

УДК 622.7

**СОРБЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
НА МОДИФИЦИРОВАННОМ САПОНИТЕ**

**В. А. Чантурия¹, В. Г. Миненко¹, А. Л. Самусев¹,
Г. А. Кожевников¹, Е. В. Копорулина^{1,2}**

¹Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН,
E-mail: Andrey63vzm@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия

²Геологический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, 119991, г. Москва, Россия

Теоретически и экспериментально обоснованы перспективные методы модификации сапонита (пилларинг и термическая обработка), обеспечивающие получение сорбентов с высокой емкостью катионного обмена по отношению к катионам редкоземельных элементов. Механизм пилларинга и термической модификации при температуре 625 °С сапонитсодержащего продукта заключается в расширении слоев минерала, образовании дополнительных кислотных или окислительно-восстановительных центров (пилларинг), в изменении структуры с образованием метастабильных фаз (термическая обработка). Установлены оптимальные параметры применения сорбента (рН, соотношение сорбента к раствору), обеспечивающие эффективное извлечение отдельных РЗЭ из продуктивных растворов выщелачивания эвдиалитового концентрата и сорбционную емкость до 18.8 мг/г.

Редкоземельные элементы, сорбция, модифицированный сапонит, статическая обменная емкость

DOI: 10.15372/FTPRPI20240315

EDN: TYLNGD

Для извлечения редких и редкоземельных элементов (РЗЭ) на практике разработаны и реализованы различные методы: жидкостная экстракция; сорбция; химическое осаждение; хроматография; ионная флотация и др. [1 – 9]. Метод жидкостной экстракции — основной метод разделения РЗЭ. К недостаткам экстракционных технологий относят использование больших объемов токсичных экстрагентов и пожароопасных органических растворителей, недостаточную селективность разделения, приводящую к многоступенчатым каскадам, длительность процесса и т. д. Вовлечение в переработку нетрадиционного минерального сырья (апатитовых, эвдиалитовых и лопаритовых руд, золошлаковых отходов и т. д.), характеризующегося низким содержанием РЗЭ, обуславливает необходимость развития и внедрения более дешевых и экологических сорбционных технологий.

Сорбционными материалами выступают органополимерные сорбенты (сильнокислотные и карбоксильные катионообменники, фосфорсодержащие и комплексообразующие сорбенты), неорганические сорбенты (оксиды, гидроксиды, глинистые минералы), твердофазные экстрагенты (синтетические и ионообменные смолы), биосорбенты и гибридные органоминеральные сорбенты [1]. Глинистые минералы группы смектитов (монтмориллонит, бентонит, нонтронит, сапонит) характеризуются высокой удельной поверхностью, сорбционной обменной емкостью (СОЕ) и наличием поверхностной кислотности. Отрицательный структурный заряд, образующийся при изоморфных замещениях, нейтрализуется положительными ионами (ион-компенсаторами), располагающимися на внешних поверхностях и в межслоевом пространстве минералов группы смектитов. Структурные особенности минералов этой группы, предполагающие возможность внедрения значительных количеств ионов-компенсаторов, позволяют рассматривать смектиты как перспективные сорбенты РЗЭ, работающие по принципу ионного обмена.

Однако химический состав природных смектитов изменчив в зависимости от геологического генезиса, что определяет необходимость их модификации, включая реконструирование поверхности, интеркаляцию и гибридизацию [10, 11]. Из всех изученных методов модификации смектитов наиболее реализуемыми с практической точки зрения для направленного регулирования их свойств являются модификация органическими и неорганическими компонентами, термические воздействия, а также их комбинирование [12, 13].

Неорганическая модификация осуществляется за счет обмена катионов Mz^+ в межслоевом пространстве смектитов на поступающие извне неорганические катионы или образования оксидов в виде столбов (пилларинг) в межслоевом пространстве. Это достигается при кислотной активации (обмен Mz^+ с H^+), обмене катионов металлов, пилларинге (Mz^+ сначала обменивается с гидроксикатионами металлов неорганических солей, после чего следует прокаливание с образованием оксидных столбов) и гибридизации металлических наночастиц со смектитами для формирования нанокомпозита [10]. Такая модификация обеспечивает увеличение межслоевого расстояния, термическую стабильность и кислотность поверхности.

В [14–19] показана высокая эффективность электрохимической, термической и химической модификации сапонита, выделенного из техногенных вод Ломоносовского ГОКа, для получения из них высокопрочных керамических материалов и сорбентов тяжелых металлов.

