

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ ПАРАМЕТРОВ СОРБЦИИ ИОНОВ ИТТРИЯ И ЛАНТАНА ИЗ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАСТВОРОВ И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПУЛЬП НА КАРБОКСИЛЬНЫЙ КАТИОНИТ КБ-4 ГЕЛЕВОГО ТИПА

В работе определены равновесные характеристики сорбции ионов иттрия и лантана из модельных растворов с различной минерализацией по $СГ$ и железосодержащих пульп.

В процессе технологической переработки редкоземельного сырья образуются минерализованные растворы, содержащие железо, извлечение и концентрирование из которых редкоземельных элементов (РЗЭ) представляет трудоемкую задачу, решаемую на практике химическими методами. Так, в промышленных условиях выделение $\Sigma РЗЭ$ из технологических растворов, традиционным является метод осаждения аммиаком, щелочью, реагентами, содержащими такие анионы как F^- , $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} и ряд других. К недостаткам этого метода следует отнести большие потери РЗЭ (25-50% [1, 2]), вследствие соосаждения с гидроксидами $Fe(III)$, Al , Ti , Zr и пр., использование крепких растворов осадителей, большой их расход и часто невысокая степень регенерации, образование трудноперерабатываемых сбросных вод. Сорбционные методы выделения РЗЭ [2, 3] из бедных растворов в настоящее время являются наиболее перспективными, т.к. они высокопроизводительны, селективны, просты в аппаратурном оформлении, позволяют организовать замкнутые технологические циклы.

Сорбционное извлечение РЗЭ на сульфокатионитах из кислых технологических растворов неселективно [4] или при проведении процесса в слабокислой среде ($pH > 4$) [5] связано с большими потерями ценных элементов, что обусловлено соосаждением металлов с гидроксидами железа и алюминия, и в итоге, извлечением только ионной формы РЗЭ.

Примеры сорбции ионов иттрия и лантана на карбоксильных катионитах из минерализованных растворов и железосодержащих пульп в известной нам литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы было исследование равновесия сорбции ионов иттрия и

лантана на карбоксильных ионитах гелевого типа из модельных растворов с различной минерализацией по $СГ$ и из железосодержащих пульп по составу соответствующих возможным технологическим растворам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Исходные растворы хлоридов иттрия и лантана с концентрацией 1 г/л готовили растворением оксидов элементов «ос.ч.» в соляной кислоте квалификации «х.ч.». Для удаления избытка кислоты полученный солянокислый раствор упаривали до влажных солей, затем растворяли в дистиллированной воде. Значение pH такого раствора составляло величину $\approx 2,0$. Раствор хлорида железа готовили по известной методике растворением соли в кислых растворах для предотвращения гидролиза.

Определение обменной емкости по извлекаемому компоненту проводили методом переменных концентраций, задавая необходимое значение в интервале 0,01-0,30 мг/мл, разбавлением исходного раствора с концентрацией 1 г/л. Ионная сила приготовленных растворов составляла $\approx 0,01$ моль/л, $pH = 6,2$. Значение $pH = 6,2$, как показано в наших экспериментах – является средней величиной интервала значений pH , соответствующих количественному извлечению РЗЭ на карбоксильных катионитах из водных растворов. Минерализацию растворов по $СГ$, равную 0,6; 1,2; 3,1 моль/л, задавали введением фоновое электролита – хлорида аммония.

Сорбцию РЗЭ вели в статических условиях на карбоксильном катионите КБ-4 в NH_4^+ -форме, фракция с размером зерен 0,4 мм, в соотношении Т:Ж = 1:600 при непрерывном перемешивании системы и фиксированной температуре, как правило, $21 \pm 1^\circ C$. Ионный обмен

*В выполнении части экспериментов принимала участие Шабыкина В.М., ГОУ ОГУ, г. Оренбург

прерывали по истечении 3 суток контакта фаз, сорбент отделяли от раствора, высушивали и определяли в нем содержание элементов на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «Спектроскан LF» по методике, описанной в работе [6].

