

Б.В. Дампилова, канд. хим. наук
Э.Л. Зонхоева, канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник
Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

УДК 543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КЛИНОПТИЛОЛИТОВОМ ТУФЕ

Исследованы процессы сорбции-десорбции ионов редкоземельных металлов на клиноптилолитовом туфе. Емкость цеолитового туфа зависит от ионного радиуса РЗЭ. Изотермы сорбции и кривая десорбции ионов лантана имеют ступенчатый характер, обусловленный наличием двух типов обменных центров в клиноптилолите. Полученные результаты позволяют рассматривать клиноптилолитовый туф в качестве дешевого и доступного сорбента редкоземельных металлов.

Ключевые слова: сорбция, цеолиты, редкоземельные металлы.

B.V. Dampilova, Cand. Sc. Chemistry
E.L. Zonkhoeva, Cand. Sc. Chemistry, Senior Researcher

SORPTION AND DESORPTION OF IONS OF RARE-EARTH METALS ON CLINOPTILOLITE TUFF

The article describes the processes of adsorption and desorption of rare-earth metals on clinoptilolite tuff. Zeolitic tuff capacity depends on the ionic radius of REE. Sorption isotherms and desorption curve of lanthanum ions are stepwise due to the presence of two types of exchange centers in clinoptilolite. The obtained results allow considering clinoptilolite tuff as a cheap and readily available sorbent of rare earth metals.

Key words: sorption, zeolites, rare earth metals.

Введение

С интенсивным развитием горнодобывающей и перерабатывающей промышленности возрастает проблема техногенного загрязнения окружающей среды тяжелыми и редкоземельными металлами. Высокие концентрации редкоземельных металлов встречаются в загрязненных водах, растениях и почвах поблизости от разрабатываемых месторождений, содержащих редкоземельные элементы. Обзор литературных данных по загрязнению подземных и поверхностных вод Забайкалья и Дальнего Востока редкоземельными элементами показал, что загрязнение данными элементами достигает 217 мкг/л [1]. В России для питьевых вод установлен ориентировочный допустимый уровень санитарно-токсикологического показателя 2-го класса опасности только для Sm – 24 мкг/л, органолептического показателя для Eu – 300 мкг/л; содержание в пресной воде Ce должно быть не более 50 мкг/л, La 10 мкг/л [2].

Для снижения антропогенного влияния загрязнений редкоземельными металлами на окружающую среду целесообразно использовать природные цеолитовые туфы, которые отличаются низкой стоимостью, доступностью и крупными запасами месторождений. В настоящее время в Российской Федерации учтено 14 цеолитовых месторождений, основная часть которых (74%) сосредоточена в Забайкалье. Одним из крупных перспективных месторождений является Холинское месторождение клиноптилолитового туфа, расположенное в пределах Хилокской депрессионной зоны Западного Забайкалья на расстоянии 45 км северо-западнее от железнодорожной станции Могзон Читинской области.

Ионообменные свойства цеолитов достаточно подробно изучены по отношению к ряду элементов I и II групп Периодической системы элементов Менделеева. Работы, посвященные систематическим исследованиям закономерностей сорбции ионов редкоземельных металлов природными цеолитами, практически отсутствуют. В связи с этим ис-

следования закономерностей сорбции ионов редкоземельных металлов на цеолитах представляют теоретический и практический интерес.

Экспериментальная часть

Целью настоящей работы являлось изучение процессов сорбции и десорбции цеолитовым туфом редкоземельных металлов. В экспериментах использовался клиноптилолитовый туф Холинского месторождения. Минеральный состав клиноптилолитовой породы следующий: клиноптилолита 67%; кристобалита 12%, кварца 5%, полевого шпата 2% и рентгеноаморфной фазы 14%. Химический состав клиноптилолитового туфа Холинского месторождения следующий, %: SiO_2 – 66,8; Al_2O_3 – 11,6; K_2O – 3,91; CaO – 1,94; Na_2O – 1,36; Fe_2O_3 – 1,35; MgO – 0,46; FeO – 0,29; TiO_2 – 0,07; MnO – 0,06; P_2O_5 – 0,01; п.п.п. – 11,43; сумма – 99,28; Sr – 0,03; Zn – 0,022; Ba – 0,016; Rb – 0,015; Zr – 0,014; Ni – 0,0012; Cr – 0,0028; Nb – 0,0025; Y – 0,0022; Li – 0,0011; Co – 0,001; Be – 0,00055; Cs – 0,00045; V < 0,005; Cd < 0,0005; As – 0,0002-0,0005; Pb – 0,0003-0,0007.