В [19] экспериментально установлено, что модификация сапонита обеспечивает повышение его статической обменной емкости по отношению к катионам меди в 1.2 раза при кислотной активации, в 2.0 раза — при пилларинге, в 2.6 раза — при термической модификации. Пилларинг и термическая обработка при температуре 625 °С сапонитсодержащего продукта способствуют расширению слоев минерала, образованию дополнительных кислотных или окислительно-восстановительных центров (пилларинг), изменению структуры с образованием метастабильных фаз (термообработка). Получение из сапонита сорбентов с высокой сорбционной активностью по отношению к РЗЭ весьма актуально и способствует обеспечению рационального природопользования и экологической безопасности технологических процессов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Материал исследования — сапонит месторождения “Ломоносовское” (Архангельская область, Россия). Исходный сапонит крупностью < 80 мкм (тонкая фракция) выделялся центрифугированием в течение 3 мин (3500g) из оборотной воды хвостохранилища обогатительной фабрики АО “Севералмаз” и после сушки при 60 °С измельчался до крупности < 160 мкм (Саp, рис. 1а). Обожженный в муфельной печи в течение 2 ч при 625 °С исходный Саp обозначался как Саp_625 (рис. 1б).

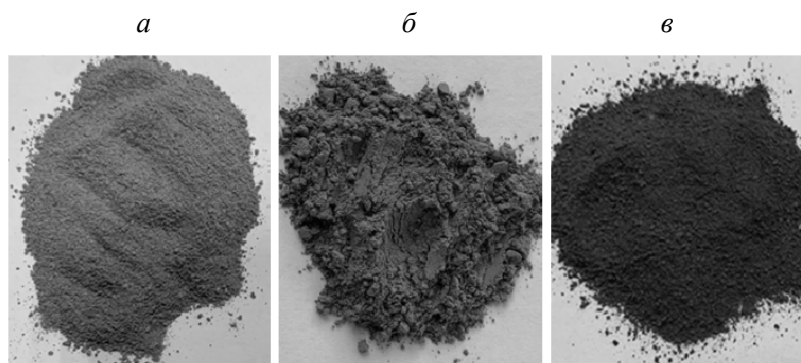


Рис. 1. Внешний вид композитов: а — Sap; б — Sap_625; в — Sap_Fe_625

Композит Sap_Fe_625 (рис. 1в) синтезировали следующим образом: к 60 г Sap добавляли 540 мл дистиллированной воды и перемешивали 60 мин при 400 об./мин. В суспензию добавляли 5.13 г четырехводного хлорида железа(II) (в пересчете на Fe 1.44 г) и 13.95 г шестиводного хлорида железа(III) (в пересчете на Fe 2.88 г) и перемешивали еще 20 мин до полного растворения. Соотношение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} соответствовало их соотношению в магнетите. Затем в суспензию в течение 2 ч при постоянном перемешивании дозировали 0.54 дм³ раствора NaOH (24.8 г NaOH в 0.54 дм³ воды). После завершения дозирования суспензию дополнительно перемешивали 20 мин. В итоге получили суспензию композита Sap : Fe_3O_4 = 10 : 1. Композит трижды промывали от хлорид-ионов дистиллированной водой по 0.5 дм³ с попутным центрифугированием в течение 10 мин для отделения твердой фазы (тест AgNO_3 на хлориды: хлоридов не должно остаться) и сушили 6 ч при 100 °С. После охлаждения до комнатной температуры композит измельчали до крупности – 160 мкм и обжигали 2 ч в муфельной печи при 625 °С.

В качестве раствора, содержащего РЗЭ, использовался продуктивный раствор выщелачивания эвдиалитового концентрата (Ловозерский ГОК). Концентрация РЗЭ определялась методами масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой ИСП-МС (ICPE-9000, Shimadzu) и атомной адсорбции (Vista CCD Simultaneous “Varian”). Дзета-потенциал поверхности сорбентов на основе сапонита определялся с помощью анализатора ZETA-check PMX 500 (ParticleMetrix, Германия). Морфология и элементный состав поверхности сорбентов изучались на аналитическом сканирующем электронном микроскопе LEO 1420VP INCA 350 (Carl Zeiss, Великобритания) в Центре изучения природного вещества при комплексном освоении недр АЦ ИПКОН РАН.

Сорбционная обменная емкость COE сорбентов, извлечение компонентов ε и коэффициент сорбции K_d рассчитывались по формулам:

$$\text{COE} = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}})V}{m}, \quad \varepsilon = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{исх}}} 100\%, \quad K_d = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}})V}{C_{\text{кон}} m},$$

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{кон}}$ — концентрации компонента в исходном растворе и после сорбции, мг/л; V — объем раствора, мл; m — масса сорбента, г.

Результаты обрабатывались с применением методов математической статистики, программ Microsoft Excel, OriginPro 2018, Hydra, Medusa.

