

ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. І.І.МЕЧНИКОВА

На правах рукопису

Перлова Ольга Вікторівна

УДК 662.765:669.298

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ
ПОТЕНЦІЙНОГО ВИДІЛЕННЯ ІОНІВ ТОРІЮ

Спеціальність ІІ.00.ІІ - Охорона навколишнього середовища
та раціональне використання
природних ресурсів

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Перлова

Одеса - 1994

AB 29868

Дисертацією в рукопис

Робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії
Одеського державного університету ім.І.І.Мечникова

Наукові керівники - Заслужений діяч науки та техніки України,
доктор хімічних наук, професор
Скризьов Лев Дмитрович,
- кандидат хімічних наук, доцент
Сазонова Валентина Федорівна

Офіційні опоненти - академік АІН України,
доктор хімічних наук, професор
Ракитська Тетяна Леонідівна,
- кандидат хімічних наук, доцент
Пожарицький Олександр Пилипович

Провідна установа - Одеський політехнічний університет

Захист дисертації відбудеться " 26 " квітня 1994 р.

о " 10 " годині на засіданні спеціалізованої Ради Д 068.24.02
в Одеському державному університеті ім.І.І.Мечникова за адресою:
270057, м.Одеса, вул.Пепкіна, 14

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Одеського державного університету.

Автореферат розіслано " 24 " березня 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої Ради,
кандидат хімічних наук

Шкхалова Г.М.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00801783 (R)

ЛННБ ім. В. Стефаника
АН України

AB-29.868
ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Стічні води ряду промислових підприємств, теплових та атомних електростанцій є джерелом зростаючого забруднення вод відкритих водоймищ іонами полівалентних металів, серед них і іонами торію, що належать до числа найбільш небезпечних забруднювачів навколишнього середовища (гранично-допустима концентрація торію у воді відкритих водоймищ сягаєє 0,032 мг/л). Звідси випливає необхідність розробки ефективних технологічних процесів, які придатні для виділення невеликих кількостей іонів торію з значних об'ємів стічних вод. Особливої уваги у цьому відношенні заслуговує метод флотажі, який відрізняється простотою, економічністю та високою продуктивністю, але повільно впроваджується у практику із-за недостатньої його вивченості.

Дана робота є складовою частиною та логічним продовженням досліджень, які проводилися на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Одеського держуніверситету ім.І.І.Мечникова у 1981-1990 роках з найважливіших тематик, що координувалися АН СРСР та УРСР:

1) "Розробка фізико-хімічних основ створення безвідхідних та маловідхідних технологічних схем при здійсненні ядерного паливного циклу" (АН СРСР, шифр 2.18.2.5);

2) "Фізико-хімічні основи підбору та використання ПАР у процесах флотажного та седиментаційного виділення істинно- та колоїдно-розчинених речовин" (АН УРСР, шифр 2.16.3.5, номер держреєстрації 0182905374);

3) "Розробка колоїдно-хімічних основ застосування ПАР для інтенсифікації процесів виділення та розділення компонентів розчинів" (АН УРСР, шифр 2.16.3.5, номер держреєстрації 01860090661).

Мета роботи. Робота присвячена вивченню основних фізико-хімічних закономірностей процесу флотажного виділення іонів торію, що зібрані з розчинів за допомогою спеціально дібраних аніонних поверхнево-активних речовин (ПАР) - збирачів.

Наукова новизна. Проведені дослідження дозволили вперше:

1) виявити принципову можливість виділення торію з стічних вод промислових підприємств шляхом осадження його водорозчинними аніонними ПАР (алкілкарбоксилатами та алкілсульфатами лужних металів) та подальшої флотажі утворених осадків - сублатів;

2) визначити розчинність алкілкарбоксилатів, алкілсульфатів, алкілксантогенатів та моноалкілфосфатів торію, а також деяких інших супутніх йому металів, знання якої необхідно для прогнозування ефективності флотажної очистки стічних вод від іонів торію за допомо-

гов тих чи інших збирачів;

3) запропонувати та термодинамічно обґрунтувати рівняння, які зв'язують розчинність сублатів, що містять торій, з довжиною вуглеводневого радикалу збирача;

4) розрахувати та експериментально підтвердити межі області значень рН, усередині якої торій флотується у формі його важкорозчинної сполуки з ПАР, а поза неї - у формі гідроксиду;

5) проаналізувати загальні закономірності адсорбції гідроксидом торію алкілкарбоксілатів калію, визначити її термодинамічні характеристики ($\Delta G_{\text{адс}}^0$, $\Delta H_{\text{адс}}^0$, $\Delta S_{\text{адс}}^0$), запропонувати механізм адсорбції, що дозволило показати перспективність використання цих ПАР у практиці очистки стічних вод, які забруднені торієм;

6) запропонувати гетерокоагуляційну модель процесу флотажного виділення іонів торію, що зібрані за допомогою алкілкарбоксілатів та алкілсульфатів розчинних металів, засновану на уявленнях теорії ДЛФО;

7) встановити, що кінетика процесу флотажного виділення іонів торію, в залежності від умов реалізації процесу флотації, описується кінетичним рівнянням першого або другого порядку;

8) виявити характер впливу на процес флотажного виділення іонів торію природи та витрати збирача, довжини його вуглеводневого радикалу, значення рН середовища, домішок електролітів, температури і показати, що цей процес визначається впливом зазначених параметрів на колоїдно-хімічні властивості частинок сублату (їх розмір, величину і знак електрокінетичного потенціалу);

9) встановити можливість флотажного виділення іонів торію, що зібрані за допомогою тонкоемувльгованих розчинів жирних кислот у бензолі та тонкодиспергованих твердих розчинів пальмітинової кислоти у парафіні.

