

Zdzisław Szeglowski
Instytut Fizyki Jądrowej,
Kraków

FLOTACJA JONOWA NIEKTÓRYCH AKTYNOWCÓW I PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH

1. Wstęp

Wyczerpywanie się bogatych złóż metali i wzrost zapotrzebowania na pierwiastki rzadkie wywołało duże zainteresowanie metodami umożliwiającymi wydzielanie cennych pierwiastków z ubogich rud, odpadów przemysłowych a nawet z wody morskiej. Jedną z metod rokujących nadzieje na zastosowanie jej do wydzielania metali z rozcieńczonych roztworów wodnych jest flotacja jonowa [1].

Metoda ta opracowana przez Sebkę [2] łączy w sobie zjawiska międzyfazowe z adsorbcją i wymianą jonową, własności jonów metali i kolektorów w roztworach wodnych a także własności pian. Flotację jonową w ujęciu Sebby można stosować nie tylko do wydzielania jonów metali, ale także do wydzielania koloidów lub osadów posiadających odpowiednie ładunki elektryczne.

Baarson i Ray [3] stwierdzili w 1963 r., że wytrącone z roztworu koloidalne osady niektórych metali dają się wyflotować przy wielokrotnie mniejszym zużyciu kolektora, niż jak w przypadku flotacji jonowej. Technikę wprowadzoną przez Baarsona i Raya nazwano flotacją osadów.

We flotacji jonowej wykorzystuje się fakt, że jonowe substancje powierzchniowo-czynne zaadsorbowane na granicy faz roztwór-powietrze oddziałują z jonami metali znajdującymi się w fazie wodnej i tworzą zależnie od fizyko-

chemicznych warunków mniej lub bardziej trwałe połączenia. Połączenia takie mogą niekiedy powstawać również w fazie wodnej a następnie ulegać adsorpcji na granicy faz. Procesy te zachodzą na pęcherzykach gazu przepuszczanego przez roztwór. Pęcherzyki gazu transportują zaadsorbowane substancje na powierzchnię flotowanego roztworu wytwarzając pianę lub jak w przypadku flotoe ekstrakcji są gaszone w warstwie odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego rozpostartego na powierzchni roztworu. Wydajność flotacji jonowej zależy od szeregu czynników takich jak: charakter flotowanych jonów, własności stosowanych kolektorów, stężenie jonów wodorowych, siła jonowa, obecność innych substancji, rozpuszczalność połączenia kolektor-flotowany jon i innych.

Wiele metali posiada zdolność do tworzenia różnego rodzaju jonów kompleksowych, których postać i trwałość zależy także od wyżej wymienionych czynników. One to sprawiają, że proces flotacji jonowej mimo swojej prostoty jest bardzo skomplikowany. W niektórych pracach podjęto próby badania wpływu różnych czynników na flotację jonów i koloidalnych osadów [4, 5], a także próby teoretycznego ujęcia procesu flotacji jonowej [6, 7]. Poznanie całokształtu zjawisk towarzyszących flotacji jonowej pozwoli być może, na wyjaśnienie tego procesu i ocenę zakresu jego stosowania.

Zainteresowanie wydzielaniem aktynowców i pierwiastków ziem rzadkich metodą flotacji jonowej wywołane zostało rozwojem współczesnej techniki a zwłaszcza przemysłu jądrowego. Wiąże się ono nie tylko z wydzielaniem tych pierwiastków w celach analitycznym i przemysłowym [1, 3, 8], ale także z oczyszczaniem ścieków radioaktywnych [9, 10].

Praca niniejsza stanowi przegląd dotychczasowego stanu badań nad flotacją jonową aktynowców i pierwiastków ziem

rzadkich oraz ocenę możliwości zastosowania flotacji do ich wydzielenia.

2. Flotacja jonowa toru, protaktynu, uranu, ameryku i kiuru

2.1. Flotacja z wodnych roztworów kwasów nieorganicznych i ich soli

W literaturze spotyka się stosunkowo niewiele prac dotyczących wydzielenia aktynowców metodami flotacyjnymi. Pierwsze wzmianki o możliwości zastosowania flotacji jonowej do wydzielenia toru i uranu przedstawił w swej monografii Sebba [1]. Później pojawiło się szereg prac nad wydzieleniem kompleksów uranu (VI) z jonami węglanowymi [8, 11, 12]. Węglanowe kompleksy uranu w postaci $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ ulegają flotacji za pomocą niektórych kationowych kolektorów. C. Jacobelli - Turi i współpracownicy [11], przebadala kilkanaście kationowych kolektorów, z których tylko hyamina 1622 wykazała zadowalające własności. Badano także flotację jonową uranu (VI) i toru (IV) ze stężonych roztworów kwasu solnego stosując kationowy kolektor hyaminę 1622 [13]. Stwierdzono, że uran flotuje się w przedziale stężeń do około 5 do 12M HCl osiągając maksimum przy stężeniu 8M HCl. Tor nie ulega flotacji w całym badanym zakresie stężeń kwasu solnego od 01 do 12M, co pozwala na dokonanie rozdzielenia uranu od toru.

Ciekawą pracę przedstawiła Rabrenović [14], która poddawała flotacji jonowej roztwory po ługowaniu ubogich rud uranowych kwasem siarkowym. Wykorzystała przy tym fakt, że jony uranowe tworzą z jonami SO_4^{2-} dość trwałe anionowe kompleksy typu $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ [15]. Kompleksy te dobrze flotują się z roztworów o pH 1-2 przy pomocy kationowych kolektorów. Autorka stwierdziła, że wydajność flotacji jonowej przy zastosowaniu kolektorów kationowych o

handlowych nazwach Armeens 12D, Flotigan Pa i Armacs C wolno rosną z czasem flotowania osiągając wartości od około 50 do 80% zależnie od rodzaju kolektora. Stwierdziła również, że te same kolektory stosowane z dodatkiem trójoktyloaminy (TOA) lub trójizooktyloaminy (TIOA) pozwalają osiągnąć wydajność flotacji 97-99% w przeciągu trzech minut. Spostrzeżenie to posiada duże znaczenie praktyczne i daje wskazówkę co do kierunku prowadzenia dalszych badań. Należy podkreślić, że TOA i TIOA spełniają także rolę kationowych kolektorów, które łącznie z podstawowymi kolektorami stwarzają prawdopodobnie lepsze warunki powstawania trwałych połączeń z anionowym kompleksem uranu.

