, добавление катионного ПАВ положительно повлияло на интенсивность процесса и на эффективность извлечения обоих компонентов системы. С одной стороны, данный результат можно считать положительным – если необходимо одновременное совместное извлечение двух компонентов, то добавление Септапав является оправданным. Однако, если необходимо селективное выделение компонентов в индивидуальном порядке, добавление Септапав не требуется, т.к. коэффициент разделения в данном случае меньше, нежели при ЭФ без добавок.

Также было рассмотрено влияние добавки анионного типа действия – флокулянта Magnafloc M-345. В таблице 3.25 приведены полученные экспериментальные данные по кинетике совместного ЭФ извлечения и коэффициентам разделения церия и лантана в присутствии сульфатного фона при добавлении анионного флокулянта Magnafloc M-345.

Таблица 3.25 – Степень извлечения и коэффициенты разделения лантана и церия в условиях сульфатного фона с добавкой Magnafloc M-345.

Время, τ	α (La^{3+}), %	α (Ce^{4+}), %	K_p
10	5	31	15,2
20	10	32	3,2
30	14	35	2,5
40	48	70	1,5
50	50	74	1,5
60	54	86	1,6

Условия: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин работы = 10, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10$ г/л, $c(\text{M-345}) = 5$ мг/л

На рисунке 3.29 приведена наглядная кинетическая зависимость совместного ЭФ извлечения лантана и церия из сульфатного фона в присутствии анионного флокулянта M-345.

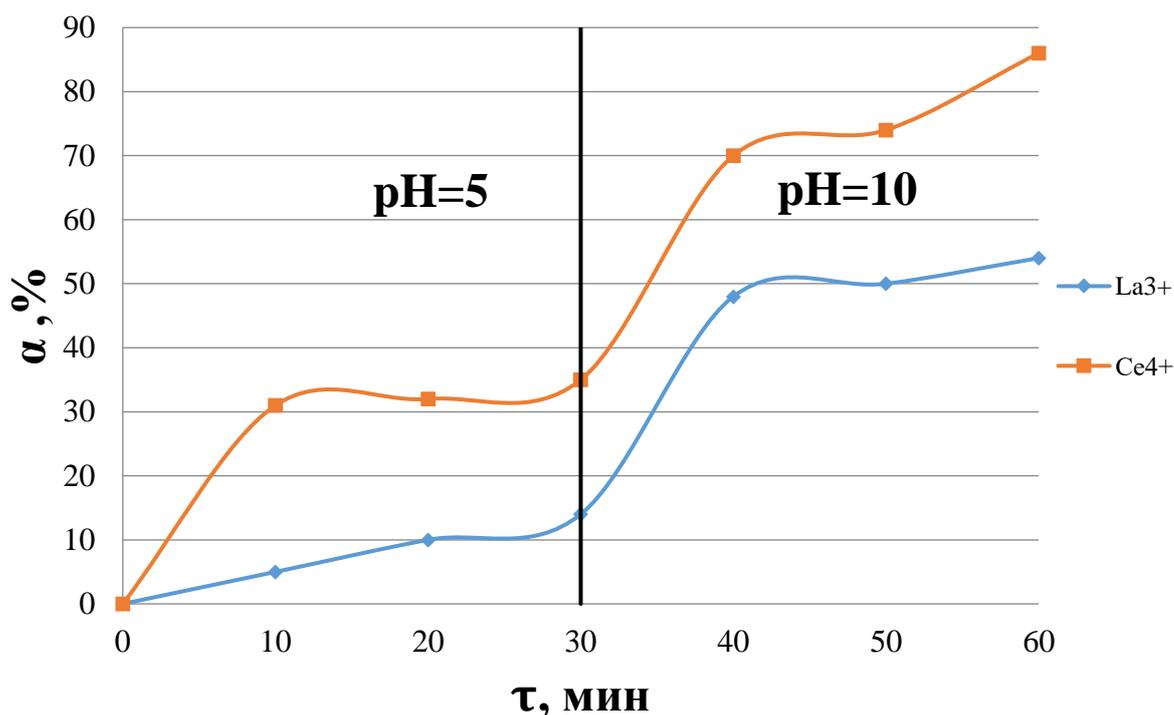


Рисунок 3.29 – Степень извлечения лантана и церия в условиях сульфатного фона с применением анионного флокулянта: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин. работы = 10, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10$ г/л, $c(\text{M-345}) = 5$ мг/л.

Данные, приведенные в таблице 3.25 и на рисунке 3.29, показывают, что эффект от добавления анионного флокулянта примерно аналогичен эффекту от катионного: происходит сближение кривых степеней извлечения, и, несмотря на высокую конечную степень извлечения, коэффициент разделения в зоне $\text{pH}=5$ снижается в сравнении с опытом без применения добавок.

3.4.2. Извлечение и разделение смеси труднорастворимых соединений La^{3+} и Ce^{4+} в присутствии нитратного фона (проточный режим)

Ниже будут приведены зависимости, полученные при проведении ЭФ извлечения смеси лантана и церия в проточном режиме из растворов, содержащих нитрат-ионы.

В таблице 3.26 представлены полученные экспериментальные данные по кинетике совместного ЭФ извлечения и коэффициентам разделения церия и лантана в присутствии нитратного фона без применения добавок.

Таблица 3.26 – Степень извлечения и коэффициенты разделения лантана и церия в условиях нитратного фона без применения добавок

Время, τ	α (La^{3+}), %	α (Ce^{4+}), %	K_p
10	5	8	1,6
20	7	66	9,4
30	16	67	4,2
40	38	68	1,8
50	40	70	1,8
60	68	72	1

Условия: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин работы = 10, $c(\text{NaNO}_3) = 10$ г/л, без добавок.

На рисунке 3.30 приведена наглядная кинетическая зависимость совместного ЭФ извлечения лантана и церия из нитратного фона без добавок.

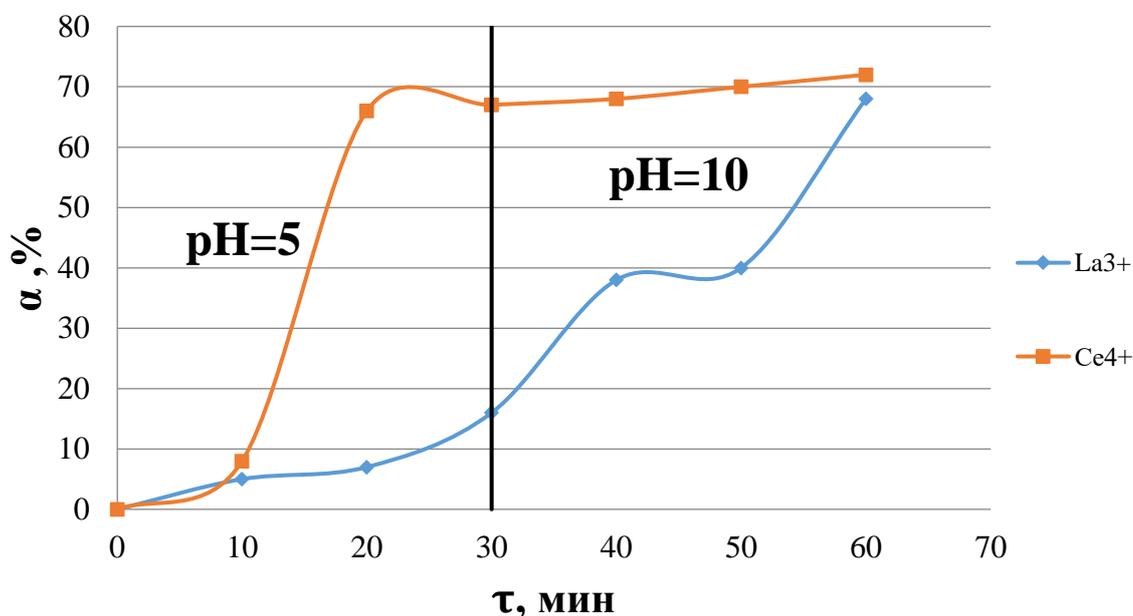


Рисунок 3.30 – Степень извлечения лантана и церия в условиях нитратного фона без добавок: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин. работы = 10, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10$ г/л.

Данные, показанные в таблице 3.26 и на рисунке 3.30, свидетельствуют о том, что в нитратном фоне в отсутствие добавок ЭФ процесс селективного разделения идет эффективно и интенсивно, через 20 минут процесса при рН=5 коэффициент разделения имеет значение более 9 и степень извлечения церия достаточно высока – 66%.

Как и в случае сульфатного фона, возможна положительная ЭФ динамика при введении в раствор ПАВ или флокулянтов. Приведенные ниже в таблице 3.27 и на рисунке 3.30 данные показывают кинетику ЭФ извлечения смеси церия и лантана, а также коэффициенты разделения в конкретные моменты времени проведения процесса.

Таблица 3.27 – Степень извлечения и коэффициенты разделения лантана и церия в условиях нитратного фона с применением добавки Praestol 650 TR.

Время, τ	α (La ³⁺), %	α (Ce ⁴⁺), %	K _p
10	20	61	3
20	26	62	2,4
30	35	69	2
40	40	69	1,7
50	52	81	1,6

Условия: c (Ce⁴⁺) = 50 мг/л, c (La³⁺) = 25 мг/л, рН_{нач.}=5, рН после 30 мин работы = 10, c (NaNO₃) = 10 г/л, c (TR-650) = 5 мг/л.

Как можно увидеть из таблицы 3.27 и рисунка 3.31, конечные степени извлечения для церия при рН=5 и для лантана при рН=10 практически не изменились, однако, важным фактором является увеличение степени извлечения лантана в диапазоне рН=5, что приводит к уменьшению коэффициента разделения.

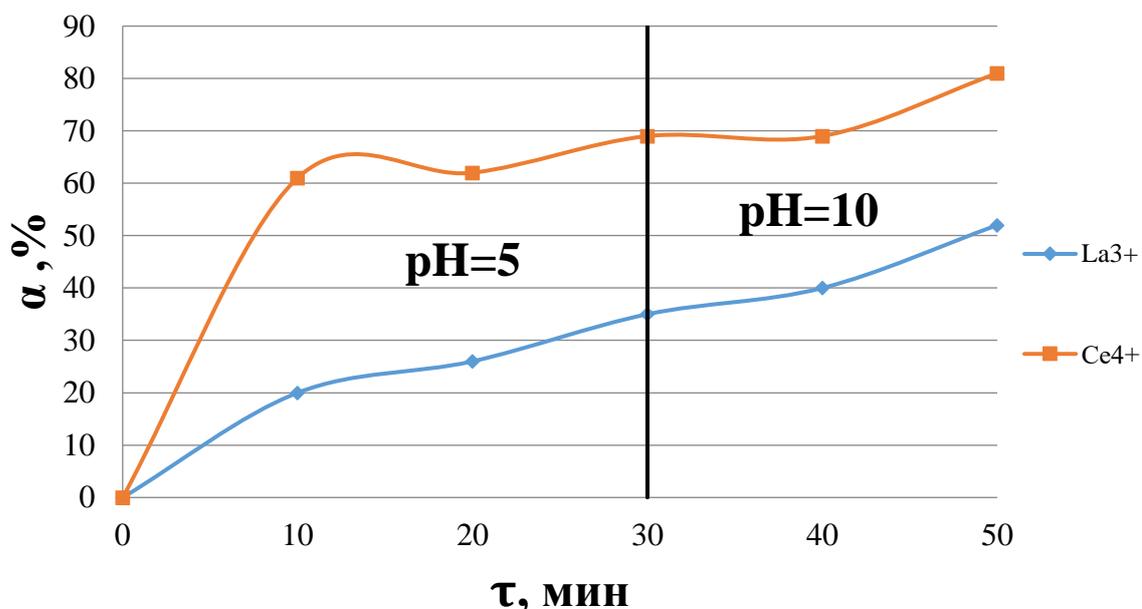


Рисунок 3.31 – Степень извлечения лантана и церия в условиях нитратного фона при введении катионного флокулянта: $c(\text{Ce}^{4+}) = 50 \text{ мг/л}$, $c(\text{La}^{3+}) = 25 \text{ мг/л}$, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин. работы = 10, $c(\text{NaNO}_3) = 10 \text{ г/л}$, $c(\text{TR-650}) = 5 \text{ мг/л}$.

Далее было исследовано влияние концентрации целевых компонентов на эффективность процесса ЭФ извлечения. В таблице 3.28 представлены данные эксперимента, проведенного при начальных концентрациях лантана и церия на уровне 100 и 50 мг/л (в 2 раза больше, чем ранее) в присутствии катионного флокулянта.