Практична важливість. Практична важливість виконаної роботи полягає в тому, що вона спрямована на широке впровадження у практику очистки стічних вод промислових підприємств процесу флотації. Одержані під час виконання досліджень закономірності флотажного процесу використалися Одеським станкобудівним виробничим об'єднанням при розробці нових прогресивних технологічних процесів виділення іонів важких металів з промислових стічних вод. Результати роботи використовуються кафедрою фізичної та колоїдної хімії Одеського державного університету ім. І.І.Мечникова при проведенні досліджень з найважливішої тематики. Деякі її розділи включені до програми спецкурсу "Фізико-хімія поверхневих явищ". На основі даної роботи розроблений спецкурс "Термодинаміка процесу міцелюутворення ПАР у розчинах, що містять іони полівалентних металів".

Апробація роботи. Результати досліджень доповідалися на УІІ Всесоюзній конференції "ПАР та сировина для їх виробництва" (м.Шебекіно, 1988 р.), Міжреспубліканській науково-технічній конференції "Розв'язання екологічних проблем на підприємствах хімічної та нафтохімічної промисловості" (м.Волгоград, 1989 р.), Всесоюзній конференції "Колоїдно-хімічні проблеми екології" (м.Мінськ, 1990 р.), Всесоюзній науково-практичній конференції "Хімічні та біологічні методи в охороні навколишнього середовища від забруднення важкими металами" (м.Усть-Кам'яногірськ, 1990 р.), наукових конференціях професорсько-викладацького складу Одеського держуніверситету ім.І.І.Мечникова (м.Одеса, 1989 та 1990 р.р.).

Публікації. За темою дисертації надруковано 11 статей, 14 тезисів доповідей.

Обсяг та структура роботи. Дисертаційна робота викладена на 183 сторінках машинописного тексту. Вона складається з вступу, огляду літератури, експериментальної частини, висновків та додатка; містить 44 рисунки та 9 таблиць. Список використаної літератури містить 193 найменування робіт вітчизняних та зарубіжних авторів.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ РЕЗУЛЬТАТИ

Основними об'єктами досліджень у роботі служили $2 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ М розчини нітрату торію. У ролі додаткових об'єктів досліджень використовували $1 \cdot 10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ М розчини нітратів срібла, магнію, барію, цинку, нікелю, алюмінію, лантану та церію.

У ролі флотацийних збирачів іонів металів використовували алкілкарбоксилати (C_9 - C_{15}), алкілсульфати (C_{10} - C_{18}), алкілксантогенати (C_2 - C_{10}) та моноалкілфосфати (C_8 - C_{16}) калію.

Флотацийну обробку розчинів здійснювали на пневматичній флотацийній установці. Розчини у процесі флотації аналізували на вміст іонів торію. Аналіз здійснювали за стандартною методикою. Про ефективність процесу флотації судили по ступеню виділення іонів торію з розчинів

$$\alpha = (C_0 - C) \cdot 100 / C_0, \quad (1)$$

де C_0 та C - концентрація іонів торію у розчині відповідно до та після флотації,

а також по ступеню переходу розчину в піну

$$\beta = (V_0 - V) \cdot 100 / V_0, \quad (2)$$

де V_0 та V - об'єм розчину у флотацийній колонці відповідно до та після флотації.

Розмір частинок сублатів, що містять торій, визначали турбидиметрично. Розчинність (ККМ) сублатів знаходили нефелометрично. Поверхневий натяг колоїдних розчинів сублатів вимірювали методом Ребіндера. Електрокінетичний (ζ) потенціал частинок сублату колоїдного ступеня дисперсності визначали методом макроелектрофорезу, а суспензійного – методом мікроелектрофорезу.

ІЧ спектри зразків сублатів, таблетованих з KBr , здобували на установках двох типів: UR-20 та Перкін-Ельмер-577 в області $4000-400\text{ см}^{-1}$.

Термічний аналіз сублатів здійснювали на дериватографі МММ в інтервалі температур $20-1000^\circ\text{C}$.

З метою здобуття статистично достовірних результатів кожний дослід повторювали 5-6 разів. Похибка результатів вимірювань, яку знаходили за методом Стюдента, при коефіцієнті надійності 0,95 не перевищувала 5%.

І. РОЗЧИННІСТЬ СУБЛАТІВ, ЯКІ УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ ІОНІВ Tl^{4+} З АНІОННИМИ ПАР $R_nCOOK, R_nOSO_3K, R_nOCS_2K, R_nOPPO_3K_2$

Встановлено, що розчинність (S) сублатів, які утворюються при введенні до розчинів нітрату торію алкілкарбоксилатів ($C_6 - C_{15}$), алкілсульфатів ($C_{10} - C_{18}$), алкілксантогенатів ($C_2 - C_{10}$) та моноалкілфосфатів ($C_6 - C_{16}$) калію, визначається довжиною вуглеводневого радикалу (n) ПАР, яка бере участь у їх утворенні.

