

УДК 661.865:541.18.043

В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, Е. И. Блащук

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
Химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина
E-mail: v.sazonova@onu.edu.ua

ФЛОТАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ОКСАЛАТОВ СКАНДИЯ И ЛАНТАНА

Изучен процесс разделения скандия и лантана путем перевода их в щавелевокислые комплексы и последующей флотации с помощью катионного собирателя – додециламина. Кинетика флотации имеет двухступенчатый характер и описывается уравнением первого порядка. Условия оптимального разделения ($K_{sc,La} = 12,1$): образование трехзарядных комплексов $M(C_2O_4)_3^{3-}$, слабощелочная среда ($pH = 6$), расход собирателя 150 % от стехиометрически необходимого для связывания скандия (более легкого РЗЭ) в соединение состава $(RNH_3)^+ [M(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Ключевые слова: скандий, лантан, щавелевокислые комплексы, катионный собиратель, флотация

Редкоземельные металлы (РЗМ) являются ценными компонентами сточных вод промышленных предприятий, перерабатывающих содержащее их минеральное сырье. В последние годы рынок РЗМ быстро растет [1] в связи с их широким использованием во многих современных технологиях – в волоконной оптике, при разработке лазеров, кислородных сенсоров, люминофоров, сверхпроводников. Наибольшим спросом пользуются индивидуальные РЗМ, в том числе скандий (производство высокопрочных Al-Sc-сплавов для аэрокосмической промышленности, электронно-лучевых трубок) и лантан (получение стекол, керамики, люминофоров, пигментов). Получение индивидуальных РЗМ связано с трудностями отделения одного элемента от другого или от их суммы. Поэтому создание технологии селективного извлечения ионов РЗМ из водных сред является актуальной задачей.

Наиболее технологичным и рациональным методом селективного извлечения ионов РЗМ из больших объемов разбавленных водных растворов является флотация, которая позволяет получать концентрат с содержанием РЗМ 60 – 70 %. Опыт показывает [2], что эффективного флотационного разделения ионов РЗМ можно достичь путем перевода их в комплексные соединения.

Целью данной работы явилось выяснение возможности и эффективности разделения ионов скандия и лантана путем перевода их в щавелевокислые комплексы и последующей флотации с помощью катионного собирателя – додециламина.

Объекты исследования и методики эксперимента

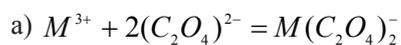
Объектами исследования служили бинарные растворы хлоридов скандия и лантана ($pH = 3,5$), содержащие по 50 мг металлов в 1 $дм^3$ раствора. Раствор хлорида лантана готовили из соли $LaCl_3 \cdot 6H_2O$ квалификации «х.ч.». Раствор хлорида скандия готовили путем растворения при нагревании в фарфоровой чашке свежепрокаленного оксида скандия Sc_2O_3 («х.ч.») в 5М соляной кислоте HCl (1:1). Избыток

кислоты удаляли выпариванием, добавляли дистиллированную воду и разбавляли раствор до необходимого объема. Стандартизацию растворов осуществляли комплексонометрически по стандартной методике [3].

Бинарные растворы получали путем смешивания равных объемов растворов хлорида скандия и хлорида лантана, содержащих по 100 мг металла в литре, непосредственно перед флотацией. Необходимые значения pH растворов устанавливали с помощью pH-метра типа 150М со стеклянным электродом с использованием 0,1М растворов HNO_3 и NaOH . Раствор щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) готовили из соответствующего реактива квалификации «х.ч.».

Оксалаты скандия и лантана получали медленным прибавлением заданного количества раствора щавелевой кислоты к бинарным растворам хлоридов скандия и лантана в условиях непрерывного перемешивания на магнитной мешалке ММ-5.

В данной работе получали комплексы с соотношением ион РЗМ: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, равными 1: 2 и 1: 3



В качестве флотационного собирателя оксалатов скандия и лантана использовали 0,4 % спиртовой раствор додециламина $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$. Собиратель вводили в бинарные растворы оксалатов скандия и лантана при тщательном их перемешивании за 1 мин до начала флотации в количестве, стехиометрически необходимом для связывания оксалата скандия (как более легкого РЗМ) в трудно растворимое соединение – сублат [4] состава $(\text{RNH}_3)_3\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ или $(\text{RNH}_3)\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.

