

УДК 622.765.54+66.061.35:546.795.4:547-304.2

О. В. Перлова¹, А. А. Ширыкалова², Е. А. Хромьшева³¹ Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии,

ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082, e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

² Одесский национальный медицинский университет, медицинский факультет, кафедра медицинской химии,

ул. Ольгиевская, 2, Одесса, Украина, 65026

³ Мелитопольский государственный педагогический университет им. Богдана Хмельницкого, кафедра неорганической химии и химического образования,

ул. Гетьманская, 20, Мелитополь, Запорожская обл., Украина, 72312

ТОНКОЭМУЛЬГИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ ТРИАЛКИЛАМИНА В КЕРОСИНЕ КАК СОБИРАТЕЛИ ДЛЯ ФЛОТОЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТОРИЯ (IV)

Установлено, что соединения тория могут быть эффективно (на 98 %) выделены из разбавленных водных растворов методом флотоэкстракции с помощью тонкоэмульгированных растворов триалкиламина в керосине. Определены коллоидно-химические свойства эмульсий собирателя и оптимальные условия проведения флотоэкстракции. Предложен механизм взаимодействия соединений тория с собирателем при различных рН, рассчитаны константы скорости и кажущаяся энергия активации процесса.

Ключевые слова: флотоэкстракция, соединения тория (IV), триалкиламин, керосин

В настоящее время торий и его соединения достаточно широко применяются в различных отраслях науки и техники – в качестве катализатора в органической химии, легирующей добавки в металлургии, огнеупорных материалов при производстве тиглей, труб, стержней и пр. [1, 2]. Кроме того, общепризнанным фактом является потенциал тория как ресурса для ядерной энергетики [1, 3]. Стратегия развития ядерной энергетики во многих странах мира предусматривает разработку ториевого и торий-уранового циклов, что связано, с одной стороны, с их перспективностью, а с другой – со значительными запасами тория (согласно [1, 2, 4], они в 3-4 раза превышают разведанные запасы урана, в том числе, в Украине). В районах добычи и переработки ториевых руд, а также на предприятиях, применяющих торий и его соединения, наблюдается загрязнение окружающей среды торием [1, 2], губительное действие которых, связанное с радиоактивностью и химической токсичностью данного металла, сказывается как на растительном и животном мире, так и на организме человека [5, 6]. Предельно-допустимая концентрация тория в водоемах санитарно-бытового назначения составляет 0,032 мг/дм³ [7], что, безусловно, свидетельствует о необходимости извлечения соединений данного токсичного элемента из производственных растворов, сточных и технологических вод.

Для извлечения соединений тория из водных растворов используются методы жидкостной экстракции [8-13], осаждения [14-15], ионного обмена и адсорбции [16-21]. Однако использование большинства этих методов недостаточно целесообразно с экономической, экологической, технической точек зрения в связи с длительностью проведения процесса (ионный обмен, адсорбция), применением

значительного количества токсичных реагентов, часто труднодоступных и дорогостоящих (жидкостная экстракция, ионный обмен), образование большого количества вторичных отходов – осадков, рафинатов (осаждение, экстракция). Кроме того, высокая эффективность извлечения тория имеет место из относительно концентрированных растворов (экстракция, осаждение) либо в сильноокислой среде (экстракция), либо, наоборот, в сильнощелочной среде (осаждение раствором натрий гидроксида).

Перечисленных выше недостатков и ограничений лишен флотационный метод, отличающийся простотой, экономичностью и высокой производительностью при извлечении ценных компонентов из больших объемов разбавленных растворов [22]. Не ослабевает интерес исследователей к поиску эффективных флотационных собирателей тория [23-33]. В более ранних работах [23-27] показано, что соединения тория могут быть извлечены из растворов различного состава с помощью индивидуальных поверхностно-активных веществ – первичных алифатических аминов [23], калиевых мыл диалкилфосфиновых кислот [24], алкилкарбонатов и алкилсульфатов щелочных металлов [25-27]. Позже, для снижения стоимости процесса, в качестве флотационных собирателей тория, было предложено использовать технические реагенты – флотол [28], Азол 1091 марка В [29]. В работах [26, 30-33] показано, что для флотационного извлечения тория целесообразно использовать реагенты (жирные и диалкилфосфиновые кислоты, трибутилфосфат, фосфиноксид разнорадикальный) в виде их дисперсий в неполярных растворителях (бензол, расплавленный парафин), что улучшает кинетические характеристики процесса, уменьшает расход реагентов и количество пенного продукта, снижает вторичное загрязнение очищаемых растворов используемыми реагентами.

Цель работы – установить возможность использования тонкоэмульгированного раствора технического флотореагента триалкиламина (ТАА) в керосине в качестве флотационного собирателя при флотоконцентрационном извлечении соединений тория (IV) из его разбавленных сульфатных растворов для расширения ассортимента флотореагентов и снижения стоимости процесса флотации за счет исключения использования дорогостоящих индивидуальных поверхностно-активных веществ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект исследования – модельные растворы, содержащие $(0,1-2,0) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ торий (IV) нитрата (2,5-50 мг/дм³ в пересчете на торий) и 0,02 моль/дм³ H₂SO₄ и имеющие pH 1,8. При данных условиях опытов торий (IV) находился в растворах преимущественно в виде нейтрального комплекса состава [Th(SO₄)₂]⁰ (75%). В растворе присутствовали также анионный [Th(SO₄)₃]²⁻ и катионный [ThSO₄]²⁺ комплексы. Их содержание составляло, соответственно, 15% и 10% [32]. Для приготовления растворов использовали Th(NO₃)₄·4H₂O (ч.д.а.) и 40% раствор H₂SO₄. С аналогичными растворами приходится сталкиваться при производстве тория ядерной чистоты, а также при переработке руд, содержащих торий, уран и РЗЭ [1-2, 34].