ТЕРМОДИНАМИКА

Величина pH влияет на общую эффективность сорбента при адсорбции РЗЭ, так как в значительной степени определяет поверхностный заряд адсорбентов, степень ионизации и вид адсорбата в растворе. Типичные распределения ионных форм РЗЭ на примере Ce, Dy, Gd и Y,

построенные с учетом данных о химическом составе продуктивного раствора выщелачивания эвдиалитового концентрата (после химического осаждения Zr и примесей Al, Fe и др. методом подщелачивания раствора карбонатом кальция [20]), в зависимости от pH представлены на рис. 2. Установлено, что для Ce, Eu, Gd, La, Nd, Pr, Sm и Y в области pH 4–9 образуются карбонатные соединения, при pH > 8–9 — гидроксиды металлов. Для Dy, Er, Ho, Lu, Tb, Tm, Yb при pH < 7–8 характерно присутствие только трехвалентных и нитратных форм. Ниже приведены исходные данные для термодинамических расчетов (ионная сила 7.33 моль/л), моль/л: $[\text{Ca}^{2+}]$ — 2.3825; $[\text{K}^+]$ — 0.005; $[\text{Mg}^{2+}]$ — 0.0077; $[\text{Na}^+]$ — 0.150; $[\text{NO}_3^-]$ — 4.2845; $[\text{HCO}_3^-]$ — 0.650.

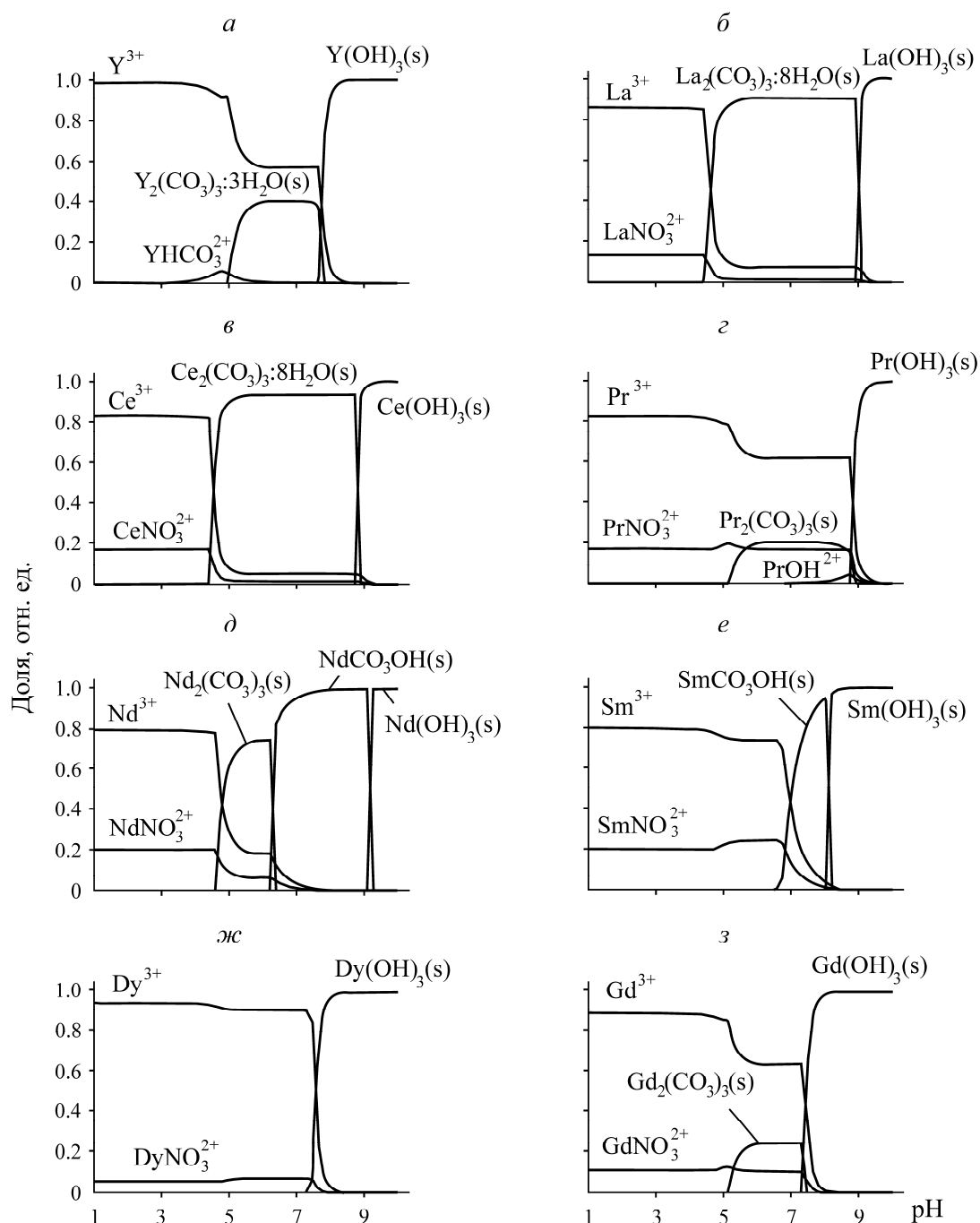


Рис. 2. Распределение форм РЗЭ в зависимости от pH ($t = 25^\circ\text{C}$): а — Y; б — La; в — Ce; г — Pr; д — Nd; е — Sm; ж — Dy; з — Gd