Проведено сравнительное изучение сорбции клиноптилолитовым туфом ионов редкоземельных металлов – La^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} из сульфатных растворов с концентрацией РЗЭ 0,5 мг/мл (рис. 1).

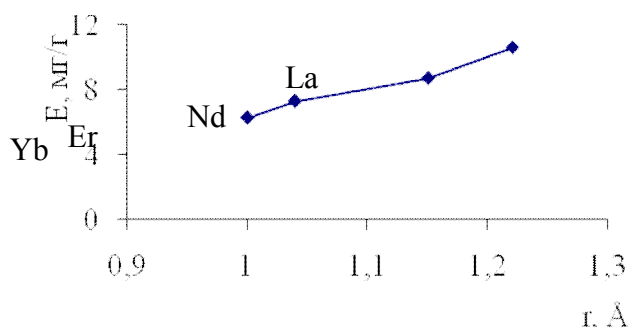


Рис. 1. Зависимость емкости цеолитового туфа от ионного радиуса РЗЭ

Емкость туфа снижается в ряду $\text{La}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Er}^{3+} > \text{Yb}^{3+}$, который соответствует уменьшению радиуса редкоземельного элемента или увеличению радиуса гидратированного иона. Согласно модели Айземана, селективность цеолита определяется разностью между свободной энергией обмениваемых ионов в фазе сорбента и свободной энергией гидратации ионов в растворе [3]. Клиноптилолит относится к высококремниевым цеолитам, обладает слабым силовым полем, поэтому проявляет большую селективность к крупным слабогидратированным ионам, в данном случае к ионам лантана.

Сорбция ионов лантана изучена в статических условиях из раствора нитрата на природной (поликатионной), Na- и Ca-монокатионных формах клиноптилолитового туфа. Изотермы сняты в интервале концентраций 0,002-0,05н (рис. 2). Равновесное состояние на всех формах туфа устанавливается в интервале концентраций исходных растворов 0,004 - 0,01н (рис. 2). При дальнейшем увеличении концентрации раствора до 0,05 н емкость туфов возрастает, и изотермы принимают ступенчатый характер. Перегиб, содержащийся во всех трех изотермах, свидетельствует о существовании разных типов обменных центров в клиноптилолите, участвующих в обмене на ионы лантана. Клиноптилолит обладает двумерной системой каналов, в которых 2 обменных катиона локализованы на стенках каналов, а 1 катион находится в пересечении 8-членных колец.

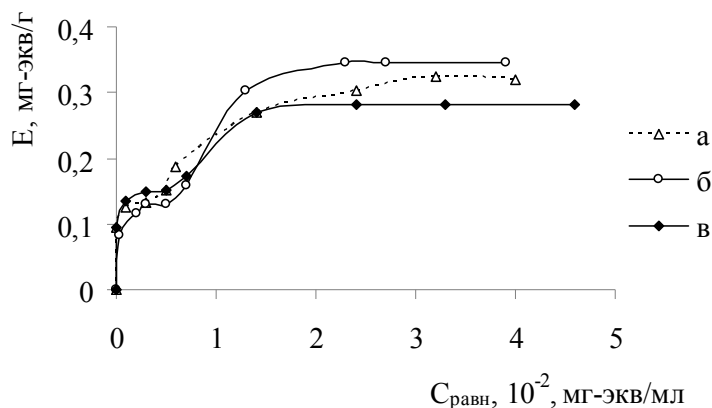


Рис. 2. Изотермы сорбции La^{3+} из раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в интервале концентраций 0,002-0,05 н: а – на природной; б – кальциевой и в – натриевой формах туфа при 20 °С

Цеолиты проявляют высокую селективность к катионам щелочноземельных металлов в области низких концентраций противоиона, но при достижении определенной концентрации в твердой фазе происходит смена избирательности, что характерно для изотерм 2-го типа. Значения термодинамических параметров K_T обмена (табл.), полученных нами, подтверждают большую селективность La-формы туфа к ионам кальция, чем к ионам натрия.