В качестве флотационных собирателей соединений тория (IV) использовали 2% водные эмульсии тонкоэмульгированных 25% растворов ТАА в керосине. ТАА – это технический реагент, представляющий собой смесь третичных, вторичных и первичных алифатических аминов, содержащих в алкильной цепи 7-9 атомов углерода. Массовая доля третичных, вторичных и первичных алифатических ами-

нов составляет 70%, 25% и 5% соответственно [35]. В работе использовали ТАА со средней молярной массой 360 г/моль и авиационный керосин с плотностью 782 кг/м³ при 20°C. Выбор керосина в качестве растворителя ТАА был обусловлен тем, что он доступен, имеет невысокую стоимость, практически не растворим в воде, часто используется в качестве разбавителя экстрагентов [36].

Диспергирование растворов ТАА в керосине осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора УЗГ – 01/22 с частотой стриктора 22 кГц в течение 10 мин. Тонкоэмульгированный раствор ТАА в керосине вводили в исследуемые торий-содержащие растворы в количествах, соответствующих мольным соотношениям ТАА:Th от 0,5:1 до 5,5:1 за 2-3 мин до начала флотации. Взаимодействие собирателя с соединениями тория (IV) протекало быстро и сопровождалось образованием эмульсий сублатов – продуктов взаимодействия извлекаемых соединений с собирателем [22]. Флотационную обработку эмульсий осуществляли на установке для пневматической флотации, аналогичной описанной в работе [32], в течение 15 мин при комнатной температуре. Растворы (эмульсии) после флотации периодически анализировали на содержание в них тория (IV). Анализ осуществляли фотоколориметрически [37] с использованием в качестве реагента арсената III. Оптическую плотность растворов измеряли с помощью фотоэлектроколориметра КФК – 2МП в кюветах с толщиной поглощающего слоя 3 см при длине волны 670 нм.

Об эффективности процесса флотации судили по степени извлечения тория из раствора:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

и степени извлечения дисперсной фазы:

$$\alpha_{д.ф.} = \frac{\tau_0 - \tau}{\tau_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

где C_0 и C – концентрации тория в эмульсии (растворе), τ_0 и τ – мутность эмульсий, соответственно, до и после флотации.

Мутность эмульсий определяли турбидиметрическим методом [38]. Оптическую плотность (A) эмульсий измеряли при длине волны 440 нм и толщине поглощающего слоя (l) 1 см и рассчитывали по уравнению [38]:

$$\tau = 2,3 A / l. \quad (3)$$

Размер частиц дисперсной фазы эмульсий определяли микроскопически с использованием камеры Горяева [38], электрокинетический (ζ) потенциал – микроэлектрофоретически [38], а pH растворов и эмульсий – с помощью универсального иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом. Для установления необходимых значений pH использовали 0,1 М раствор КОН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

Изучение коллоидно-химических свойств эмульсий собирателя показало, что частицы дисперсной фазы имеют средний радиус $1,36 \cdot 10^{-7}$ м, заряжены положительно, их электрокинетический потенциал равен +38 мВ. Положительный заряд капель эмульсий свидетельствует о том, что на их поверхности имеются обращенные в водную фазу диссоциированные аминогруппы, входящие в состав ТАА. Благодаря высокой степени дисперсности и значительному заряду капель, при данных условиях опытов эмульсии собирателя были агрегативно и седиментационно устойчивыми в течение рабочего дня.

Проведенные исследования показали (рис. 1-3), что тонкоэмульгированные растворы ТАА в керосине могут быть использованы в качестве эффективных флотационных собирателей соединений тория (IV) при оптимальных условиях осуществления флотоэкстракционного процесса. Уникальность данных собирателей состоит в том, что, во-первых, высокоразвитая поверхность частиц дисперсной фазы благоприятствует адсорбции и экстракции соединений тория (IV), а во-вторых, оба вещества, входящие в их состав, исключительно важны для эффективного осуществления процесса флотоэкстракции. Так, роль ТАА сводится к нейтрализации отрицательного электрокинетического потенциала капель эмульсий керосина, повышению их устойчивости, а также к взаимодействию его аминогрупп с соединениями тория, присутствующими в растворах. В свою очередь, керосин выполняет, с одной стороны, роль растворителя ТАА, а с другой – роль аполярного флотационного собирателя, содержащего в виде примесей нафтеновые кислоты, способные реагировать с компонентами раствора. Важным является также то, что использование керосина как аполярного собирателя позволяет уменьшить время прилипания частиц сублата к пузырьку воздуха, избежать излишнего пенообразования и улучшить структуру флотационной пены; аполярные собиратели оказывают флокулирующее действие на тонкоэмульгированные частицы [39].

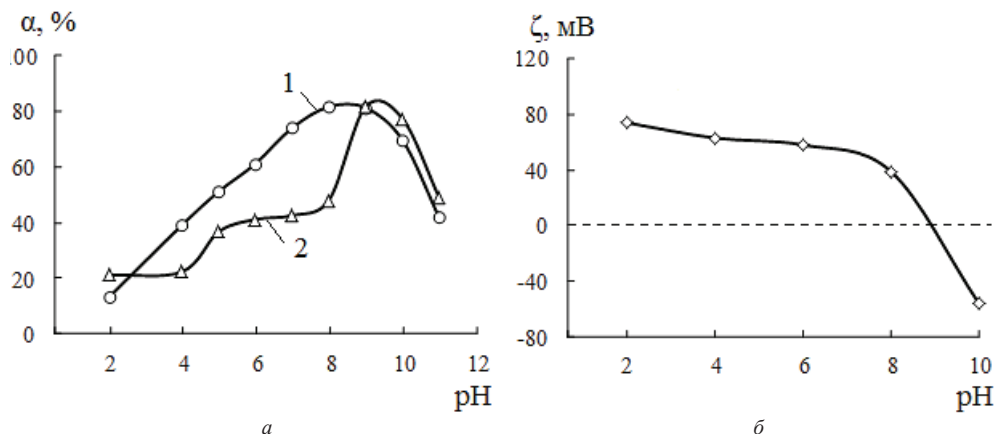


Рис. 1. Влияние значения pH среды на а – степень (α) флотоэкстракционного извлечения тория (IV) (1) и дисперсной фазы эмульсий (2); б – электрокинетический (ζ) потенциал дисперсной фазы эмульсий. Расход собирателя 2,8 моль ТАА/моль Th; $C_0(\text{Th})=50 \text{ мг/дм}^3$; время флотоэкстракции 15 мин.

