

## ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИТТРИЯ НА КАРБОКСИЛЬНЫХ И СУЛЬФОКАТИОНИТАХ

В работе установлены условия сорбции иттрия в зависимости от кислотности среды, формы и типа ионита, кинетические характеристики сорбции иттрия на катионитах. Предложен механизм сорбции иттрия в средах различной кислотности. Для объяснения поведения ионов в процессе сорбции полуэмпирическими методами рассчитаны структуры фрагментов, моделирующие гидратированные ионы иттрия.

Достижение современного уровня технического и технологического развития невозможно без значительного расширения потребления и производства редкоземельных элементов. Они могут использоваться для создания лазеров, высокотемпературных сверхпроводников, новой конструкционной керамики, а также в аэрокосмической, металлургической, химической и других отраслях. В настоящее время сырьевая база этих элементов является дефицитной.

В Уральском регионе редкие элементы имеют широкое распространение в различных видах минерального сырья: в виде собственных проявлений, отходах горнодобывающих предприятий. В частности, вскрышные породы и отходы обогащения Гайского ГОКа, забалансовые бокситы и глины Североуральского и Южноуральского бокситовых месторождений, коры выветривания Мироновского месторождения, красные шламы УАЗа, БАЗа и других глиноземных заводов имеют повышенные содержания скандия, иттрия, редкоземельных элементов, галлия и др. Однако определение РЗЭ и их извлечение из таких объектов представляет собой сложную задачу из-за трудностей вскрытия и большого количества мешающих примесей. В практике анализа широко используют кислотное разложение образцов и предварительное сорбционное концентрирование РЗЭ.

Небольшие концентрации РЗЭ на первых стадиях концентрирования в сочетании со значительной склонностью ионов к гидролизу и комплексообразованию с формированием смешанных комплексов нивелируют их поведение в растворах, т. е. наблюдается потеря химической индивидуальности. Для решения этих проблем используют высокоизбирательные по отношению к РЗЭ хелатообразующие катионообменники (группы ПОЛИОРГС). Но и они имеют ряд недостатков, таких, как сложность синтеза, невысокая обратимость процесса сор-

бции-десорбции и невысокие кинетические характеристики /1/. Иной путь повышения избирательности сорбции заключается в использовании различий в формах существования РЗЭ в водных растворах по сравнению с другими элементами. В связи с этим исследование и совершенствование сорбционных методов извлечения и концентрирования является актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена разработке методики сорбционного концентрирования редкоземельных элементов на сульфо- и карбоксильных катионитах.

Для достижения поставленной цели нами были изучены:

- условия сорбции иттрия в зависимости от кислотности среды, формы и типа ионита;
- кинетические характеристики сорбции иттрия на катионитах;
- компьютерное моделирование гидратации катионов в водных растворах и ионообменниках.

При проведении исследований по сорбции РЗЭ из модельных растворов использовали следующие сорбенты: карбоксильные катиониты – КБ-4П-2, КБ-4; сульфокатиониты – амберлайт, КУ-2-8.

Установлено, что на карбоксильных ионитах сорбция начинается при  $pH = 3,3-3,5$  одновременно с началом диссоциации карбоксильных групп, что подтверждается результатами потенциометрического титрования ионитов; сорбция оптимальна в интервале  $pH = 5,5 - 7,5$ , т. е. вблизи  $pH$  начала осаждения иттрия (из хлоридных сред  $pH_{H_2O} = 6,7$ ). При  $pH$  выше 7,5 наблюдается снижение сорбции вследствие глубокого гидролиза ионов. Таким образом, наши экспериментальные данные хорошо согласуются с положением, высказанным В.И. Кузнецовым /2/, о том, что иониты с кислородсодержащими группировками реагируют с катионами элемен-

тов в тем более кислой среде, чем легче эти катионы гидролизуются.

На сульфокатионитах сорбция ионов максимальна при pH = 1 – 7,5 и обусловлена не только ионным обменом, но и электростатическим взаимодействием ионов редкоземельных элементов с сульфогруппами.

Анализ представленных результатов показывает (таблица 1), что карбоксильные иониты обладают большей статической емкостью по РЗЭ по сравнению с сульфокатионитами вследствие заметной способности лантаноидов к комплексообразованию с карбоксильными группами.

При сравнении изотерм сорбции иттрия из солянокислых растворов на различных карбоксильных катионитах ПСОЕ по иону на катионите КБ-4П-2 оказалась несколько больше, чем на катионите КБ-4, что объясняется различной природой матрицы ионитов.