Ostatnio pojawiła się interesująca praca poświęcona flotacji uranu z wody morskiej w postaci anionowych kompleksów $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ zaadsorbowanych na dodatnio naładowanym koloidalnym wodorotlenku żelazowym [16]. Jako kolektor stosowano anionowy detergent siarczan dodecylo sodowy. Średnia wydajność flotacji uranu na koloidalnym wodorotlenku żelazowym wynosiła 82% po upływie 2-3 minut flotowania.

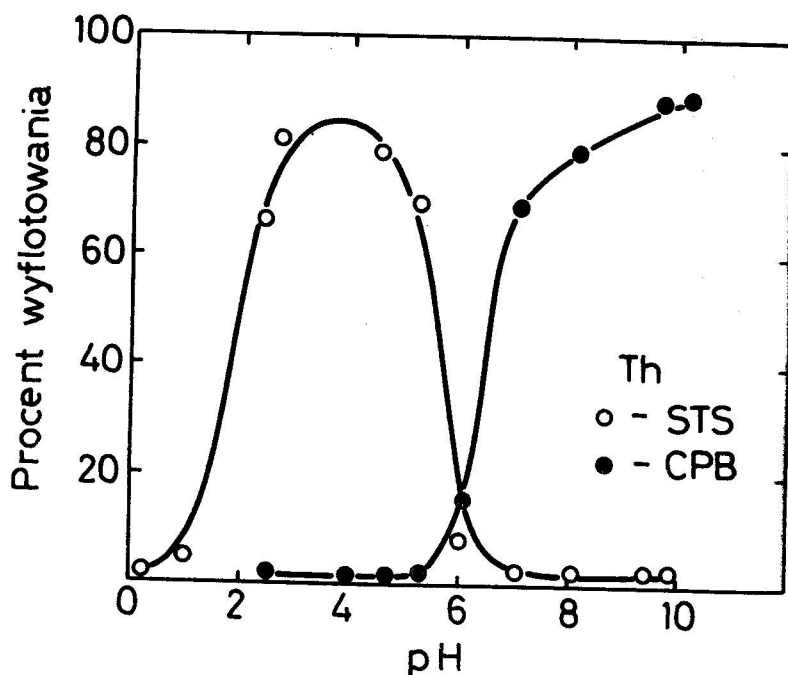
Dotychczasowe badania o flotacji jonowej aktywności wykazują, że własności chemiczne poszczególnych pierwiastków wywierają duży wpływ na ich flotowalność. Dotyczy to głównie tych aktywności, które różnią się między sobą podstawowym stopniem utleniania jak np. Th, Pa, U i Am.

Uran (VI) flotuje się głównie w postaci anionowych kompleksów za pomocą kationowych kolektorów. Brak danych o flotacji uranu w formie kationowej wskazuje, że jon uranowy UO_2^{2+} występujący w roztworach wodnych, nie tworzy ze stosowanymi anionowymi detergentami dostatecznie trwałych flotowanych połączeń.

Protaktyn (V) nie ulega flotacji jonowej z roztworów wodnych o niskim stężeniu jonów wodorowych, ani za pomocą kationowych ani anionowych kolektorów. Jest to prawdopodobnie związane z tym, że związki protaktynu bardzo łatwo

ulegają hydrolizie w roztworach wodnych, tworząc roztwory koloidalne. Wydaje się, że produkty hydrolizy proaktynu nie posiadają dogodnej formy koloidowej zdolnej do współdziałania ze stosowanymi detergentami. W silnie kwaśnych roztworach obserwowano flotację protaktynu, której wydajność rosła ze wzrostem stężenia kwasu solnego [17].

Tor (IV) w przeciwieństwie do wszystkich badanych aktynowców dobrze flotuje się przy odpowiednich stężeniach jonów wodorowych, zarówno anionowym jak i kationowym kolektorem.



Rys. 1. Wpływ pH roztworu na przebieg flotoekstrakcji toru anionowym (STS) i kationowym (CPB) kolektorem. Szybkość przepływu powietrza 7 ml/min czas flotowania 20 minut

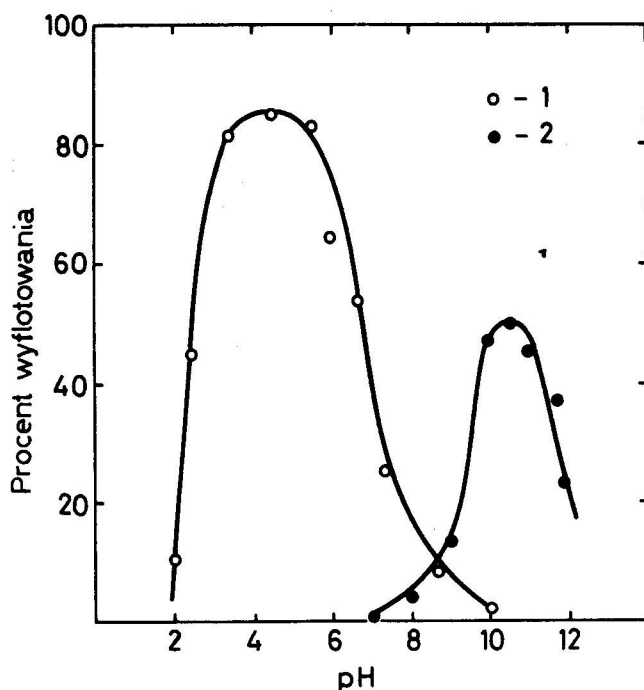
Na rys. 1 przedstawiono flotoekstrakcję toru w zależności od stężenia jonów wodorowych przy pomocy anionowego i kationowego kolektora [18]. Anionowym kolektorem był siarczan tetradecylosodowy (STS), a kationowym kolektorem