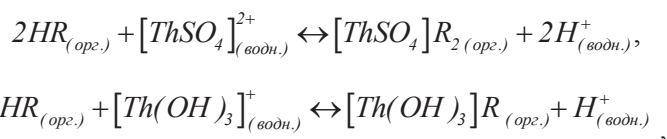
При увеличении значений pH торийсодержащих растворов от 2 до 8-9 степень флотоэкстракционного извлечения тория возрастает от 10-15% до 80%, а затем, при дальнейшем подщелачивании растворов до pH 12, падает (рис. 1). Характер влияния pH на степень извлечения дисперсной фазы эмульсий аналогичный.

Увеличение степени извлечения тория (IV) и дисперсной фазы эмульсий сопровождается снижением положительного электрокинетического потенциала капель эмульсий торийсодержащих сублатов, а уменьшение соответствующих величин при pH 9-11 – возрастанием отрицательных значений электрокинетического потенциала капель эмульсий сублатов (рис. 1). Максимальная степень флотацион-

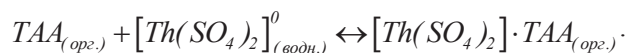
ного извлечения тория и дисперсной фазы эмульсий наблюдается при pH 8,5 – 9, близких к изоэлектрическому состоянию капель эмульсий. Этому состоянию соответствует отсутствие энергетического барьера отталкивания, возникающего между частицами сублата и пузырьками воздуха в процессе флотации; возможность агрегирования частиц сублатов и их максимальная степень гидрофобности. Совокупность перечисленных факторов способствует максимально эффективному (при данных условиях опытов) флотационному извлечению тория (IV) и дисперсной фазы эмульсий.

Учитывая формы нахождения тория (IV) в сульфатных растворах [32] и значения электрокинетического потенциала капель эмульсий сублатов, можно предположить, что в зависимости от pH растворов торий извлекается в форме положительно заряженных и нейтральных соединений состава $[ThSO_4]^{2+}$, $[Th(SO_4)_2]^0$, $[Th(OH)_3]^+$, $Th(OH)_4$, взаимодействующих с полярными группами ТАА и керосина как на поверхности, так и в объеме капель эмульсий собирателя.

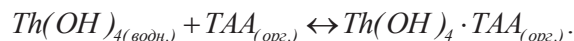
В случае извлечения тория из сульфатных растворов в интервале значений pH 2–5, очевидно, происходит катионообменная экстракция $[ThSO_4]^{2+}$ и $[Th(OH)_3]^+$ с входящими в состав керосина [35, 36, 39] нафтеновыми кислотами $RCOOH$ (где R – гидрофобная часть ряда циклопентана и циклогексана),



а также координационное взаимодействие $[Th(SO_4)_2]^0$ с аминогруппами ТАА:



В растворах с pH>5 торий (IV) присутствует исключительно в форме нейтральных гидроксокомплексов состава $Th(OH)_4$ [32], которые и извлекаются флотоэкстракцией, по-видимому, за счет их координационного взаимодействия с аминогруппами ТАА [40]:



Учитывая более высокие значения степени извлечения тория по сравнению со степенью извлечения дисперсной фазы, можно предположить, что в интервале pH 5-8 происходит не только флотоэкстракционное извлечение тория, но и его извлечение в форме осадка 1 рода ($Th(OH)_4$), при этом ТАА и керосин, присутствующие в растворе частично в истинно-растворенном состоянии, выступают в качестве флотационных собирателей $Th(OH)_4$.

Наиболее целесообразно использовать данный собиратель при извлечении тория из растворов с концентрацией 15 – 20 мг/дм³, так как при этом достигается максимальная (при данных условиях опытов) степень извлечения как металла, так и дисперсной фазы эмульсий (табл. 1).

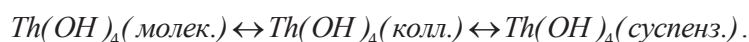
Таблица 1

Влияние исходной концентрации (C_0) тория (IV) на степень флотоэкстракционного извлечения тория (IV) (α) и дисперсной фазы эмульсий ($\alpha_{л.ф.}$)

Расход собирателя 2,8 моль ТАА/моль Th; pH растворов 6; время флотоэкстракции 15 мин

C_0 , мг/дм ³	2	5	10	15	20	30	40	50
α , %	54	54	62	71	75	66	62	60
$\alpha_{л.ф.}$, %	20	26	54	57	65	54	47	40

Полученные результаты можно объяснить возможностью образования в водной фазе частиц $Th(OH)_4$ различной степени дисперсности (молекулярной, коллоидной, суспензионной), находящихся в равновесии:



Данное равновесие динамическое, поэтому содержание частиц различной степени дисперсности может изменяться в зависимости от исходной концентрации тория. Поскольку в разбавленных растворах склонность ионов металлов к гидролизу возрастает [41], снижение эффективности процесса при меньших исходных концентрациях тория связано с образованием низкодисперсных суспензий гидроксида тория, для частиц которых, по-видимому, недостаточно подъемной силы пузырька воздуха.

Анализ зависимости электрокинетического потенциала капель эмульсий от расхода собирателя (рис. 2б) показал, что при введении 2 моль ТАА/моль Th происходит насыщение поверхности капель эмульсий аминогруппами ТАА, что, безусловно, способствует их эффективному взаимодействию с соединениями тория и максимальной (при заданных условиях) степени извлечения тория (рис. 2а).

