ФЛОТОЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ**Лобачева Ольга Леонидовна***Доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии,
Санкт-Петербургский Горный университет, г. Санкт-Петербург***Михеева Валерия Юрьевна***Студент, Санкт-Петербургский Горный университет, г. Санкт-Петербург*[DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.59.56-58](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.59.56-58)**АННОТАЦИЯ**

Исследованы возможности адсорбционно-пузырькового метода разделения – флотоэкстракции для извлечения следовых количеств ионов иттербия из разбавленных водных растворов гидрометаллургической переработки бедного техногенного сырья. Определены оптимальные условия процесса и кинетические закономерности процесса в растворах, содержащих ионы иттербия и поверхностно-активное вещество – додецилсульфат натрия, используемого в качестве собирателя. Обнаружено, что в зависимости от pH среды происходит изменение структуры сублатов, извлекаемых в органическую фазу.

ABSTRACT

The possibilities of adsorption-bubble separation - flotation method for the extraction of trace amounts of ytterbium are investigated. The optimal conditions of the process and the kinetic laws of the process in solutions containing Yb^{+3} - ions and surfactantsodium dodecyl sulfate, used as a collector are determined. It was found that depending on the pH of the medium there is a change in the structure of the sublates extracted into the organic phase.

Ключевые слова: флотоэкстракция, додецилсульфат натрия, изооктиловый спирт, извлечение, коэффициент распределения.

Keywords: solvent sublation, sodium dodecyl sulfate, isoocetyl alcohol, removal, distribution coefficient.

Флотоэкстракция – беспенный адсорбционно-пузырьковый метод поверхностного разделения, в котором всплывающие пузырьки газа переносят адсорбированное на них вещество (сублат) из одной жидкости в другую. Метод впервые был предложен Ф.Себба в 1962 г. [1]. Solvent sublation (в русском варианте – флотоэкстракция) является комбинацией флотации ионов или молекул с жидкостной экстракцией. Термин «сублат» обозначает химически индивидуальное вещество, в составе которого извлекаемый ион концентрируется на поверхности пузырьков. В отличие от обычной жидкостной экстракции, во флотоэкстракции массопередача из водной фазы в органическую происходит с участием пузырьков. Кроме того, объем органической фазы сравнительно мал, так как он определяется только емкостью по отношению к сублату и площадью поперечного сечения аппарата. Процесс реализуется при небольших расходах газа, не разрушающих верхний слой органической жидкости. Solvent sublation используется для извлечения ценных компонентов из бедного техногенного сырья, отходов переработки руд, для количественного определения следов металлов, а также при очистке различных сточных вод от примесей [2-9]. Но такая особенность метода, как возможность многократной концентрации ионов элементов (в нашем случае – ионов иттербия) в небольших объемах органического растворителя, указывает на его перспективность для извлечения ценных компонентов, с целью последующей их регенерации.

В работе использовали в качестве собирателя анионного поверхностноактивного вещества (ПАВ) - додецилсульфат натрия (SDS), в качестве экстрагента – изооктиловый спирт. Концентрация ионов металла в модельных растворах составляла 0,001 моль/кг.

Целью работы было определение условий процесса флотоэкстракции ионов Yb^{+3} из нитратных растворов. В процессе используется классическая стеклянная колонка [7], выполненная в виде цилиндра, дном которого служил фильтр Шотта. Через пористую перегородку подавался газ (азот) из баллона. Расход газа контролировали ротаметром. В каждом опыте 200 мл исследуемого раствора $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, содержащем SDS, и 5 мл изооктилового спирта, помещали в колонку диаметром 0,035 м и 1,0 м высотой. Скорость подачи газа задавалась такой, чтобы сильно не разрывал слой органического растворителя, находящегося над водным раствором, а именно – $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{ч}$. Опыт продолжался 2 часа. Следует отметить, что имеющиеся в настоящее время сведения относительно природы органической фазы весьма ограничены [8]. Ф.Себба и другие авторы [1-9] указывают, что органическая фаза («ловушка») должна обладать некоторой полярностью и соответствовать основным требованиям, предъявляемым к органической фазе во флотоэкстракции: минимальная растворимость в воде; максимальная способность аккумулировать сублат. Процесс проводили до постоянной остаточной концентрации ионов иттербия, которую определяли по стандартной методике [4]. Значения pH раствора контролировали иономером «Анион 7010» со стеклянным электродом. Для установления pH растворов использовали растворы азотной кислоты или гидроксида натрия. Растворы соли металла готовили весовым методом, используя гексагидрат нитрата иттербия марки «х.ч.».