Залежність між розчинністю сублату та кількістю атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі ПАР описується рівнянням прямої лінії

$$\lg S = A - nB, \quad (3)$$

числові значення коефіцієнтів A і B в якому, визначені експериментально та розраховані теоретично за рівняннями

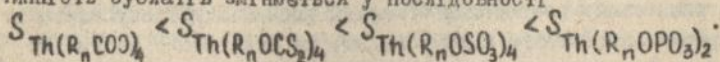
$$A = \frac{a \Delta G_k^\circ + b \Delta G_p^\circ - 2,303RT \lg(b/a)^b}{(a+b) \cdot 2,303RT}, \quad (4)$$

$$B = - \frac{b \Delta G_{CH_2}^\circ}{(a+b) \cdot 2,303RT}, \quad (5)$$

де $\Delta G_k^\circ, \Delta G_p^\circ, \Delta G_{CH_2}^\circ$ – внесок до вільної енергії утворення сублату іонів металу, полярних груп збирача та метиленової групи відповідно; a і b – кількість іонів металу та збирача у молекулі сублату,

добре узгоджуються між собою.

Природа полярної групи PAR значно впливає на розчинність сублатів, що містять торій. При однаковій довжині вуглеводневого радикалу PAR розчинність сублатів змінюється у послідовності



Розчинність сублатів, які утворюються при взаємодії PAR (збирачі) з іонами торію, значно менша за розчинність сублатів, які утворюються при їх взаємодії з одно-, дво- та трьохзарядними іонами інших металів.

Сказане підтверджується даними (які одержали експериментально) про розчинність моноалкілфосфатів срібла, магнію, барію, нікелю, цинку, лантану, алюмінію та церію. Це дає можливість сподіватися на високу селективність флотажного виділення іонів торію з стічних вод промислових підприємств.

2. АДСОРБЦІЯ R_nCOOK ГІДРОКСИДОМ ТОРІЮ

У роботі показано, що ізотерми адсорбції алкілкарбоксилатів в калію (R_nCOOK) гідроксидом торію ($Th(OH)_4$) мають форму, яка близька до форми ізотерм S -типу за класифікацією Джайлса. Підвищення температури розчинів від 25 до 45°C декілька збільшує адсорбцію R_nCOOK .

Величини ΔG_{ads}^0 досить великі та змінюються між -31,6 та -40,8 кДж/моль, до того ж їх абсолютні значення зменшуються при збільшенні довжини вуглеводневого радикалу адсорбату. Значення ΔH_{ads}^0 та ΔS_{ads}^0 позитивні. Останнє пов'язане з руйнуванням упорядкованої структури води.

Адсорбція R_nCOOK гідроксидом торію має хімічний характер та здійснюється завдяки утворенню, з одного боку, координаційного зв'язку між атомом торію молекули гідроксиду торію, який має вакантні f -орбіталі, та алкілкарбоксилат-іонами (донорами електронів), а з другого - завдяки утворенню водневих зв'язків між поверхневими гідроксильними групами адсорбенту та полярними групами адсорбату. Обидва процеси лімітуються дифузійною адсорбату до мікропор адсорбенту, яка ускладнена із-за стеричних причин для довголашпних іонів адсорбату. Цим пояснюється зменшення адсорбції гідроксидом торію алкілкарбоксилатів в калію з підвищенням довжини їх вуглеводневого радикалу.

Запропонований механізм адсорбції добре узгоджується з результатами електрофоретичних досліджень.

3. ДІАГРАМИ СТАНУ РОЗВЕДЕНИХ БІНАРНИХ РОЗЧИНІВ Th(NO₃)₄ ТА R_nCOOK У ВОДІ

Діаграми стану розведених бінарних розчинів нітрату торію та алкілкарбоксилатів калію мають вигляд, що показано на рис.І.

Діаграма стану розведеного бінарного розчину Th(NO₃)₄ та R_nCOOK у воді.

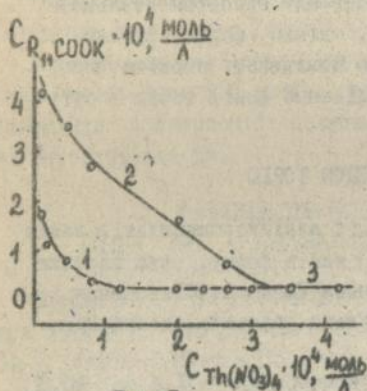


Рис.І.

На діаграмах криві 1 відділяють дійсні бінарні розчини нітрату торію та алкілкарбоксилатів калію від міцелярних (колоїдних) розчинів мил торію та показують вплив концентрації іонів торію на ККМ його мил. Криві 2 відділяють міцелярні (колоїдні) розчини мил торію від їх суспензій і показують, при введенні якої кількості алкілкарбоксилатів калію до розчинів нітрату торію ці суспензії утворюються. Криві 3 є межею між дійсними бінарними розчинами нітрату торію та алкілкарбоксилатів калію, з одного боку, та суспензіями мил торію, з іншого. Вони показують вплив концентрації іонів торію на розчинність його мил.

Область існування дійсних бінарних розчинів нітрату торію та алкілкарбоксилатів калію міститься нижче кривих 1 та 3, міцелярних (колоїдних) розчинів мил торію (розмір міцел дорівнює 20-90 нм, а електрокінетичний потенціал - 50-75 мВ) - між кривими 1 та 2, суспензіями мил торію (розмір частинок дорівнює 150-300 нм, а електрокінетичний потенціал - 10-40 мВ) - вище кривих 2 та 3.