bromek cetylopirydyniowy (CPB). Jako czynnik gaszący pianę i rozpuszczalnik produktów flotacji stosowano alkohol izooktylowy pokrywający powierzchnię flotowanego roztworu. Stężenie toru we flotowanym roztworze wynosiło $5 \cdot 10^{-5}$ M/l. Jak widać na rysunku 1, w zakresie dużych stężeń jonów wodorowych ($\text{pH} < 1$), flotacja nie zachodzi. Ze zmniejszaniem się stężenia jonów wodorowych, wydajność flotoekstrakcji toru za pomocą STS rośnie, osiąga maksimum przy pH około 3.5, a następnie maleje. Powyżej pH 6 praktycznie nie ma flotacji. Przy zastosowaniu kationowego kolektora CPB tor ulega flotacji tylko powyżej pH 6. Przedstawione na rys. 1 przebiegi flotoekstrakcji toru anionowym i kationowym detergentem, można tłumaczyć jego specyficznymi własnościami chemicznymi.

Tor w silnie kwaśnych roztworach występuje w postaci jonów Th^{4+} , które jak ilustruje rys. 1 nie ulegają flotacji za pomocą STS. W słabo kwaśnym środowisku wodnym w wyniku hydrolizy toru powstają jony $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ i $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, a także mikrokoloidalne wodorotlenki posiadające dodatnie ładunki elektryczne [19]. Prawdopodobnie produkty hydrolizy tworzą z anionowym kolektorem trwałe połączenia ulegające flotacji. Koloidalne wodorotlenki w alkalicznym środowisku przyjmują jak się wydaje, ujemny ładunek elektryczny i oddziałując z kationowym kolektorem ulegają flotoekstrakcji.

Ameryk jako przedstawiciel trójwartościowych aktynowców wykazuje w procesie flotacji ze słabokwaśnych roztworów pewne podobieństwo do toru. Stwierdzono, że ameryk flotuje się w zakresie pH 3-6 w postaci mikrokoloidalnych produktów hydrolizy za pomocą anionowego kolektora STS. Nie ulega jednak flotoekstrakcji kationowym kolektorem CPB w całym badanym zakresie pH [20].

Na rysunku 2 zilustrowano przebieg flotoekstrakcji ameryku anionowym kolektorem STS w funkcji stężenia jonów wodorowych (krzywa 1).



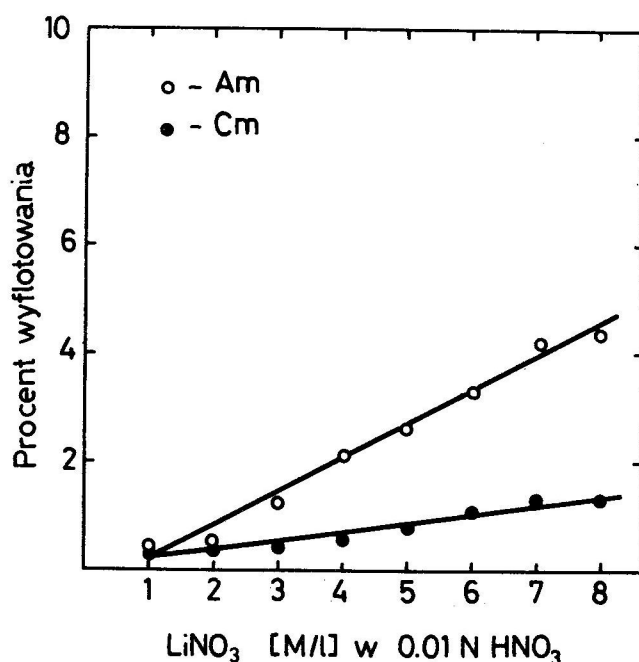
Rys. 2. Wpływ pH roztworu na przebieg flotoekstrakcji Am
 1 - Am w H_2O , kolektor STS, 2 - Am w 0,01 M kwasie cytrynowym, kolektor CPB. Szybkość przepływu powietrza 7 ml/min

Przedstawiono badania flotacji jonowej aktynowców z rozcieńczonych roztworów wodnych, wskazują na możliwość wydzielania, a w niektórych przypadkach rozdzielania ich.

Interesujące z punktu widzenia praktyki jest wydzielanie niektórych pierwiastków z roztworów o dużym stężeniu soli obojętnych. Problem ten podjęto w badaniach flotoekstrakcji Am i Cm z roztworów azotanu litowego [20]. Wykorzystano tutaj fakt, że trójwartościowe aktynowce tworzą z solami metali I, II i III grupy, kompleksy anionowe. Jak wynika z badań ekstrakcji pierwiastków ziem rzadkich i transplutonowych za pomocą soli czwartorzędowych zasad amoniowych [21, 22], najlepsze własności kompleksujące posiada azotan litowy. Pierwiastki te tworzą w wod-

nych roztworach azotanu litowego anionowe kompleksy typu $[M(NO_3)_5]^{2-}$, gdzie M jest trójwartościowym lantanowcem lub aktynowcem.

Na rysunku 3 przedstawiono przebieg flotoekstrakcji ameryku i kiuru za pomocą kationowego kolektora CPB, w zależności od stężenia $LiNO_3$ w 0,01 N HNO_3 .