Для определения содержания додецилсульфат-иона (DS^-) в растворе был выбран метод потенциометрического титрования с помощью анионселективной мембраны. Метод разработан на кафедре физической химии СПбГУ [10] и позволяет определять концентрацию DS^- - иона по изменению ЭДС

гальванического элемента в ходе титрования. Титрование проводилось раствором хлорида цетилтриметиламмония марки “Chemapol” концентрацией 0,001 моль/кг. Относительная ошибка титрования составляла 2%. Содержание ионов Yb^{+3} в органической фазе рассчитывали по разности концентраций в исходной и равновесной водной фазах [4]. Коэффициент распределения Yb^{+3} между водной и спиртовой фазами определяли по формуле:

$$K = \frac{C}{C_0} = \frac{C - C_0}{C_0} \quad (1)$$

где C и C_0 – концентрации ионов металла в органической и водной фазах

соответственно, моль/кг; C_0^a – начальная кон-

центрация ионов Yb^{+3} в водной фазе, моль/кг; и V^a и V^b – объемы водной и органических фаз соответственно.

Результаты эксперимента представлены на рисунке 1.

Рис. 1. Зависимость концентрации Yb^{+3} в водной фазе от времени процесса флотации при различных pH

Установлено, что на начальной стадии процесса (5-10 минут) удаление ионов Yb^{+3} происходит намного интенсивнее, чем при дальнейшем флотировании. Установлено, что оптимальное время проведения процесса флотации в растворах нитрата Yb^{+3} с начальной концентрацией 0,001 моль/кг составляет в зависимости от pH раствора от 20 мин. и менее. С течением времени концентрация ионов иттербия асимптотически приближается к некоторому конечному значению, что характерно для прихода системы в стационарное состояние [7]. Объяснение наблюдаемым закономерностям возможно на основе рассмотрения форм сублата при различных значениях pH.

При pH = 5,0 - 6,0 процесс флотационного извлечения Yb^{+3} переходит в стационарный режим с высокими равновесными концентрациями. Максимальная степень извлечения составляет около 25 %. В этой области pH начинается образование моногидроксокомплексов. При pH = 6,5 – 6,9 равновесная концентрация понижается, и степень извлечения возрастает, при этом наблюдается чуть заметное увеличение скорости процесса. В этой области pH начинается образование дигидроксокомплексов. При pH = 6,9 - 7,0 скорость извлечения ионов иттербия резко повышается и степень извлечения достигает максимальной величины. При pH=7,0 – 7,1 гидратообразование заканчивается.

При этих значениях pH иттербий находится в водной фазе в форме $\text{Yb}(\text{OH})_3$. Извлечение Yb^{+3} при pH = 7,0 резко возрастает, а затем при pH >7,1 плавно

уменьшается в соответствии с уменьшением концентрации гидроксида.

Таким образом, в зависимости от pH водной фазы изменяются формы нахождения в ней додецилсульфат-иона и иона иттербия (сублата), следствием чего наблюдаются различные механизмы извлечения иона иттербия в процессе флотации.

Литература

1. F. Sebba, Ion flotation, N.Y. - 1962 - 172 p.
2. Y. Lu, X. Zhu, Solvent sublation: theory and application, Separation and Purification Methods, 2001 - V. 30- N. 2 - P. 157-189.
3. Y.-S. Kim, J.-H. Shina, Y.-S. Choia, W. Lee, Y.-I. Lee, Determination of Zinc and Lead in water samples by solvent sublation using ion pairing of metal-naphthoate complexes and tetra-n-butylammonium ion, Bull. Korean Chem. Soc., 2001 - V. 22- P. 821-826.
4. О.Л. Лобачева, Флотация ионов никеля из разбавленных водных растворов, Зап. Горного института, СПб, 2006 - Т. 169 - С. 156 -158.
5. Д.Э. Чиркст, О.Л. Лобачева, И.В. Берлинский, Термодинамические свойства гидроксокомплексов и механизм ионной флотации церия, европия и иттрия, ЖФХ - Т. 83 - № 12 - 2009 - С. 2221-2226.
6. O.L. Lobacheva, Application of solvent sublation for the removal of trace elements in waste water, Technische universitat bergakademie Freiberg, Wissenschaftliche Mitteilungen- 2008 - V. 35 - P. 163-166.
7. Adsorptive Bubble Separation Techniques / Ed. R.Lemlich, New York: Academic Press – 1972 - 344 p.