Діаграми стану розведених бінарних розчинів нітрату торію та алкілкарбоксилатів калію дають можливість визначати область концентрацій іонів торію, в якій торій можна осаджувати тим чи іншим алкілкарбоксилатом калію, а потім флотувати утворений осад (сублат) не побоюючись утворення міцел. Положення цієї області відповідає концентраціям іонів торію, які вищі від концентрації іонів торію в потрібній точці (точка перетину кривих 1, 2 та 3 на рис.І).

4. ФЛОТАЦІЙНЕ ВИДІЛЕННЯ ІОНІВ ТОРІЮ, НІЧІ ЗІБРАНІ ЗА ДОПОМОГОЮ АЛКІЛКАРБОКСИЛАТІВ КАЛІЮ

4.1. Вплив значення рН середовища. Показано, що за допомогою алкілкарбоксилатів калію торій можна виділити з розчинів флотацією на 80-99% в інтервалі значень рН 3,0-8,5. Об'єм розчину, який переходить до піни, не перевищує 0,5% від первісного, що підтверджує можливість ефективного флотаційного концентрування розчинів торію за допомогою алкілкарбоксилатів калію.

Область значень рН, які є оптимальними для флотаційного виділення іонів торію, співпадає з областю стійкості алкілкарбоксилатів торію. Сказане підтверджується результатами проведених нами розрахунків області стійкості капринату торію до гідролізу, згідно яким у кислому середовищі капринат торію починає помітно гідролізуватися при рН 3,2, а в лужному - при рН 8,2.

До цього ж висновку наводять ІЧ спектроскопічні дослідження. Вони показали, що сублати, утворені у розчинах з рН 2,0, 3,0, 6,0 та 9,0, є середніми солями складу $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_4$, які містять (у випадку сублатів, виділених із розчинів з рН 2,0 та 3,0) домімку капринової кислоти. Зменшення ступеня флотаційного виділення іонів торію в більш кислому та більш лужному середовищі обумовлене розкладом капринату торію з утворенням, у першому випадку, малодисоційованої капринової кислоти, а у другому - гідроксиду торію.

4.2. Вплив довжини вуглеводневого радикалу збирача. При збільшенні довжини вуглеводневого радикалу збирача ступінь флотаційного виділення іонів торію із розчинів з рН 6 спочатку підвищується (капринат, ундеканат, лаурат калію); потім зменшується (тридеканат калію), після чого знову зростає (міристант, пентадеканат, пальмітат калію). Підвищення ефективності збирачої дії алкілкарбоксилатів калію у відношенні іонів торію, яке має місце при переході від капринату до ундеканату та лаурату калію, є наслідком зменшення розчинності сублатів, а спад (тридеканат калію) та послідовне зростання (міристант, пентадеканат та пальмітат калію) - результатом зміни колідно-хімічних властивостей частинок сублату: при переході від лаурату до тридеканату калію розмір частинок сублату зменшується, а ζ -потенціал збільшується. В той самий час при переході від тридеканату до пальмітату калію розмір частинок сублату зростає, а ζ -потенціал падає, що, безумовно, покращує його флотуємість.

4.3. Кінетика процесу флотації. Встановлено, що процес флотаційного виділення іонів торію, що зібрані за допомогою алкілкарбоксілатів калію, описується кінетичними рівняннями, порядок яких пов'язаний з величиною електрокінетичного потенціалу сублатів.

Флотація частинок сублату з невеликим (близьким до нуля) ζ - потенціалом описується кінетичним рівнянням першого порядку

$$\lg(a-x) = \lg a - (K/2.3)\tau, \quad (6)$$

де a - максимальна кількість іонів торію (%), яка може бути виділена флотацією з розчину при даних умовах дослідів; x - кількість іонів торію (%), яка флотується за час τ ; K - константа швидкості процесу флотації.

Флотація частинок сублату з досить великим ζ - потенціалом описується кінетичним рівнянням другого порядку

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = K\tau, \quad (7)$$

де c_0 та c - концентрації іонів торію у розчині під час $\tau = 0$ та під час τ .

Знайдену залежність між величиною ζ - потенціалу частинок сублату, що містить торій, та порядком кінетичного рівняння, яке описує процес їх флотаційного виділення, можна пояснити тим, що процес флотаційного виділення сублатів колоїдного ступеня дисперсності включає до себе дві послідовно протікаючі стадії. Перша з них - адсорбція колоїдно-розчинених частинок сублату на межі розподілу фаз розчин - газ - описується кінетичним рівнянням першого порядку, а друга - ламінарна коагуляція частинок сублату на поверхні бульбашок повітря - другого. В залежності від того, яка стадія лімітує процес флотації, його кінетика описується або рівнянням першого порядку, або рівнянням другого порядку.

Швидкість процесу флотаційного виділення іонів торію за допомогою алкілкарбоксілатів калію із розчинів з рН 6 описується рівнянням першого порядку (6) та визначається величиною енергетичного бар'єра відштовхування U , що перешкоджає зближенню частинок сублату та бульбашок повітря. Максимальний швидкості флотаційного процесу ($K=14,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), яка має місце у випадку використання в якості збирача іонів торію лаурату калію, відповідає мінімальний енергетичний бар'єр відштовхування ($4,8 \text{ к Т}$), а мінімальний ($K=3,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), яка має місце у випадку використання в якості збирача іонів торію пентадеканату калію, - максимальний ($93,3 \text{ к Т}$).