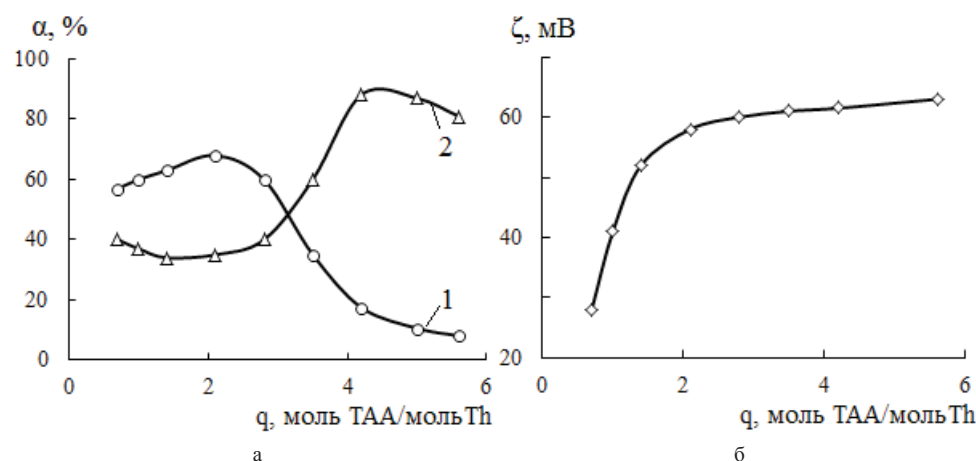


Рис. 2. Влияние расхода собирателя (q) на a – степень (α) флотоэкстракционного извлечения тория (IV) (1) и дисперсной фазы эмульсий (2); b – электрокинетический (ζ) потенциал частиц дисперсной фазы эмульсий. Время флотоэкстракции 15 мин, pH раствора 6, C_0 (Th) = 50 мг/дм³.

Дальнейшее увеличение количества введенного собирателя до 5,5 моль ТАА/моль Th приводит к уменьшению степени извлечения тория, которое сопровождается резким возрастанием степени извлечения дисперсной фазы эмульсий (рис. 2а). Наблюдаемые зависимости связаны, очевидно, с конкуренцией между каплями эмульсий сублата и собирателя за поверхность пузырьков воздуха.

Время, необходимое для достижения максимальной степени флотоэкстракционного извлечения тория (t_{\max}), не превышает 15 мин (рис. 3а, табл. 2). Кинетика процесса описывается уравнением первого порядка:

$$\ln C = \ln C_0 - K \cdot t, \quad (4)$$

где C_0 и C – концентрация тория (IV) в растворе (эмульсии) соответственно в начальный момент времени и в момент времени t ; K – константа скорости флотоэкстракционного процесса.

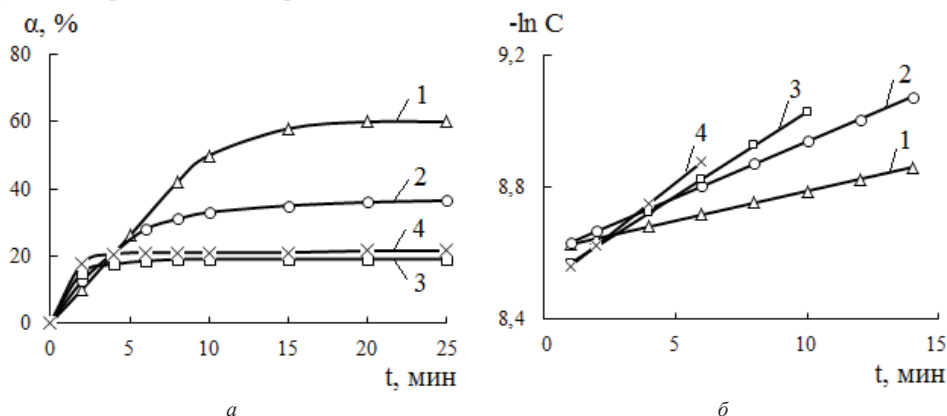


Рис. 3. Влияние времени (t) флотоэкстракции на a – степень (α) извлечения тория (IV) из сульфатных растворов; b – значение величины $\ln C$. Температура, К: 293 (1); 303 (2); 313 (3); 323 (4). Расход собирателя 2,8 моль ТАА/моль Th, pH растворов 6, C_0 (Th) = 50 мг/дм³.

Первый порядок процесса флотоэкстракционного извлечения тория (IV) с помощью тонкоэмульгированных растворов ТАА в керосине свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузия частиц сублата к поверхности с пузырьков воздуха. Процесс флотоэкстракции не затруднен ламинарной коагуляцией частиц сублата на границе раздела фаз жидкость – газ.

Численные значения констант скорости флотоэкстракционного извлечения тория, найденные путем графического решения уравнения (4) (рис. 3б), представлены в табл. 2. Значение кажущейся энергии активации (33 кДж/моль), рассчитанное с помощью уравнения Аррениуса, подтверждает диффузионный характер флотоэкстракционного процесса.

Наиболее эффективно процесс флотоэкстракционного тория (IV) с помощью тонкоэмульгированных растворов ТАА в керосине извлечение протекает при температуре 293 К (табл. 2). Степень флотоэкстракционного извлечения тория (IV) резко уменьшается при увеличении температуры до 313–323 К, поскольку при этом возрастает растворимость ТАА в воде, облегчается как десорбция частиц сублата с поверхности пузырьков воздуха, так и десорбция соединений тория (IV) с поверхности капель эмульсий собирателя, а также десорбция молекул ТАА с поверхности капель керосина.

Таблица 2

Влияние температуры (Т) на степень (α) флотоэкстракционного извлечения тория и кинетические характеристики процессаРасход собирателя 2,8 моль ТАА/моль Th; рН растворов 6; C_0 (Th) = 50 мг/дм³

Т, К	α , %	t_{\max} , мин	$K \cdot 10^4$, с ⁻¹	R^2_1	Е, кДж/моль	R^2_2
293	62	15	3,0	0,994	33	0,933
303	38	15	5,8	0,958		
313	17	10	8,3	0,943		
323	21	7	10,5	0,991		

 R^2_1 – коэффициент линейной корреляции при решении уравнения (4) R^2_2 – коэффициент линейной корреляции при решении уравнения Аррениуса

Результаты опытов по флотоэкстракционному извлечению тория с помощью тонкоэмульгированных растворов ТАА в керосине при установленных оптимальных условиях проведения процесса (рН раствора 9; расход собирателя 2 моль ТАА/моль тория; время флотации 15 мин; температура 293 К; исходная концентрация тория 20 мг/дм³) показали, что при этих условиях торий можно выделить на 98% (что соответствует его остаточной концентрации в растворе 0,4 мг/дм³), а дисперсную фазу эмульсий – на 96%.