Таблица

Термодинамические параметры обмена Na- и Ca-ионов на La-форме клиноптилолитового туфа

Концентрация исходного раствора, норм.	Сорбция натрия на La-форме		Сорбция кальция на La-форме	
	Коэффициент распределения, K_p	Константа термодинамического равновесия, K_T	Коэффициент распределения, K_p	Константа термодинамического равновесия, K_T
0,002	6,29	0,04	-	0,25
0,003	3,56		8,09	
0,004	3,25		8,62	
0,005	3,66		5,84	
0,006	3,56		1,76	
0,007	2,82		3,38	
0,008	1,06		5,33	
0,009	2,91		4,25	
0,01	2,19		2,22	

При десорбции ионов лантана хлоридными растворами кальция и натрия из La-формы туфа (рис. 3) вытесняется одинаковое количество ионов лантана в интервале исходных концентраций 0,002-0,005 н. Дальнейшее увеличение концентрации десорбирующего раствора хлорида кальция приводит к резкому скачку в отличие от десорбции раствором хлорида натрия.

Происхождение максимума на кривой десорбции (рис. 3, кривая б) связано, предположительно, с вытеснением ионов лантана ионами натрия и кальция вначале из каналов, затем ионами кальция из полостей. В случае обмена на однозарядные ионы натрия часть ионов лантана остается незамещенной, а замещение двухзарядными ионами кальция происходит полнее.

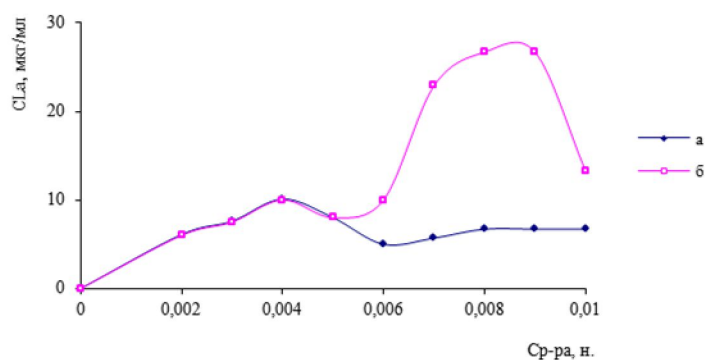


Рис. 3. Десорбция ионов лантана ионами натрия (а) и кальция (б) из La-формы клиноптилолитового туфа

Таким образом, изучены процессы сорбции-десорбции на клиноптилолитовом туфе, рассчитаны термодинамические параметры обмена. Емкость цеолитового туфа зависит от ионного радиуса РЗЭ: чем меньше радиус иона, тем она выше. Изотермы сорбции ионов лантана имеют ступенчатый характер, который объяснен существованием двух типов обменных центров в клиноптилолите. Значения термодинамической константы обмена указывают на большую селективность La-формы цеолитового туфа к ионам кальция, чем к ионам натрия. Десорбция ионов лантана ионами кальция из фазы цеолитового туфа происходит скачкообразно в отличие от десорбции ионами натрия, что связано с вытеснением ионов лантана из обменных центров разного типа.

Полученные результаты позволяют рассматривать клиноптилолитовый туф в качестве дешевого и доступного сорбента редкоземельных металлов в различных технологических процессах и охране окружающей среды.

Библиография

1. Козлов С.А. Редкоземельные элементы как индикаторы загрязнения пресных природных вод (на примере Дальневосточного региона) // Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири: материалы науч. конф. – Томск, 2003. – С. 232–234.
2. Рыбальский Н.Г., Жакетов О.Л., Ульянова А.Е. и др. Экологические аспекты экспертизы изобретений. – М.: Изд-во ВНИИПИ, 1989. – Ч. 1. – С. 138.
3. Брек Д.В. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.

Bibliography

1. Kozlov S.A. Rare earth elements as indicators of freshwater pollution of natural waters (in the case of the Far East) // Problems of search and environmental geochemistry of Siberia. Proceedings of the scientific conference. – Tomsk, 2003. – P. 232–234.
2. Rybalsky N.G., Zhaketov O.L., Ulyanova A.E. et al. Environmental aspects of the inventions examination. – M.: Russian Research Institute of Patent Information, 1989. – P. 1. – 138 p.
3. Breck D.V. Zeolite molecular sieves. – M.: Mir, 1976. – 781 p.