

УДК. 544.723:546.63:549.67

## СОРБЦИЯ СКАНДИЯ (III) ЦЕОЛИТАМИ

*Крымова В. В., Аджигафарова Н. С., Федоренко А. М.*

Исследована сорбция скандия (III) из растворов на  $\text{Na}^+$ - и  $\text{NH}_4^+$ - формах цеолита (клиноптилолит) и биоминеральном сорбенте (БМС). Получены физико-химические характеристики процессов сорбции ионов  $\text{Sc}^{3+}$ . Установлено, что исследованные сорбенты являются эффективными и их можно использовать для извлечения и концентрирования скандия из комплексного сырья.

**Ключевые слова:** цеолиты, БМС- биоминеральный сорбент, скандий, адсорбция.

### ВВЕДЕНИЕ

Запросы наукоемких отраслей промышленности таких, как атомная энергетика, получение и концентрирование цветных и благородных металлов, потребовали создания новых типов ионообменных веществ, обладающих высокой селективностью к ионам различных металлов.

Интерес к цеолитам обусловлен тем, что эти природные минералы доступны и дешевы, обладают специфичными ионообменными и адсорбционными свойствами [1]. Возможность модифицирования цеолитов позволяет получить на их основе сорбенты с заданными свойствами, например, пригодные для разделения элементов и выделения их следовых количеств.

Цель данной работы заключалась в исследовании сорбционных свойств модифицированных форм природного цеолита – клиноптилолита для концентрирования редкоземельного элемента скандия.

Скандий относится к редким рассеянным элементам, практически не имеет собственных руд и извлекается из комплексного сырья. В настоящее время проблема извлечения скандия из комплексного сырья и технологических отходов, а также получение чистых соединений на его основе остается актуальной [2].

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе исследовался клиноптилолит (месторождение – Закарпатье, г. Хруст), состав элементарной ячейки  $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , отношение  $\text{Si}/\text{Al} = 4,25-5,25$ , содержащий катионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Минерал предварительно очищали по специальной методике [3] и получали  $\text{H}^+$ - форму. Катионные формы цеолита  $\text{Na}^+$ - и  $\text{NH}_4^+$ - получали обработкой  $\text{H}^+$ - формы 1 М растворами  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Наряду с катионными формами цеолита исследовался биоминеральный сорбент (БМС), полученный нанесением на поверхность клиноптилолита биомассы

микроорганизмов (0,2 %) и связующего [4]. Гранулы БМС (1-2 мм) устойчивы к кислой среде (рН – 3,0) и термообработке до 150 °С.

Для исследований использовали раствор нитрата скандия, концентрацию которого определяли при помощи унифицированного метода комплексонометрического определения скандия с помощью ЭДТА [5]. Из этого раствора были приготовлены водные растворы нитрата скандия в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-2}$  –  $10,8 \cdot 10^{-2}$  мг/мл.

Адсорбцию ионов  $Sc^{+3}$  из растворов на цеолите проводили в статическом режиме при комнатной температуре, постоянном количестве сорбента (0,5 г) с размером зерен 0,5-1 мм.

Количественное определение ионов скандия в растворах при проведении сорбции осуществляли оптическим методом с применением ксиленолового оранжевого на ФЭК КФК-3, используя калибровочный график [6].

Величину адсорбции ( $\Gamma$ ) рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = [(C_0 - C_p) / m] \cdot V \text{ [мг/мл]},$$

где  $C_0$  – исходная концентрация ионов  $Sc^{+3}$ , мг/мл;  $C_p$  – равновесная концентрация ионов  $Sc^{+3}$ , мг/мл;  $m$  – количество адсорбента, г;  $V$  – начальный объем, мл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы сорбции ионов  $Sc^{+3}$  на  $Na^+$ - и  $NH_4^+$ - формах клиноптилолита и БМС в зависимости от концентрации исходных растворов приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, изотермы сорбции скандия соответствуют изотермам Лэнгмюра. Взаимное расположение кривых показывает, что  $NH_4^+$ - форма клиноптилолита активнее  $Na^+$ - формы, а величина предельной адсорбции скандия на БМС превышает в 1,7-2,2 раза величину адсорбции на катионных формах.

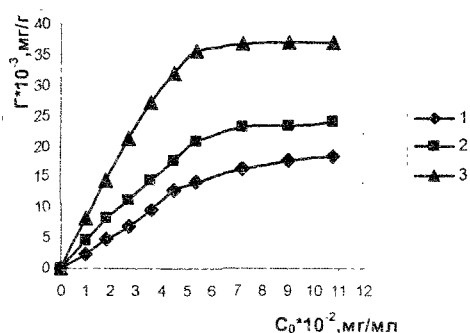


Рис.1 Зависимость величины адсорбции ионов  $Sc^{+3}$  на различных сорбентах от концентрации исходных растворов нитрата скандия (60 мин)

1 -  $Na^+$ - форма; 2 -  $NH_4^+$ - форма; 3 - БМС.