В экспериментах по изучению равновесия сорбции РЗЭ из пульпы суспензию $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получали осаждением аммиаком при pH 6,2 водных растворов солей хлоридов Fe(III) и Y или La, взятых в мольном соотношении (3-5):1 или 50:1 в присутствии NH_4Cl различной концентрации. Систему термостатировали при температуре 298 К в течение 20 часов, поддерживая постоянным значение pH = 6,2, затем вносили навеску влажного ионита 0,1500 г или 0,0500 г в экспериментах по определению ПОЕ и проводили сорбцию, как указано выше. Затем сорбент отделяли от железосодержащей пульпы фильтрованием через мелкопористую капроновую сетку и обрабатывали 3М раствором HCl (десорбирующий раствор) в течение 3 суток при соотношении Т:Ж=1:1000. В десорбирующем растворе устанавливали содержание La, Y, Fe.

Равновесную концентрацию РЗЭ в растворе определяли фотометрическим методом с помощью смешанного индикаторного раствора арсеназо-I [6]. Известно, что ионная сила раствора существенно влияет на комплексообразование РЗЭ с арсеназо – I в присутствии сульфатов. Такой эффект в солянокислых и азотнокислых растворах ранее определен только для невысоких концентраций аниона [7].

Поскольку одной из задач экспериментов явилось исследование возможных способов концентрирования лантана и иттрия из хлоридных растворов, было определено влияние концентрации соляной кислоты и солей – NaCl, NH_4Cl в интервале 0 ÷ 5,1 моль/л по хлорид-иону на комплексообразование РЗЭ с арсеназо – I. Комплексообразование изучено фотометрическим методом по известной методике [6]. Согласно полученным данным, содержание солей более 20 г/л приводит к погрешностям в анализе. Поэтому перед фотометрическим определением анализируемый раствор разбавляли до указанной концентрации по Cl⁻.

Разделение РЗЭ и Fe при анализе в железосодержащих растворах выполняли по ок-

салатной методике. Последующее определение концентрации ионов Fe^{3+} осуществляли методом фотометрического анализа с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде [6].

Используемый в работе ионит КБ-4 представляет собой сополимер метилового эфира метакриловой кислоты и дивинилбензола, с содержанием ДВБ в испытуемых образцах 6% (ГОСТ 20298-47). Величины обменной емкости определены на 1 г влажного катионита. ПОЕ сорбента по NH_4^+ составила 7,11 ммоль/г или 0,121 г/г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поведение ионов РЗЭ при сорбции можно прогнозировать на основании известных свойств ионов и соединений элементов в растворах электролитов. Хлорид-ионы и ионы железа в зависимости от концентрации и pH системы влияют на процессы гидролиза и комплексообразования РЗЭ. Методами pH-потенциометрии, экстракции, спектрофотометрии, ионного обмена, растворимости, электромиграционным методом на хроматографической бумаге было установлено [8], что в хлоридных растворах в зависимости от условий, возможно образование различных по составу и устойчивости хлоридных и гидроксокомплексов La и Y. Используя значения констант устойчивости, приведенных в работах [8, 9, 10], нами рассчитано распределение известных комплексов в зависимости от концентрации фонового электролита (хлорида аммония) в интервале 0 ÷ 3,1 М, концентрации ионов металлов – La, Y, Fe(III), pH системы и определены преобладающие комплексные ионы в интервале pH 6,0 ÷ 6,5.

Аналитическим путем было установлено, что при ионной силе раствора 0,01 моль/л, молярная доля аква-ионов La^{3+} максимальна и составляет около 93%, а ионов Y^{3+} – около 83%. Полученные данные были использованы в расчетах равновесия сорбции ионов металлов, для которых приняли заряд иттрия и лантана равным 3+. При описании сорбции РЗЭ из железосодержащих пульп железо считали практически полностью осажденным в виде гидроксида, поскольку его молярная доля составила ≈ 99,98% в системах с ионной силой 0 ÷ 3,1 М.

С увеличением концентрации NH_4Cl устойчивость хлоридных комплексов РЗЭ воз-

растает, интервал рН образования гидроксо-комплексов металлов смещается в менее кислую область. В области рН 6,1 ÷ 6,5 в растворе преобладают комплексы состава $TRCl_2^{2+}$, $TRCl_2^+$ (где TR – La^{3+} или Y^{3+}), которые, очевидно, будут играть главенствующую роль в процессе сорбции. При сорбции РЗЭ из растворов с концентрацией фонового электролита более 2,0 моль/л возможно образование анионных хлоридных комплексов, что подтверждено извлечением на анионите АВ-17 в Cl^- форме. Так при сорбции из растворов с концентрацией фонового электролита 3,1 моль/л при рН 6,2 степень извлечения лантана составила 5,5% и иттрия – 5,0%.