Рассчитанные значения ПСОЕ для разных форм ионита показали близкие результаты в аммонийной и натриевой формах и отличные от них в водородной форме. Разница в сорбируемости элементов, по-видимому, объясняется значительной проницаемостью ионита (т. е. набухаемостью в 2,5 раза большей по сравнению с водородной формой) в солевой форме в слабокислой области. Как известно [3], катионит КБ-4П-2 в водородной форме имеет постоянный объем в воде и соляной кислоте, начиная от 0,1 до 1 н. Причина подобного явления в увеличении шитости ионита в H<sup>+</sup>-форме за счет образования водородной связи типа карбоксил-карбоксильной, а также в содержании воды ионитом в связанном виде.

По кинетическим кривым (рис. 1) установлено, что изучаемые смолы по кинетическим свойствам уступают сульфокатионитам. Так, например, для достижения состояния равновесия на сульфокатионитах в любой ионной форме достаточно одного часа, а на карбоксильных ионитах затрачивается от 3 (водородная форма) до 10 часов на ионите КБ-4П-2 в аммонийной форме и в течение суток в натриевой форме в растворах одинаковой кислотности и концентрации элемента (2,3 ммоль/л). Из литературных данных анализа ИК-спектров известно [4], что ионит КБ-4П-2 содержит большое количество димеризованных карбоксильных групп и по свойствам подобен сильноштитым ионитам. Поэтому обмен ионов водорода на ионы металла и обратно происходит медленнее, чем на сульфокатионитах.

В реальных условиях сорбция иттрия определяется совместным действием внешне- и внутридиффузионных факторов. На начальных стадиях процесса преобладающее влияние оказывают внешнедиффузионные факторы, о чем свидетельствует быстрое насыщение сорбента ионом. Скорость сорбционного процесса для разных типов и форм карбоксильного катионита описывается следующим рядом:

Таблица 1. Влияние типа и ионной формы ионитов на их емкость по иттрию при сорбции из хлоридных растворов

Ионит	Ионная форма	pH	СОЕ · 10 <sup>-4</sup> , моль/г	Ионит	Ионная форма	pH	СОЕ · 10 <sup>-4</sup> , моль/г
КУ-2-8*	H <sup>+</sup>	1,6	10,5	КБ-4П-2	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5,5	17,7
КУ-2-8	H <sup>+</sup>	2,2	13,5	КБ-4П-2	Na <sup>+</sup>	5,6	17,1
Амберлайт	H <sup>+</sup>	2,3	13,1	КБ-4П-2	H <sup>+</sup>	5,7	5,44
Амберлайт	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,9	14,5	КБ-4	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6,2	12,65

\* – сульфатный раствор

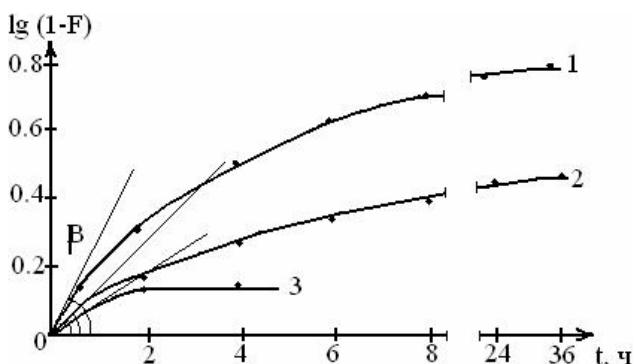
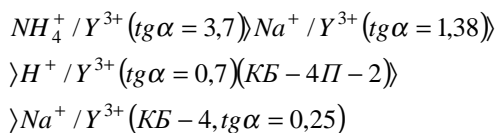


Рисунок 1. Зависимость кинетики сорбции иттрия из хлоридных сред на карбоксильных ионитах. 1. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-форма; 2. Na<sup>+</sup>-форма; 3. H<sup>+</sup>-форма.



Методом прерывания доказано увеличение роли внутренней диффузии по мере насыщения смолы. Как видно из экспериментальной кривой (рис. 2), после перерыва скорость обмена возрастает по сравнению со скоростью в момент перерыва, так как градиент концентрации внутри зерна успеваает снизиться.