Таблица 3.28 – Степень извлечения и коэффициенты разделения лантана и церия в условиях нитратного фона с применением добавки Praestol 650 TR

Время, τ	$\alpha(\text{La}^{3+})$, %	$\alpha(\text{Ce}^{4+})$, %	K_p
10	1	14	14
20	5	26	5,2
30	13	45	3,5
40	32	57	1,8
50	48	66	1,4
60	64	72	1,1

Условия: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100 \text{ мг/л}$, $c(\text{La}^{3+}) = 50 \text{ мг/л}$, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 20 мин работы = 10, $c(\text{NaNO}_3) = 10 \text{ г/л}$, $c(\text{TR-650}) = 5 \text{ мг/л}$.

На рисунке 3.32 приведена наглядная кинетическая зависимость совместного ЭФ извлечения лантана и церия из сульфатного фона в присутствии катионного флокулянта Praestol 650 TR в условиях повышенной концентрации лантана и церия.

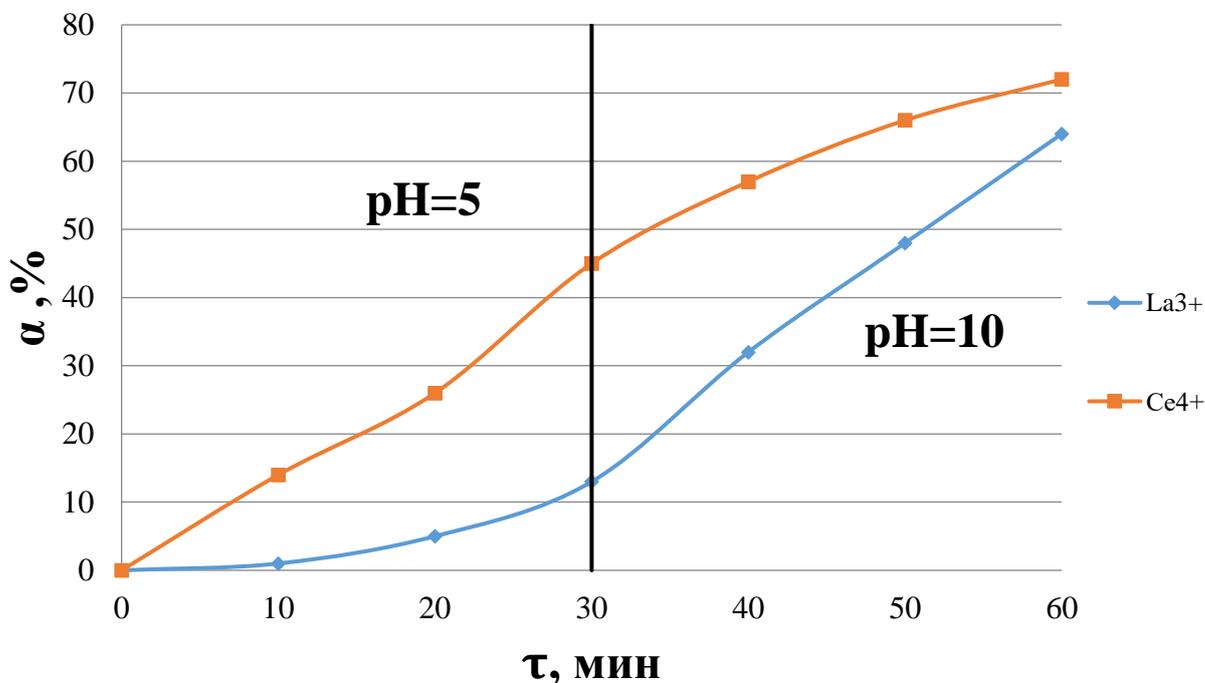


Рисунок 3.32 – Степень извлечения лантана и церия в условиях нитратного фона при введении катионного флокулянта: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин. работы = 10, $c(\text{NaNO}_3) = 10$ г/л, $c(\text{TR-650}) = 5$ мг/л.

Судя по полученным результатам, приведенным в таблице 3.28 и на рисунке 3.32, повышенные концентрации целевых компонентов Ce^{4+} и La^{3+} отрицательно влияют на максимальную степень извлечения как для лантана, так и для церия, однако, коэффициент разделения увеличился, т.к. на извлечение лантана повышение начальной концентрации оказало более негативный эффект. Абсолютно схожий эффект наблюдался при всех прочих аналогичных параметрах, но в условиях сульфатного фона.

По аналогии с катионным флокулянтom, было решено провести эксперимент с добавлением катионного ПАВ (Септапав). Полученные экспериментальные результаты приведены в таблице 3.29.

Таблица 3.29 – Степень извлечения и коэффициенты разделения лантана и церия в условиях нитратного фона с применением добавки Септапав

Время, Т	α (La ³⁺), %	α (Ce ⁴⁺), %	K _p
10	27	25	0,9
20	28	26	0,9
30	50	60	1,2
40	51	62	1,2
50	52	65	1,3
60	52	66	1,3

Условия: c (Ce⁴⁺) = 100 мг/л, c (La³⁺) = 50 мг/л, рН_{нач.} = 5, рН после 20 мин работы = 10, c (NaNO₃) = 10 г/л, c (Септапав) = 5 мг/л

На рисунке 3.33 приведена наглядная кинетическая зависимость совместного ЭФ извлечения лантана и церия из нитратного фона в присутствии катионного ПАВ Септапав.

Видя данные, приведенные в таблице 3.29 и на рисунке 3.33, можно утверждать, что введение катионного Септапав негативно влияет как на конечную степень извлечения компонентов раствора при рН=5 и рН=10, так и на коэффициент разделения. На протяжении всего процесса он практически не отличается от 1, то есть извлекается одинаковое количество целевых компонентов. Таким образом, наличие Септапав в нитратной системе не рекомендуется.

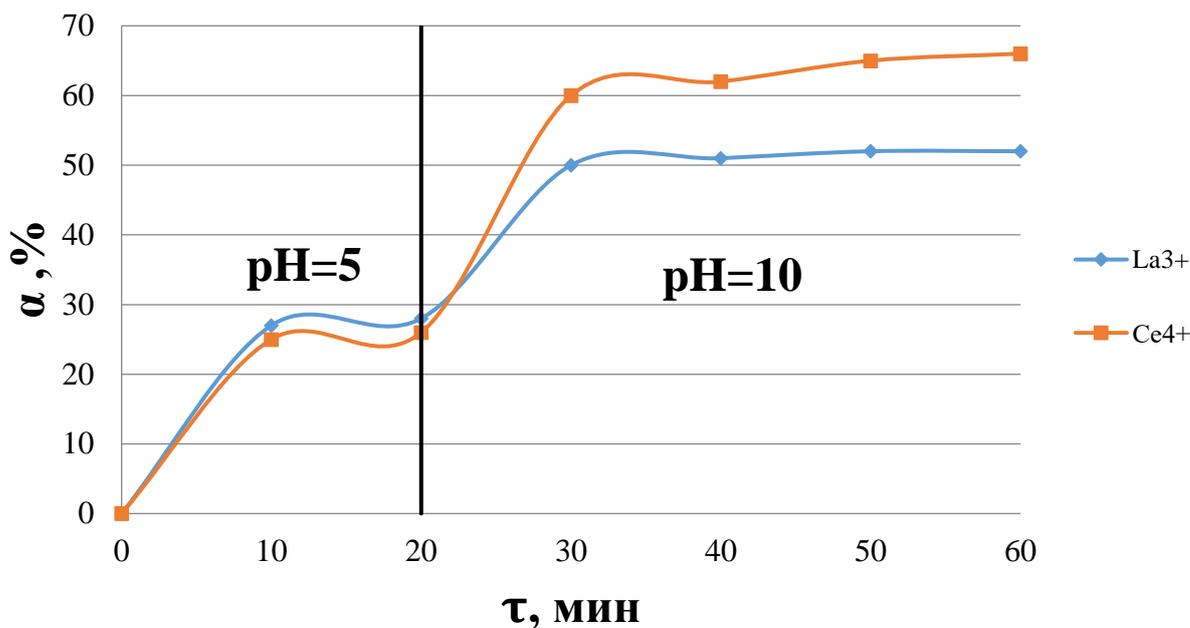


Рисунок 3.33 – Степень извлечения лантана и церия в условиях нитратного фона при введении катионного ПАВ: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 20 мин. работы = 10, $c(\text{NaNO}_3) = 10$ г/л, $c(\text{Септапав}) = 5$ мг/л.

Также было исследовано влияние добавки анионного типа действия – флокулянта Magnafloc M-345. В таблице 3.30 приведены полученные экспериментальные данные по кинетике совместного ЭФ извлечения и коэффициентам разделения церия и лантана в присутствии нитратного фона при добавлении анионного флокулянта Magnafloc M-345.

Таблица 3.30 – Степень извлечения и коэффициенты разделения лантана и церия в условиях нитратного фона с применением флокулянта Magnafloc M-345

Время, τ	$\alpha(\text{La}^{3+}), \%$	$\alpha(\text{Ce}^{4+}), \%$	K_p
10	5	22	4,4
20	7	30	4,3
30	10	34	3,4
40	19	50	2,6
50	23	59	2,6
60	24	60	2,5

Условия: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин работы = 10, $c(\text{NaNO}_3) = 10$ г/л, $c(\text{M-345}) = 5$ мг/л

На рисунке 3.34 приведена наглядная кинетическая зависимость совместного ЭФ извлечения лантана и церия из нитратного фона в присутствии анионного флокулянта Magnafloc M-345.

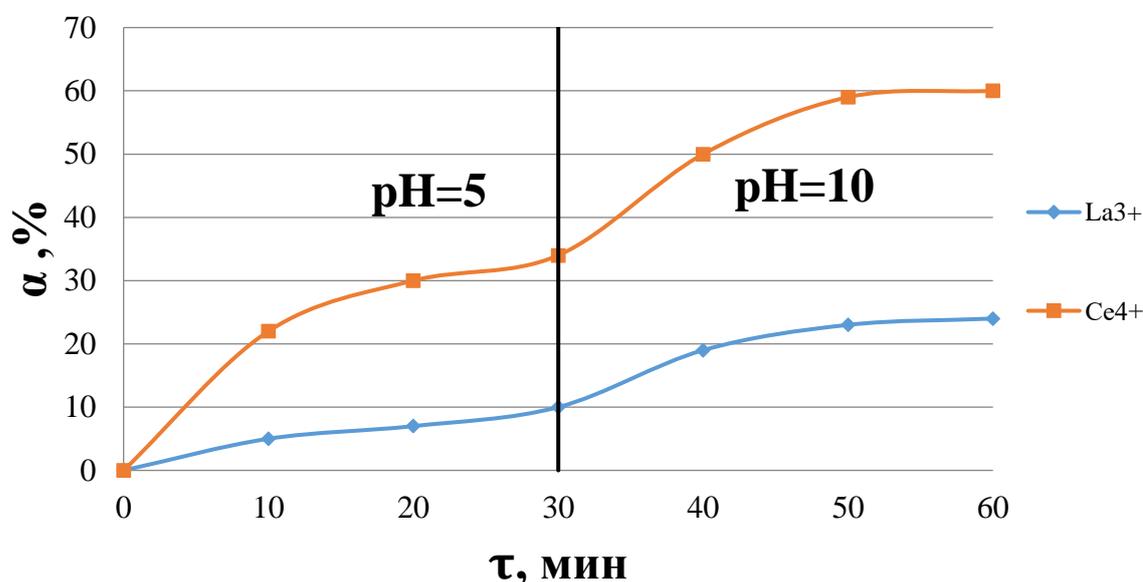


Рисунок 3.34 – Степень извлечения лантана и церия в условиях нитратного фона при введении анионного флокулянта: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин. работы = 10, $c(\text{NaNO}_3) = 10$ г/л, $c(\text{M-345}) = 5$ мг/л.

Данные, приведенные в таблице 3.30 и на рисунке 3.34, показывают, что эффект от добавления анионного флокулянта примерно аналогичен эффекту от катионного: происходит сближение кривых степеней извлечения, и, несмотря на высокую конечную степень извлечения, коэффициент разделения в зоне $\text{pH}=5$ снижается в сравнении с опытом без применения добавок. Аналогичная ситуация наблюдалась и в сульфатном фоне.

3.4.3. Извлечение и разделение смеси труднорастворимых соединений La^{3+} и Ce^{4+} в присутствии хлоридного фона (проточный режим)

Последним фоном, для которого были проведены исследования по извлечению и разделению церия и лантана в проточном режиме, был хлоридный.

В таблице 3.31 представлены результаты эксперимента по ЭФ обработке смеси лантана и церия в проточном режиме в присутствии хлорид-анионов без использования добавок.

Таблица 3.31 – Степень извлечения и коэффициенты разделения лантана и церия в условиях хлоридного фона без применения добавок

Время, τ	α (La^{3+}), %	α (Ce^{4+}), %	K_p
10	12	25	2
20	19	28	1,5
30	35	45	1,3
40	41	59	1,4
50	56	60	1,1
60	62	61	1

Условия: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин работы = 10, $c(\text{NaCl}) = 10$ г/л, без добавок.