Флотацию осуществляли на установке пневматического типа. Основной частью установки являлась стеклянная колонка, дном которой и одновременно диспергатором воздуха служила стеклянная пористая пластинка (фильтр Шотта №4). Объем раствора, заливаемого в колонку, равнялся 0,05 дм^3 , расход воздуха – 0,04 $\text{дм}^3/\text{мин}$, время флотации (за исключением специально оговоренных случаев) – 15 мин. Опыты проводили при $t = 18 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Растворы в процессе флотации периодически анализировали на содержание в них скандия и лантана. Анализ осуществляли комплексонометрически по методике, приведенной в работе [5].

Об эффективности процесса флотации судили по степени извлечения (α) скандия и лантана из их бинарных растворов:

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

(C_0 и C – концентрация скандия и лантана в растворе, соответственно, до и после флотации), по значениям коэффициентов распределения [6]:

$$K_p^{\text{Sc}} = \frac{C_{\text{Sc}}^{\text{в}}}{C_{\text{Sc}}^{\text{н}}}, \quad K_p^{\text{La}} = \frac{C_{\text{La}}^{\text{в}}}{C_{\text{La}}^{\text{н}}}, \quad (2)$$

(C_{Sc}^e, C_{La}^e и C_{Sc}^n, C_{La}^n - концентрации скандия и лантана, соответственно, в верхнем (пенном) слое и в равновесной с ним нижней жидкой фазе) и коэффициента разделения $K_{Sc, La}$:

$$K_{Sc, La} = \frac{C_{Sc}^e}{C_{Sc}^n} \div \frac{C_{La}^e}{C_{La}^n}. \quad (3)$$

ИК спектры сублатов, высушенных при комнатной температуре до постоянной массы, снимали в виде таблеток с KBr в области характеристических частот 4000 – 400 см^{-1} на спектрометре Perkin-Elmer FT-IR Spectrometer FRONTIER.

Результаты экспериментов и их анализ

Одним из перспективных направлений развития теории ионной флотации является изучение ее кинетики. Это обусловлено возможностью на основании кинетических закономерностей процесса флотации устанавливать его механизм.

Проведенные исследования показали (рис.1), что при заданных условиях эксперимента время, необходимое для максимально полного извлечения скандия и лантана, составляет 20 и 5 мин, соответственно. Наибольшее различие в значениях степени флотационного извлечения α скандия и лантана ($\Delta\alpha = 39\%$) наблюдается при $\text{pH}=6$ через 20 мин от начала флотации (рис.1 б)

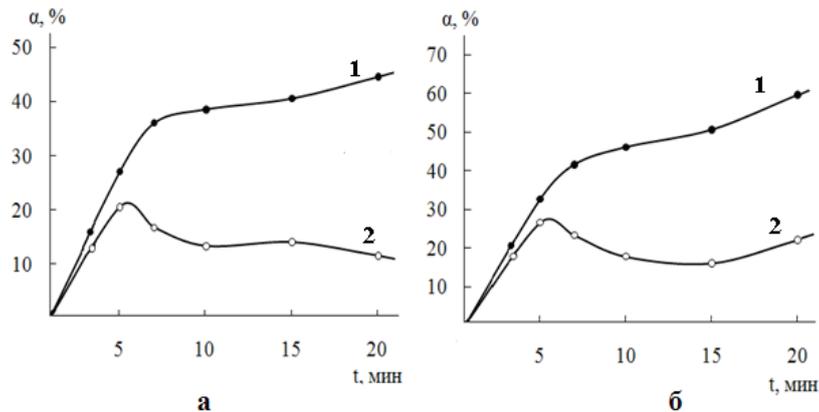


Рис. 1. Влияние времени флотации (t) на степень извлечения (α) скандия (1) и лантана (2) из бинарных растворов их оксалатов $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Значения pH среды: 3 (а), 6 (б).