Rys. 3. Przebieg flotoekstrakcji Am i Cm w zależności od stężenia $LiNO_3$ w 0,01 N HNO_3

Wydażność flotacji Am i Cm liniowo rośnie ze wzrostem stężenia azotanu litu, ale nie osiąga zbyt dużych wartości. W przypadku ameryku wydażność wynosi kilka procent, podczas gdy dla kiuru znacznie mniej. Mała wydażność flotoekstrakcji Am i Cm może być wywołana między innymi ekranującym działaniem jonów NO_3^- [20], których stężenie w badanym układzie jest bardzo duże. Fakt, że kiur flotuje się znacznie gorzej od ameryku można tłumaczyć ob-

niżaniem się wydajności ekstrakcji lantanowców i niektórych trójwartościowych aktynowców, solami czwartorzędowych zasad amoniowych, ze wzrostem liczby atomowej Z [21-23]. Flotoekstrakcja Am i Cm z roztworów LiNO_3 nie przedstawia na razie większego znaczenia dla celów praktycznych. Otrzymane rezultaty wskazują jednak na pewną możliwość prowadzenia flotacji jonowej z roztworów o dużym stężeniu soli.

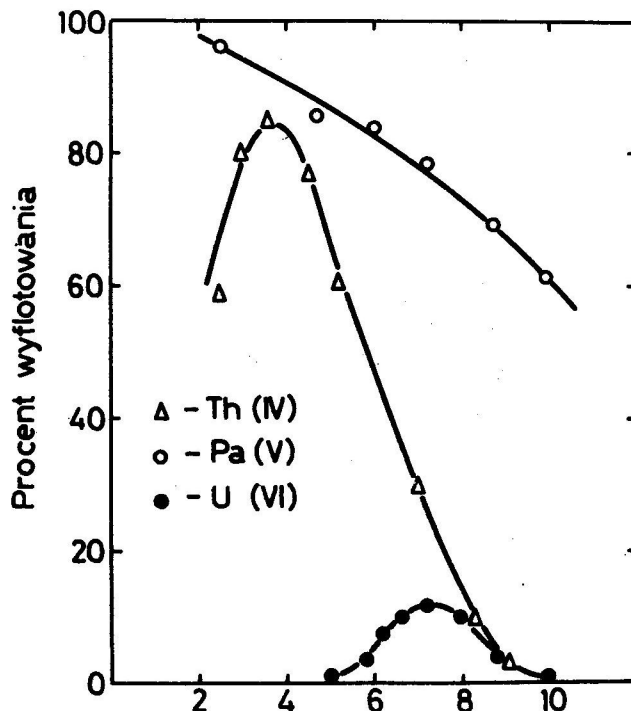
2.2. Flotacja jonowa z wodnych roztworów kwasów organicznych i ich soli

Większość prac z zakresu flotacji jonowej dotyczy na ogół wydzielania pierwiastków w postaci jonów kompleksowych z prostymi nieograniczonymi ligandami lub w postaci mikrokoloidalnych osadów posiadających odpowiedni ładunek elektryczny. Interesujące są także badania flotacji jonowej kompleksów metali z ligandami organicznymi, a zwłaszcza z niektórymi hydrokyskwasami (kwas cytrynowy, winowy, mlekowy i inne). W związku z tym przeprowadzono badania flotacji niektórych aktynowców i lantanowców z roztworów kwasu cytrynowego [17, 20, 24]. Na rysunku 4 zilustrowano rezultaty flotoekstrakcji Th, Pa i U z 0,01 M roztworu kwasu cytrynowego w zależności od stężenia jonów wodorowych [17].

Stężenia poszczególnych pierwiastków mieściły się w granicach 10^{-6} - $5 \cdot 10^{-4}$ M/l. Jako kolektor stosowano kationowy detergent CPB, a jako czynnik gaszący pianę i rozpuszczający produkty flotacji stosowano alkohol izooktylowy.

Wydajność flotacji toru rośnie ze wzrostem pH, osiąga maksimum przy pH około 3,5 (ponad 80%), a następnie stromo maleje. Obserwowany przebieg jest prawdopodobnie związany z tym, że tor w środowisku kwasu cytrynowego tworzy następujące formy kompleksowe: $[\text{Th}(\text{Cytr.})_2]^{2-}$, $[\text{Th}(\text{OH})_2\text{Cytr.}]^-$

i $[\text{Th OH Cytr.}]^0$. Przedstawione na rys. 4 rezultaty flotoekstrakcji wskazują, że w słabokwaśnym środowisku kwasu cytrynowego flotują się anionowe kompleksy toru, natomiast w alkalicznym środowisku powstają obojętne kompleksy nie ulegające flotacji.

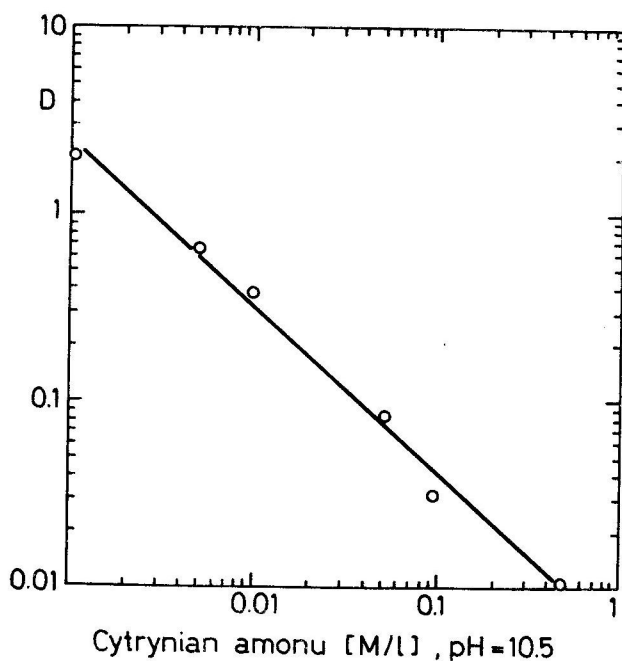


Rys. 4. Wpływ pH roztworu na przebieg flotoekstrakcji Th, Pa i U za pomocą kationowego kolektora CPB