На рисунке 3.35 приведена наглядная кинетическая зависимость совместного ЭФ извлечения лантана и церия из хлоридного фона в отсутствие добавок.

Как видно из таблицы 3.31 и рисунка 3.35, кривые зависимости степени извлечения от времени процесса лежат достаточно близко друг от друга. Извлечение церия в диапазоне $\text{pH} = 5$ происходит менее эффективно и интенсивно, нежели в сульфатном или нитратном фоне, тогда как лантан извлекается активнее, что и приводит к уменьшению коэффициента разделения.

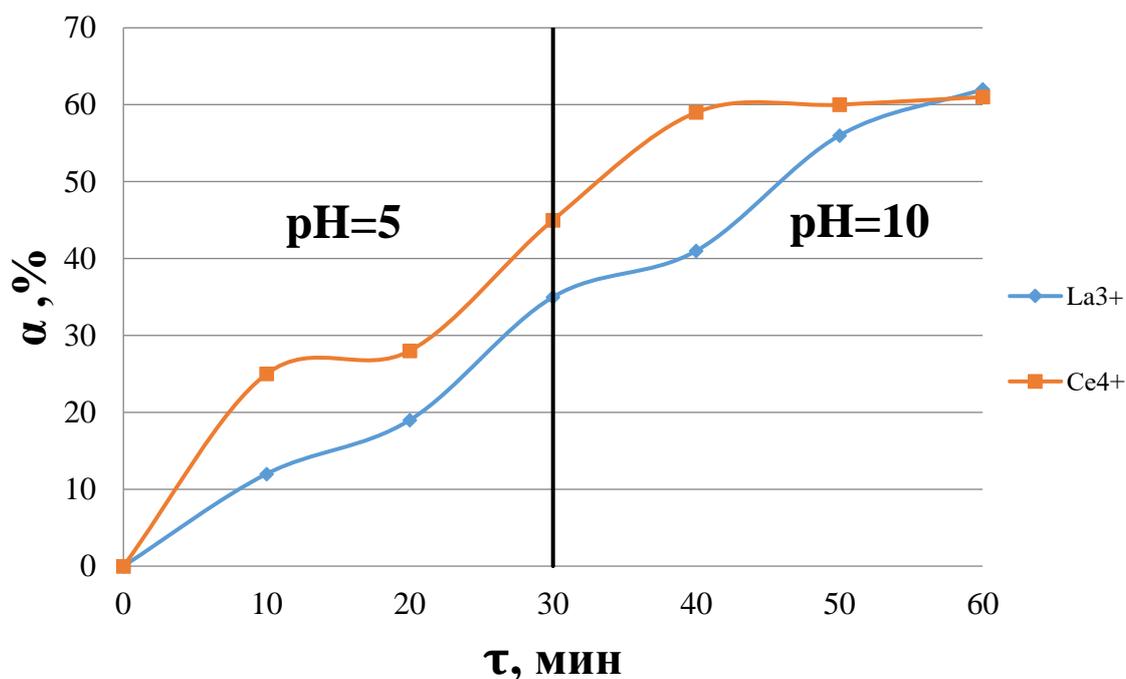


Рисунок 3.35 – Степень извлечения лантана и церия в условиях хлоридного фона без добавок: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин. работы = 10, $c(\text{NaCl}) = 10$ г/л.

Приведенные ниже в таблице 3.32 и на рисунке 3.36 данные показывают кинетику ЭФ извлечения смеси церия и лантана, а также коэффициенты разделения при введении в систему катионного флокулянта Praestol 650 TR.

Таблица 3.32 – Степень извлечения и коэффициенты разделения лантана и церия в условиях хлоридного фона с применением добавки Praestol 650 TR

Время, τ	$\alpha(\text{La}^{3+})$, %	$\alpha(\text{Ce}^{4+})$, %	K_p
10	26	11	0,4
20	33	36	1,1
30	34	57	1,7
40	57	61	1,1
50	58	80	1,4
60	60	82	1,4

Условия: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин работы = 10, $c(\text{NaCl}) = 10$ г/л, $c(\text{TR-650}) = 5$ мг/л

На рисунке 3.36 приведена наглядная кинетическая зависимость совместного ЭФ извлечения лантана и церия из хлоридного фона при добавлении катионного флокулянта Praestol 650 TR.

Как видно из таблицы 3.32 и рисунка 3.35, введение в систему катионного флокулянта не оказывает значимого влияния как на индивидуальные степени извлечения каждого из компонентов, так и на коэффициент разделения при pH=5 и pH=10, поэтому искусственное введение данного типа добавок не требуется.

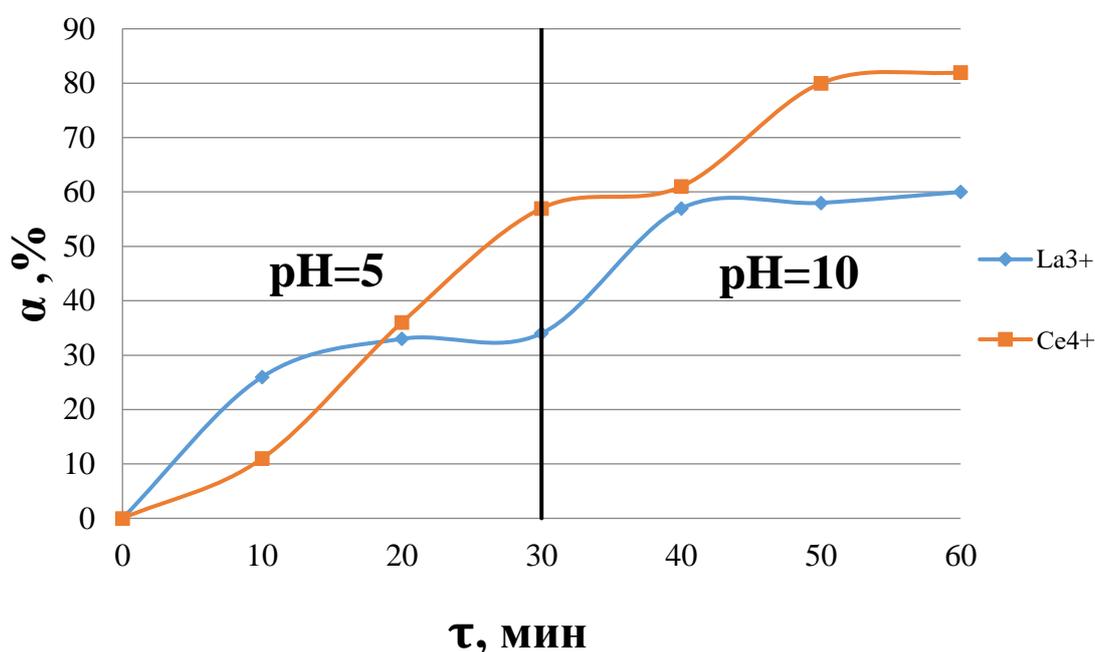


Рисунок 3.36 – Степень извлечения лантана и церия в условиях хлоридного фона при добавлении Praestol 650 TR: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин. работы = 10, $c(\text{NaCl}) = 10$ г/л, $c(\text{TR-650}) = 5$ мг/л.

Далее был проверен эффект действия катионного ПАВ на ЭФ обработку той же системы. В таблице 3.33 приведены сводные значения степеней извлечения и коэффициентов разделения церий/лантан.

Таблица 3.33 – Степень извлечения и коэффициенты разделения лантана и церия в условиях хлоридного фона с применением катионного ПАВ Септапав

Время, τ	α (La^{3+}), %	α (Ce^{4+}), %	K_p
10	35	56	1,6
20	44	69	1,3
30	45	70	1,6
40	85	86	1
50	90	91	1
60	92	96	1

Условия: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин работы = 10, $c(\text{NaCl}) = 10$ г/л, $c(\text{Септапав}) = 5$ мг/л

На рисунке 3.37 приведена наглядная кинетическая зависимость совместного ЭФ извлечения лантана и церия из хлоридного фона при добавлении катионного ПАВ Септапав.

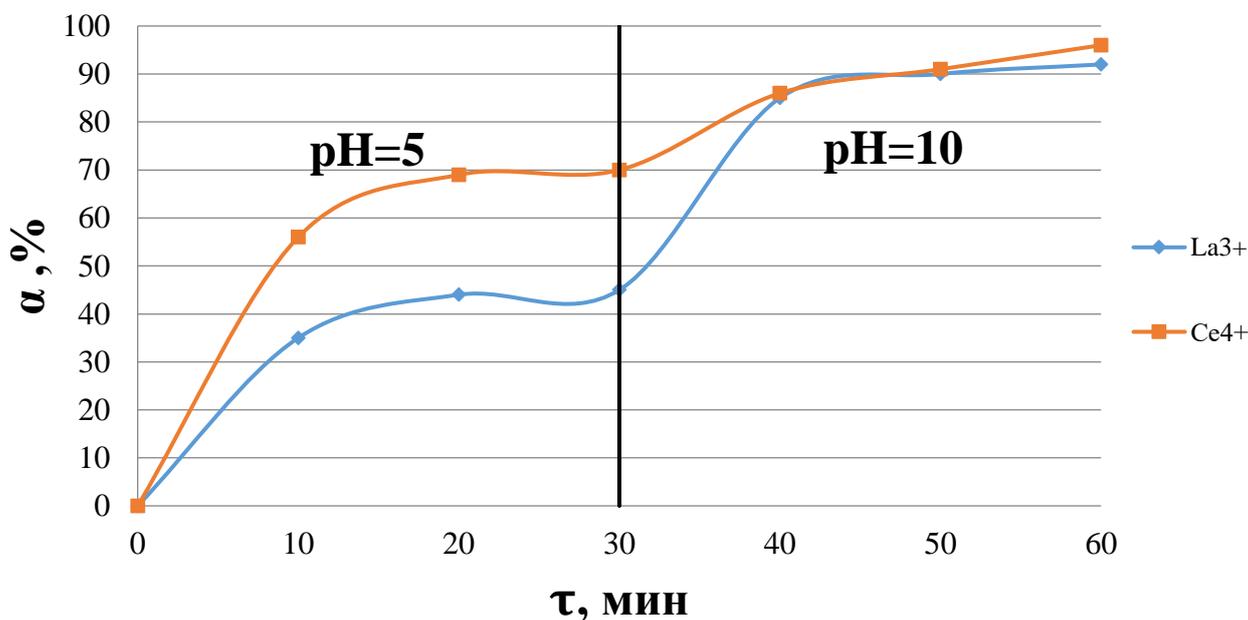


Рисунок 3.37 – Степень извлечения лантана и церия в условиях хлоридного фона при добавлении Септапав: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин. работы = 10, $c(\text{NaCl}) = 10$ г/л, $c(\text{Септапав}) = 5$ мг/л.

Введение в данную систему катионного ПАВ значительно повышает эффективность извлечения как церия, так и лантана: конечные степени извлечения при pH=10 доходят до 96 и 91% соответственно. Однако, не происходит улучшения показателя селективности процесса, максимальный коэффициент разделения составляет 1,6. Поэтому, можно рекомендовать введение Септапав в условиях хлоридного фона в случае, когда необходимо одновременное извлечение лантана и церия.

Последней испытанной добавкой является анионный флокулянт Magnafloc M-345. В таблице 3.34 приведены сводные значения степеней извлечения и коэффициентов разделения церий/лантан в условиях применения добавки Magnafloc M-345.

Таблица 3.34 – Степень извлечения и коэффициенты разделения лантана и церия в условиях хлоридного фона с применением флокулянта Magnafloc M-345

Время, τ	α (La ³⁺), %	α (Ce ⁴⁺), %	K _p
10	30	60	2
20	32	75	2,3
30	32	76	2,4
40	42	80	1,9
50	43	82	1,9
60	43	83	1,9

Условия: c (Ce⁴⁺) = 100 мг/л, c (La³⁺) = 50 мг/л, pH_{нач.} = 5, pH после 30 мин работы = 10, c (NaCl) = 10 г/л, c (M-345) = 5 мг/л

На рисунке 3.38 приведена наглядная кинетическая зависимость совместного ЭФ извлечения лантана и церия из хлоридного фона при добавлении катионного ПАВ Септапав.

Как видно из таблицы 3.34 и рисунка 3.38, при введении анионного флокулянта наблюдается положительная динамика в изменении коэффициента разделения. Степени извлечения как церия, так и лантана выросли, но в процентном соотношении эффективность извлечения церия выросла сильнее,

что позволило добиться увеличения коэффициента разделения с 2 (система без добавок) до 2,4.