Из рис. 1 видно, что при увеличении времени флотации степень извлечения скандия непрерывно возрастает, а лантана – сначала возрастает, а через 5 мин от начала флотации уменьшается. Это, по-видимому, объясняется большей устойчивостью оксалата скандия ($\text{lg}\beta_1=8,03$) по сравнению с оксалатом лантана ($\text{lg}\beta_1=5,55$) [7] и более полным его связыванием с додециламином. Поэтому образующийся скандий содержащий сублат оказывается более гидрофобным и, следовательно, более флотационно активным, чем лантан содержащий. В результате в процессе флотации лантан содержащий сублат вытесняется из верхнего пенного слоя в объем раствора.

Установлено, что кинетика флотации (рис. 2) описывается уравнением первого порядка

$$\ln \frac{C}{C_0} = -Kt. \quad (4)$$

(C_0 и C – концентрация скандия в исходном растворе и в растворе после флотации, соответственно, K – константа скорости перехода скандия в пену), что согласуется с результатами многочисленных исследований в области флотационного выделения ионов металлов из водных сред [8].

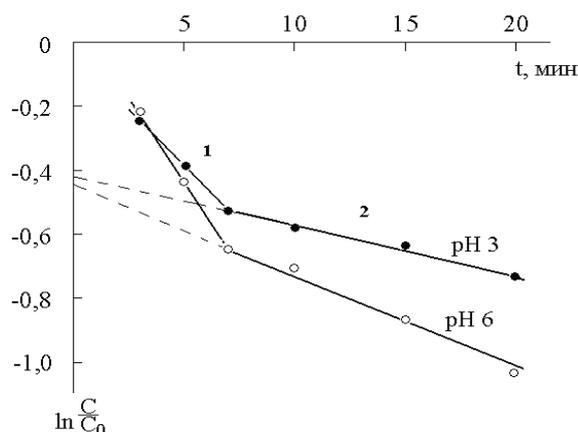


Рис. 2. Кинетика флотационного выделения скандия из бинарного раствора оксалатов скандия и лантана.

Двухступенчатая зависимость $\ln \frac{C}{C_0} = f(t)$ указывает на то, что в растворе находится полидисперсная смесь частиц, имеющих разную флотационную активность. Причем, каждая группа частиц различной флотационной активности флотируется со своей константой скорости (табл. 1).

Таблица 1

Значения константы скорости (мин^{-1}) флотационного выделения скандия (K_1 – участок 1, K_2 – участок 2)

рН	K_1	K_2
6	0,108	0,029
3	0,073	0,015

Из приведенных данных видно, что при уменьшении рН раствора от 6 до 3 скорость флотации уменьшается. Это можно объяснить появлением при рН=3 растворимых комплексов ScC_2O_4^+ или $\text{ScHC}_2\text{O}_4^{2+}$ [7], не взаимодействующих с собирателем.

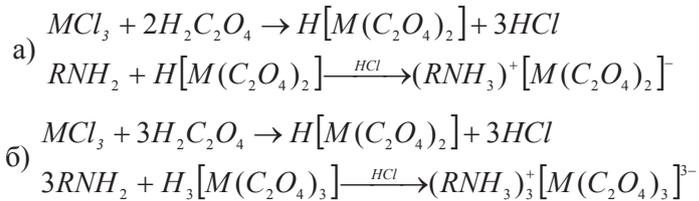
Флотация протекает таким образом, что раствор постепенно обедняется быстро флотирующимися частицами и общая скорость флотации начинает уменьшаться,

а затем переходит в режим постоянной скорости (участок 2), который может быть описан уравнением [10]

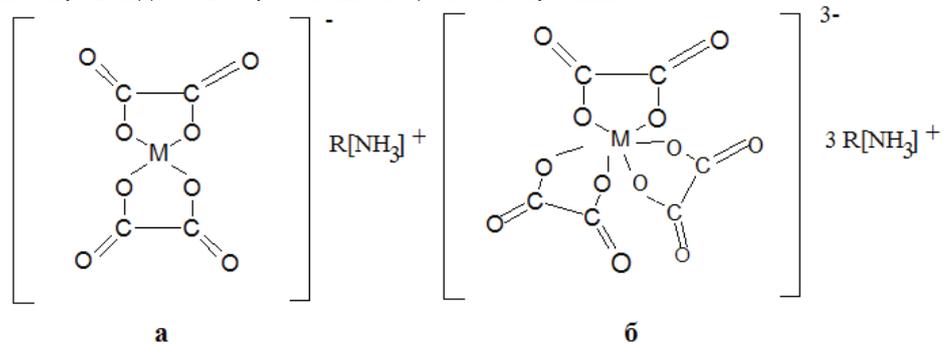
$$\ln \frac{C}{C_0} = -\ln a_n - Kt. \quad (5)$$