Результаты исследований влияния концентрации хлорида аммония на равновесие сорбции La, Y, Fe сорбентом КБ-4 в NH_4^+ -форме из растворов с различной минерализацией по Cl^- и из железосодержащих пульп представлены на рисунках 1(а, б) и в таблице 1.

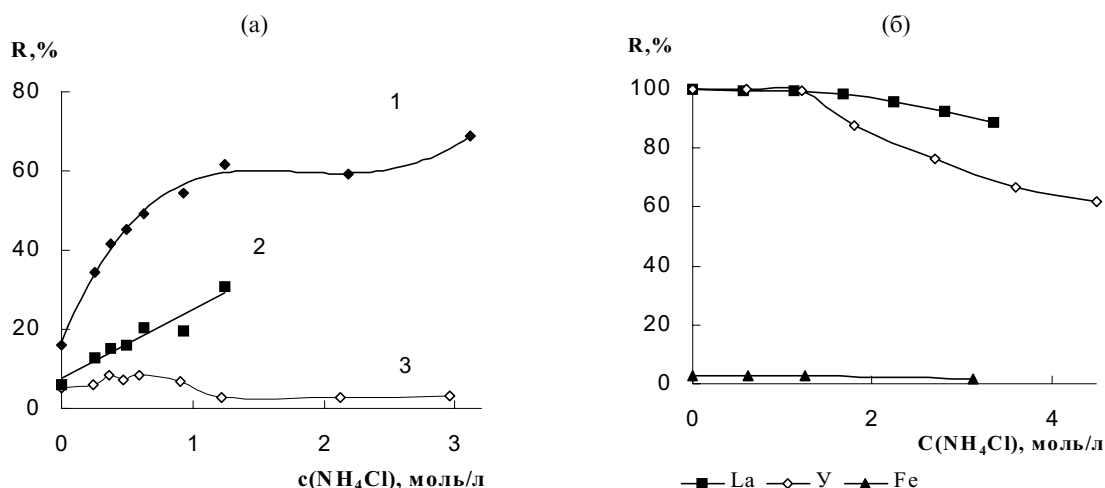
Согласно полученным данным, с ростом минерализации по хлорид-иону свыше 1,2 моль/л, все равновесные параметры извлечения (коэффициент распределения Kd, емкость сорбента Q по извлекаемому компоненту, степень извлечения R) иттрия и лантана из растворов в сорбент уменьшаются (таблица 1), причем, в большей степени в системах с иттрием. Это объясняется повышением доли хлоридных комплексов РЗЭ в растворе, которые труднее сорбируются на катионите. Извлечение железа в этих усло-

виях незначительное (2,8%) и может быть обусловлено сорбцией катионных гидроксо- и хлоридных комплексов, а также частичной адсорбцией на КБ-4 гидроксида железа.

Извлечение лантана в сорбент из железосодержащих пульп с ростом концентрации хлорида аммония от 0 до 3,1М увеличивается с 16% до 69% и оказывается, примерно в 4 раза, больше, чем для пульпы без хлорида аммония. Такой эффект может быть объяснен образованием в растворе и последующей сорбцией лантана в виде аква-ионов, хлоридных комплексов и в составе комплексов с железом [5, 11, 12]. Извлечение железа в сорбент по-прежнему очень низкое, составляет 7-8% в системах с ионной силой 0 ÷ 1,2М, и уменьшается до 2,8% с возрастанием концентрации хлорид-иона. Однако, увеличение почти в 3 раза степени извлечения железа из пульп, содержащих La, по сравнению с пульпами без него, может служить косвенным доказательством извлечения лантана в связанной с Fe форме в интервале концентраций 0 ÷ 1,2М.

При увеличении мольной доли железа в смеси лантан-железо (кривая 2, рисунок 1 б) также проявляется тенденция к возрастанию степени извлечения лантана из высокоминерализованных пульп, но в целом, значения степени извлечения La в сорбент оказываются меньше, вследствие более прочной связи La с гидроксидом железа.