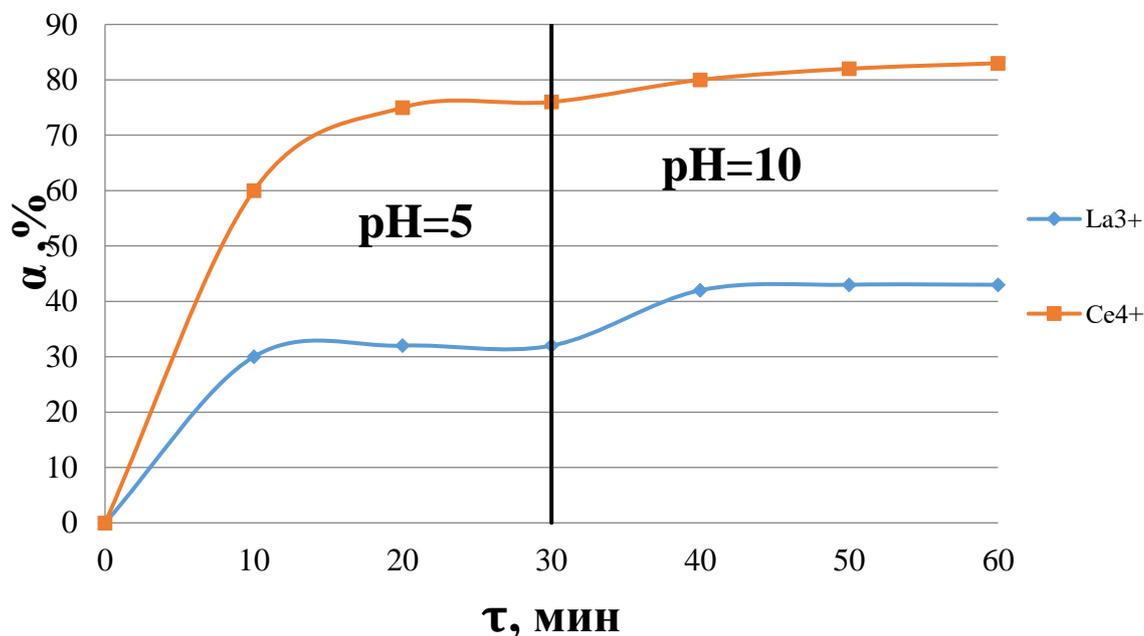


Рисунок 3.38 – Степень извлечения лантана и церия в условиях хлоридного фона при добавлении Magnafloc M-345: $c(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л, $c(\text{La}^{3+}) = 50$ мг/л, $\text{pH}_{\text{нач.}} = 5$, pH после 30 мин. работы = 10, $c(\text{NaCl}) = 10$ г/л, $c(\text{M-345}) = 5$ мг/л.

Таким образом, во многих изученных случаях ЭФ разделения $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ наблюдаются высокие коэффициенты разделения ($K_{p\text{-Max}} = 15$), что делает ЭФ способ конкурентноспособным в области разделения индивидуальных РЗМ в сравнении, к примеру, с ионообменной хроматографией и экстракцией, где K_p обычно находятся в диапазоне значений 2-5.

4. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ

Анализ литературного обзора и представленных экспериментальных данных позволил установить, что на эффективность процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений лантана влияет природа электролита, рН раствора, концентрация фонового электролита, размер и заряд частиц дисперсной фазы, наличие и природа добавляемых ПАВ и флокулянтов.

Обобщение полученных экспериментальных результатов в лабораторных и полупромышленных условиях позволит применять данные на практике.

В таблице 4.1 представлены данные по зависимости степени ЭФ извлечения от рН раствора и природы фонового электролита для разбавленных растворов без добавок.

Таблица 4.1 – Зависимость степени ЭФ извлечения от рН раствора и природы фонового электролита для разбавленных растворов.

Фон	α , % при рН						
	5	6	7	8	9	10	11
NaCl	2	8	2	12	47	51	49
NaNO ₃	1	4	2	5	37	55	51
Na ₂ SO ₄	5	8	50	52	60	81	75
Na ₂ CO ₃	16	20	62	12	10	10	10
Na ₂ C ₂ O ₄	30	41	51	59	37	19	11

Условия эксперимента: рН=5-11, $J_v = 0,4$ А/л, c (фона) = 1 г/л, c (La³⁺) ≤ 200 мг/л, $\tau = 20$ мин.

Как видно из таблицы 4.1., максимальная степень ЭФ извлечения труднорастворимых соединений лантана в отсутствие добавок достигает 50-55% для нитратного и хлоридного фона (дисперсная фаза представлена

преимущественно аморфными гидроксидами лантана), более 80% при сульфатном фоне (гидроксисульфаты, двойные сульфаты лантана) и около 60% для карбонатного и оксалатного фонов (гидрофильные карбонат и оксалат лантана). Таким образом, легко сделать вывод, что состав лантансодержащей дисперсной фазы сильно влияет на эффективность ЭФ процесса, особенно на степень извлечения влияют гидрофильные свойства входящих в состав флотокомплексов соединений.

В таблице 4.2 приведены сводные данные по достигнутым степеням извлечения (α , %) в разбавленных электролитах (промывные воды) для каждого фона при условии добавления ПАВ и флокулянтов.

Таблица 4.2 – Степени извлечения в условиях всех исследованных фонов, ПАВ и флокулянтов для случая ЭФ разбавленных электролитов.

Добавка	α , % в условиях фонов:				
	NaNO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	Na ₂ C ₂ 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
С-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 эксперимента: pH=10 для NaNO₃, NaCl и Na₂SO₄, pH=7 для Na₂CO₃, pH=8 для Na₂C₂O₄, $J_v = 0,4$ А/л, c (фона) = 1 г/л, c (La³⁺) ≤ 200 мг/л, c (доб.) = 1-5 мг/л, $\tau = 20$ мин.

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 $-\text{OH}$ – группу или одну из гидратированных молекул воды, неионогенный – только гидратированную молекулу воды.

На рисунке 4.1. приведены данные по влиянию катионного ПАВ Септапав на кинетику и степень ЭФ извлечения в условиях различных фоновых электролитов.

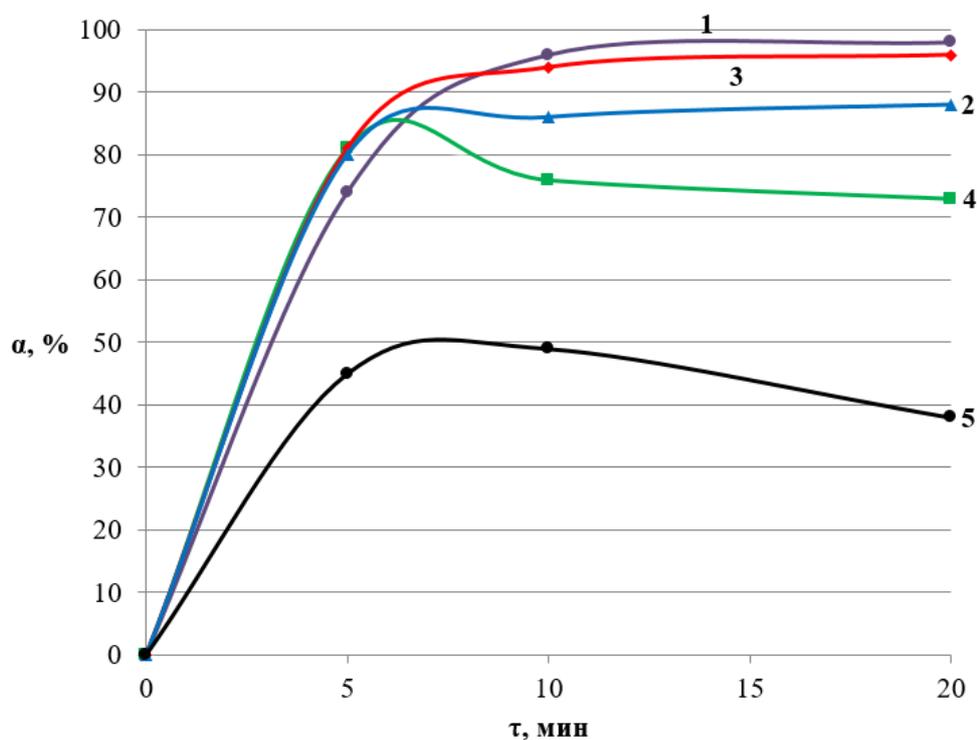


Рисунок 4.1 – Влияние Септапав на кинетику и эффективность ЭФ извлечения La^{3+} в условиях различных фонов. Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, c (фона) = 1 г/л, c (La^{3+}) \leq 200 мг/л, c (Септапав) = 1-5 мг/л, pH = 7 (карбонат), 8 (оксалат), 10 (нитрат, хлорид, сульфат), фоны: 1 – нитратный, 2 – хлоридный, 3 – сульфатный, 4 – карбонатный, 5 – оксалатный.

Как видно из рисунка 4.1., Септапав демонстрирует положительные результаты для всех фонов, кроме оксалатного, процесс также идет достаточно интенсивно. Можно сделать вывод, что для повышения гидрофобности поверхности дисперсной фазы, содержащей La^{3+} , добавление катионного ПАВ является эффективным инструментом.

Влияние анионного ПАВ NaDDS на кинетику и степень ЭФ извлечения в зависимости от природы электролита показано на рисунке 4.2.

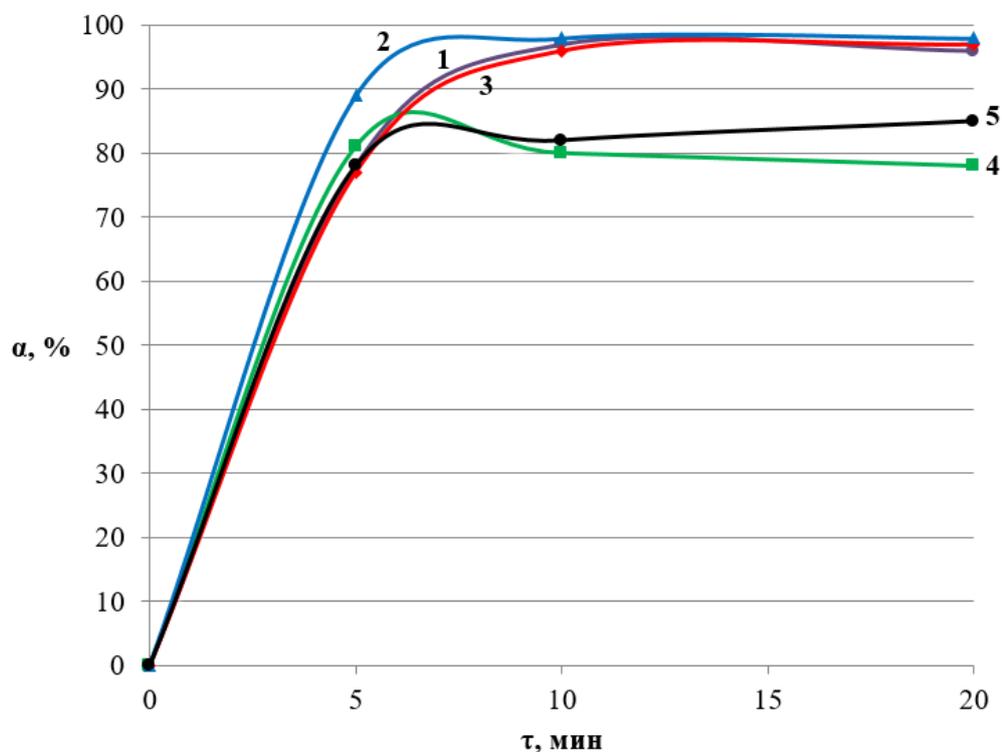


Рисунок 4.2 – Влияние NaDDS на кинетику и эффективность ЭФ извлечения La^{3+} в условиях различных фонов. Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, c (фона) = 1 г/л, c (La^{3+}) ≤ 200 мг/л, c (NaDDS) = 1-5 мг/л, рН = рН = 7 (карбонат), 8 (оксалат), 10 (нитрат, хлорид, сульфат), фоны: 1 – нитратный, 2 – хлоридный, 3 – сульфатный, 4 – карбонатный, 5 – оксалатный.

Рисунок 4.2 показывает, что эффект анионного ПАВ по части повышения гидрофобности поверхности сравним с катионным ПАВ и даже лучше: степень извлечения во всех электролитах составляет 80-98%. Замена целой –ОН – группы

из структуры гидрофильных аморфных гидроксидов лантана сильно уменьшает гидрофильность соединения и снижает количество гидратированных молекул воды в составе $\text{La}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Эффективность добавления неионогенного ПАВ ПЭО-1500 для различных по природе электролитов показана на рисунке 4.3.