З підвищенням температури швидкість процесу флотаційного виді-

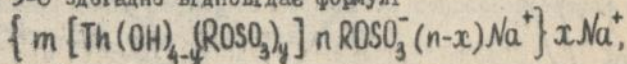
лення іонів торію, що зібрані за допомогою алкілкарбоксилатів калію, зростає. Значення позірних енергій активації процесу флотаційного виділення іонів торію (В), які знайдені шляхом графічного розв'язання рівняння Арреніуса, близькі до значень відповідних енергетичних бар'єрів відштовхування і дорівнюють: у випадку наприанату калію 22,0 кДж/моль ($U = 21,1$ кДж/моль), у випадку ундеканату калію 31,6 кДж/моль ($U = 37,9$ кДж/моль) та у випадку лаурату калію 10,0 кДж/моль ($U = 11,7$ кДж/моль).

5. ФЛОТАЦІЙНЕ ВИДІЛЕННЯ ІОНІВ ТОРІЮ, ЯКІ ЗІБРАНІ ЗА ДОПОМОГОЮ АЛКІЛСУЛЬФАТІВ НАТРІЮ

Проведені дослідження показали, що алкілсульфати натрію є достатньо ефективними флотаційними збирачами іонів торію.

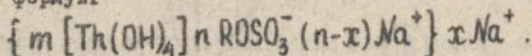
Область значень рН розчинів, що оптимальні для флотаційного виділення іонів торію, розміщена між 4 та 8. У зазначеній області значення рН збирач у розчині повністю іонізований, а торій знаходиться у вигляді іонів Th^{4+} , $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{OH})_3^{+}$, здібних до взаємодії із збирачем з утворенням важкорозчинних сполук. Зменшення ступеня флотаційного виділення торію у кислому середовищі пояснюється гідролізом збирача, а у лужному - гідролізом сублату, що супроводжується утворенням гідроксиду торію та появою у розчині надлишку поверхнево-активних іонів збирача, які конкурують із частинками сублату на поверхні бульбашок повітря. Сказане підтверджується результатами дослідів, що спрямовані на вивчення впливу рН середовища на поверхневий натяг, ζ -потенціал та радіус частинок дисперсної фази колоїдних розчинів сублатів (рис.2).

Міцелярна будова частинок дисперсної фази колоїдних розчинів сублатів при рН 3-8 згодом відповідає формулі



де $y = 4, 3, 2$ або 1,

а при рН ≥ 8 - формулі



При введенні до розчинів нітрату торію все зростаючих кількостей збирача ступінь флотаційного виділення з них торію спочатку (до введення до розчинів нітрату торію $\sim 30\%$ збирача, стехіометрично необхідного для утворення солі $\text{Th}(\text{ROSO}_3)_4$) збільшується від 0 до $\sim 90\%$, а потім у інтервалі витрат збирача від ~ 30 до $\sim 100\%$ практично не змінюється, після чого падає.

Вплив значення рН середовища на: а - ступінь (α) флоатаційного виділення іонів торію. (—), що зібрані за допомогою додецил- (1), тетрадецил- (2) та октадецил- (3) сульфату натрію, ступінь (β) переходу розчину до піни (----); б - поверхневий натяг (σ); в - електрокінетичний (ζ) потенціал; г - радіус (r) частинок дисперсної фази колоїдних розчинів сублатів.

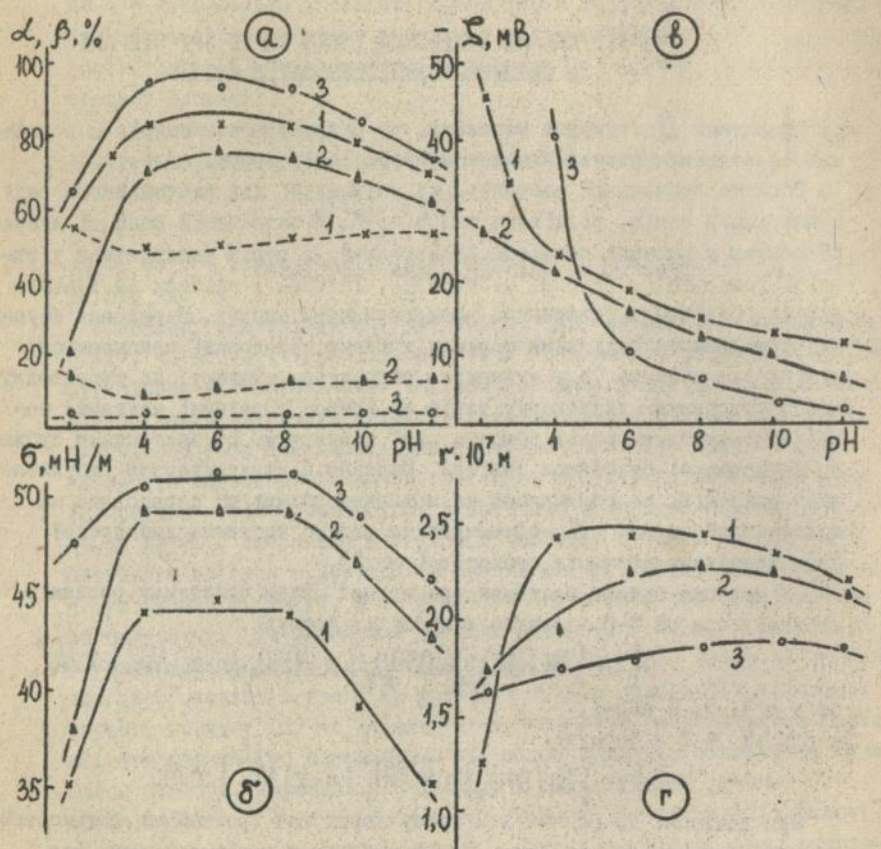


Рис.2.