В заключение отметим, что полученные результаты могут быть предложены для использования предприятиям, добывающим и перерабатывающим торийсодержащие руды, а также производствам, применяющим торий и его соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Торий в ядерной энергетике. – М.: Техносфера, 2014. – 288 с.
2. Бекман И.Н. Торий. – М.: Изд-во МГУ, 2010. – 136 с.
3. Азаренков Н.А., Булавин Л.А., Залюбовский И.И., Кириченко В.Г., Неклюдов И.М., Шилев Б.А. Ядерная энергетика: учебное пособие. – Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2012. – 535 с.
4. Krishnamurthy N., Gupta C.K. Extractive Metallurgy of Rare Earths. – [Second Edition]. – CRC Press, 2015. – 839 p.
5. Бандман А.Л., Гудзовский Г.А., Дубейковская Л.С., Ивин Б.А., Кацнельсон Б.А., Кориун М.Н., Кротов Ю.А., Минкина Н.А., Михеев М.И., Москвин А.В., Русин В.Я., Трахтенберг И.М., Филов В.А. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I-IV групп: Справочник / Под ред. В.А. Филова. – Л.: Химия, 1988. – 512 с.
6. Gapel G. Speciation of actinides / Eds. R. Cormelis, J. A. Caruso, H. Crews, K. G. Heumann // Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health. □ Chichester: Wiley, 2005. – P. 509-563.
7. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии / Под ред. А. Т. Пилипенко. – К.: Наукова думка, 1987. – 829 с.
8. Wang Y., Huang C., Li F., Dong Y., Sun X. Process for the separation of thorium and rare earth elements from radioactive waste residues using Cyanex® 572 as a new extractant // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 169. – P. 158-164. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.005>
9. Lu Y., Zhang Z., Li Y., Liao W. Extraction and recovery of cerium(IV) and thorium(IV) from sulphate medium by an α -aminophosphonate extractant // J. Rare Earths. – 2017. – Vol. 35, N 1. – P. 34. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60170-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60170-9)

10. Li Z., Zhao H., He S. H., Mumei Chen M., Liu C., Li R., Zhang L., Li Q. A systematic research on solvent extraction process for extracting ^{233}U from irradiated thorium // *Hydrometallurgy*. – 2016. – Vol. 166. – P. 160-166. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.007>
11. Samsonov M.D., Trofimov T.I., Kulyako Y.M., Vinokurov S.E., Malikov D.A., Batorshin G.S., Myasoedov B.F. Recovery of rare earth elements, uranium, and thorium from monazite concentrate by supercritical fluid extraction // *Radiochem.* – 2015. – Vol. 57, N 4. – P. 343-347. <https://doi.org/10.1134/S1066362215040025>
12. Maiorov V.G., Nikolaev A.I. Extraction of Th(IV) with tri-butyl phosphate from aqueous HCl solutions containing sodium, calcium, or aluminum chloride // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2006. – Vol. 79, N 7. – P. 1196-1199. <https://doi.org/10.1134/s1070427206070305>
13. Lu Y.C., Wei H.Q., Zhang Z.F., Li Y.L., Wu G.L., Liao W.P. Selective extraction and separation of thorium from rare earths by a phosphorodiamidate extractant // *Hydrometallurgy*. – 2016. – Vol. 163. – P. 192-197. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.04.008>
14. Кудрявский Ю. П. Исследование, разработка и внедрение технологии дезактивации радиоактивных солевых отходов // *Современные наукоемкие технологии*. – 2005. – Т. 6. – С. 12-16.
15. Кудрявский Ю.П., Черный С.А., Рахимова О.В., Жуланов Н.К., Мельников Д.Л. Оптимизация технологии переработки и дезактивации радиоактивных солевых растворов и сточных вод с извлечением редких, рассеянных и редкоземельных металлов и их возвратом в технологический цикл // *Фундаментальные исследования*. – 2008. – Т. 6. – С. 31-39.
16. Metaxas M., Kasselouri-Rigopoulou V., Galiatsatou P, Konstantopoulou C., Oikonomou D. Thorium removal by different adsorbents // *J. Hazard. Mater.* – 2003. – Vol. 97. – P. 71-82. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00245-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00245-5)
17. Chen Y., Wei Y., He L., Tang F. Separation of thorium and uranium in nitric acid solution using silicabased anion exchange resin // *J. Chromatography A*. – 2016. – Vol. 1466. – P. 37-41. <https://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2016.09.010>
18. Karimi M., Milani S.A., Abolghasemi H. Kinetic and isotherm analyses for thorium (IV) adsorptive removal from aqueous solutions by modified magnetite nanoparticle using response surface methodology (RSM) // *J. Nucl. Mater.* – 2016. – Vol. 479. – P. 174-183. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.07.020>
19. Zhao D.L., Feng S.J., Chen C.L., Chen S.H., Xu D., Wang X.K. Adsorption of thorium(IV) on MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength and temperature // *Appl. Clay Sci.* – 2008. – Vol. 41. – P. 17-23. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.09.012>
20. Xu J., Zhou L., Jia Y., Liu Z., Adesina A. Adsorption of thorium (IV) ions from aqueous solution by magnetic chitosan resins modified with triethylene-tetramine // *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.* – 2015. – Vol. 303. – P. 347-356. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3227-6>
21. Кудрявский Ю.П. Сорбционное концентрирование тория из растворов при комплексной переработке и дезактивации скандийсодержащего техногенного сырья // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. – 2011. – № 6. – С. 30-35.
22. Гольман А.М. Ионная флотация. – М.: Недра, 1982. – 144 с.
23. Скрылев Л.Д., Менчук В.В., Сейфуллина И.И. Закономерности флотационного выделения торийсодержащих анионов // *Журн. прикл. химии*. – 1981. – Т. 54, № 6. – С. 1307-1311.
24. Скрылев Л.Д., Нилова О.В., Менчук В.В. Флотационное выделение ионов тория, собранных из разбавленных кислых растворов с помощью калиевых мыл диалкилфосфиновых кислот // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 1991. – № 12. – С. 67-71.
25. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Перлова О.В. Влияние значения pH среды на процесс флотационного выделения ионов тория, собранных с помощью каприната калия // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. – 1990. – № 3. – С. 7-13.
26. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Перлова О.В. Флотационное выделение ионов тория, собранных с помощью тонкомульгированных растворов высших жирных кислот в бензоле // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 1992. – Т. 35, № 3. – С. 74-80.
27. Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф. Кинетика флотационного выделения тория с помощью алкилсульфатов натрия // *Журн. прикл. химии*. – 1993. – Т. 66, № 5. – С. 1170-1175.
28. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Перлова О.В., Скрылева Т.Л. Флотационное извлечение ионов тория, собранных с помощью флотола // *Изв. вузов. Горный журн.* – 2000. – № 7/8. – С. 7-11.
29. Перлова О.В., Чернецкая В. В., Мокишина Е.Г. Реагент «Азол 1091, марка В» как флотационный коллектор соединений урана (VI) и тория (IV) // *Вода: химия и экология*. – 2014. – № 5. – С. 88-93.
30. Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Эрнандес Р.Г. Тонкодиспергированные твердые растворы пальмитиновой кислоты в парафине как флотационные собиратели ионов тория // *Изв. вузов. Горный журнал*. – 1993. – № 2. – С. 126-130.