Сорбция иттрия и лантана из растворов с различной минерализацией по хлорид-иону



$C_{(Fe)}^{0\ 3+} = 7,25$ ммоль/л; $C_{(La)}^{0\ 3+} = 1,44$ ммоль/л; $C_{(Y)}^{0\ 3+} = 2,25$ ммоль/л.
 1,2 – La; 3 – Fe; 1,3 – $n(La):n(Fe)$ в исходном растворе = 1:5;
 2 – $n(La):n(Fe)$ в исходном растворе = 1:50; $C_{(Fe)}^{0\ 3+} = 0,073$ моль/л

Рисунок 1 (а, б). Влияние концентрации хлорида аммония на сорбцию ионов La, Y, Fe сорбентом КБ-4 из растворов (а) и железосодержащих пульп (б)

Таблица 1. Равновесные параметры сорбции ионов La, Y и Fe на КБ-4 в зависимости от минерализации раствора и концентрации железа; $C_{(Fe^{3+})}^0 = 7,25$ ммоль/л; $C_{(La^{3+})}^0 = 1,95$ ммоль/л; $C_{(Y^{3+})}^0 = 2,25$ ммоль/л

C(NH ₄ Cl), моль/л	Me	R, %	Kd, л/г	Q, ммоль/г	Me	R, %	Kd, л/г	Q, ммоль/г
Сорбция из минерализованных растворов								
0,0	La	99,870	195,820	0,458	Y	99,997	10039,7	0,675
0,6		99,481	44,963	0,456		99,831	182,333	0,449
1,1		99,314	34,128	0,455		99,465	57,311	0,448
1,7		98,603	16,633	0,452		87,721	2,381	0,395
2,8		92,509	2,915	0,283		76,611	1,092	0,344
3,4		88,754	1,865	0,271		66,865	0,673	0,301
Сорбция из минерализованных растворов					Сорбция из пульпы; $C_{(Fe^{3+})}^0=0,073$ моль/л $n(La^{3+}):n(Fe)$ в исходном растворе =1:50 $C_{(La^{3+})}^0 = 1,44$ ммоль/л			
0	Fe	2,884	$5,938 \cdot 10^{-3}$	0,014	La	6,174	0,02	0,027
0,6		2,812	$5,787 \cdot 10^{-3}$	0,014		20,205	0,076	0,087
1,2		2,705	$5,559 \cdot 10^{-3}$	0,013		30,811	0,134	0,133
3,1		1,379	$5,798 \cdot 10^{-3}$	0,007		-	-	-
Сорбция ионов La из пульпы; $n(La^{3+}):n(Fe)$ в исходном растворе =1:5; $C_{(La^{3+})}^0 = 1,44$ ммоль/л								
0	La	16,02	0,057	0,069	Fe	5,096	0,011	0,024
0,4		41,657	0,214	0,18		8,329	0,027	0,058
0,6		49,386	0,293	0,213		8,329	0,027	0,058
1,2		61,64	0,321	0,118		2,96	0,006	0,014
3,1		68,818	0,441	0,132		3,114	0,006	0,014
Сорбция ионов Y из пульпы; $n(Y^{3+}):n(Fe)$ в исходном растворе =1:3								
0,6	Y	72,549	0,191	0,218	Fe	4,674	$9,807 \cdot 10^{-3}$	$2,259 \cdot 10^{-2}$
3,1		38,012	0,123	0,114		4,244	$8,865 \cdot 10^{-3}$	$2,051 \cdot 10^{-2}$

описывается прямоугольными или сильновыпуклыми изотермами (рисунки 2 а, б и 3 а, б), что свидетельствует о высоком сродстве катионообменника к данному виду поглощаемых ионов. Представленные изотермы имеют два или три участка. Очевидно, что начальный, круто поднимающийся вверх, прямолинейный участок кривой указывает на то, что при малых концентрациях адсорбция практически пропорциональна этим величинам, и, вероятно, отвечает в значительной степени ещё свободной поверхности адсорбента. Следующая часть изотермы представляет собой горизонтальный участок, соответствующий большим концентрациям, и отвечающий поверхности адсорбента, полностью насыщенной адсорбтивом.

Средний участок кривой (у выпуклых изотерм) соответствует промежуточным степеням заполнения поверхности [13].