Отрезок, отсекаемый прямой постоянного режима флотации (рис.2, участок 2) на оси ординат, дает возможность оценить количество более трудно флотируемых частиц. Еще одной причиной появления ступенчатой кинетической зависимости может служить формирование агрегатов частиц в процессе пропускания через раствор пузырьков воздуха, для чего необходим определенный промежуток времени. Первый порядок указывает на то, что лимитирующей стадией процесса флотации является диффузия частиц скандий содержащих сублатов к поверхности пузырьков воздуха.

Взаимодействие хлоридов скандия и лантана с щавелевой кислотой и последующее взаимодействие полученных оксалатов с собирателем протекало по схемам:



и сопровождалось образованием сублатов строения:



При добавлении к бинарным растворам оксалатов скандия и лантана ($M(C_2O_4)_2^-$ или $M(C_2O_4)_3^{3-}$) все возрастающих количеств собирателя (100, 120, 150, 170 и 200 %) от стехиометрически необходимых для связывания скандия в соединения состава $(C_{12}H_{25}NH_3) \cdot [Sc(C_2O_4)_2]$ или $(C_{12}H_{25}NH_3)_3 [Sc(C_2O_4)_3]$, степень флотационного выделения (α) и коэффициент распределения (K_p^{Sc}) скандия непрерывно увеличивается (рис. 3, кривые 1). В то же время, при расходе собирателя 150 % степень флотационного выделения и коэффициент распределения лантана (K_p^{La}) в составе его однозарядного комплекса проходит через максимум, а в составе трехзарядного комплекса – через минимум (рис. 3, кривые 2).

Увеличению коэффициента распределения скандия и степени его флотационного выделения при избытке собирателя 20 – 100 % способствует, очевидно, образование на поверхности пузырьков воздуха прочной мономолекулярной пленки собирателя [10], благодаря которой происходит прочное прилипание гидрофобных частиц сублата к поверхности пузырьков воздуха.