31. Менчук В.В., Перлова О.В., Ширикалова А.А., Менчук К.М. Флотационное выделение тория (IV) с помощью тонкодиспергированных твердых растворов диалкилфосфиновых кислот в парафине // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, № 5. – С. 482-490.
32. Перлова О.В., Кацарская Е.В. Флотационное выделение тория (IV) из разбавленных сульфатных растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов трибутилфосфата в парафине // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 3. – С. 199-202.
33. Пат. на корисну модель u201314052, МПК C02F 1/24. Спосіб очистки води від торію / О. В. Перлова, В. В. Менчук, В. В. Чернецька; ОНУ ім. І.І. Мечникова. – № 89624. Заявл. 03.12.2013; Опубл. 25.04.2014.
34. Зеликман А.Н., Кориунов Б.Г. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1991. – 432 с.
35. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевского. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
36. Межов Э.А. Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями. Актиноиды: Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 200 с.
37. Rožmarić M., Ivšić A.G., Grahek Z. Determination of uranium and thorium in complex samples using chromatographic separation, ICP-MS and spectrophotometric detection // Talanta. – 2009. – Vol. 80, N 1. – P. 352-362. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.06.078>
38. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 215 с.
39. Хан Г.А., Габриелова Л.И., Власова Н.С. Флотационные реагенты и их применение. – М.: Недра, 1986. – 271 с.
40. Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф. Адсорбция хлоридов первичных алифатических аминов гидроксидом тория // Укр. хим. ж. – 1991. – Т. 57, № 8. – С. 810-815.
41. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 118 с.

Стаття надійшла до редакції 19.04.2017

О. В. Перлова¹, А. О. Ширикалова², О. О. Хромишева³

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, хімічний факультет, кафедра фізичної та колоїдної хімії,

вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082, e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

²Одеський національний медичний університет, медичний факультет, кафедра медичної хімії, вул. Ольгіївська, 2, Одеса, Україна, 65026

³Мелітопольський державний університет ім. Богдана Хмельницького, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Гетьманська, 20, Мелітополь, Запорізька обл., 72312, Україна

ТОНКОЕМУЛЬГОВАНІ РОЗЧИНИ ТРИАКЛІАМІНУ В ГАСІ ЯК ЗБИРАЧІ ДЛЯ ФЛОТОЕКСТРАКЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК ТОРІЮ (IV)

Встановлено, що сполуки торію можуть бути ефективно (на 98%) вилучені з розбавлених водних розчинів методом флотоекстракції за допомогою тонкоемульгованих розчинів триакліаміну в гасі. Визначено колоїдно-хімічні властивості емульсій збирача та оптимальні умови здійснення флотоекстракції. Запропоновано механізм взаємодії сполук торію зі збирачем при різних рН, розраховано константи швидкості флотоекстракції та уявна енергія активації.

Ключові слова: флотоекстракція, сполуки торію (IV), триакліамін, гас.

O. V. Perlova¹, A. O. Shirykalova², O. O. Khromysheva³

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Physical and Colloidal Chemistry

Dvoryanskaya st, 2, Odessa, 65082, Ukraine

²Odessa National Medical University, Department of Medical Chemistry

Olgievskaya st, 2, 65026, Ukraine

³Bohdan Khmelnytsky Melitopol State Pedagogical University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education

Hetmanska st., 20, Melitopol, 72312, Ukraine

THIN EMULSIFIED SOLUTIONS OF TRIALKYLAMINE IN KEROSENE AS COLLECTORS FOR FLOTATION-EXTRACTION OF THORIUM (VI) COMPOUNDS

Summary

The principle possibility of using the thin emulsified solutions of trialkylamine in kerosene as collector of thorium compounds for their flotation extraction has been established. The colloid-chemical properties of the collector water emulsions were defined. The average radius of the emulsion droplets is equal to $1.36 \cdot 10^{-7}$ m, and their electrokinetic potential is equal to +38 mV. The optimal conditions of thorium compounds flotation-extraction process have been determined. These are temperature 293 K, the initial thorium concentration 20 mg/dm³, collector consumption 2 mol TAA/mol Th, flotation time 15 min. The degree of thorium removal is 98%, the degree of emulsions dispersed phase removal is 96% under optimal conditions for floatation-extraction. The kinetics of flotation-extraction is described by the first-order equation. The rate constants and apparent activation energy of flotation-extraction process have been calculated in the temperature range 29-323 K. The rate constants are equal to $(3.0-10.5) \cdot 10^{-4}$ s⁻¹ and apparent activation energy is equal to 33 kJ/mol. The interaction mechanism for of thorium compounds with the collector at different pH has been proposed. According to this mechanism the thorium compounds such as $[ThSO_4]^{2+}$, $[Th(SO_4)_2]^0$, $[Th(OH)_3]^+$, $Th(OH)_4$ interact with the amino groups of trialkylamine and naphthenic acids of kerosene both on the surface and in the volume of the collector emulsions droplets.