На рис. 3 приведена зависимость дзета-потенциала поверхности исходного Sap от pH раствора. Частицы сапонита в области pH 3.5–9.2 имеют сильно отрицательный дзета-потенциал поверхности (–42.3 ÷ –38.7 мВ). При снижении pH с 3.5 до 1.65 дзета-потенциал резко смещается в положительную область (с –38.7 до –2.9 мВ), что предполагает резкое снижение сорбции положительно заряженных катионов РЗЭ на сапоните в растворах с pH < 3.5. Дзета-потенциал поверхности модифицированных сорбентов в дистиллированной воде с pH 5.54 повышается незначительно: для Sap_625 — с –41.7 до –34.8; для Sap_Fe_625 — с –41.7 до –37.1 мВ.

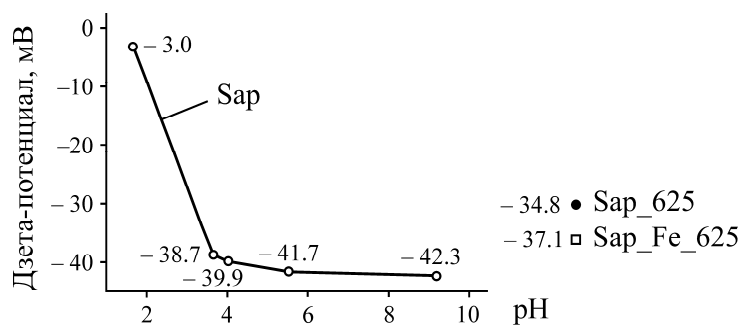


Рис. 3. Зависимость дзета-потенциала Sap от pH раствора

С учетом проведенных термодинамических расчетов и данных о зависимости дзета-потенциала поверхности сапонита от pH продуктивного раствора для изучения сорбционных свойств исследуемых минеральных сорбентов выбран диапазон pH 3.5–5.0. Подщелачивание исходных продуктивных растворов азотнокислого выщелачивания эвдиалитового концентрата обеспечивали карбонатом кальция.

СОРБЦИЯ

На рис. 4 показаны результаты сорбции РЗЭ на исследуемых модифицированных сапонитах от pH продуктивного раствора азотнокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата.

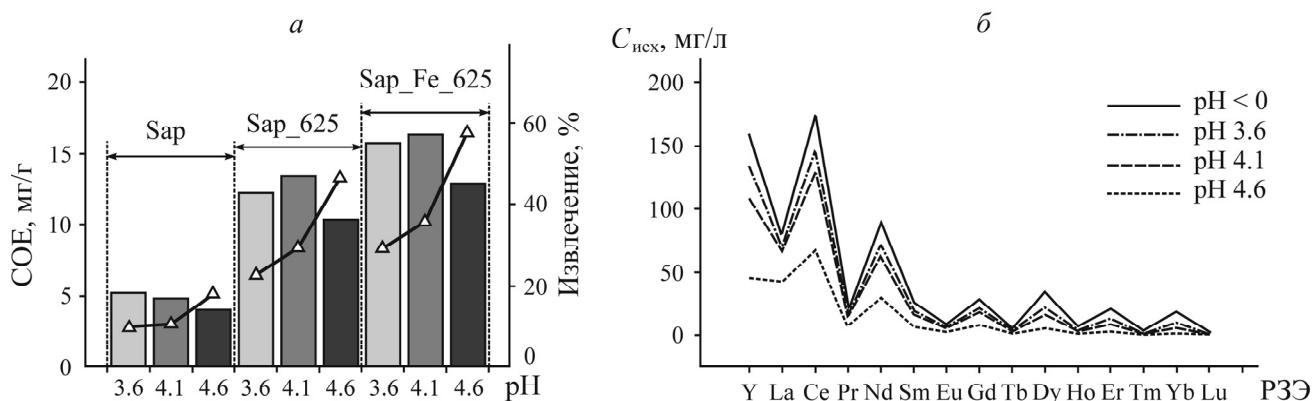


Рис. 4. Влияние pH продуктивного раствора на сорбционную емкость, извлечение (а) и концентрацию РЗЭ (б). Время контакта 4 ч, Т : Ж = 1 %

Сорбционная емкость сорбентов составляет 4.0–16.4 мг/г и возрастает в ряду: Sap — 4.0–5.3 мг/г, Sap_625 — 10.3–14.4, Sap_Fe_625 — 12.8–16.4. Извлечение РЗЭ повышается в том же порядке и составляет 9.9–57.8 %. Рост pH с 3.6 до 4.1 незначительно на 0.7–1.2 мг/г

повышает COE для Sap_625 и Sap_Fe_625. Снижение сорбционной емкости сорбентов при pH 4.6 (рис. 4б) обусловлено снижением концентрации РЗЭ в исходном растворе с 541 (pH 3.6) и 458 (pH 4.1) до 222 мг/дм³ (pH 4.6) вследствие подщелачивания продуктивного раствора РЗЭ карбонатом кальция, при котором образуются осадки тетрагидрата нитрата кальция. Данные осадки частично сорбируют на себя РЗЭ в виде карбонатов: чем выше pH, тем интенсивнее образование карбонатов РЗЭ, их осаждение и, как следствие, потери РЗЭ.