W przypadku protaktynu flotoekstrakcja zachodzi w całym badanym zakresie stężeń jonów wodorowych, wykazując pewien spadek ze wzrostem pH. Protaktyn tworzy z kwasem cytrynowym kompleksy anionowe typu $[\text{Pa}(\text{Cytr.})_2]^-$ lub $[\text{PaO}_2 \text{ Cytr.}]^{2-}$, które jak można sądzić z przebiegu flotoekstrakcji dają z kationowym detergentem flotowalne połączenia. Spadek wydajności ze wzrostem pH jest prawdopodobnie związany ze zmianą postaci cytrynianowych kompleksów protaktynu.

Uran w badanym układzie flotuje się w nieznacznym stopniu w zakresie pH 6 do 9, z maksimum wydajności (ponad 10%) przy pH około 7.

Wyniki doświadczeń nad flotoekstrakcją Th, Pa i U z roztworów kwasu cytrynowego (rys. 4) wskazują na możliwość rozdzielania metodą flotacji jonowej, protaktynu i toru od uranu, jak również protaktynu od toru.



Rys. 5. Zależność log. współczynników podziału D od log ze stężenia cytrynianu amonu przy pH 10.5

Trójwartościowe aktynowce podobnie jak pierwiastki ziem rzadkich flotują się w postaci cytrynianowych kompleksów w alkalicznym środowisku [20]. Na rysunku 2 (krzywa 2) przedstawiono flotoekstrakcję ameryku z 0,01 M roztworu kwasu cytrynowego w funkcji pH, przy pomocy kationowego kolektora CPB. Ameryk w badanym środowisku flotuje się w przedziale pH 9 do 12 z maksimum wydajności przy pH 10.5.

Wydajność flotoekstrakcji Am silnie zależy od stężenia kwasu cytrynowego (rys. 5).

Jak widać z rys. 5 współczynniki podziału ameryku, liniowo maleją ze wzrostem stężenia cytrynianu amonowego (pH 10.5). Ameryk tworzy z kwasem cytrynowym różnorodne kompleksy, których postać i trwałość zależy od stężenia jonów wodorowych i stężenia kwasu cytrynowego. Moskwin i współpracownicy [25] stwierdzili, że ameryk w roztworach kwasu cytrynowego o pH 2.0 praktycznie nie tworzy kompleksów, natomiast przy pH 3.3 prawie całkowicie przechodzi w stan kompleksowy. Rezultaty badań przedstawione na rys. 2 (krzywa 2) wskazują, że w alkalicznym środowisku (przy pH 10.5) powstają wystarczająco trwałe anionowe kompleksy ameryku z jonami cytrynianowymi, ulegające flotacji kationowym kolektorem. Spadek wydajności powyżej pH 10.5 może być wywołany tworzeniem się elektrycznie obojętnych kompleksów lub innymi czynnikami takimi jak np. wzrost siły jonowej roztworu i zmniejszanie się trwałości połączeń kolektora z flotowanymi cytrynianowymi kompleksami ameryku.

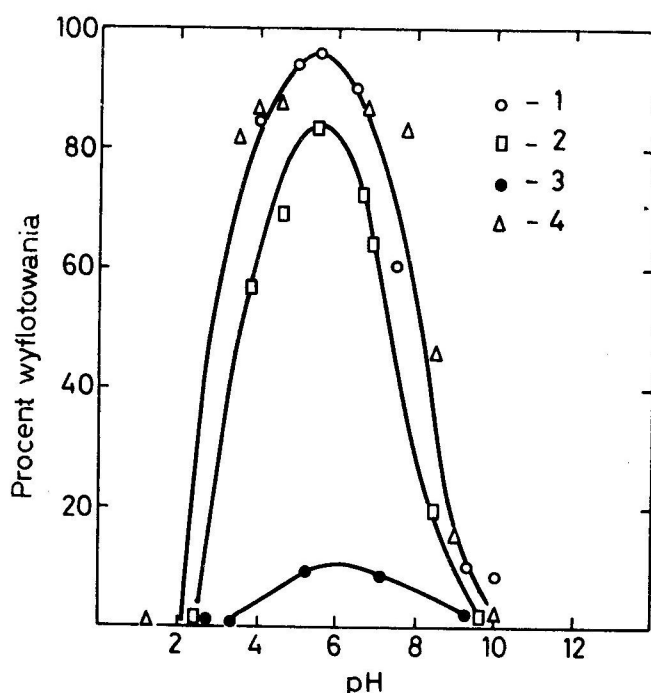
Obniżanie się współczynników podziału ameryku ze wzrostem stężenia cytrynianu amonowego, może być związane ze zmianą ładunku elektrycznego flotowanego kompleksu lub z konkurencyjnym działaniem jonów cytrynianowych. Rozstrzygnięcie tego problemu wymaga dalszych badań.

3. Flotacja jonowa pierwiastków ziem rzadkich

Przedstawiony przez Sebbę [1] problem flotacji jonowej pierwiastków a wśród nich lantanowców, zapoczątkował badania nad wydzielaniem pierwiastków ziem rzadkich z rozcieńczonych roztworów wodnych [24, 26-29]. Badania te dotyczyły głównie poznania fizykochemicznych warunków prowadzenia flotacji jonowej a także oceny możliwości praktycznego jej wykorzystania.