Keywords: flotation-extraction, thorium (IV) compounds, trialkylamine, kerosene.

REFERENCES

1. Alekseev S.V., Zaytsev V.A. *Toriy v yadernoy energetike*. Moscow, Tehnosfera, 2014, 288 p. (in Russian)
2. Bekman I.N. *Toriy*. Moscow, Izd-vo MGU, 2010, 136 p. (in Russian)
3. Azarenkov N.A., Bulavin L.A., Zalyubovskiy I.I., Kirichenko V.G., Neklyudov I.M., Shilyaev B.A. *Yadernaya energetika: uchebnoe posobie*. Harkov, HNU imeni V. N. Karazina, 2012, 535 p. (in Russian)
4. Krishnamurthy N., Gupta C.K. *Extractive Metallurgy of Rare Earths* [Second Edition]. CRC Press, 2015, 839 p.
5. Bandman A.L., Gudzovskiy G.A., Dubeykovskaya L.S., Ivin B.A., Katsnelson B.A., Korshun M.N., Krotov Yu.A., Minkina N.A., Miheev M.I., Moskvina A.V., Pusin V.Ya., Trahtenberg I.M., Filov V.A. *Vrednye himicheskie veschestva. Neorganicheskie soedineniya I-IV grupp*: Spravochnik; pod red. V. A. Filova. Leningrad, Himiya, 1988, 512 p. (in Russian)
6. Gapel G. *Speciation of actinides*; eds. R. Cormelis, J.A. Caruso, H. Crews, K. G. Heumann. Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health. Chichester, Wiley, 2005, pp. 509-563.
7. Goronovskiy I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E.F. *Kratkiy spravochnik po himii*; pod red. A.T. Pilipenko. Kiev, Naukova dumka, 1987, 829 p. (in Russian)
8. Wang Y., Huang C., Li F., Dong Y., Sun X. *Process for the separation of thorium and rare earth elements from radioactive waste residues using Cyanex® 572 as a new extractant*. Hydrometallurgy, 2017, vol. 169, pp. 158-164. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.005>

9. Lu Y., Zhang Z., Li Y., Liao W. *Extraction and recovery of cerium(IV) and thorium(IV) from sulphate medium by an α -aminophosphonate extractant*. J. Rare Earths, 2017, vol. 35, no 1, pp. 34. [https://DOI: 10.1016/S1002-0721\(16\)60170-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60170-9)
10. Li Z., Zhao H., He S.H., Mumei Chen M., Liu C., Li R., Zhang L., Li Q. *A systematic research on solvent extraction process for extracting ^{233}U from irradiated thorium*. Hydrometallurgy, 2016, vol. 166, pp. 160-166. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.007>
11. Samsonov M.D., Trofimov T.I., Kulyako Y.M., Vinokurov S.E., Malikov D.A., Batorshin G. S., Myasoedov B. F. *Recovery of rare earth elements, uranium, and thorium from monazite concentrate by supercritical fluid extraction*. Radiochem., 2015, vol. 57, no 4, pp. 343-347. <https://doi.org/10.1134/S1066362215040025>
12. Maiorov V.G., Nikolaev A.I. *Extraction of Th(IV) with tri-butyl phosphate from aqueous HCl solutions containing sodium, calcium, or aluminum chloride*. Russ. J. Appl. Chem., 2006, vol. 79, no 7, pp. 1196-1199. <https://doi.org/10.1134/s1070427206070305>
13. Lu Y.C., Wei H.Q., Zhang Z.F., Li Y.L., Wu G.L., Liao W.P. *Selective extraction and separation of thorium from rare earths by a phosphorodiamidate extractant*. Hydrometallurgy, 2016, vol. 163, pp. 192-197. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.04.008>
14. Kudryavskiy Yu.P. *Issledovanie, razrabotka i vnedrenie tehnologii dezaktivatsii radioaktivnykh solevykh othodov*. Sovremennye naukoemkie tehnologii, 2005, vol. 6, pp. 12-16. (in Russian)
15. Kudryavskiy Yu.P., Chernyy S.A., Rahimova O.V., Zhulanov N.K., Mel'nikov D.L. *Optimizatsiya tehnologii pererabotki i dezaktivatsii radioaktivnykh solevykh rastvorov i stochnykh vod s izvlecheniem redkih, rasseyannykh i redkozemelnykh metallov i ih vozvratom v tehnologicheskii tsikl*. Fundamentalnyie issledovaniya, 2008, vol. 6, pp. 31-39. (in Russian)
16. Metaxas M., Kasselouri-Rigopoulou V., Galiatsatou P., Konstantopoulou C., Oikonomou D. *Thorium removal by different adsorbents*. J. Hazard. Mater., 2003, vol. 97, pp. 71-82. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00245-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00245-5)
17. Chen Y., Wei Y., He L., Tang F. *Separation of thorium and uranium in nitric acid solution using silicabased anion exchange resin*. J. Chromatography A, 2016, vol. 1466, pp. 37-41. <https://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2016.09.010>
18. Karimi M., Milani S. A., Abolghashemi H. *Kinetic and isotherm analyses for thorium (IV) adsorptive removal from aqueous solutions by modified magnetite nanoparticle using response surface methodology (RSM)*. J. Nucl. Mater., 2016, vol. 479, pp. 174-183. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.07.020>
19. Zhao D.L., Feng S.J., Chen C.L., Chen S.H., Xu D., Wang X.K. *Adsorption of thorium(IV) on MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength and temperature*. Appl. Clay Sci., 2008, vol. 41, pp. 17-23. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.09.012>
20. Xu J., Zhou L., Jia Y., Liu Z., Adesina A. *Adsorption of thorium (IV) ions from aqueous solution by magnetic chitosan resins modified with triethylene-tetramine*. J. Radioanalyt. Nucl. Chem., 2015, vol. 303, pp. 347-356. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3227-6>
21. Kudryavskiy Yu.P. *Sorbtsionnoe kontsentrirvaniye toriya iz rastvorov pri kompleksnoy pererabotke i dezaktivatsii skandiysoedzhashego tehnogennogo syr'ya*. Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya, 2011, vol. 6, pp. 30-35. (in Russian)
22. Golman A.M. *Ionnaya flotatsiya*. Moscow: Nedra, 1982, 144 p. (in Russian)
23. Skrylev L.D., Menchuk V.V., Seyfullina I.I. *Zakonomernosti flotatsionnogo vydeleniya i toriysoedzhaschih anionov*. Zhurn. prikl. himii, 1981, vol. 54, no 6, pp. 1307-1311. (in Russian)
24. Skrylev L.D., Nilova O.V., Menchuk V.V. *Flotatsionnoe vydelenie ionov toriya, sobrannykh iz razbavlenykh kislykh rastvorov s pomoschyu kalievyykh myl dialkilfosfinovykh kislot*. Izv. vuzov. Himiya i him. tehnologiya, 1991, no 12, pp. 67-71. (in Russian)
25. Skrylev L.D., Sazonova V.F., Perlova O.V. *Vliyanie znacheniya pH srede na protsess flotatsionnogo vydeleniya ionov toriya, sobrannykh s pomoschyu kaprinata kaliya*. Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya, 1990, no 3, pp. 7-13. (in Russian)
26. Skrylev L.D., Sazonova V.F., Perlova O.V. *Flotatsionnoe vydelenie ionov toriya, sobrannykh s pomoschyu tonkoemulgirovannykh rastvorov vysshikh zhirnykh kislot v benzole*. Izv. vuzov. Himiya i him. tehnologiya, 1992, vol. 35, no 3, pp. 74-80. (in Russian)
27. Skrylev L. D., Perlova O. V., Sazonova V. F. *Kinetika flotatsionnogo vydeleniya toriya s pomoschyu alkilsulfatov natriya*. Zhurn. prikl. himii, 1993, vol. 66, no 5, pp. 1170-1175. (in Russian)
28. Skrylev L.D., Sazonova V.F., Perlova O.V., Skryleva T.L. *Flotatsionnoe izvlechenie ionov toriya, sobrannykh s pomoschyu flotola*. Izv. vuzov. Gornyy zhurn., 2000, no 7/8, pp. 7-11. (in Russian)
29. Perlova O.V., Chernetskaya V.V., Mokshina E.G. *Reagent «Azol 1091, marka B» kak flotatsionnyy kollektor soedineniy urana (VI) i toriya (IV)*. Voda: himiya i ekologiya, 2014, no 5, pp. 88-93. (in Russian)