Соотношение сорбента к раствору Т : Ж в процессе сорбции (оптимальная доза сорбента) — важный параметр, необходимый для снижения образования отходов и затрат при масштабировании процесса (рис. 5а). С уменьшением Т : Ж с 2.0 до 0.5 мас. % при продолжительности контакта 4 ч для всех сорбентов наблюдалось увеличение сорбционной емкости РЗЭ: Sap — с 3.0 до 9.6 мг/г, Sap_625 — с 11.6 до 16.4 мг/г, Sap_Fe_625 — с 14.0 до 18.8 мг/г. Повышение извлечения РЗЭ до 61.3 % (Sap_Fe_625) при Т : Ж = 2 мас. % обусловлено увеличением мест адсорбции ионов ценных элементов, при этом сорбционная емкость сорбента снижается, поскольку исходная концентрация РЗЭ в растворе в процессе сорбции резко снижается. Важно отметить, что при соотношении сорбента Sap_Fe_625 к раствору, равному 3.0 %, извлечение РЗЭ за 4 ч контакта составляет более 99.55 %. Сорбционная емкость 9.16 мг/г.

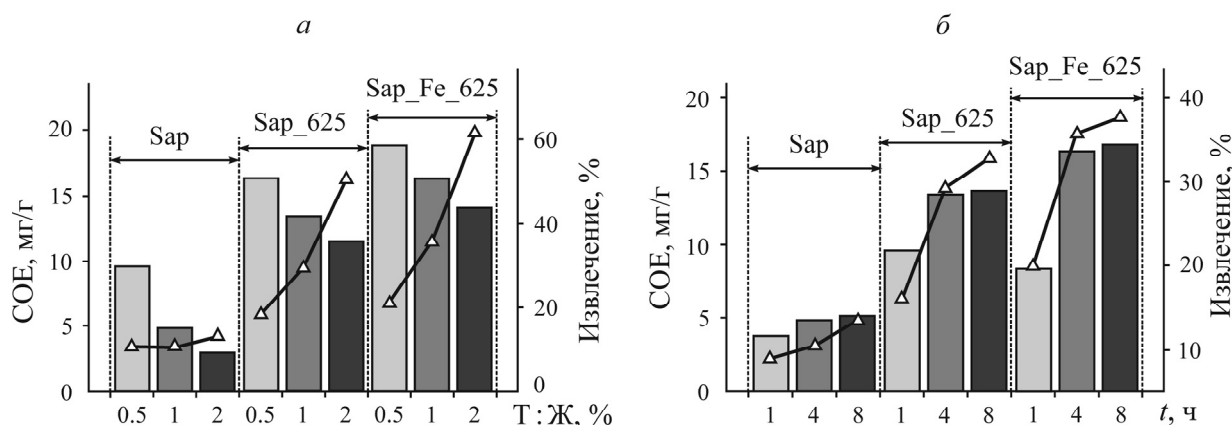


Рис. 5. Влияние соотношения Т : Ж (а) и продолжительности контакта (б) на сорбционную емкость (столбики) и извлечение РЗЭ (линии): а — pH 4.1, время контакта 4 ч; б — pH 4.4, Т : Ж = 1 %

На рис. 5б приведены зависимости показателей сорбции от продолжительности контакта. Резкий рост сорбционной емкости и извлечения РЗЭ наблюдается в первые 4 ч, что обусловлено большим количеством незанятых мест адсорбции. С увеличением продолжительности до 8 ч по мере достижения равновесия сорбция замедляется. Показатели сорбционной емкости, извлечения и коэффициентов сорбции индивидуальных элементов приведены на рис. 6. Из-за более низкой концентрации тяжелых редкоземельных элементов в сравнении с легкими в продуктивных растворах COE сорбентов по отношению к ним в сравнении с легкими РЗЭ значительно ниже (рис. 6а). Извлечение отдельных тяжелых элементов Tm, Yb, Lu достигает 92.5–93.5 % на сорбенте Sap_Fe_625 в отличие от легких La, Ce и др. РЗЭ. С увеличением концентрации сорбента до 3 % извлечение элементов Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu достигает 99.5–99.9 %.