8. Y.-S. Kim, J.-H. Shina, Y.-S. Choia, W. Lee, Y.-I. Lee, *Microchemical Journal*, 2001 - V. 68 - P. 99 -107.

9. J.S. Smith, K.T. Valsaraj, *The promise of Solvent Sublimation*, *Chem. Eng. Progress*, 1998 - V.94 - N. 5 - P. 69 -76.

10. С.В. Тимофеев, Е.А. Матерова, Л.К. Архангельский, *Вестник ЛГУ. Сер.*

Физ. Химия, 1978 - № 16 - Вып. 3 - С. 139-141.

АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГЛИН ЖАМБЫЛСКОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Мадимарова Г. Б

*Магистр ТарГУ им. М.Х. Дулати,
г. Тараз*

Цой И. Г

*К.х.н., доцент кафедры «Химия и химическая технология», Таргу им. М.Х. Дулати,
г. Тараз*

Амантайқызы А

*Магистр Таргу имени М.Х. Дулати,
г. Тараз*

Масалимова Б. К

*К.х.н., зав. кафедрой «Химия и химическая технология», Таргу им. М.Х. Дулати,
г. Тараз*

АННОТАЦИЯ

В работе рассматривается использование природных глин месторождений Казахстана в качестве основы для получения адсорбентов при удалении загрязнений из водных растворов. Изучалось влияние pH, времени контакта и концентраций модельных растворов тяжелых (Ni(II)) металлов на величину адсорбции. Максимальное удаление ионов никеля было достигнуто при использовании адсорбента на основе глины Акжарского месторождения.

ABSTRACT

The paper considers the use of natural clays deposits of Kazakhstan as a basis for obtaining adsorbents in the removal of contaminants from aqueous solutions. The influence of pH, contact time and concentrations of model solutions of heavy (Ni(II)) metals on the adsorption value was studied. The maximum removal of Nickel ions was achieved by using an adsorbent based on the clay of the Akzhar Deposit.

Ключевые слова: глина, адсорбция, тяжелые металлы, сточные воды

Key words: clay, adsorption, heavy metals, wastewater

1. Введение

Никель является одним из токсичных тяжелых металлов, поступающих в окружающую среду на чрезвычайно высоком уровне в результате сброса сточных вод в гальванических, горнодобывающих и аккумуляторных производствах [1]. На сегодняшний день человечество сталкивается с серьезным глобальным водным кризисом: один миллиард людей во всем мире не имеет доступа к чистой питьевой воде, а более 2 миллиардов людей не имеют достаточных систем очистки воды, что является основной причиной заболеваний, передающихся через воду. Основными загрязняющими веществами, содержащимися в сточных водах предприятий машиностроения, цветной металлургии и приборостроения, являются ионы тяжелых металлов. Тяжелые металлы являются приоритетными загрязнителями, наблюдение которых обязательно во всех средах. Прежде всего, это металлы, которые наиболее загрязняют природу, представляют интерес, поскольку они используются в значительных объемах в производственной деятельности, и в результате накопления во внешней среде они обеспечивают серьезную открытость с точки зрения их биологиче-

ской активности и токсических свойств. Эти металлы включают никель (II), хром (II) и (VI), цинк (II), медь (II), кадмий (II) и другие [2].

Никель существует в виде Ni (II) в водном растворе и вызывает рак легких, носа и кости при высоких концентрациях Ni (II) [3].

Для регулирования неконтролируемого сброса этих опасных загрязнителей в сточных водах предлагаются новые и новейшие технологии очистки воды. Несколько методов используются для удаления этих опасных загрязнителей, таких как химическое осаждение, испарение, экстракция растворителем, ионный обмен, электрохимическая обработка и технологии мембранной фильтрации. Однако эти методы не подходят для удаления при низких концентрациях металлов, которые наносят вред окружающей среде и жизни. Процесс адсорбции является подходящим методом удаления неорганических и органических загрязнителей из сточных вод благодаря значительным преимуществам, таким как низкая стоимость, доступность, экономическая эффективность, простота эксплуатации, эффективность и результативность по сравнению с другими методами. Процесс включает в себя отделение вещества от одной фазы и его накопление на поверх-