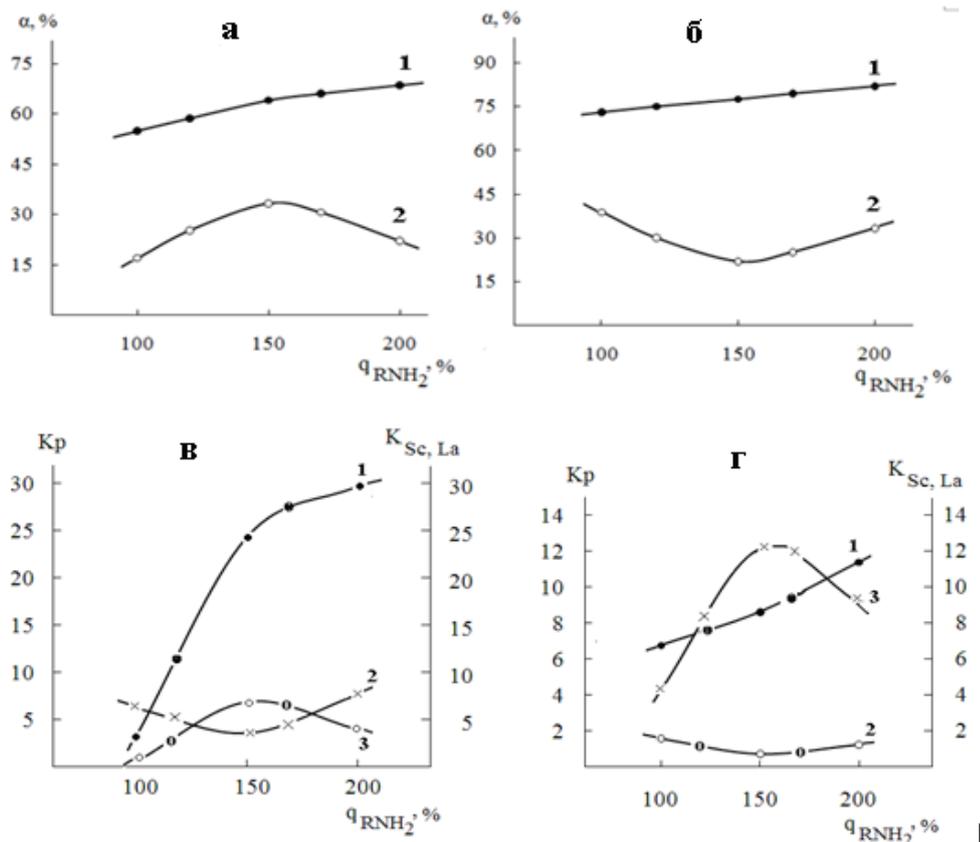


Рис. 3. Влияние расхода амина (q_{RNH_2}) на степень извлечения (α), коэффициент распределения (K_p) скандия (1) и лантана (2) и коэффициент ($K_{Sc,La}$) их разделения (3). Значение pH=6.

Комплексы: $M(C_2O_4)_2^-$ (а, в); $M(C_2O_4)_3^{3-}$ (б, г).

Максимальные значения коэффициента разделения скандия и лантана ($K_{Sc,La}$) наблюдаются (табл. 2): в случае их однозарядных комплексов – при расходе собирателя 200% ($K_{Sc,La}=8,62$), а в случае трехзарядных – 150% ($K_{Sc,La}=12,14$).

ИК спектроскопическое исследование сублатов (табл.3) показало присутствие на спектрах полос при $797-810\text{ см}^{-1}$ (pH=6) могут быть отнесены к колебаниям связи M-OH [11] в гидроксокомплексах $ScOH^{2+}$, $Sc(OH)_2^+$ и гидроксиде $Sc(OH)_3$ скандия [12]. А полоса при 810 см^{-1} (pH=3) ответственна, очевидно, за деформационные (δ) и валентные (ν) колебания связей δ (O – C=O) и ν (M – O) в оксалатах Sc и La. На образование сублатов указывают присутствующие во всех образцах полосы по-

глошения при 1318-1467 см⁻¹ и при 2920- 2923 см⁻¹, ответственные за валентные колебания группы N–H додециламина и групп C – H в углеводородном радикале додециламина [13].

Таблица 2

Влияние заряда комплекса $M(C_2O_4)_2^-$ и расхода собирателя (q_{RNH_2}) на значения коэффициентов распределения (Kp) и разделения ($K_{Sc,La}$) скандия и лантана (pH=6)

Комплекс	$M(C_2O_4)_2^-$	$M(C_2O_4)_3^{3-}$
$q_{RNH_2} = 100\%$		
Kp (Sc)	3,10	6,76
Kp (La)	0,50	1,59
$K_{Sc,La}$	6,20	4,25
$q_{RNH_2} = 150\%$		
Kp (Sc)	24,30	8,62
Kp (La)	6,82	0,71
$K_{Sc,La}$	3,56	12,14
$q_{RNH_2} = 200\%$		
Kp (Sc)	29,72	11,40
Kp (La)	3,90	1,25
$K_{Sc,La}$	7,62	9,12

Таблица 3

Характеристические частоты (ν , см⁻¹) поглощения сублатов, выделенных из бинарных растворов оксалатов скандия и лантана с помощью додециламина

Заряд комплексного иона	$M(C_2O_4)_2^-$		$M(C_2O_4)_3^{3-}$		
	3	6	6	6	6
pH среды	3	6	6	6	6
q (RNH ₃ Cl), %	200	200	100	150	200
ν (OH) H ₂ O	3450	3450	3450	3450	3450
ν C–H	2921	2923	2920	2922	2923
ν_{as} (-COO ⁻)	1641	1633	1641	1631	1632
ν N–H	1402	1318	1402	1318	1467
ν (M–OH); δ (O–C=O)+ ν (M–O)	810	798	810	800	800

Все сублаты представляют собой кристаллогидраты, о чем свидетельствует наличие в их ИК спектрах широких полос поглощения в области 3430 см^{-1} , ответственных за валентные колебания молекул H_2O , связанных в димеры.