Область витрат збирача, які є оптимальними для флотажного виділення торію, збігається з областю максимальних розмірів та мінімальних значень ζ -потенціалу частинок сублату. Падіння ступеня флотажного виділення торію та помітне "обводнення" піни, що спостерігається при введенні до розчинів нітрату торію надлишку збирача, є наслідком конкуренції частинок сублату та збирача за місце на поверхні бульбашок повітря.

Із збільшенням довжини вуглеводневого радикалу збирача вологість флотажної піни безперервно зменшується. Ступінь флотажного виділення торію спочатку (при переході від додецил- до тетрадецил- та гексадецилсульфату натрію) зменшується, що є наслідком зменшення розміру та збільшення ζ -потенціалу частинок сублату, а потім (при переході до октадецилсульфату натрію) збільшується, що є наслідком збільшення розміру та зменшення ζ -потенціалу частинок сублату.

Введення до розчинів нітрату торію невеликих (5-100 ммоль/л) кількостей хлориду натрію, який знижує ζ -потенціал частинок сублату, трохи збільшує ступінь флотажного виділення торію. В той самий час, введення до розчинів нітрату торію невеликих кількостей хлоридів кальцію та алюмінію, катіони яких здібні конкурувати з іонами торію при утворенні сублату, помітно знижує ступінь флотажного виділення торію. Оскільки розчинність алкілсульфатів алюмінію набагато менша за розчинність алкілсульфатів кальцію, вплив перших на процес флотації виражений значно сильніше.

Найбільш ефективно процес флотажного виділення іонів торію протікає при температурі (t), яка дорівнює 40°C. Сказане ілюструється наведеними нижче даними про вплив температури на процес флотажного виділення іонів торію, що зібрані за допомогою тетрадецилсульфату натрію з розчинів із значенням рН 6

| | | | | |
|----------|----|----|----|----|
| t , °C | 20 | 30 | 40 | 50 |
| d , % | 76 | 80 | 89 | 58 |

Збільшення ступеня флотажного виділення іонів торію, яке відбувається при підвищенні температури від 20°C до 40°C, можна пояснити дегідратацією та ущільненням частинок сублату. Зменшення ступеня флотажного виділення іонів торію, яке спостерігається при подальшому підвищенні температури, є наслідком збільшення розчинності сублату.

Кінетика процесу флотації. Кінетика процесу флотажного виділення іонів торію, що зібрані за допомогою алкілсульфатів на-

трію з розчинів із значенням рН 6, описується кінетичним рівнянням першого порядку (6). Константи швидкості процесу флотажного виділення іонів торію, які зібрані за допомогою додецил-, тетрадецил-, гексадецил- та октадецилсульфату натрію, знайдені шляхом графічного розв'язання рівняння (6), дорівнюють відповідно $8,5 \cdot 10^{-3}$, $4,7 \cdot 10^{-3}$, $3,5 \cdot 10^{-3}$ та $15,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

З підвищенням температури швидкість процесу флотажного виділення іонів торію, які зібрані за допомогою алкілсульфатів натрію, збільшується.

Величина енергетичного бар'єра відштовхування, який перешкоджає зближенню частинок сублату та бульбашок повітря, зменшується із зменшенням величин ζ -потенціалу частинок сублату і складає для сублату, що одержаний за допомогою гексадецилсульфату натрію, 78,4 кТ (190,7 кДж/моль), тетрадецилсульфату натрію 7,4 кТ (18,0 кДж/моль), додецилсульфату натрію 6,2 кТ (15,1 кДж/моль). Зближення бульбашок повітря та частинок сублату, що одержаний за допомогою октадецилсульфату натрію, відбувається при відсутності енергетичного бар'єра відштовхування.

Значення констант швидкості флотажного процесу добре узгоджуються з величинами енергетичних бар'єрів відштовхування. Максимальна швидкість флотажного процесу спостерігається у випадку використання в якості збирача іонів торію октадецилсульфату натрію, а мінімальна - у випадку використання в якості збирача іонів торію гексадецилсульфату натрію.

Величина енергетичного бар'єра відштовхування U близька за значенням до величини позитивної енергії активації флотажного процесу E . Наприклад, у випадку флотажного виділення іонів торію за допомогою тетрадецилсульфату натрію $U = 18,0$ кДж/моль, а $E = 15,4$ кДж/моль.

6. ФЛОТАЖНЕ ВИДИЛЕННЯ ІОНІВ ТОРІЮ, ЯКІ ЗІБРАНІ ЗА ДОПОМОГОЮ ТОНКОЕМУЛЬГОВАНИХ РОЗЧИНІВ ШИРНИХ КИСЛОТ У БЕНЗОЛІ

Показано, що максимум флотажного виділення іонів торію, які зібрані за допомогою тонкоемульгованих розчинів капринової кислоти у бензолі (~100%), має місце при значеннях рН, близьких до 9, а максимум флотажного виділення іонів торію, які зібрані за допомогою тонкоемульгованих розчинів стеаринової кислоти у бензолі (~75%) - при значеннях рН, близьких до 6.