Наличие резких перегибов на изотермах (рисунки 2 а и б) указывает на образование соединений между сорбентом и ионами РЗЭ, т.е. на химическую адсорбцию [13]. Вероятно, крутой подъем изотермы при малых равновесных концентрациях будет способствовать затрудненной десорбции последних количеств РЗЭ с поверхности сорбента.

Вид изотерм, изображенных на рисунке 2а указывает на различный характер сорбции аква-ионов лантана, преобладающих в растворе в интервале концентраций хлорид-иона $6 \cdot 10^{-3} - 0,6$ моль/л (кривые 1, 2), и ионов-LaCl²⁺, преобладающих в растворе при $[Cl^-] \geq 1$ моль/л (кривые 3, 4).

Изотермы сорбции ионов лантана и иттрия имеют характер прямоугольных изотерм, представляющих собой предельный случай изотерм Ленгмюра [14], и могут быть охарактеризованы параметрами данного уравнения, приведенного к линейному виду (1):

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K} \cdot \frac{1}{c}, \quad (1)$$

где A_{∞} – предельная адсорбция (емкость адсорбционного монослоя); K – константа адсорбционного равновесия; c – равновесная концентрация.

Значения констант A_{∞} и K приведены в таблице 2. Представленные значения константы K являются достаточно большими величинами, что, вероятно, свидетельствует о практически необратимом процессе сорбции. С ростом минерализации равновесные параметры A_{∞} и K снижаются, причем в системах с иттрием в большей степени, чем для лантана.

В железосодержащих пульпах с увеличением концентрации хлорида аммония возрастает общая доля ионных форм РЗЭ (акваионов, хлоридных комплексов), что является следствием солевого эффекта. В связи с этим значения предельной емкости оказываются больше при ионной силе 3,1 моль/л, чем при 0,6 моль/л. Однако, в этих системах значения константы К уменьшаются с ростом минерализации, т. к. хлоридные комплексы извлекаются труднее.

Изотерма сорбции иттрия из железосодержащих пульп с минерализацией 3,1М имеет S-образную форму кривой, не имеющей в данном интервале концентраций области на-

сыщения. Начальный участок изотермы сорбции до равновесных концентраций иттрия 2 ммоль/л хорошо описывается уравнением Ленгмюра (рисунок 3 б). В интервале концентраций более 2 ммоль/л по иттрию (Ш), для описания процесса сорбции может быть применено уравнение Фрейндлиха вида $\bar{C} = K \cdot C^{1/n}$. Экспериментальная зависимость аппроксимируется уравнением $\bar{C} = 1,9249 \cdot C^{1,5216}$ с коэффициентом аппроксимации R=96,93% (рисунок 3 б, точечная кривая). Уравнение Фрейндлиха в логарифмических координатах имеет вид: $\lg \bar{C} = \lg C + 1/n \cdot \lg C_{равн}$. (рисунок 4), позволяет определить константы сорбции, где n = 0,76 – характеризует степень возможной ассоциации

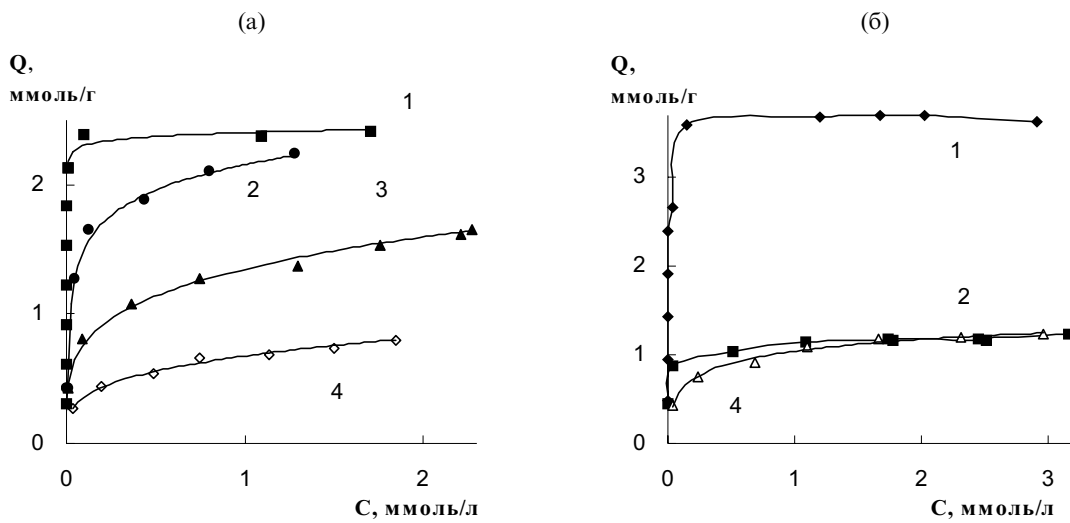


Рисунок 2 (а, б). Изотермы сорбции ионов лантана (а) и иттрия (б) на КБ-4 из растворов с [Cl⁻], моль/л: 6·10⁻³ (1); 0,6 (2); 1,2 (3); 3,1 (4)