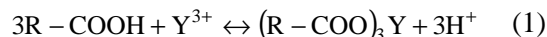
Общая скорость процесса постепенно снижается, что подтверждается снижением вели-

чин константы скорости внешней диффузии  $\beta$ . В соответствии с этим наблюдается обратимость ряда. Тогда скорость сорбции на ионите в солевой форме больше, чем в водородной. Разница в скорости сорбции объясняется различной природой связи «О–Н», «О–Na», «О–NH<sub>4</sub>» в ионите. Очевидно, у карбоксильного ионита при обмене ионов водорода на иттрий происходит изменение ковалентной связи на ионную, а при обмене ионов натрия или аммония на иттрий связь в обоих случаях ионная. Вероятно, обмен аммония на иттрий затруднен вследствие дополнительной координации аммония с карбоксильными группами ионита.

Изучена кинетика сорбции иттрия в зависимости от размеров зерен ионита. Из кинетических кривых видно (рис. 3), что при большем радиусе зерна скорость обмена медленнее, но на значении равновесной обменной емкости это не сказывается. Это обстоятельство еще раз подтверждает лимитирующую роль внешней диффузии на начальных стадиях сорбции.

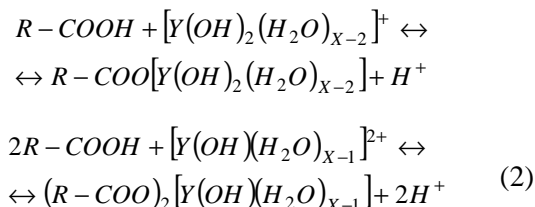
По результатам кинетических кривых сорбции иттрия на катионите КБ-4П-2 в водородной форме при разной кислотности среды (рис. 4) определено соотношение количеств сорбирующихся ионов и соответственно выделяющихся катионов водорода в предположении, что они сорбируются в том виде, в котором находятся в растворе. Действительно, в средах повышенной кислотности (рН = 4-5) обменивающийся аквакатион иттрия  $[Y(H_2O)_x]^{n+}$  находится в негидролизованном состоянии, и вследствие малой

степени диссоциации ионогенных групп равновесие реакции ионного обмена сильно сдвинуто влево:



Отношение количества сорбированных ионов к выделившимся катионам водорода  $v(Y^{n+})/\Delta v(H^+)$  приближается к 1:2, 1:3 (таблица 2).

В слабокислых средах (рН = 6-7) иттрий находится в гидролизованном состоянии и сорбируется предположительно в виде гидроксокомплексов состава  $[Y(OH)_z(H_2O)_{x-z}]^{(n-z)}$ . Наблюдается повышение сорбируемости иттрия из-за уменьшения заряда гидролизованного иона. Количество сорбированных ионов к выделившимся катионам водорода составляет 1:0,5. Следовательно, реакция обмена может быть следующей:



Часть выделившихся ионов водорода вступает в реакцию с гидроксокомплексами иттрия, находящимися в растворе. В результате реакции происходит частичная их нейтрализация, и реакция (2) сдвигается вправо.

Установлено, что из слабокислых сред (рН = 6-7) сорбция замедляется и проходит за 6 часов, а при рН 4-5 – за три часа. Извлечение иттрия при разной кислотности подчиняется одному и тому же логарифмическому закону.

Предварительными опытами было исследовано влияние подщелачивающего реагента на емкость сорбентов по иону иттрия из хлоридных сред. Количественные характеристики сорбции увеличиваются при добавлении определенных количеств «твердой щелочи» – анионита АВ-17 в ОН-форме по сравнению с добавлением 0,1 М раствора аммиака или щелочи и ацетатно-аммиачного буферного раствора с ионной силой 0,319. Использование АВ-17 неудовлетворительно для сернокислых растворов, что объясняется рядом сорбции анионов на анионообменнике. В связи с этим было изучено влияние солевого фона на емкость сорбента КБ-4П-2 в пределах от 5 до 300 г/л хло-

Таблица 2. Кинетика сорбции иттрия из хлоридных растворов на катионите КБ-4П-2 в H<sup>+</sup>-форме при разной кислотности среды