Найбільш ефективно процес флотаційного виділення іонів торію проходить у області значень рН, близьких до ізоелектричного стану частинок сублату.

Із збільшенням числа атомів вуглецю у молекулі жирної кислоти ступінь флотаційного виділення іонів торію з розчинів із значенням $pH \leq 4$ спочатку – при переході від капрінової кислоти до міристинової – підвищується внаслідок зменшення (наближення до одиниці) її адсорбційно-міцелярного енергетичного співвідношення, що супроводжується зростанням концентрації карбоксилат-іонів та зв'язаних з ними іонів торію у поверхневому шарі частинок сублату, далі – при переході від міристинової кислоти до пальмітинової – зменшується внаслідок підвищення ζ -потенціалу частинок сублату, після чого – при переході від пальмітинової кислоти до стеаринової – знов зростає внаслідок зменшення ζ -потенціалу частинок сублату.

Зниження витрати збирача, що вводитьься до розчинів нітрату торію, від 150% до 20% від стехіометрично необхідного приводить до підвищення ζ -потенціалу частинок сублату (внаслідок збільшення у розчині, який оточує частинки сублату, концентрації іонів торію) та зниження ступеня флотаційного виділення іонів торію (внаслідок зменшення кількості іонів торію, що зв'язалися у сублат).

Кінетика процесу флотаційного виділення іонів торію, які зібрані за допомогою тонкоемулгованих розчинів жирних кислот у бензолі, описується кінетичним рівнянням першого порядку (6). Значення констант швидкості флотаційного процесу при використанні в якості збирача іонів торію тонкоемулгованих розчинів капрінової кислоти у бензолі складає $6,8 \cdot 10^{-3}$, лауринової – $13,8 \cdot 10^{-3}$, міристинової – $15,8 \cdot 10^{-3}$, пальмітинової – $5,0 \cdot 10^{-3}$ та стеаринової – $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

7. ФЛОТАЦІЙНЕ ВИДІЛЕННЯ ІОНІВ ТОРІЮ, ЯКІ ЗІБРАНІ ЗА ДОПОМОГОЮ ТОНКОДИСПЕРГОВАНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ПАЛЬМІТИНОВОЇ КИСЛОТИ У ПАРАФІНІ

Використання тонкодиспергованих твердих розчинів іоногенних ПАР у парафіні в якості флотаційних збирачів іонів важких металів дозволяє помітно інтенсифікувати процес флотації – зменшити витрати збирача та його збитки, що обумовлені розчинністю сублату, скоротити час флотаційної обробки розчинів, полегшити переробку пінного продукту та регенерацію збирача.

Встановлено, що тонкодисперговані тверді розчини пальмітинової кислоти у парафіні здібні адсорбувати (збирати) іони торію, до того ж із зростанням значення рН розчинів від 2 до 12 адсорбційна

місткість частинок по відношенню до іонів торію збільшується, що пов'язано, з одного боку, з підвищенням дисоціації полярних груп збирача, а з другого - з гідролізом іонів торію, який приводить до утворення у розчині гідроксокомплексів торію. Найбільш придатним для використання в якості збирача іонів торію є 0,25 моляльний твердий розчин пальмітинової кислоти у парафіні. Це підтверджено електрофоретичними дослідженнями, вимірюваннями крайових кутів змочування поверхні твердих розчинів дистильованою водою та визначенням адсорбційної місткості частинок збирача по відношенню до іонів торію.

Максимальний (95-99,5%) ступінь флотаційного виділення іонів торію спостерігається у області значень рН, близьких до 9. Останнє можна пояснити, якщо урахувати, що цій області рН відповідає: максимальна адсорбційна місткість збирача по відношенню до іонів торію, мінімальна гідрофільність поверхні сублату, найбільший розмір частинок сублату, максимальна величина негативного електрокінетичного потенціалу частинок сублату.

Час, необхідний для максимально повного виділення торію з розчинів із значенням рН 9, не перевищує 5 хв, із значенням рН 7 - 10 хв, із значенням рН 4 - 20 хв. Кінетика процесу флотаційного виділення іонів торію тонкодиспергованими твердими розчинами пальмітинової кислоти у парафіні описується кінетичним рівнянням першого порядку (6). Значення констант швидкості флотаційного процесу, знайдені шляхом графічного розв'язання рівняння (6), складають $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при рН 4, $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при рН 6 та $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при рН 9.

ВИСНОВКИ

1. Експериментально виявлені фізико-хімічні закономірності процесу флотаційного виділення іонів торію з розведених водних розчинів, які дозволяють підбирати оптимальні умови очистки та концентрування промислових та стічних вод, що містять торій.

2. Показана можливість виділення іонів торію із стічних вод промислових підприємств шляхом осаджування його алкілкарбоксилатами та алкілсульфатами лужних металів і подальшої флотації утворених осадків - сублатів, а також зібрання за допомогою тонкоемулгованих розчинів жирних кислот у бензолі та тонкодиспергованих твердих розчинів пальмітинової кислоти у парафіні.

3. Встановлено, що кращими збирачами іонів торію є: лаурат і пальмітат калію, октадецилсульфат натрію, тонкоемулгований розчин мірстинової кислоти у бензолі та тонкодиспергований твердий розчин пальмітинової кислоти у парафіні.