30. Skrylev L.D., Perlova O.V., Sazonova V.F., Ernandes R.G. *Tonkodispersirovannyye tverdye rastvory palmitinoy kisloty v parafine kak flotatsionnye sobirately ionov toriya*. Izv. vuzov. Gornyy zhurn., 1993. no 2, pp.126-130. (in Russian)
31. Menchuk V.V., Perlova O.V., Shirikalova A.A., Menchuk K.M. *Flotatsionnoe vydelenie toriya (IV) s pomoschyu tonkodispersirovannykh tverdykh rastvorov dialkylfosfinovykh kislot v parafine*. Himiya i tehnologiya vody, 2006, vol. 28, no 5, pp. 482-490. (in Russian)
32. Perlova O.V., Katsarskaya E.V. *Flotatsionnoe vydelenie toriya (IV) iz razbavlennykh sulfatnykh rastvorov s pomoschyu tonkodispersirovannykh tverdykh rastvorov tributilfosfata v parafine*. Voprosy himii i him. tehnologii, 2007, no 3, pp. 199-202. (in Russian)
33. Pat. na korisnu model u201314052, МПК C02F 1/24. *Sposib ochyistki vody vid toriyu*. O.V. Perlova, V.V. Menchuk, V.V. Chernetska; ONU im. I.I. Mechnikova. – No 89624. Zayavl. 03.12.2013; Opubl. 25.04.2014. (in Ukrainian)
34. Zelikman A.N., Korshunov B.G. *Metallurgiya redkih metallov*. Moscow, Metallurgiya, 1991, 432 p. (in Russian)
35. *Poverhnostno-aktivnyye veschestva*. Spravochnik; pod red. A.A. Abramzona, G.M. Gaevogo. Leningrad, Himiya, 1979, 376 p. (in Russian)
36. Mezhev E.A. *Ekstraksiya aminami i chetvertichnymi ammonievymi osnovaniyami. Aktinoidy*: Spravochnik. Moscow, Energoatomizdat, 1987, 200 p. (in Russian)
37. Rožmarić M., Ivšić A.G., Grahek Z. *Determination of uranium and thorium in complex samples using chromatographic separation, ICP-MS and spectrophotometric detection*. Talanta, 2009, vol. 80, no 1, pp. 352-362. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.06.078>
38. *Laboratornye raboty i zadachi po kolloidnoy himii*; pod red. Yu. G. Frolova, A. S. Grodskogo. Moscow, Himiya, 1986, 215 p. (in Russian)
39. Han G.A., Gabrielova L.I., Vlasova N.S. *Flotatsionnye reagenty i ih primenenie*. Moscow, Nedra, 1986, 271 p. (in Russian)
40. Skrylev L.D., Perlova O.V., Sazonova V.F. *Adsorbtsiya hloridov pervichnykh alifaticheskikh aminov gidroksidom toriya*. Ukr. him. zh., 1991, vol. 57, no 8, pp. 810-815. (in Russian)
41. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. *Gidroliz ionov metallov v razbavlennykh rastvorah*. Moscow, Atomizdat, 1979, 118 p. (in Russian)