Pierwiastki ziem rzadkich posiadają zbliżone własności chemiczne do pierwiastków transplutonowych, co wiąże się z podobieństwem struktury ich zewnętrznych powłok elektronowych. Pierwiastki te w silnie kwaśnych roztworach występują na ogół w postaci trójwartościowych kationów. W roztworach o umiarkowanym stężeniu jonów wodorowych, rozpoczyna się proces hydrolizy w wyniku, którego powstają mikrokoloidalne wodorotlenki. Posiadają one w słabo alkalicznym środowisku dodatni ładunek, a przy wysokich wartościach pH, stają się elektrycznie obojętne [30, 31]. Własności chemiczne pierwiastków ziem rzadkich znajdują odzwierciedlenie w przebiegu flotacji jonowej. Na rysunku 6 przedstawiono flotoekstrakcję tulu i iterbu za pomocą siarczanu tetradecylosodowego w zależności od pH, przy różnych stężeniach chlorku amonowego [24].

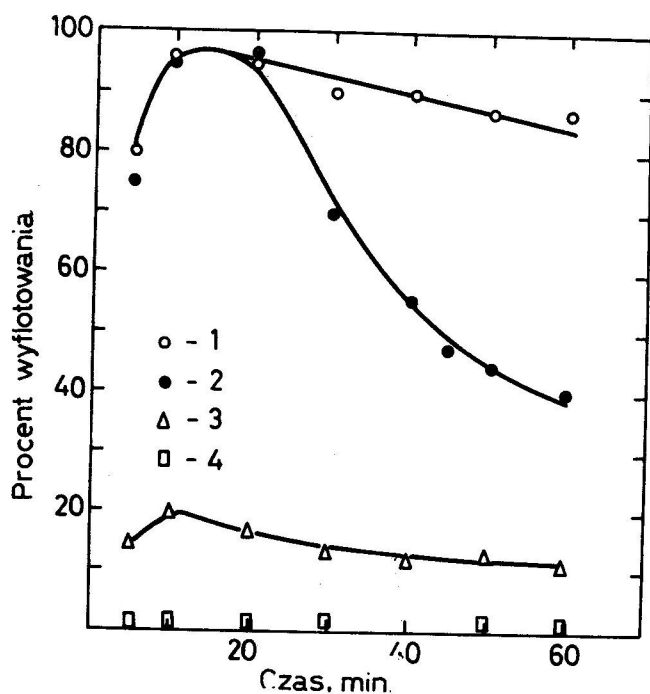
Jak widać przy niskich wartościach pH flotacja jonów badanych pierwiastków nie zachodzi. Ze wzrostem pH wydajność flotacji rośnie, osiąga maksimum przy pH około 5.5, a następnie gwałtownie maleje. Wydajność flotoekstrakcji obniża się ze wzrostem stężenia chlorku amonowego. W roztworze wodnym o pH 5.5 wydajność flotacji jonowej przekracza 95%, w 0,01 N chlorku amonowym wynosi nieco ponad 80%, zaś w 0,1 N NH_4Cl osiąga zaledwie około 10%. Dane literaturowe [30, 31] i wyniki doświadczeń przedstawione na rys. 6, wskazują, że Tm i Yb flotują się z wodnych roztworów NH_4Cl tylko w postaci mikrokoloidów. Uzyskane rezultaty świadczą o tym, że produkty hydrolizy w wodnych roztworach o pH 5.5, posiadają dogodną postać dla celów flotacji jonowej. Wydajność flotoekstrakcji pierwiastków ziem rzadkich w badanym środowisku zależy od czasu i stężenia kolektora. Rysunek 7 przedstawia wydajność flotacji tulu z wodnych roztworów o pH 5 w zależności od czasu flotowania i całkowitego stężenia kolektora doprowadzonego w trakcie flotacji.



Rys. 6. Wpływ pH roztworu na flotoekstrakcję Tm i Yb za pomocą anionowego kolektora (STS)

1 - Tm w H₂O; 2 - Tm w 0,01 N NH₄Cl; 3 - Tm w 0,1 N NH₄Cl;
4 - Yb w H₂O

Z rysunku 7 wynika, że przy stężeniu siarczanu tetradecylosodowego równym $1.5 \cdot 10^{-4}$ M/l osiąga się duży stopień wyflotowania już po upływie kilku minut. W miarę upływu czasu wydajność flotacji stopniowo maleje. Dziesięciokrotne zmniejszenie stężenia kolektora pozwala w początkowym okresie osiągnąć równie wysoką wydajność, która po dłuższym czasie silnie maleje. Przy stężeniu zbieracza równym $1.5 \cdot 10^{-7}$ M/l tj. tysiąckrotnie mniejszym, wydajność flotoekstrakcji jest niewielka i utrzymuje się na jednakowym poziomie bez względu na czas flotowania. Wyniki przedstawione na rys. 7 są analogiczne z rezultatami otrzymanymi przez Rubina [4] przy flotacji osadów wodorotlenku

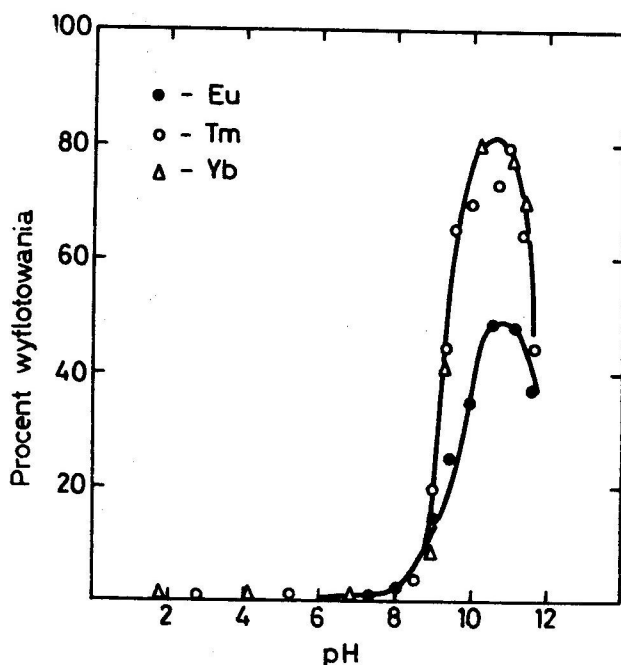


Rys. 7. Przebieg flotoekstrakcji Tm z wodnych roztworów o pH 5, w zależności od czasu flotowania i stężenia STS
 1 - $1,5 \cdot 10^{-4}$ M/l STS; 2 - $1,5 \cdot 10^{-5}$ M/l STS, 3 - $1,5 \cdot 10^{-7}$ M/l STS; 4 - bez kolektora