4. Визначена розчинність алкілкарбоксилатів, алкілсульфатів, алкілксантогенатів та моноалкілфосфатів торію та деяких інших сулфатів йому металів. Показано, що найменшою розчинністю володіють алкілкарбоксилати торію. Це вказує на перевагу використання алкілкарбоксилатів калію в якості осаджувачів та флотаційних збирачів іонів торію, тому що вони забезпечують мінімальну остаточну концентрацію іонів торію в розчинах, які очищаються. Виявлена залежність розчинності сублатів від довжини вуглеводневого радикалу ПАР; здійснений термодинамічний аналіз процесу утворення сублатів, який дозволяє визначати оптимальну довжину вуглеводневого радикалу ПАР та кількісно оцінювати зміну (зменшення) розчинності сублату при збільшенні довжини вуглеводневого радикалу осаджувача.

5. Область значень рН, які є оптимальними для флотаційного виділення іонів торію за допомогою капринату калію, лежить у діапазоні значень 3,0 - 8,5 і співпадає з областю стійкості капринату торію до гідролізу, що підтверджено ІЧ спектроскопічними дослідженнями сублатів.

6. Вивчені закономірності адсорбції алкілкарбоксилатів калію гідроксидом торію у зв'язку з перспективою використання цих ПАР в якості флотаційних збирачів колоїдно-розчиненого гідроксиду торію. Адсорбція має хімічний характер, що підтверджується електрофоретичними дослідженнями та розрахунками термодинамічних функцій процесу адсорбції. Показано, що при флотаційному виділенні торію у вигляді його гідроксиду можна добитися значного зниження витрат ПАР (від 2 - 4 моль ПАР на I моль торію до 0,3 - 0,9 моль ПАР на I моль торію).

7. Запропоновано використовувати величину енергетичного бар'єра відштовхування, який виникає між частинками сублату та бульбашками повітря у процесі флотації, в якості критерію флотаційної активності сублату. Показано, що найбільшу флотаційну активність мають ті сублати, величина енергетичного бар'єра для яких мінімальна.

8. Виявлено, що кінетика процесу флотаційного виділення іонів торію, в залежності від умов його проходження, описується кінетичним рівнянням першого чи другого порядків.

9. Побудовані діаграми стану розведених бінарних водних розчинів нітрату торію та алкілкарбоксилатів калію, які дозволяють прогнозувати оптимальні витрати збирача та визначати область концентрацій іонів торію, в якій можна осаджати їх тією чи іншою ПАР, не побоючись утворення міцел.

10. Знайдено, що основними факторами, які мають вплив на сту-

пінь флотацийного виділення іонів торію, зібраних за допомогою вивчених у роботі збирачів, є природа та витрати збирача, довжина його вуглеводневого радикалу, значення рН середовища, домішки електролітів. Показано, що характер цього впливу визначається впливом зазначених параметрів на колоїдно-хімічні властивості сублатів (їх розмір, величину та знак електрокінетичного потенціалу).

За темою дисертації опубліковано 24 роботи, найважливішими з яких є наступні:

1. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Перлова О.В. Влияние значения рН среды на процесс флотационного выделения ионов тория, собранных с помощью каприната калия//Изв.вузов.Цвет.металлургия.-1990.-№3.-С.7-13

2. Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф. Влияние длины углеводородного радикала жирнокислотных собирателей на процесс флотационного выделения ионов тория//Изв.вузов.Химия и хим.технология.-1990.-Т.33, №9.-С.36-40.

3. Растворимость продуктов взаимодействия ионов Ti^{4+} с анионными ПАВ типа R_nCOOK , R_nOSO_3K , R_nOCS_2K , $R_nOPO_3K_2$ /Л.Д.Скрылев, О.В.Перлова, В.Ф.Сазонова, С.В.Фельдман//Изв.вузов.Цвет.металлургия.-1990.-№4.-С.23-28.

4. Адсорбция калиевых солей насыщенных жирных кислот гидроксидом тория/Л.Д.Скрылев, О.В.Перлова, В.Ф.Сазонова, А.Т.Чоростная//Изв.вузов.Цвет.металлургия.-1990.-№6.-С.10-15.

5. Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф. Флотационное выделение ионов тория, собранных с помощью тонкоэмульгированных растворов жирных кислот в бензоле//Изв.вузов.Химия и хим.технология.-1992.-Т.35, №7.-С.74-80.

6. Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф. Флотационное выделение ионов тория с помощью алкилсульфатов натрия//Изв.вузов. Горный журн.-1992.-№1.-С.116-121.

7. Тонкодиспергированные твердые растворы пальмитиновой кислоты в парафине как флотационные собиратели ионов тория/Л.Д.Скрылев, О.В.Перлова, В.Ф.Сазонова, Р.Г.Эрнаядес//Изв.вузов. Горный журн.-1993.-№2.-С.126-130.

8. Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф. Растворимость моноалкилфосфатов некоторых цветных металлов (Ag , Mg , Zn , Al , Ca , AI , Se)//Укр.хим.журн.-1993.-Т.59, №2.-С.143-146.

9. Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф. Кинетика флотационного выделения ионов тория, собранных с помощью алкилсульфатов натрия//журн. прикл. химии.-1993.-Т.66, №5.-С.1170-1175.

Подп. к печ. 15.03.94г. Формат 60 x 84 1/16
Объем 1,0 п. л. Зак. 188 т 100 Тир. Р-т ОСХИ

462669

AB 29.868