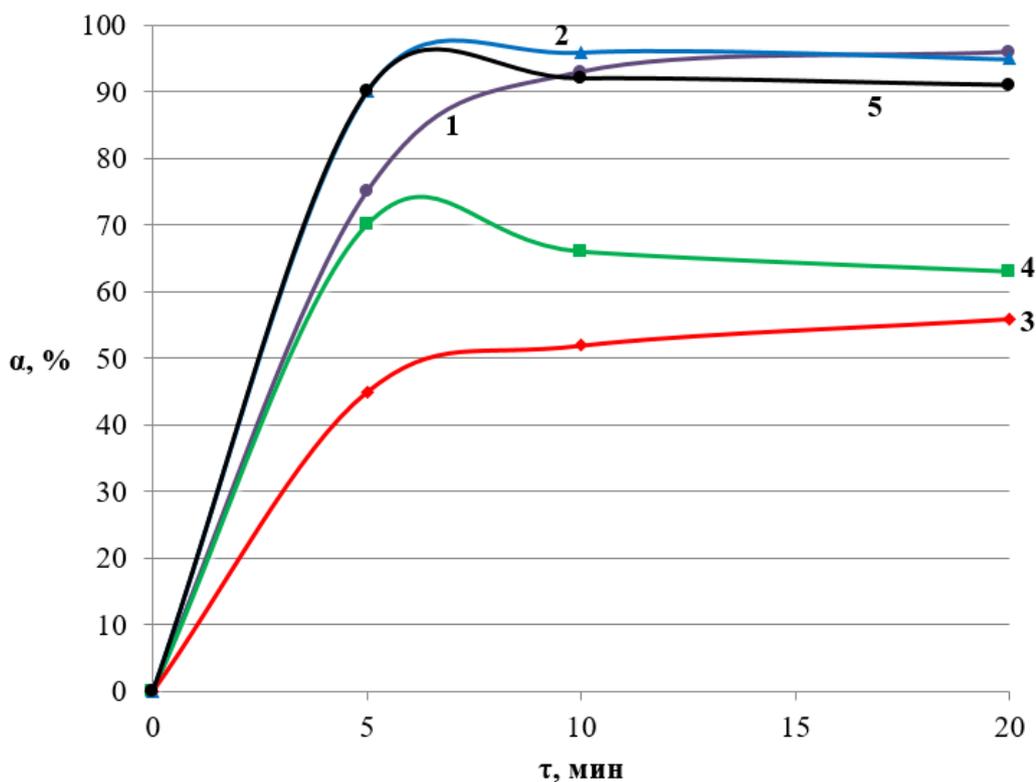


Рисунок 4.3 – Влияние ПЭО-1500 на кинетику и эффективность ЭФ извлечения La^{3+} в условиях различных фонов. Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, c (фона) = 1 г/л, c (La^{3+}) ≤ 200 мг/л, c (ПЭО-1500) = 1-5 мг/л, $\text{pH} = \text{pH} = 7$ (карбонат), 8 (оксалат), 10 (нитрат, хлорид, сульфат), фоны: 1 – нитратный, 2 – хлоридный, 3 – сульфатный, 4 – карбонатный, 5 – оксалатный.

Как видно из рисунка 4.3., эффект от добавления ПЭО-1500 заметен только в нитратном, хлоридном и оксалатном фоне. Можно сделать вывод, что для повышения эффективности ЭФ извлечения труднорастворимых соединений лантана характер действия неионогенного ПАВ (замещение гидратированных молекул воды в составе соединений типа $\text{La}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и т.п.)

не так хорош, как характер действия катионного или анионного ПАВ, которые могут замещать функциональные группы внутри молекул за счет положительно или отрицательно заряженных «хвостов» своих молекул, а не только гидратированную воду.

В условиях всех фонов, кроме оксалатного, двухстадийный опыт «электрофлотация + микрофльтрация» позволил увеличить степень извлечения лантана вплоть до 99,9%.

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.

В таблице 4.3 сведены данные по кинетике и эффективности процесса ЭФ извлечения труднорастворимых соединений лантана в условиях концентрированных фонов в зависимости от природы электролита.

Таблица 4.3 – Кинетика процесса и степени извлечения в условиях всех исследованных фонов для случая ЭФ концентрированных электролитов.

Время процесса τ , мин	α , % в условиях фонов:				
	NaNO_3	NaCl	Na_2SO_4	Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
5	21	52	65	25	12
10	44	58	85	43	50
20	77	58	25	27	64

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

Как видно из таблицы 4.3, ЭФ процесс в условиях нитратного фона протекает с замедлением (сказывается отсутствие водорода при газонасыщении из-за восстановления ионов NO_3^- на катоде). В условиях сульфатного фона флотокомплексы нестабильны, хотя процесс протекает быстро и эффективно. В случае карбонатного и оксалатного электролита процесс протекает с затруднениями, природа оксалатов и карбонатов лантана, к тому же сильно гидратированных, не располагает к созданию устойчивых флотокомплексов.

Далее приведены сводные данные по сравнению степеней извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} в условиях различных фонов при добавлении ПАВ каждого типа (анионный, катионный, неионогенный). По приведенным ниже результатам можно делать наглядные выводы о том, какие ПАВ в различных концентрированных электролитах показывают лучший результат. Полученные экспериментальные значения показаны в таблицах 4.4 – 4.6.

Таблица 4.4 – Влияние катионного ПАВ Септапав на кинетику электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях различных фонов.

Фон	Степень извлечения α , % при времени процесса τ , мин			Максимальная степень извлечения без добавок α , %
	5	10	20	
Na_2SO_4	38	60	97	85
NaCl	74	79	81	58
NaNO_3	14	49	61	64
Na_2CO_3	29	48	43	43
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	30	48	49	77

Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, c (фона) = 100 г/л, c ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) = 10 г/л, c (La^{3+}) \leq 200 мг/л, c (Септапав) = 1-5 мг/л, рН=7/8/10.

Исходя из показателей в таблице 4.4, установлено, что эффективность процессов ЭФ извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} при введении катионного ПАВ Септапав для хлоридного и сульфатного фона увеличивается (более 80 и более 90% соответственно) по сравнению с раствором без добавок, для карбонатного фона не изменяется, а для нитратного и оксалатного снижается. Таким образом, показана преимущественная выгода использования Септапав для хлоридных и сульфатных систем. Характер действия катионного ПАВ такой же, как в случае разбавленных электролитов.

Таблица 4.5 – Влияние неионогенного ПАВ ПЭО-1500 на кинетику электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях различных фонов.

Фон	Степень извлечения α , % при времени процесса τ , мин			Максимальная степень извлечения без добавок α , %
	5	10	20	
Na_2SO_4	14	16	48	85
NaCl	53	90	94	58
NaNO_3	9	25	43	64
Na_2CO_3	3	69	70	43
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	11	14	15	77

Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, c (фона) = 100 г/л, c ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) = 10 г/л, c (La^{3+}) \leq 200 мг/л, c (ПЭО-1500) = 1-5 мг/л, pH=7/8/10.

Из таблицы 4.5 видно, что введение неионогенного ПАВ ПЭО-1500 повышает степень извлечения лантана в условиях хлоридного и карбонатного фона (до более 90 и 70%). В случае остальных растворов ПЭО-1500 не показал достаточной эффективности. Показана преимущественная выгода использования ПЭО-1500 для хлоридных и карбонатных систем. Характер действия неионогенного ПАВ такой же, как в случае разбавленных электролитов.

Таблица 4.6 – Влияние анионного ПАВ NaDDS на кинетику электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях различных фонов.

Фон	Степень извлечения α , % при времени процесса τ , мин			Максимальная степень извлечения без добавок α , %
	5	10	20	
Na_2SO_4	18	24	64	85
NaCl	85	83	88	58
NaNO_3	11	22	41	64
Na_2CO_3	12	19	20	43
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	36	31	30	77

Условия эксперимента: $J_v = 0,4$ А/л, c (фона) = 100 г/л, c ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) = 10 г/л, c (La^{3+}) \leq 200 мг/л, c (NaDDS) = 1-5 мг/л, pH=7/8/10.

В таблице 4.6 показано, что анионный ПАВ NaDDS наиболее положительно влияет на процесс ЭФ извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} в присутствии хлоридного фона. При введении его в остальные системы значимых положительных результатов не обнаружено. Характер действия анионного ПАВ такой же, как в случае разбавленных электролитов.

Таким образом, вывод о влиянии ПАВ в случае высококонцентрированных растворов: для хлоридного фона с целью повышения эффективности процесса ЭФ подойдет любой из перечисленных ПАВ – Септапав, ПЭО-1500 и NaDDS, для карбонатного – ПЭО-1500, для сульфатного – Септапав, для оксалатного и нитратного фонов введение ПАВ не требуется или нежелательно.

На основании результатов экспериментальных исследований, приведенных в главе 3, можно сделать вывод о применимости технологии электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} концентрацией до 200 мг/л при достаточно разнообразных условиях. С высокой степенью эффективности извлечения (до 99%) возможно извлечение как из разбавленных растворов, так и из растворов с высоким солесодержанием. В ходе

выполнения диссертационной работы разработаны новые научно обоснованные технологические решения по извлечению труднорастворимых соединений лантана из водных растворов.

Определены оптимальные значения pH для каждого фонового электролита: pH=10 для сульфата, нитрата и хлорида, pH=7 для карбоната, pH=8 для оксалата. Наиболее эффективная определенная объемная плотность тока составила $J_v=0,4$ А/л.

Измеренные средние диаметры частиц дисперсной фазы для разбавленных электролитов находятся в диапазоне 5-15 мкм, что обеспечивает достаточно эффективное взаимодействие с газообразным водородом и кислородом. Значения измеренных ζ -потенциалов коррелируют с наиболее эффективными для электрофлотационной обработки системами. Двухстадийная система «электрофлотация+микрофльтрация» позволяет извлекать до 99,9% всех ионов La^{3+} из раствора.

При высоких концентрациях фоновых солей (до 100 г/л) ситуация следующая: для хлоридного и карбонатного фона максимальную эффективность показал неионогенный ПАВ ПЭО-1500 – 94 и 70% соответственно, для сульфатного – Септапав (до 97%), для нитратного – катионный флокулянт С-406 – 87%. В случае с оксалатным фоном применение добавок не обнаружило положительных эффектов, максимальная степень извлечения при концентрации $Na_2C_2O_4 = 10$ г/л составила 64%.

На опытах с концентрацией нитрата до 300 г/л определено, что постоянная подача токовой нагрузки необязательна: достаточно относительно короткого (до 10 минут) толчка тока, дальше подача тока не обязательна, происходит флотационный процесс всплытия частиц за счет газонасыщения, созданного электрофлотацией в первые 10 минут.

Средние диаметры частиц находятся в диапазоне 7-20 мкм, что позволяет говорить о возможности уверенного электрофлотационного извлечения.

Предварительные экспериментальные исследования селективного ЭФ разделения церия (IV) и лантана показали возможность достижения высоких коэффициентов разделения при дробной постадийной электрофлотации при рН=5 и рН=10.

На проточной ЭФ установке были получены параметры извлечения и селективного разделения Ce^{4+}/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. Сульфатная система показала максимальный $K_p=15$ без введения добавок.

Сводные данные по коэффициентам разделения Ce^{4+}/La^{3+} в проточных системах в условиях сульфатного, нитратного и хлоридного электролитов представлены в таблицах 4.7 – 4.9.

Таблица 4.7 – Кинетика и коэффициенты разделения La^{3+} и Ce^{4+} в условиях сульфатного фона.

Время, τ		Коэффициент разделения, K_p				
		Без добавок	<u>Praestol</u> 650 TR $c(Me^{n+}) =$ 50 мг/л	<u>Praestol</u> 650 TR $c(Me^{n+}) =$ 100 мг/л	<u>Септапав</u>	<u>Magnafloc</u> M-345
10	рН=5	15	1,7	7,5	1,9	15,2
20		7,6	1,7	15,5	2	3,2
30		4,7	1,8	5,9	1,9	2,5
40	рН=10	1,3	2	5,3	1,1	1,5
50		1,3	2,1	3,6	1,1	1,5
60		1,1	1,2	2,1	1	1,6

Условия: $c(La^{3+}) = \leq 200$ мг/л, $c(Ce^{4+}) = \leq 200$ мг/л, $Ce^{4+}:La^{3+}$ 2:1, рН = 5-10, $c(Na_2SO_4) = 10$ г/л.

Как видно из таблицы 4.7, флокулянты Magnafloc M-345 и Praestol 650 TR эффективно воздействуют на селективность процесса.

Таблица 4.8 – Кинетика и коэффициенты разделения La^{3+} и Ce^{4+} в условиях нитратного фона.