miedziowego. Nie ma tu jednak pełnej analogii, ponieważ jak wynika z rysunku 6 flotoekstrakcja silnie zależy od stężenia NH_4Cl . Rubin bowiem wykazał, że flotacja osadu $\text{Cu}(\text{OH})_2$ praktycznie nie zależy od siły jonowej roztworu. Rozbieżność ta jest prawdopodobnie wynikiem zmiany ładunku elektrycznego koloidalnych produktów hydrolizy Tm i Yb ze wzrostem stężenia NH_4Cl .

Pierwiastki ziem rzadkich podobnie jak i aktynowce tworzą z hydrokyskwasami bardzo trwałe związki kompleksowe. Wykazano w niektórych pracach [32-34], że pierwiastki ziem rzadkich tworzą w wodnych roztworach kwasu cytrynowego zależnie od pH, kompleksy o składzie: $[\text{Me Cytr}_2]^{3-}$, $[\text{HMe Cytr}_2]^{2-}$, $[\text{H}_2\text{Me Cytr}_2]^{-}$ i $[\text{H}_3\text{Me Cytr}_2]^0$. Powyżej

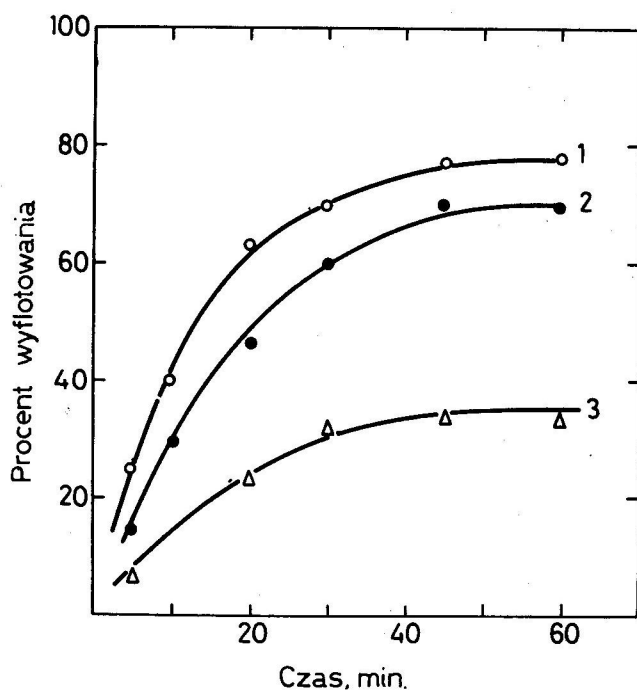
pH 9 powstają kompleksy o składzie $[\text{Me Cytr}_3]^{6-}$. Zdolność lantanowców do tworzenia z kwasem cytrynowym anionowych kompleksów, posłużyła do badania ich własności w procesie flotacji jonowej. Na rysunku 8 zilustrowano przebieg bezpianowej flotacji jonowej europu, tulu i iterbu z 0,01 M roztworów kwasu cytrynowego w zależności od pH przy pomocy kationowego kolektora bromku cetylopirydyniowego (CPB).



Rys. 8. Wpływ pH 0,01 M roztworu kwasu cytrynowego na przebieg flotoekstrakcji Eu, Tm i Yb, za pomocą kationowego kolektora CPB

W zakresie niskich wartości pH nie obserwuje się flotoekstrakcji. Ze wzrostem pH, począwszy od pH 8, wydajność flotacji gwałtownie rośnie, osiąga maksimum przy pH około 10,5 a następnie stromo opada. Przedstawione na rysunku 8 rezultaty wskazują, że powyżej pH 8 pojawiają się w roztworze ujemne jony kompleksowe ulegające flotacji jo-

nowej. Spadek wydajności flotoekstrakcji powyżej pH 10,5 można tłumaczyć powstawaniem elektrycznie obojętnych kompleksów z jonami cytrynianowymi. Wydajność bezpianowej flotacji jonowej zależy w dużym stopniu od stężenia kwasu cytrynowego, a w tym przypadku od jego soli amonowej. Na rysunku 9 uwidoczniło przebieg flotoekstrakcji tulu za pomocą CPB, w zależności od czasu flotowania i stężenia roztworów cytrynianu amonu przy pH 10,7.



Rys. 9. Przebieg flotoekstrakcji Tm za pomocą CPB, w funkcji czasu flotowania i stężenia roztworów cytrynianu amonowego o pH 10,7

1 - 0,01 M cytrynian amonu; 2 - 0,02 M cytrynian amonu;
3 - 0,6 M cytrynian amonu

Jak widać z rys. 9 równowagę flotoekstrakcji osiąga się po upływie około 40 minut. Trudno na razie jednoznacznie wyjaśnić wpływ stężenia cytrynianu amonowego na wydaj-

ność flotacji jonowej badanych pierwiastków. Wymaga to dalszych badań uwzględniających kompleksotwórcze własności kwasu cytrynowego, siłę jonową i inne czynniki.