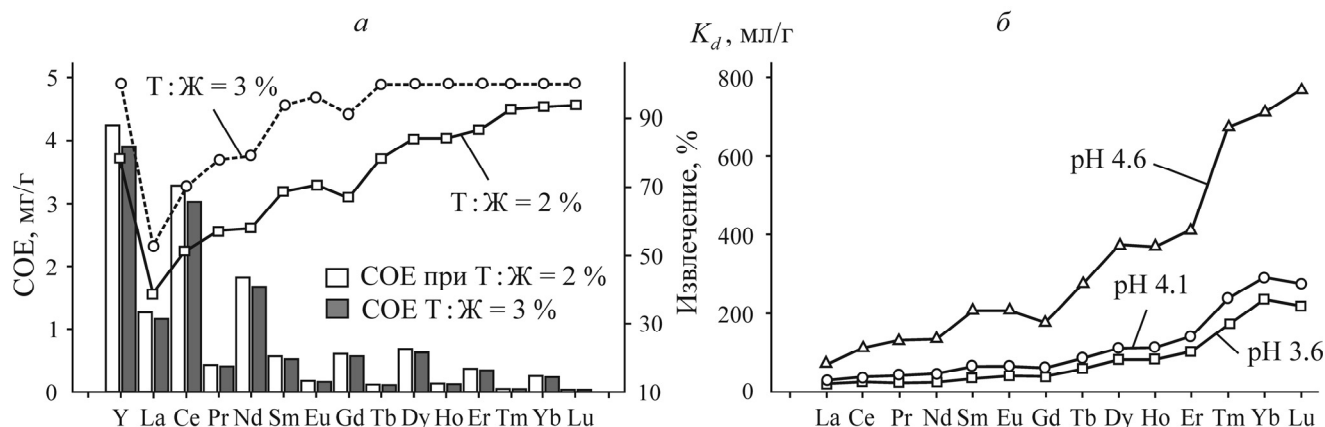


Рис. 6. Сорбционная емкость, извлечение (а) и коэффициенты сорбции (б) индивидуальных РЗЭ при Т:Ж=2 и 3 % и pH 3.6, 4.1 и 4.6 (Sap_Fe_625, время контакта 4 ч)

Более удобным способом представления данных, отражающих сорбцию, является определение коэффициента сорбции K_d , нормализующего соотношение массы сорбента к объему раствора. Коэффициент K_d характеризует отношение COE к конечной концентрации элемента в растворе: чем выше K_d элемента, тем приоритетнее происходит процесс его сорбции. На рис. 6б показаны K_d , полученные для всего ряда лантаноидов в зависимости от атомного номера, из которых заметен значительный рост K_d от легких РЗЭ к тяжелым, а также с увеличением pH. Фракционирование между тяжелыми и легкими РЗЭ, наблюдаемое при высокой ионной силе, можно интерпретировать как следствие эффекта конкуренции на поверхности частиц легких РЗЭ с большим ионным радиусом с преобладающими в растворе ионами Ca^{2+} и Na^+ либо как следствие образования внутрисферных изолированных комплексов [21, 22].

МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ

С помощью аналитического сканирующего электронного микроскопа на образцах сорбентов с максимальной COE (Sap_Fe_625) обнаружены различные по крупности и содержанию РЗЭ новообразования (рис. 7).

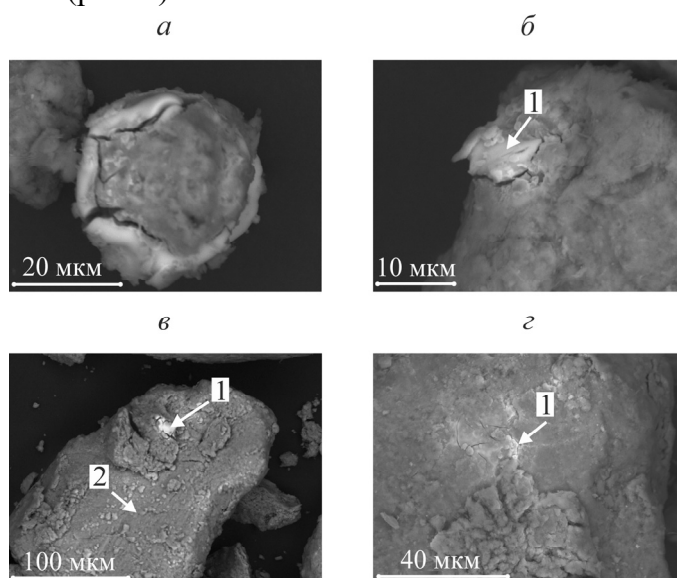


Рис. 7. Изображение Sap_Fe_625 с помощью аналитического сканирующего электронного микроскопа после сорбции (pH 4.1, Т:Ж=1 %, время контакта 4 ч)