Время, τ		Коэффициент разделения, K_p				
		Без добавок	<u>Praestol</u> 650 TR $c(\text{Me}^{n+}) =$ 50 мг/л	<u>Praestol</u> 650 TR $c(\text{Me}^{n+}) =$ 100 мг/л	<u>Септапав</u>	<u>Magnafloc</u> M-345
10	pH=5	1,6	3	14	0,9	4,4
20		9,4	2,4	5,2	0,9	4,3
30		4,2	2	3,5	1,2	3,4
40	pH=10	1,79	1,7	1,8	1,2	2,6
50		1,75	1,6	1,4	1,3	2,6
60		1,05	-	1,1	1,3	2,5

Условия: $c(\text{La}^{3+}) = \leq 200$ мг/л, $c(\text{Ce}^{4+}) = \leq 200$ мг/л, $\text{Ce}^{4+}:\text{La}^{3+}$ 2:1, pH = 5-10, $c(\text{NaNO}_3) = 10$ г/л.

Селективность процесса в условиях нитратного фона (таблица 4.8) не так велика, как в сульфатном, однако значения достаточны для эффективного селективного разделения $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$. Положительное влияние на селективность процесса так же оказали флокулянты Magnafloc M-345 и Praestol 650 TR.

Таблица 4.9 – Кинетика и коэффициенты разделения La^{3+} и Ce^{4+} в условиях хлоридного фона.

Время, τ		Коэффициент разделения, K_p			
		Без добавок	<u>Praestol</u> 650 TR	<u>Септапав</u>	<u>Magnafloc</u> M-345
10	pH=5	2	0,4	1,6	2
20		1,5	1,1	1,3	2,3
30		1,3	1,7	1,6	2,4
40	pH=10	1,4	1,1	1	1,9
50		1,1	1,4	1	1,9
60		1	1,4	1	1,9

Условия: $c(\text{La}^{3+}) = \leq 200$ мг/л, $c(\text{Ce}^{4+}) = \leq 200$ мг/л, $\text{Ce}^{4+}:\text{La}^{3+}$ 2:1, pH = 5-10, $c(\text{NaCl}) = 10$ г/л.

В таблице 4.9 показано, что для хлоридного фона добавкой, повышающей селективность процесса, является Magnafloc M-345; в целом процесс идет с меньшими показателями селективности, чем в нитратном и сульфатном электролитах.

На основании определенных научно обоснованных технических решений эффективного извлечения флотокомплексов на основе труднорастворимых соединений лантана с помощью ЭФ метода предлагается технологическая схема (рисунок 4.4) для ЭФ извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} .

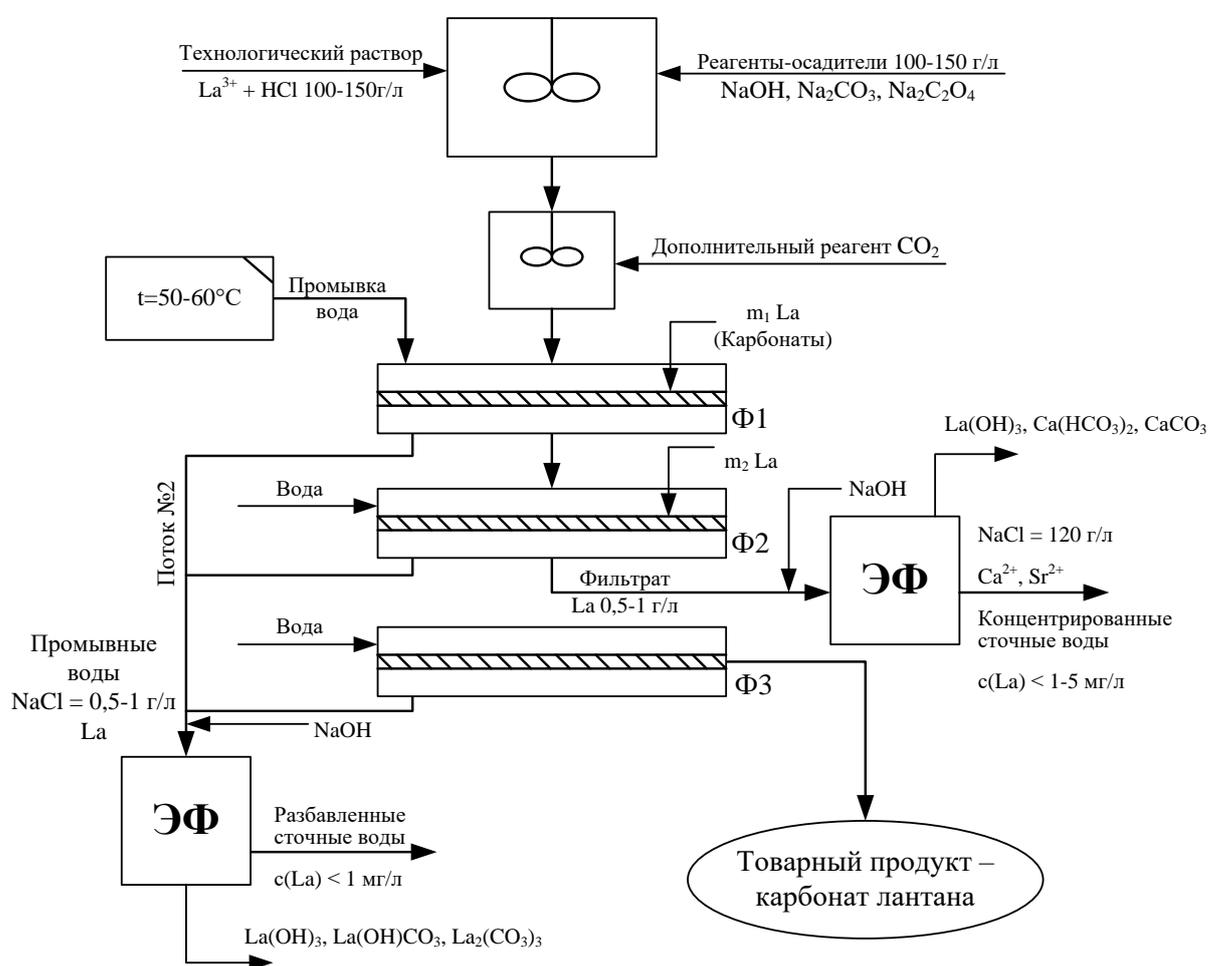


Рисунок 4.4 – Технологическая схема по извлечению La^{3+} из водных растворов.

Принцип действия установки на рисунке 4.4.

В первичный реактор-приемник подается раствор после выщелачивания, содержащий ионы лантана и кислоту высокой концентрации. Туда же

добавляются реагенты-осадители с целью получения нерастворимых карбонатов лантана La_2CO_3 . В следующем реакторе производится дополнительная обработка раствора CO_2 для создания избытка карбонат-ионов в растворе и преимущественного максимального перевода всех ионов лантана в карбонатную форму.

Далее, на каскаде фильтров Ф1-Ф3 происходит фильтрация образовавшегося осадка карбоната лантана. Промывка осуществляется проточной водой и уходит в отдельный поток (Поток №2). Предлагается установка электрофлотационного аппарата для обработки и доизвлечения тех труднорастворимых соединений лантана, которые ушли в промывочный поток (фоновые концентрации солей 1 г/л).

После каскада фильтров обработанный раствор (фильтрат), откуда было извлечено большее количество ионов лантана, также предлагается подавать на отдельный электрофлотатор с целью доизвлечения «проскока» лантана, который по тем или иным причинам (мелкодисперсность, не перешел в дисперсную форму, оказался в составе промежуточных гидроксосоединений и т.п.) не остался в виде карбоната лантана ни на одном из фильтров каскада. Концентрация фоновых солей на потоке фильтрата 100 г/л, в некоторых случаях и выше.

Подобная схема может быть реализована для применения в лабораторных, полупромышленных и промышленных установках. Применение электрофлотационной технологии вместе с классической реагентно-фильтрационной позволит увеличить количество получаемого конечного продукта, снизить вред для экологической обстановки, понизить до норм ПДК концентрацию ионов лантана в сбрасываемых сточных водах.

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. рисунке 4.5.

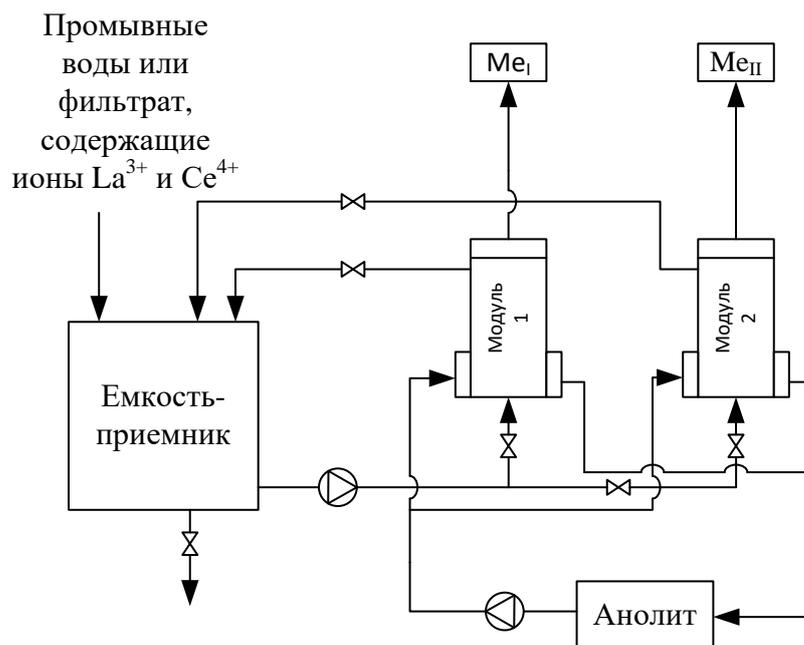


Рисунок 4.5 – Система ЭФМ-модулей для селективного извлечения $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ в сульфатных растворах.

Предлагаемая на рисунке 4.5 установка состоит из двух работающих совместно электрофлотомембранных модулей, в каждом из которых с помощью электрокорректора pH и подсоединенного дозатора для микродобавок ПАВ/флокулянтов поддерживается свой технологический режим для селективного разделения труднорастворимых соединений (гидроксидов, карбонатов, оксалатов и др.) церия или лантана.

Первичное внесение технологического или модельного раствора производится в емкость-приемник, откуда он насосом перекачивается в электрофлотомембранные модули. Сбор образующегося пенного продукта осуществляется в индивидуальные для каждого модуля емкости. Предусмотрено циклическое возвращение технологического раствора в емкость-приемник с последующей повторной электрофлотационной обработкой в тех же модулях для достижения максимальной степени извлечения РЗМ. Одновременно подразумевается выделение нескольких различных РЗМ, каждый в своем модуле.

Установка при должной степени автоматизации может обеспечивать работу в автоматическом режиме, т.е. вручную производится только загрузка раствора в первичную емкость-приемник, все остальные действия установки производятся оператором с помощью контрольных элементов на щите управления, как-то:

1. Включение/выключение движения раствора по системе;
2. регулировка объема раствора, подаваемого на электрофлотомембранные модули;
3. регулировка показателя рН в каждом модуле;
4. регулировка дозировки ПАВ в каждый модуль;
5. варьирование силы тока, подаваемой на модули.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы были определены параметры эффективного электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений лантана из водных растворов различного состава.

Установлены технологические параметры процесса ЭФ извлечения труднорастворимых соединений лантана из разбавленных водных растворов с концентрацией фоновых солей 1 г/л (промывные воды), обеспечивающие высокую эффективность процесса.

Установлены технологические параметры 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).

Изучено влияние добавок флокулянтов и ПАВ на интенсификацию и повышение эффективности ЭФ процесса извлечения дисперсной фазы труднорастворимых соединений лантана различной природы.

Определены технологические параметры процесса разделения соединений лантана и церия методом дробного ЭФ извлечения последовательно при низких и высоких значениях рН в проточном и непроточном режимах. Отмечены систем, в которых коэффициент разделения лантана и церия наиболее высок.

Сформированы основные подходы к технологическому решению задачи ЭФ извлечения труднорастворимых соединений лантана и селективного ЭФ разделения пары церий (IV) – лантан.

Разработана и опробована ЭФ установка для высокоэффективного извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} из водных растворов различной концентрации и природы. Предложена технологическая схема, включающая каскад ЭФМ модулей, для электрокоррекции рН, селективного извлечения и разделения систем $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$.

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 рН 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, рН=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 pH, 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.