рН до сорбции = 4,24						
τ, час	0,25	0,50	1,00	2,00	3,00	
рН	3,94	3,80	3,68	3,54	3,47	
v(Y <sup>n+</sup> )/Δv(H <sup>+</sup> )	1:0,54	1:1,14	1:1,43	1:1,57	1:1,92	
рН до сорбции = 5,32						
τ, час	0,25	0,50	1,00	2,00	3,00	
рН	4,00	3,84	3,67	3,5	3,45	
v(Y <sup>n+</sup> )/Δv(H <sup>+</sup> )	1:1,11	1:1,23	1:1,64	1:2,14	1:2,41	
рН до сорбции = 6,15						
τ, час	0,25	0,50	1,00	2,00	3,00	5,00
рН	5,87	5,68	5,05	4,39	4,08	3,91
v(Y <sup>n+</sup> )/Δv(H <sup>+</sup> )	1:0,01	1:0,01	1:0,04	1:0,16	1:0,25	1:0,36
рН до сорбции = 6,93						
τ, час	0,25	0,50	1,00	2,00	3,00	5,00
рН	6,25	5,80	4,54	3,99	3,81	3,66
v(Y <sup>n+</sup> )/Δv(H <sup>+</sup> )	1:0,01	1:0,02	1:0,17	1:0,58	1:0,77	1:1,05

рида натрия. С повышением солевого фона ПСОЕ уменьшается (рис. 5).

Для объяснения поведения ионов иттрия в процессе сорбции из водных растворов нами были рассчитаны полуэмпирическими методами структуры фрагментов, моделирующих гидратированные ионы иттрия. Результаты квантово-химических расчетов, представленные в таблице 5, свидетельствуют об уменьшении полной энергии системы в аквакомплексах с большим координационным числом, следовательно, о возрастании устойчивости комплексов. Установлено, что полной наименьшей энергией системы обладает структура с гидратной оболочкой из 6 молекул воды. По правилу Ребиндера известно, что из более полярной фазы на менее полярной поверхности адсорбируется вещество с промежуточной полярностью. Следовательно, ион иттрия, окруженный тремя и шестью молекулами воды, обладает наименьшим диполем и менее полярен по сравнению с другими аквакомплексами. Значение градиента указало на достоверность полученных результатов расчетов.

Методами MINDO3 и ZINDO1 нами были оптимизированы модели катионита в  $H^+$ ,  $NH_4^+$  и  $Na^+$ -формах, рассчитаны длины связей между кислородом карбоксильной группы и ионогенной группой:  $O-Na > O-NH_4 > O-H$  (таблица 6). Результаты квантово-химических расчетов подтвердили экспериментальные данные по ки-

Таблица 3. Квантово-химические расчеты гидратированных ионов иттрия (в боксе)

Параметры	$Y + H_2O$	$Y + 2H_2O$	$Y + 3H_2O$
Диполь	0,382	0,046	0,004
$E_{TOTAL}, \text{ккал/моль}$	-11542,633	-23076,212	-34601,929
$E, \text{ккал/моль}$	425,849	-35,222	-488,431
$\Delta H, \text{ккал/моль}$	691,112	393,804	104,357
Градиент	0,096	0,084	0,028

Параметры	$Y + 4H_2O$	$Y + 5H_2O$	$Y + 6H_2O$
Диполь	0,009	0,057	0,006
$E_{TOTAL}, \text{ккал/моль}$	-46111,435	-57624,501	-69125,089
$E, \text{ккал/моль}$	-925,429	-1365,987	-1794,068
$\Delta H, \text{ккал/моль}$	-168,877	-445,672	-709,990
Градиент	0,089	0,097	0,073

Таблица 4. Квантово-химические расчеты фрагментов оптимизированных структур карбоксильного катионита в  $H^+$ ,  $NH_4^+$  и  $Na^+$ -формах

Ион	$Na^+$	$NH_4^+$	$H^+$
Расстояние	3,133	1,481	0,956
Диполь	9,784	4,034	2,171

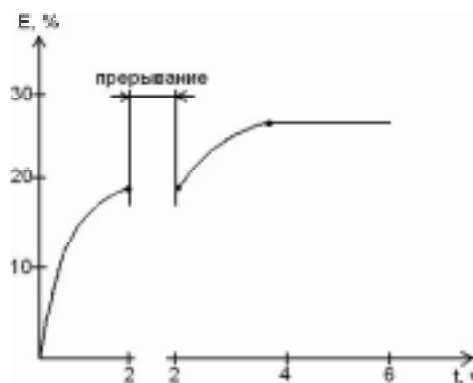


Рисунок 2. Кривая сорбции иттрия из хлоридных растворов на катионите КБ-4П-2 в  $H^+$ -форме. Метод прерывания.