Таким образом, установлена возможность разделения скандия и лантана с помощью щавелевой кислоты и додециламина. Изучена кинетика процесса флотации и установлены основные факторы, влияющие на эффективность разделения скандия и лантана. Рассчитаны значения коэффициента разделения в различных условиях протекания флотационного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наумов А.В. Обзор мирового рынка редкоземельных металлов // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2008. – №1. – С.22 – 31.
2. Charewicz W. Selective flotation of inorganic ions // Separ. Sci. – 1972. – V.6., № 6. – P.173 – 177.
3. Кузнецов В.И. Цветная реакция на редкоземельные элементы // Журн. аналит. химии. – 1952. – Т.7, №4. – С. 226 – 232.
4. Себба Ф. Ионная флотация. – М.: Металлургия, 1965. – 170 с.
5. Сазонова В. Ф. Физико-химические основы флотационного выделения и разделения ионов тяжелых металлов: дис... докт. хим. наук: 02.00.23 ОГУ. – Одесса, 1995. – 459 с.
6. Кузькин С.Ф., Гольман А.М. Флотация ионов и молекул. – М.: Недра, 1971. – 133 с.
7. Яцимирский К. Б., Космтромина Н.А., Шека З.А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / Под ред. И.А. Шека. – К.: Наукова думка, 1966. – 493 с.
8. Каковский И.А. К вопросу о скорости флотации // Цветные металлы. – 1956. – №12. – С.7 – 20.
9. Березюк В.Г., Евтюхова О.В., Дубровина О.Б., Касимов А.М. Кинетика флотации анионов ванадия, хрома и марганца // Химия и технология воды. – 1981. – Т.3, №6. – С. 483 – 486.
10. Скрылев Л.Д., Скрылева Т.Л., Вовкодав Г.Н. Адсорбционно-мицеллярная модель процесса флотационного выделения ионов тяжелых металлов в форме трудно растворимых осадков первого рода // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1998. – №3. – С. 3 – 7.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений – М.: Мир, 1966. – 352 с.
12. Назаренко В.Ф., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192с.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с.

Стаття надійшла до редакції 16.02.15

В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, Е. І. Блащук

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська ,2, Одесса, 65026, Україна
E-mail: v.sazonova@onu.edu.ua

ФЛОТАЦІЙНЕ РОЗДІЛЕННЯ ОКСАЛАТІВ СКАНДІЮ І ЛАНТАНУ

Наведено результати досліджень флотацийного розділення скандію і лантану шляхом переводу їх у щавлевокислі комплекси (оксалати) і наступної флотациї за допомогою катіонного збирача – хлориду додециламіну. Кінетика флотацийного вилучення скандію і лантану з їх бінарних розчинів має двохступінчатий характер і надається рівнянням першого порядку. Константи швидкості лежать у межах $0,073\text{--}0,015\text{ хв}^{-1}$ (рН=3) і $0,108\text{--}0,029\text{ хв}^{-1}$ (рН = 6). Суттєву роль при флотацийному розділенні скандію і лантану грають стійкість їх щавлевокислих комплексів і спорідненість комплексів до збирача. Максимальне значення коефіцієнту розділення ($K_{sc,La} = 12,1$) спостерігається у випадку: трьохзаряджених комплексів $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ скандію та лантану, слабо лужного середови-

ща (pH = 6) і витрати збирача 150 % від стехіометрично необхідного для зв'язування скандію (як більш легкого РЗЕ) у сполуку складу $(\text{RNH}_3)_3^+[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

Ключові слова: скандій, лантан, щавлевокислі комплекси, катіонний збирач, флотація.