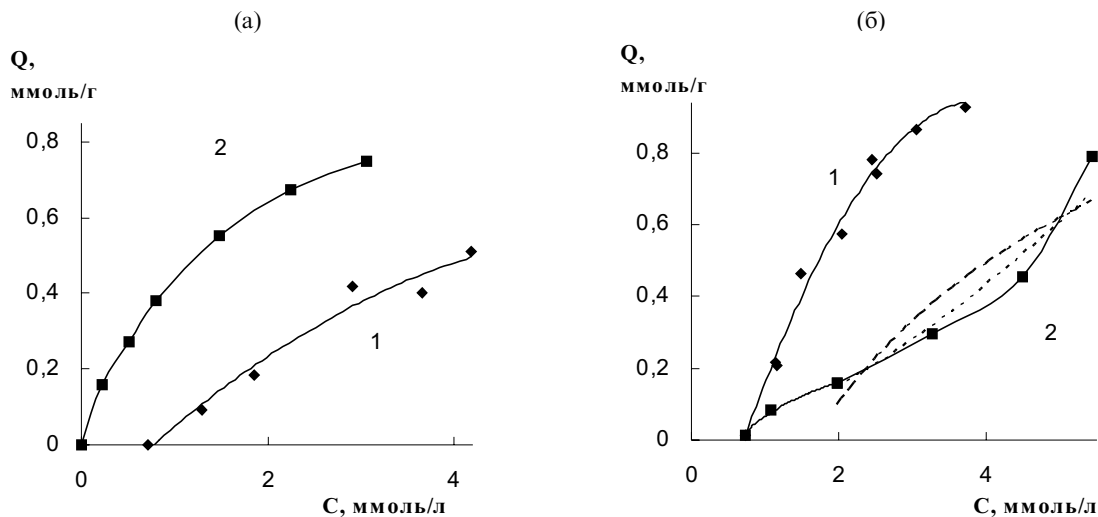


Рисунок 3 (а, б). Изотермы сорбции ионов лантана (а) и иттрия (б) на КБ-4 из железосодержащих пульп с [Cl⁻], моль/л: 0,6 (1); 1,2 (2); C⁰_(Fe³⁺) = 7,25 ммоль/л (на графике 3 б --- степенная функция; — — — логарифмическая функция)

Таблица 2. Равновесные параметры сорбции ионов La, Y на КБ-4 в зависимости от минерализации раствора и содержания железа

Me	Лантан				Иттрий		
c(NH ₄ Cl), моль/л	6 · 10 ⁻³	0,6	1,2	3,1	6 · 10 ⁻³	0,6	3,1
Сорбция из минерализованных растворов							
A _∞ , мэкв/г	2,384	2,460	1,849	0,924	3,694	1,240	1,257
K · 10 ³	2097,5	7,597	2,836	2,937	6767,732	10,005	5,859
A _∞ , г/г	0,110	0,114	0,086	0,064	0,109	0,055	0,056
Сорбция из пульпы; C _(Fe³⁺) ⁰ = 7,25 ммоль/л							
c(NH ₄ Cl), моль/л	0,6	3,1	0,6	3,1*			
A _∞ , мэкв/г	0,567	0,942	1,138	-			
K · 10 ³	5,640	1,252	5,186	0,596			
A _∞ , г/г	0,026	0,065	0,051	-			

* – значения константы установлено по уравнению Фрейндлиха; величина АГ экспериментально не определялась, т. к. соответствует высококонцентрированным растворам иттрия.

поглощаемого иона. Константы уравнения Фрейндлиха К представлены в таблице 2.