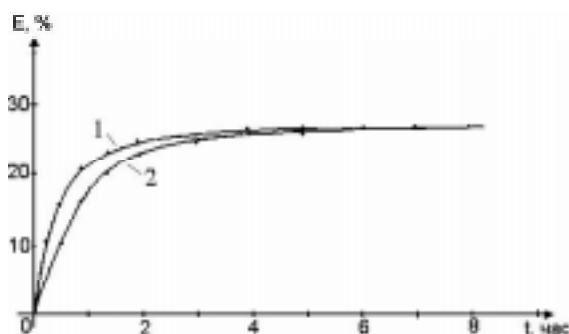


Рисунок 3. Кривые сорбции иттрия из хлоридных растворов на катионите КБ-4П-2 в  $H^+$ -форме в зависимости от радиуса зерен ионита. 1.  $r = 0,2$  мм; 2.  $r = 0,315$  мм.

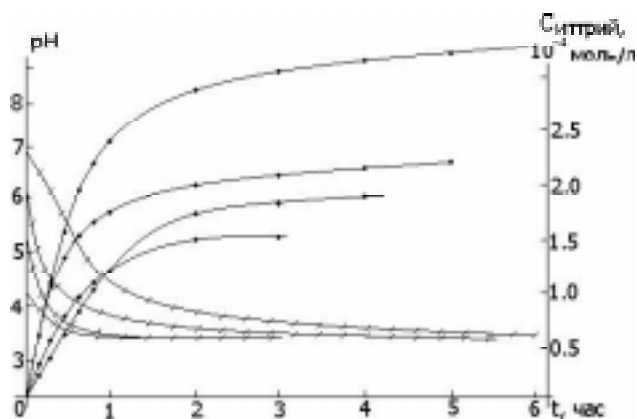


Рисунок 4. Кинетические кривые сорбции иттрия на катионите КБ-4П-2 в  $H^+$ -форме при разной кислотности среды.

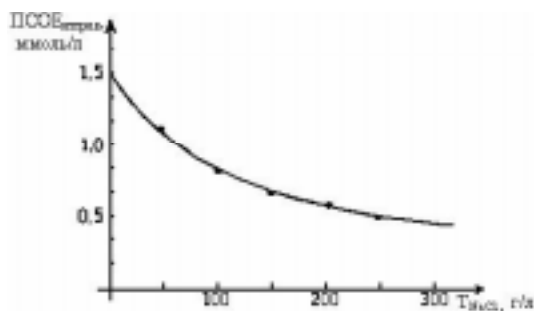


Рисунок 5. Влияние солевого фона на емкость сорбента КБ-4П-2 в  $Na^+$ -форме по иону иттрия из хлоридных сред.

нетике сорбции иттрия на КБ-4П-2 в зависимости от ионной формы ионита.

На основе проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

1. Оптимальным катионитом по обменной емкости для сорбции иттрия из кислых сред является КБ-4П-2 в солевой форме, но по кинетическим параметрам он уступает КБ-4П-2 в водородной форме и сульфокатионитам.

2. Хорошая сорбируемость ионов иттрия на катионитах позволяет использовать их для концентрирования и отделения иттрия от других сильногидролизированных ионов – железо (III), торий.

3. Установлено, что сорбируемость иттрия карбоксильными катионитами зависит от его способности к гидролизу, образованию комп-

лексных соединений с катионитом и состава образующихся гидроксокомплексов, а также от природы и проницаемости ионитов.

4. Квантово-химические расчеты подтвердили литературные и экспериментальные данные о предпочтительных формах существования ионов иттрия в водных растворах и в карбоксильных катионообменниках.

5. Дальнейшее совершенствование сорбционных процессов селективного или коллективного извлечения редкоземельных элементов может решить важную экологическую проблему региона: вовлечение в сферу промышленного производства бедных руд, отвалов и хвостов обогатительных фабрик, рудников с компенсацией части затрат за счет получения дорогостоящей попутной продукции.

---

**Список использованной литературы:**

1. Данилин Л.Д., Жмайло В.В., Морозов А.П. и др. Ионнообменные тонкопленочные сорбенты для концентрирования элементов в рентгенофлуоресцентном анализе // Российский химический журнал. – 2001, №5-6, т. XLV. С. 65.
2. Казанцев Е.И., Денисов А.Н. Сорбция некоторых элементов карбоксильными катионитами // Журн. неорг. химии. – 1963, Т. 8, №9. С. 2198-2205.
3. Шамрицкая И.П., Гринева Р.Ф., Мелешко В.П. Некоторые особенности набухания карбоксильных катионитов // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1968. Вып. 2. С.16.
4. Гринева Р.Ф., Шамрицкая И.П., Мелешко В.П. Ионный обмен и хроматография. – Воронеж, 1971. Ч. 1. С. 19.