На рис. 7а видны единичные крупные агрегаты 25–30 мкм и отдельные микровключения 5–15 мкм в частицах сапонита (рис. 7б, область 1; рис. 7в, область 1). Наиболее крупные из них с выраженным контрастом в отраженных электронах содержат ~13–17 вес. % РЗЭ, которые представлены преобладающими в исходных растворах Y, Ce, La и Nd с существенно подчиненным значением более тяжелых редкоземельных катионов (рис. 8а). Образования с более слабым контрастом (рис. 7г, область 1) характеризуются меньшими содержаниями РЗЭ (~5–8 вес. %). Незначительное количество легких РЗЭ (1–2 вес. %) зафиксировано в составе поверхности областей минеральных частиц, визуально не изменившихся после сорбции (область 2 на рис. 7в, рис. 8б).

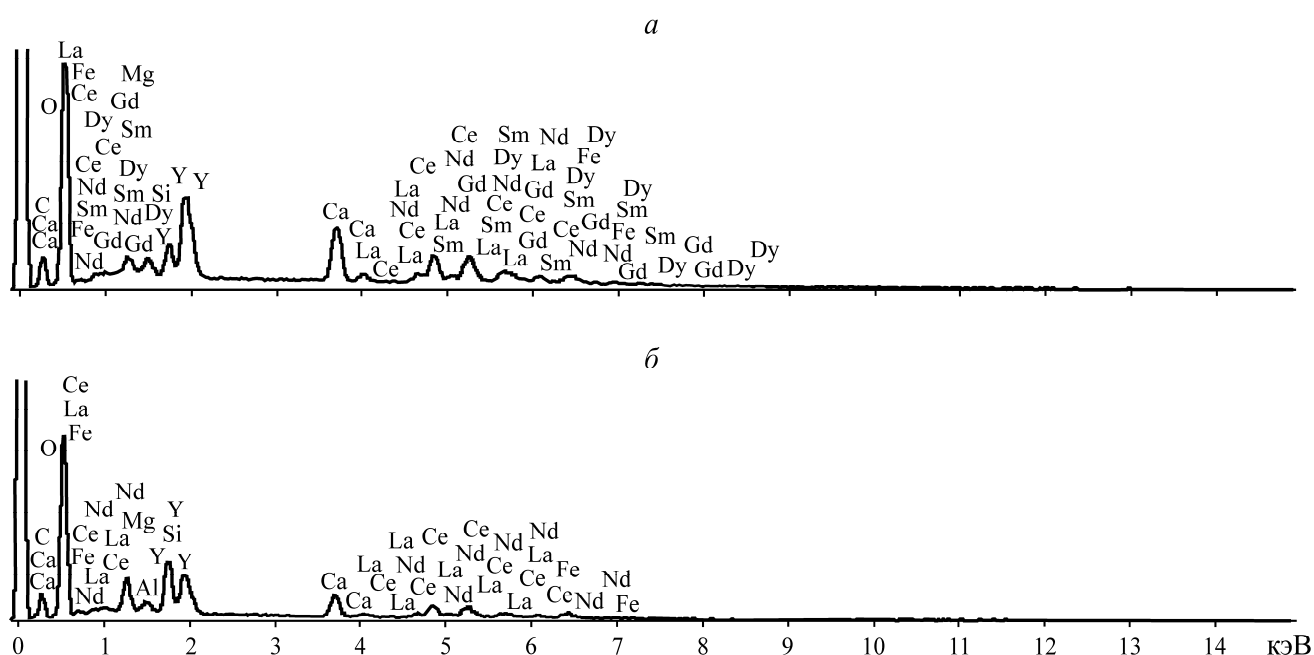


Рис. 8. Энергодисперсионные спектры поверхности Sap_Fe_625 после сорбции: а — точка 1 на рис. 7в; б — точка 2 на рис. 7в

ВЫВОДЫ

Научно обоснован, разработан и апробирован минеральный сорбент на основе комбинированной химической (пилларинг Fe) и термической (625 °С) модификации сапонита — техногенного продукта оборотных вод обогатительного процесса алмазосодержащих кимберлитов. Установлены оптимальные параметры применения сорбента: pH 4.1; продолжительность контакта 4 ч; соотношение сорбента к раствору не менее 1 : 33, обеспечивающие до 99.9% извлечение большей части РЗЭ из продуктивного раствора выщелачивания эвдиалитового концентрата. Максимальная сорбционная емкость модифицированного сапонита по отношению к РЗЭ в условиях проведения экспериментов составила 18.8 мг/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эрлих Г. В., Лисичкин Г. В. Сорбция в химии редкоземельных элементов // Журн. общей химии. — 2017. — Т. 87. — № 6. — С. 1001–1027.
2. Поляков Е. Г. Металлургия редкоземельных металлов. — М.: Metallurgizdat, 2018. — 731 с.