V. F. Sazonova, M. A. Kozhemiak, E. I. Blaschuk

Odessa I.I. Mechnikov National University,
Department of Chemistry, Department of Physical and Colloid Chemistry,
Dvoryanskaya St.,2, Odessa 65026, Ukraine
E-mail: v.sazonova@onu.edu.ua

FLOTATION SEPARATION OF SCANDIUM AND LANTHANUM OXALATE

The article provides the results of studies of flotation separation of scandium and lanthanum by transforming them into oxalate complexes (oxalate) followed by flotation using cationic collector – dodecylamine chloride. The kinetics of flotation isolation of scandium and lanthanum from their binary solutions has two stages and it is described by the equation of the first order. The rate constants are in the range 0,073-0,015 min⁻¹ (pH = 3) and 0,108-0,029 min⁻¹ (pH = 6). The essential role in the process of flotation separation of scandium and lanthanum oxalate are playing the stability of their complexes and complexes affinity to the collector. The maximum value of the separation ($K_{\text{Sc, La}}=12,1$) is observed in the case of: triply complexes $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ of scandium and lanthanum, slightly alkaline medium (pH = 6) and flow collector in the quantity 150% of the stoichiometrically required for binding of scandium (as more lighter REE) as a compound of $(\text{RNH}_3)_3^+[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

Keywords: scandium, lanthanum oxalate complexes, cationic collector, flotation.

REFERENCES

1. Naumov A.V. Obzor mirovogo rynka redkozemel'nyh metallov. *Izv. vuzov. Cvetnaja metallurgija – Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2008, no. 1, pp. 22 – 31. (in Russian).
2. Charewicz W. Selective flotation of inorganic ions. *Separ. Sci.*, 1972, vol. 6, no. 6, pp.173 – 177.
3. Kuznecov V.I. Cvetnaja reakcija na redkozemel'nye jelementy. *Zhurnal analiticheskoj himii – Journal of Analytical Chemistry*, 1952, vol. 7, no. 4, pp. 226 – 232. (in Russian).
4. Sebba F. Ionnaja flotacija [Ion Flotation]. Moscow, Metallurgija Publ., 1965. 170 p.
5. Sazonova V. F. Fiziko-himicheskie osnovy flotacionnogo vydelenija i raz-delenija ionov tjazhelyh metallov. Diss. dokt. him. Nauk [Physico-chemical basis of flotation isolation and separation of heavy metal ions] Odessa, OGU, 1995. 459 p.
6. Kuz'kin S.F., Gol'man A.M. Flotacija ionov i molekul [Flotation ions and molecules]. Moscow, Nedra Publ., 1971. 133 p.
7. Jacimirskij K. B., Kosmtromina N.A., Sheka Z.A., eds. Himija kompleksnyh soedinenij redkozemel'nyh jelementov [Chemistry of complex compounds of rare-earth elements]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1966. 493 p.
8. Kakovskij I.A. K voprosu o skorosti flotacii. *Tsvetnye Metally – Non-ferrous metals*, 1956, no. 12, pp.7 – 20. (in Russian).
9. Berezjuk V.G., Evtjuhova O.V., Dubrovina O.B., Kasimov A.M. Kinetika flotacii anionov vanadija, hroma i marganca. *Himija i tehnologija vody – Journal of Water Chemistry and Technology*, 1981, vol. 3, no. 6, pp. 483 – 486. (in Russian).
10. Skrylev L.D., Skryleva T.L., Vovkodav G.N. Adsorbcionno-micelljarnaja mo-del' processa flotacionnogo vydelenija ionov tjazhelyh metallov v forme trudno rastvorimyh osadkov pervogo roda. *Izv. vuzov. Cvetnaja metallurgija – Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 1998, no. 3, pp. 3 – 7. (in Russian).
11. Nakamoto K. *Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinacionnyh soedinenij [Infrared spectra of inorganic and coordination compounds]*. Moscow, Mir Publ., 1966. 352 p.
12. Nazarenko V.F., Antonovich V.P. Nevskaja E.M. Gidroliz ionov metallov v razbavlennyh rastvorah [The hydrolysis of metal ions in a dilute solution] Moscow, Atomizdat Publ., 1979. 192 p.
13. Bellami L. *Infrakrasnye spektry slozhnyh molekul [Infrared spectra of complex molecules]* Moscow, IL Publ., 1963. 590 p.