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Твердов А., Жура А., Никишичев С. Обзор рынка редкоземельных металлов // ГЛОБУС: Геология и бизнес. - 2013. - №1 (25) февраль. - С. 16-19.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 2 / Под ред. К.А. Большакова. - М.: Высшая школа, 1976. - 360 с.
3. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Книга 1 / Под. ред. С.С. Коровина. - М.: МИСиС, 1996. - 376 с.
4. Pradyot P. Handbook of Inorganic Chemicals / McGraw-Hill, 2003. - 1086 p.
5. Супоницкий Ю.Л. Химия редкоземельных элементов / - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. - 108 с.
6. Бушуев Н.Н., Левин Б. В. Основы новой технологии выделения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты // Химическая технология. - 2014. - Т. 15, № 1. - С. 52-58.
7. Ильин В.И. Сто десять лет электрофлотации 1904-2014 / - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. - 79 с.
8. Евич (Хохрина) Н.А., Ильин В.И. Анализ патентной информации в области очистки воды электрохимическими методами // Успехи в химии и хим. технологии. - 2009. - 23, №10. - С. 58-60.
9. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / - М.: Химия. 2007. - 307 с.
10. Колесников В.А., Ильин В.И., Бродский В.А., Колесников А.В. Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов. Обзор // Теоретические основы химической технологии. - 2017. - Т. 51, № 4. - С. 361–375.
11. Колесников В.А. Электрофлотационная технология и аппараты для извлечения ионов тяжелых металлов и органических загрязнителей из жидких отходов электрохимических производств с утилизацией ценных компонентов: дисс. докт. тех. наук /Колесников Владимир Александрович. - М., 1993. - 333 с.

12. Ильин В.И. Разработка электрохимической технологии глубокой очистки сточных вод гальванического производства с повторным водооборотом: дисс. канд. техн. наук / Ильин Валерий Иванович. - М., 1991. - 189 с.

13. Колесников А.В., Гайдуков Е.Н., Колесников В.А. Исследование эффективности электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений скандия из водных сред в присутствии поверхностно-активных веществ // Теоретические основы химической технологии. - 2016. - Т.50, №5. - С.496-501.

14. Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А. Исследование электрофлотационного процесса извлечения соединений церия (III, IV) из технологических растворов // VII Международная конференция Российского химического общества имени Д.И. Менделеева. - 2015. - С. 101-103.

15. Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В. А. Влияние рН среды на физико-химические характеристики и эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений церия (III, IV) из водных растворов // Журнал прикладной химии. - 2015. - Т. 88, № 9. - С. 21-26.

16. Гайдукова А.М., Медунцева Е.В., Колесников В.А. Разделение ионов церия (III) и церия (IV) электрофлотационным методом // Успехи в химии и химической технологии. - Т. 29. - РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2015. - С. 21-22.

17. Гайдукова А.М, Волкова В.В, Бродский В.А., Колесников В.А. Электрофлотационное извлечение и разделение ионов церия (III, IV) и меди (II) из водных растворов // Успехи в химии и химической технологии. - Т. 29. - РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2015. - С. 19-20.

18. 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 // Журнал прикладной химии. - 2017. - Т. 90, № 8. - С. 1020-1025.

19. Ачкасов М.Г., Савельев Д.С., Колесников В.А., Колесников А.В. Применение электрофлотационной технологии для извлечения труднорастворимых соединений редкоземельных элементов в присутствии поверхностно-активных веществ // труды 4th International Conference "New Functional Materials and High Technology" NFMaHT-2016. - Иваново, 2016. - С. 121-123.
20. Колесников А.В., Гайдуков Е.Н., Раков Д.Д. Особенности электрофлотационного извлечения скандия (III) из водных растворов электролитов // Успехи в химии и химической технологии. Химическая технология неорганических веществ и электрохимических процессов. - 2015. - Т. 29, № 3 (162). - С. 11-14.
21. Кудреватых Н.В., Волегов А.С. Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений / - М-во образования и науки РФ, Урал. федер. ун-т. - Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. - 198 с.
22. Удивительные истории редких земель [Электронный ресурс] / URL: <http://rareearth.ru/ru/pub/20130522/00008.html> (дата обращения: 22.02.2018).
23. Дроздова А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н., Спиридонов Ф.М. Неорганическая химия: в 3 т. / Под ред. Третьякова Ю.Д. - М.: Издательский центр «Академия». - 2007. - 400 с.
24. Популярная библиотека химических элементов. Лантан. [Электронный ресурс] / URL: http://chemistry-chemists.com/N3_2012/U3/La.html (дата обращения: 25.02.2018).
25. Коровин С.С., Зими́на Г.В., Резник А.М. и др. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Книга 1. / Под. ред. С.С. Коровина. - М. МИСИС. - 1996. - 376 с.
26. Айринг Л. Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов / - М. Металлургия. - 1970. - 488 с.
27. Венициалов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред / - М.: Наука. - 1983. - 236 с.

28. Матюха В.А., Матюха С.В. Оксалатные соединения РЗЭ и актиноидов / - М.: Энергоатомиздат. - 2004. - 407 с.
29. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты / - М.: Наука. - 1984. -235 с.
30. Обзор рынка редкоземельных элементов в СНГ. [Электронный ресурс] / URL: http://www.marketing-services.ru/imgs/goods/996/rynok_REE.pdf (дата обращения: 01.02.2018).
31. Михайлов Ю.М. Редкоземельные металлы – основа получения перспективных материалов, необходимых для развития вооружения и военной техники / Редкие земли. - 2014. - №3. - С.56-61.
32. Юшина Т.И., Петров И.М., Гришаев С.И., Черный С.А. Анализ современных технологий переработки и обогащения редкоземельного сырья / Цветная металлургия. - 2014. -№5. - С.61-63.
33. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения / Редкие земли. - 2014. - №3. С.8-13.
34. Левин Б.В. Фундаментальное долгосрочное изменение рынка редкоземельных элементов и новые возможности промышленного их получения из апатитового концентрата // Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений. Материалы Международного научно-практического семинара, ОАО «ИНСТИТУТ «НИУИФ» (Москва, 24 мая 2011 г.). - С. 94-124.
35. Обзор рынка редкоземельных металлов, АО «Банк Развития Казахстана», Управление проектного анализа. - Астана, 2007. - 42 с.
36. Коган Б.И. Редкие металлы: состояние и перспективы / - М.: Наука. - 1978. - 356 с.
37. Колесников А.В., Конурбаев А.Е., Журинов М.Ж., Абильмагжанов А.З., Колесников В.А., Раков Д.Д. Основные закономерности электрофлотационного

извлечения скандия (III) из технологических растворов // Химический журнал Казахстана. - 2015. - Т. 3, № 51. - С. 96 – 99.

38. Ильин В.И., Колесников В.А. Охрана окружающей среды и ресурсосбережение в электрохимических производствах. Обезвреживание и утилизация твёрдых отходов / - РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва. - 2005. - 40 с.

39. Ильин В.И., Капустин Ю.И., Колесников В.А. Экология и ресурсосбережение в электрохимических производствах. Очистка сточных вод и технологических растворов от органических загрязнений / - РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва - 2005. - 52 с.

40. Сидорова Л.П. Методы очистки промышленных и сточных вод / - Екатеринбург: ФГАОУ ВПО УрФУ. - 2015. - 113 с.

41. Гетманцев С.В. Очистка промышленных сточных вод коагулянтами и флокулянтами / - М.: Издательство Ассоциации Строительных Вузов. - 2008. - 272 с.

42. Jimenez C. Talavera B., Saez C., Canizares P., Rodrigo A. Manuel Study of the production of hydrogen bubbles at low current densities for electroflotation processes // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. - 2010. - 85, № 10. - P. 1368–1373.

43. Павлов Д.В., Колесников В.А., Ильин В.И. Интенсификация очистки сточных вод мембранной и электрофлотацией // Химическая промышленность сегодня. - 2007. - № 11. - С. 40-43.

44. Каграманов Г.Г., Фарносова Е.Н., Канделаки Г.И., Комбинированная система очистки сточных вод от тяжелых металлов // Тезисы докладов 11 Всероссийской научной конференции "Мембраны-2010", Москва, 4-8 окт., 2010. - М.: Программа. - 2010. - С. 62-63.

45. Самойлик В. Г. Специальные и комбинированные методы обогащения полезных ископаемых: учебное пособие / - Донецк. - 2015. - 165 с.

46. Процессы очистки вод и извлечения полезных компонентов [Электронный ресурс] / URL: <http://industry-portal24.ru/problems/2829-processy-ochistki-vod-i-izvlecheniya-poleznyh-komponentov.html> (дата обращения: 19.01.2018).

47. Лобачёва О.Л., Чиркст Д.Э., Берлинский И.В. Ионная флотация катионов цериевой группы с применением поверхностно-активного вещества // Вестник Санкт-Петербургского университета. - 2010. - Серия 4. Физика. Химия, № 3. - С.131-134.

48. Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Джевага Н.В. Ионная флотация лантана(III) и гольмия(III) из нитратных и нитратно-хлоридных сред // Журн. прикл. химии. - 2012. - Т. 85, № 1. - С.28-31.

49. Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Берлинский И.В., Джевага Н.В. Влияние хлоридов на ионную флотацию церия(III) и самария(III) // Журн. прикл. химии. - 2011. - Т. 84, №2. - С.345-348.

50. Чиркст Д.Э., Лобачёва О.Л., Черемисина О.В. Ионная флотация самария (3+) с додецилсульфатом натрия // Вестник Санкт-Петербургского университета. - 2010. - Серия 4. Физика. Химия, № 4. - с.149-153.

51. Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Берлинский И.В., Сулимова М.И. Термодинамические свойства гидроксосоединений и механизм ионной флотации церия, европия и иттрия // Журнал физической химии. - 2009. - Т. 83, № 12. - С.2221-2226.

52. Венициалов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред / - М.: Наука. - 1983. - 236 с.

53. Гольман А. М. Ионная флотация / - М.: Недра. - 1982. - 144 с.

54. Богданов О.С., Гольман А.М., Каковский В.И. и др. Физико-химические основы теории флотации / - М.: Наука. - 1983. - 264 с.

55. Себба Ф. Ионная флотация / - М.: Metallurgy. - 1985. - 167 с.

56. Гайдукова А.М. Извлечение металлов переменной валентности из водных растворов с использованием электрохимических и физических методов: дисс. канд. тех. наук / - М., 2016. - 155 с.

57. Марченко О.В. Разработка электрофлотационной технологии извлечения соединений кальция и магния из воды с высоким содержанием солей жесткости и минеральных солей вод: дисс. канд. техн. наук / - М., 2010. - 165 с.

58. Бондарева Г.М. Разработка электрофлотационного процесса извлечения поверхностно-активных веществ и моторных топлив из водных стоков: автореф. дис. канд. хим. наук / - М., 2010. - 16 с.

59. Воробьева О.И. Электрофлотационный процесс извлечения ПАВ из жидких техногенных отходов // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Актуальные научно-технические проблемы химической безопасности» - Москва, 18-19 мая, 2011. - М. 2011. - С. 88.

60. Колесников А.В. Влияние поверхностно-активных веществ на электрофлотационное извлечение трудно растворимых соединений меди, никеля, цинка в процессах очистки сточных вод: дисс. канд. техн. наук / - М., 2012. - 175 с.

61. Вилинская В.С. Электрохимические методы очистки воды: Обзор / под ред. Г.Н. Бахтюковой. - М. ВНИИПИ. – 1987. -36 с.

62. Ильин В.И., Колесников В.А. Экология и ресурсосбережение в электрохимических производствах. Электрофлотационная технология очистки сточных вод: Учеб. пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2003. - 104 с.

63. Колесников В.А., Ильин В.И. Экология и ресурсосбережение в электрохимических производствах. Механические и физико-химические методы очистки промывных и сточных вод: Учеб. пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2004. - 220 с.

64. Электрохимические методы технологии очистки природных и сточных вод: Сб. - М., - 1971. - 110 с.

65. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность / Шуленина З.М., Багров В.В., Десятов А.В. и др. - М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана. - 2015. – 401 с.

66. Колесников А.В., Кузнецов В.В., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Роль поверхностно-активных веществ в электрофлотационном процессе извлечения гидроксидов и фосфатов меди, никеля и цинка / Теоретические основы химической технологии. - 2015. - Т.49, № 1. - С. 3-11.

67. Колесников В.А., Милютина А.Д., Крюков А.Ю., Колесников А.В., Щербаков В.В. Влияние поверхностно-активных веществ и углеродных наноматериалов на электрофлотационный процесс извлечения дисперсной фазы гидроксидов кобальта. / Электрохимия. - 2017. - Т. 53, № 11. - С. 1454–1458.

68. Колесников В.А., Десятов А.В., Колесникова О.Ю., Воловодов А.И., Перфильева А.В. Электрофлотационное извлечение соединений меди из аммиакатных систем с применением реагентов коагулянтов, флокулянтов и поверхностно-активных веществ / Вода: химия и экология. - 2015. - № 10. - С. 25-31.

69. Кузнецова Е.А., Ильин В.И., Канделаки Г.И., Колесников В.А. Интенсификация электрофлотационного процесса очистки сточных вод гальванических цехов с помощью новых органических флокулянтов / Химическая промышленность сегодня. - 2007. - № 8. - С. 52-56.

70. Кузнецов В.В., Ефремова Е.Н., Колесников А.В., Ачкасов М.Г. Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ методами электроокисления и электрофлотации. Роль природы поверхностно-активного вещества / Гальванотехника и обработка поверхности. -2016. - №24(4). - с. 48-55.