3. **Плаксин И. Н.** Ионный обмен и экстракция в процессах переработки руд // Ионообменные и экстракционные методы в химико-обогажительных процессах. — М.: Наука, 1965. — С. 3–13.
4. **Бочкарев Э. П.** Химические, сорбционные и экстракционные методы получения и очистки редких металлов. — М.: Гиредмет, 1978. — 135 с.
5. **Бочкарев Э. П.** Исследование процессов получения редких и редкоземельных металлов и их соединений. — М.: Гиредмет, 1989. — 158 с.
6. **Локшин Э. П., Тареева О. А., Иваненко В. И., Корнейков Р. И., Елизарова И. Р.** Исследование сорбционного извлечения редкоземельных элементов из сернокислых растворов // Хим. технология. — 2011. — № 12. — С. 749–754.
7. **Marcus Y. and Nelson F.** Anion exchange studies. XXV. The rare earths in nitrate solutions, *Phys. Chem.*, 1959, Vol. 63. — P. 77–79.
8. **Хамизов Р. Х., Крачак А. Н.** Сорбционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты // Переработка и утилизация попутных фосфористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений. — М.: НИУИФ, 2011. — С. 180.
9. **Маслобоев В. А., Лебедев В. Н., Смирнова И. П.** Технология редкоземельной продукции из минерального сырья Кольского полуострова // Новые технологии для комплексного использования природных ресурсов Севера. — Апатиты, 1994. — С. 58.
10. **Zhou C. H., Zhou Q., Wu Q. Q., Petit S., Jiang X. C., Xia S. T., Li C. S., and Yu W. H.** Modification, hybridization and applications of saponite: An overview, *Appl. Clay Sci.*, 2019, Vol. 168. — P. 136–154.
11. **Krupskaya V. V., Zakusin S. V., Tyupina E. A., Dorzhieva O. V., Zhukhlistov A. P., Belousov P. E., and Timofeeva M. N.** Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions, *Minerals*, 2017, Vol. 7, No. 4. — 49.
12. **Teepakakorn A. and Ogawa M.** Interactions of layered clay minerals with water-soluble polymers; structural design and functions, *Appl. Clay Sci.*, 2022, Vol. 222. — 106487.
13. **Vicente M. A., Gil A., and Bergaya F.** Chapter 10.5 — pillared clays and clay minerals, *Dev. Clay Sci.*, 2013, Vol. 5. — P. 523–557.
14. **Макаров В. Н., Макаров Д. В., Васильева Т. Н., Кременецкая И. П.** Взаимодействие природных серпентинов с разбавленными сульфатными растворами, содержащими ионы никеля // Журн. неорг. химии. — 2005. — Т. 50 (9). — С. 1418–1429.
15. **Миненко В. Г., Самусев А. Л., Селиванова Е. А., Баюрова Ю. Л., Силикова А. Р., Макаров Д. В.** Исследование сорбции ионов меди электрохимически модифицированным сапонитом // Минералогия техногенеза. — 2017. — № 18. — С. 190–199.
16. **Chanturiya V., Masloboev V., Makarov D., Nesterov D., Bajurova J., Svetlov A., and Men'shikov Y.** Geochemical barriers for environmental protection and of recovery of nonferrous metals, *J. Env. Sci. Health, Part A*, 2014, Vol. 49, No. 12. — P. 1409–1415.
17. **Chanturiya V., Minenko V., Suvorova O., Pletneva V., and Makarov D.** Electrochemical modification of saponite for manufacture of ceramic building materials, *Appl. Clay Sci.*, 2017, Vol. 135. — P. 199–205.
18. **Чантурия В. А., Миненко В. Г.** Теоретическое и экспериментальное обоснование методов получения вторичных продуктов из сапонитсодержащих техногенных вод // ФТПРПИ. — 2023. — № 6. — С. 91–104.

19. **Minenko V. G.** Adsorption properties of modified saponite in removal of heavy metals from process water, J. Min. Sci., 2021, Vol. 57, No. 2. — P. 298–306.
20. **Чантурия В. А., Миненко В. Г., Самусев А. Л., Копорулина Е. В., Рязанцева М. В.** Извлечение циркония и редкоземельных элементов из растворов выщелачивания эвдиалитового концентрата // ФТПРПИ. — 2020. — № 4. — С. 138–148.
21. **Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., and Loubet M.** Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite, Chem. Geol., 2002, Vol. 182, No. 1. — P. 57–68.
22. **Stumpf T., Bauer A., Coppin F., Fanghänel T., and Kim J.** Inner-sphere, outer-sphere and ternary surface complexes: A TRLFS study of the sorption process of Eu(III) onto smectite and kaolinite, Radiochim. Acta, 2002, Vol. 90, No. 6. — P. 345–349.

Поступила в редакцию 05/II 2024

После доработки 25/III 2024

Принята к публикации 17/V 2024