4. Podsumowanie

Zainteresowanie metodą flotacji jonów zostało wywołane koniecznością wydzielania i wzbogacania niektórych cennych śladowych pierwiastków z bardzo ubogich złóż, a także odzyskiwania ich z odpadów przemysłowych. Bezpośrednie wprowadzenie flotacji jonowej do praktycznych celów nie jest jeszcze w pełni możliwe, bowiem jest ona mimo swej prostoty procesem bardzo skomplikowanym i niezupełnie jeszcze poznany.

Jak wskazują dotychczasowe badania, flotacja jonowa zależy od wielu różnorodnych czynników, których poznanie uwarunkowane jest prowadzeniem systematycznych badań. Większość prac dotyczących flotacji jonowej posiada głównie badawczy charakter, tylko niewiele z nich ma praktyczne znaczenie. Niemniej jednak rezultaty przedstawionych badań nad flotacją jonową pozwalają oceniać możliwości praktycznego jej zastosowania.

Niektóre prace ukazują nowe perspektywy rozwoju flotacji jonowej. Wydaje się, że flotacja jonowa ma pewne możliwości rozwoju przy zastosowaniu substancji aktywujących proces flotacji, współdziałających z wydzielanymi jonami metali i ze stosowanymi kolektorami. Sprawa ta jest jeszcze problemem otwartym, wymagającym specjalnych opracowań.

Wyniki przedstawionych prac wskazują, że na drodze flotacyjnej można skutecznie wydzielać niektóre aktywnowce i pierwiastki ziem rzadkich w postaci jonów kompleksowych jak również w postaci mikrokoloidalnych osadów.

LITERATURA

1. F. Sebba, Ion Flotation, Elsevier Publ. Comp. Amsterdam - London - New York 1962.
2. F. Sebba, Nature, 184, 4692 (1959).
3. R.E. Baarson, C.L. Ray, "Precipitate Flotation, a New Metal Extraction and Concentration Technique", American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Symposium, Dallas, Tex., 1963.
4. A.J. Rubin, J.D. Johnson, J.C. Lamb, Ind. Eng. Chem., Process Design Development, 5, 368 (1966).
5. A.J. Rubin, J.D. Johnson, Anal. Chem. 39, 298 (1967).
6. S.F. Kuzkin, A.M. Golman, W.I. Křassen, W.K. Czernow, IX Congress International de la Preparation de Minerals, Prague 1970, 215.
7. J. Stachurski, Archiwum Górnictwa, 15, 219 (1970).
8. A. Barocas, C. Jacobelli-Turi, F. Salvetti, J. Chromatog, 14, 291 (1964).
9. C.A. Wozniesienskij, G.A. Sereba, L.I. Baskow, E.W. Tkaczenko, W.F. Bagrecow, Atomnaja Energija, 9, 208 (1960).
10. J. Ogłaza, A. Siemaszko, Nucleonika, 11, 421 (1966).
11. C. Jacobelli-Turi, A. Barocas, S. Terenzi, Ind. Eng. Chem., Process Design Development 6, 161 (1967).
12. S.F. Kuzkin, A.M. Golman, Trudy V Nauczno-Techn. sessji In-ta Mechanoobr., Leningrad 1, 800 (1967).
13. C. Jacobelli-Turi, S. Terenzi, M. Palmera, Ind. Eng. Chem., Process Design Development 6, 162 (1967).
14. R. Rabrenović, Rudy 18, 139 (1970).

15. E.H.P. Cordfunke "The Chemistry of Uranium, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, - London - New York 1969, 104.
16. Y.S. Kim, H. Zeitlin, Anal. Chem. 43, 1390 (1971).
17. M. Bittner, J. Mikulski, Z. Szegłowski, Nucleonika, 12, 599 (1967).
18. Z. Szegłowski, M. Bittner-Jankowska, J. Mikulski, praca nieopublikowana.
19. S. Hietanen, Acta. Chem. Scand., 8, 1626 (1954).
20. Z. Szegłowski, M. Bittner, J. Mikulski, T. Machaj, II Sympozjum "Pierwiastki Rzadkie i Metalurgia Chemiczna", Karpacz 1972; Nukleonika w druku.
21. E.P. Horwitz, C.A.A. Bloomquist, L.J. Sauro, D.J. Henderson, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2313 (1966).
22. Z. Szegłowski, K.A. Gavrilov, Kim Yun-Bon, J. Mikulski, Om San-Ik, Nukleonika 17, 631 (1972).
23. J. van Ooyen, Solvent Extraction Chemistry, Amsterdam, North Holland Publ Co., 1967, 485.
24. Z. Szegłowski, M. Bittner, J. Mikulski, II Sympozjum "Pierwiastki Rzadkie i Metalurgia Chemiczna", Karpacz 1972; Nukleonika w druku.
25. A.I. Moskwin, G.W. Chałaturin, A.D. Gelman, Radiochimija 4 162 (1962).
26. R.L. Cardozo, P. Dejonghe, Nature, 199, 687 (1963).
27. P.F. Wace, D.L. Banfield, Chem. Process. Eng. 47, 70 (1966).
28. W.W. Puszkariw, W.G. Bieriezzjuk, B.N. Hrustaliev, Radiochimija 9, 438 (1967).
29. G.H. Robertson, T. Vermeulen, ASA At. Energy Comm. VCRL - 19525 1969.

30. I.E. Starik, M.S. Lambert, *Ž. Nieorg. Chim.* 3, 136 (1958).
31. I.E. Starik i inni, *Radiochemija* 1, 370 (1959).
32. M.M. Senjawin, A.K. Soroczan, *Ž. Nieorg. Chim.* 3, 301 (1958).
33. M. Bobtelsky, B. Grans, *J. Am. Chem.* 77, 1990 (1955).
34. F.H. Speding, J.E. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 2550 (1954).