71. Колесников А.В., Крючкова Л.А., Воробьева О.И., Кисиленко П.Н. Влияние ПАВ на процесс электрофлотационного извлечения гидроксидов хрома из сточных вод промышленных производств / Вода: химия и экология. - 2014. - № 9 (75). - С. 28-34.

72. Kolesnikov V.A., Kruglikov S.S., Varaksin S.O. Electrochemical reagent-free treatment of waste water // National Association for Surface Finishing Annual Conference and Trade Show. - 2010. SUR/FIN. - № 1. P.278.

73. Козловский Е.А. Горная энциклопедия / М.: Советская энциклопедия. - 1984. - 580 с.

74. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Химические закономерности процесса селективного извлечения марганца из техногенных вод // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. - 2012. - № 3. - С. 58-62.

75. Семенов Г. А., Николаев Е. Н., Францева К. Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии - Л. – 1976. - 152 с.

76. Что такое масс-спектрометрия и зачем она нужна [Электронный ресурс] / URL: <https://textronica.com/?p=713> (дата обращения – 03.03.2018).

77. Ярышев Н.Г., Панкратов Д.А., Токарев М.И., Камкин Н.Н., Родякина С. Н. Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе: Учебное пособие / Прометей, Москва. - 2012. - 160 с.

78. Дзета-потенциал. Двойной электрический слой [Электронный ресурс] / URL: <https://www.photocor.ru/theory/zeta-potential> (дата обращения – 03.03.2018).

79. Naoto Takeno. Atlas Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic database / Geological Survey of Japan Open File Report. - No. 419. - 2005. -285 p.

80. Бродский В. А., Колесников В. А., Губин А. Ф., Ильин В. И. Механизм формирования заряда дисперсных частиц труднорастворимых соединений металлов в водных растворах // Химическая физика. - 2012. - Т. 31, № 10. - С.46–49.

81. Гайдуков Е.Н., Колесников В.А., Колесников А.В. Перспективы электрофлотационного извлечения РЗМ из водных растворов на примере соединений La^{3+} в присутствии добавок // Тезисы Всероссийской научно-практической конференции «Тенденции развития химии, нефтехимии и нефтепереработки». г. Нижнекамск. - 2015. - Т.2, секция 3. - с.178-180.

82. Колесников А.В., Конурбаев А.Е., Колесников В.А., Гайдуков Е.Н., Смолькин Д.А. Основные закономерности электрофлотационного извлечения лантана (III) из технологических растворов // Химический журнал Казахстана. - 2015. - Т.3(51). - с.300-303.

83. Гайдуков Е.Н., Колесников В.А., Колесников А.В. Электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений лантана (3+) // Тезисы VII Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», г. Плес. - 2015. - с. 98.

84. Колесников А.В., Гайдуков Е.Н., Смолькин Д.А. Электрофлотационное извлечение лантана (III) из водных сред // Успехи в химии и химической технологии. Химическая технология неорганических веществ и электрохимических процессов. - 2015. -Т. 29, № 3(162). - С.8-10.

85. 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 Compounds // Theor. Found. Chem. Eng. - 2016. - V. 50, No. 2. - pp.142-147.

86. 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.

87. 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.

88. 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.

89. 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.

90. Гайдуков Е.Н., Савельев Д.С., Колесников А.В. Электрофлотационная технология извлечения труднорастворимых соединений лантана и скандия из технологических растворов // Тезисы VIII Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», г. Плес. - 2016. - с. 87.

91. Гайдуков Е.Н., Колесников А.В. Савельев Д.С. Электрофлотация – перспективный метод извлечения лантана и скандия из водных растворов // Тезисы конференции «Физико-химические основы разработки новых материалов и инновационных технологий». - 2016. - С. 44.

92. Гайдуков Е.Н., Колесников А.В., Колесников В.А. Электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений лантана и скандия // Конкурс проектов молодых ученых в рамках выставки «Химия-2016»: тезисы докладов. - 2016. - С.54-55.

93. Колесников В.А., Гайдуков Е.Н., Савельев Д.С., Колесников А.В. Влияние состава раствора на электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений скандия и лантана // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т.3: тез. докладов, г Екатеринбург. - 2016. - С. 165.

94. Гайдуков Е.Н., Колесников А.В. Электрофлотационное извлечение гидроксидов и оксалатов лантана // Успехи в химии и химической технологии. - 2016. -Т. 30, № 3(172). - С.24-25.

95. Kolesnikov A.V., Gaidukov E.N., Kolesnikov V.A. Extraction and separation of sparingly lanthanum and cerium compounds from aqueous solutions using electrochemical methods // XXIV Int. Conf. Ecological Truth, Eco-Ist'16, 12-15 June 2016, Vrnjacka Banja, Serbia. - Pp.349-353.

96. 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.

97. Гайдуков Е.Н., Колесников А.В. Сравнение электрофлотационного извлечения лантана и скандия // Материалы VIII научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: Достижения и перспективы», г. Москва. - 2017 г. - с.721.

98. Гайдуков Е.Н., Колесников А.В. Влияние флокулянтов на электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений лантана // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: материалы III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием (Улан-Удэ, 18–20 мая 2017 г.). - с.194.

99. Гайдуков Е.Н., Колесников А.В. Сравнение влияния поверхностно-активных веществ на электрофлотационное извлечение лантана и скандия // Труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова, г. Томск. - 2017. - Том II. - С.381-382.

100. 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.

101. 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.

102. Поздеев С.С., Кондратьева Е.С., Губин А.Ф., Колесников В.А. Электроокисление ионов церия (III) в электролизере мембранного типа // Успехи в химии и хим. Технологии. - 2014. - XXVIII, № 5. - с. 98-100.

«СОГЛАСОВАНО»

«УТВЕРЖДАЮ»

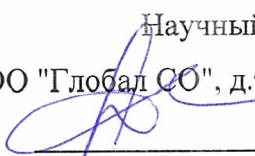
Заместитель Генерального директора -

Генеральный директор

Научный руководитель

ООО «Глобал СО»

ООО "Глобал СО", д.т.н., профессор

 Десятков А.В. Хорешко М.Ю.«13» 12 2018 г.

2018 г.

АКТ

о проведении испытаний разработанной в РХТУ имени Д.И. Менделеева установки для извлечения труднорастворимых соединений лантана из водных растворов

Дата и место проведения испытаний: сентябрь-октябрь 2018 г., ООО «Глобал СО» (Московская область, г. Химки, ш. Нагорное, д.2).

Предмет испытаний: опытно-промышленный процесс для извлечения из технологических вод объемом до 1 м³/ч труднорастворимых соединений лантана (гидроксидов, хлоридов, сульфатов, гидроксисульфатов, оксалатов, карбонатов, двойных солей и комплексных соединений лантана) из водных растворов различного состава, включающий формирование дисперсной фазы труднорастворимых соединений лантана, их электрофлотационное извлечение с применением ПАВ и флокулянтов для интенсификации и повышения эффективности процесса и дополнительную микрофилтрационную обработку. При разработке технологического процесса извлечения труднорастворимых соединений лантана были использованы результаты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук инженера I категории Технопарка «Экохимбизнес 2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева Гайдукова Евгения Николаевича.

Объект испытаний: для испытаний использована комплексная установка для извлечения труднорастворимых соединений из водных растворов, включающая в себя электрофлотационный модуль и микрофилтрационный модуль. Комплексная установка разработана в РХТУ им. Д.И. Менделеева с использованием результатов диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук инженера I категории Технопарка «Экохимбизнес 2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева Гайдукова Евгения Николаевича.

Назначение разработки: повышение эффективности существующих филтрационных методов извлечения труднорастворимых соединений лантана из промывных вод и фильтратов, достижение нормативных предельно допустимых концентраций ионов La³⁺ в сточных водах РЗМ-перерабатывающих предприятий.

Испытания проводились на модельных образцах, содержащих лантан-содержащую дисперсную фазу: содержание ионов $\text{La}^{3+} \leq 200$ мг/л; содержание фоновых солей NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ от 1 до 100 г/л; содержание ПАВ или флокулянтов до 5 мг/л; pH раствора 7-10.

Основные технические параметры электрофлотационного модуля в ходе проведения испытаний:

- объемная плотность тока, $\text{A}/\text{м}^3$ 4
- время газонасыщения при обработке раствора, мин 20.

Основные технические параметры микрофльтрационного модуля в ходе проведения испытаний:

- рабочее давление, МПа. 0,1
- производительность, $\text{м}^3/\text{ч}$ 1
- диаметр пор, мкм 10-20

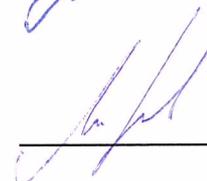
Результаты испытаний показали, что степень извлечения по ионам La^{3+} составляет 90-95% после электрофлотационного модуля, и 98-99% после дополнительной обработки микрофльтрацией.

Социальный и экологический эффект от внедрения разработки: снижение негативного воздействия на окружающую среду за счет предотвращения сброса загрязненных сточных вод, содержащих ионы La^{3+} , в поверхностные водные объекты; защита здоровья населения в результате снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду. Коммерческий эффект: повышение эффективности процессов добычи труднорастворимых соединений лантана путем его дополнительного извлечения из промывных вод и фильтратов РЗМ-перерабатывающих предприятий.

Руководитель экспериментально-производственного подразделения
ООО «Глобал СО», к.т.н.

 И.А. Прохоров

Начальник научно-исследовательского
Отдела № 2 ООО «Глобал СО», к.х.н.

 А.Ю. Крюков



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Щербина А.А.

_____ 2018 г.



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
ООО «НПП «Экологические технологии»
Кисиленко П.Н.

_____ 2018 г.

АКТ

о внедрении технологических решений научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы

Разработчик *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

Дата и место внедрения: *октябрь 2018 г., ООО «НПП «Экологические технологии» (Москва, туп. Тихвинский 1-й, д. 5-7, пом. 1, ком. 2, оф. 35)*

Вид внедрения: *опытно-промышленный процесс для электрофлотомембранного извлечения и селективного разделения церия (IV) и лантана из технологических растворов объемом до 1 м³/ч в присутствии ПАВ и флокулянтов, включающий формирование дисперсной фазы труднорастворимых соединений церия (IV) и лантана, их дробное электрофлотомембранное извлечение последовательно при pH=4,5-5 и pH=9-10 и циклическое повторение испытаний для повышения конечной степени извлечения и селективности процесса.*

Для испытания использована электрофлотомембранная установка, разработанная в РХТУ им. Д.И. Менделеева 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.

Назначение разработки: *электрофлотомембранное извлечение и селективное разделение труднорастворимых соединений церия (IV) и лантана из водных растворов для повышения эффективности существующих технологических схем производства РЗМ-содержащей продукции. За счет повышения эффективности извлечения РЗМ из технологических стоков предполагается снижение экологической нагрузки на окружающую среду.*

Испытания проводились на модельных образцах водного раствора следующего состава: *содержание ионов Ce⁴⁺ 100 мг/л, ионов La³⁺ 50 мг/л; содержание солей Na₂SO₄ 1-10 г/л; содержание ПАВ и флокулянтов до 5 мг/л; pH раствора на первом этапе 4,5-5, на втором 9-10; объемная плотность тока 0,4 А/л; время газонасыщения*

при обработке раствора 20 минут. Результаты испытаний показали, что конечная степень извлечения после нескольких циклов электрофлотомембранной обработки для Ce^{4+} составила 98-99%, для La^{3+} - 92-94%, в течение процесса установлены коэффициенты разделения в пределах $K_p=10-12$.

Социальный и экологический эффект от внедрения разработки: снижение негативного воздействия на окружающую среду за счет предотвращения сброса загрязненных сточных вод, содержащих ионы Ce^{4+} и La^{3+} , в поверхностные водные объекты; защита здоровья населения в результате снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду.

Коммерческий эффект: повышение эффективности процессов добычи труднорастворимых соединений церия (IV) и лантана путем их дополнительного извлечения из промывных вод и фильтратов РЗМ-перерабатывающих предприятий и повышение эффективности технологии разделения смеси РЗМ на индивидуальные элементы.

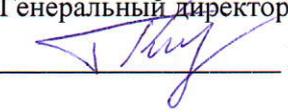
При разработке технологического процесса электрофлотомембранного извлечения и разделения Ce^{4+} и La^{3+} были использованы результаты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук инженера I категории Технопарка «Экохимбизнес 2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева Гайдукова Евгения Николаевича.

От РХТУ им. Д.И. Менделеева

От ООО «НПП «Экологические технологии»

Старший научный сотрудник
технопарка «Экохимбизнес 2000+»

_____ Колесников А.В.

Генеральный директор

_____ Кисиленко П.Н.

Инженер I кат.
технопарка «Экохимбизнес 2000+»

_____ Гайдуков Е.Н.