Известно, что константа ассоциации в растворах хлоридов РЗЭ, определенная методом растворной калориметрии [15], небольшая ($\lg K_{\text{асс}} = 3,26$), значения энтальпии и энтропии ассоциации положительны (18-30 кДж/моль), поэтому, для хлоридов Y и La при их концентрациях в растворе более 0,1 мольности возможно образование контактных ионных пар, меньше этой величины – ассоциация не происходит.

Следовательно, отличный от других вид изотермы сорбции иттрия из высокоминерализованных пульп объясняется прочным удерживанием иттрия с гидроксидами железа в водной фазе.

Проанализировав полученные результаты по сорбции ионов иттрия и лантана на карбоксильном ионите КБ-4, можно сделать вывод о том, что хлорид-ионы и ионы желе-

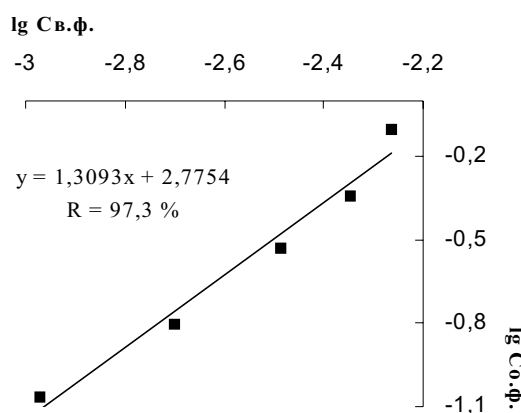


Рисунок 4. Логарифмический вид изотермы сорбции иттрия на катионите КБ-4 из железосодержащих пульп с минерализацией 3,1М C_(Fe³⁺)⁰ = 7,25 ммоль/л

за в зависимости от концентрации влияют не только на процессы гидролиза и комплексообразования РЗЭ, а также на равновесные параметры сорбции ионов.

Список использованной литературы:

1. Комиссарова Л.Н. и др. Разделение близких по свойствам редких металлов. – М.:Металлургиздат, 1962. -130 с.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч. 2 / Под ред. Большакова К.А. – М.: Высшая школа, 1976. -360 с.
3. Абдулвалиев Р.А., Ни Л.П., Райzman В.Л. Получение скандия из бокситового сырья. – Алма-Ата: Гылым, 1992. – 196 с.
4. Смирнов Д.И. Сорбционное извлечение редкоземельных элементов, иттрия и алюминия из красных шламов [Текст] / Д.И. Смирнов, Т.В. Молчанова, Л.И. Водолазов, В.А. Пеганов // Цветные металлы, – 2002. – №8. – с. 64-69.
5. Стряпков А.В., Подосенев Д.Е., Кошей Е.В. Исследование совместного гидролиза железа(III) и церия(III) // Вестник ОГУ, 1999, с. 33-36.
6. Сальникова Е.В., Мурсалимова М.Л., Стряпков А.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов: учебное пособие – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 157 с.
7. Сальникова Е.В. Экстракция РЗЭ из сульфатных растворов смесями алкилфосфорных кислот и первичных аминов [Текст]: дис. ...канд. хим. наук: 02. 00. 01. – Караганда, 1998.
8. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов/ Под ред. И.А. Шека.– Киев: Наукова думка, 1966, 494 с.
9. Кошей Е.В. Физико-химические параметры гидролиза ионов скандия, иттрия и лантана в присутствии ацидолигандов (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, ClO₄⁻): дис. ...канд. хим. наук: 02.00.01. – Оренбург, 2002.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии М.:Химия, 1979.– 480 с.
11. Плотников В.И., Сафонов И.Н., Ефремов В.М.// Вестник АН КазССР, 1983, №5, с. 28-32.
12. Преображенский Б.К., Калямин А.В., Лилова О.М. Комплексообразование иттрия с хлорид- и нитрат-ионами// Радиохимия, 1960, Т.2, с. 239.
13. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии М.:Химия, 1975, С. 84.
14. Захарченко В.Н. Коллоидная химия М.:Высшая школа, 1974, С. 79.
15. Утарбаев С.С., Супоницкий Ю.Л., Соловьев С.Н. Термодинамические характеристики ионной ассоциации в водных растворах хлоридов, нитратов и селенатов некоторых РЗЭ, Y, Sc, In и Cu //ЖНХ, 2001, Т.46, №12, с. 2104-2107.