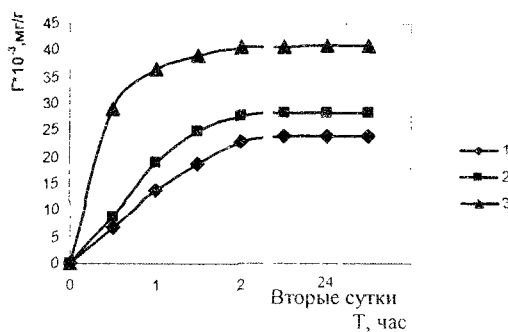


Рис.2 Зависимость величины адсорбции ионов  $Sc^{+3}$  на различных сорбентах от времени контактирования их с раствором нитрата скандия ( $C_{Sc^{+3}} = 5,4 \cdot 10^{-2}$  мг/мл)

1 -  $Na^+$ - форма; 2 -  $NH_4^+$ - форма; 3 - БМС.

Представляло интерес исследование кинетики сорбционных процессов для выяснения оптимального времени сорбции скандия. На рис. 2 представлены

### СОРЕБЦИЯ СКАНДИЯ (III) ЦЕОЛИТАМИ

графические зависимости величины сорбции ионов  $Sc^{+3}$  в зависимости от времени контактирования сорбентов с растворами ( $C_{Sc^{+3}} = 5,4 \cdot 10^{-2}$  мг/мл). Как видно из рис. 2, на  $Na^{+}$ - и  $NH_4^{+}$ -формах клиноптилолита величина адсорбции достигает максимального значения через 23-24 часа (на вторые сутки), в то время как насыщение БМС достигается в течение двух часов.

С целью изучения обратимости связывания ионов  $Sc^{+3}$  сорбентами был исследован процесс десорбции ионов  $Sc^{+3}$  в различных средах: нейтральной, кислой (HCl) и щелочной (NaOH). Экспериментально найдено, что десорбция ионов  $Sc^{+3}$  с катионных форм цеолита осуществляется в кислой (pH = 4,5) и в щелочной (pH = 8,5) средах. Десорбции ионов  $Sc^{+3}$  с БМС независимо от pH среды не обнаружено, что указывает на хемосорбцию ионов  $Sc^{+3}$  на поверхности БМС и необратимость процесса.

Для сравнения адсорбционных свойств изучаемых сорбентов по отношению к иону  $Sc^{+3}$  были определены следующие физико-химические характеристики исследуемых цеолитов: время установления равновесия, сорбционная емкость (СЕ) и степень извлечения ( $\alpha$ ) [7]. Результаты представлены в табл. 1

Таблица 1.  
Физико-химические характеристики адсорбции ионов  $Sc^{+3}$  на  $Na^{+}$ - и  $NH_4^{+}$ -формах клиноптилолита и БМС

Форма цеолита	$C_0 \cdot 10^{-2}$ , мг/мл	Время установления равновесия, час	СЕ $\cdot 10^{-3}$ , мг/г	$\alpha_1$ , %	$\alpha_2$ , %
$Na^{+}$ -	1	23-24	7,3	73,0	20,4
	1,8		11,6	58,0	
	2,7		14,5	49,8	
	3,6		17,1	42,3	
	5,4		22,2	36,6	
	7,2		26,3	32,8	
	10,8		28,3	28,0	
$NH_4^{+}$ -	1	23-24	9,5	90,0	26,6
	1,8		15,5	77,5	
	2,7		18,5	68,3	
	3,6		21,3	53,2	
	5,4		26,3	43,8	
	7,2		32,0	40,0	
	10,8		33,9	34,0	
БМС	1	2	11,3	99,8	38,9
	1,8		18,5	92,5	
	2,7		26,6	85,0	
	3,6		30,0	75,0	
	5,4		38,0	63,3	
	7,2		41,0	52,2	
	10,8		42,0	42,2	

$\alpha_1$ - степень извлечения из чистых растворов скандия,  $\alpha_2$ - степень извлечения из смешанных растворов

Как видно из табл. 1, время достижения ионообменного равновесия на катионных формах цеолита (24 часа) значительно превышает время насыщения (2 часа) биоминерального сорбента ионами  $Sc^{+3}$ . Сорбционная емкость (СЕ) цеолитов увеличивается с увеличением концентрации ионов  $Sc^{+3}$  и достигает постоянного значения, что коррелирует с лэнгмюровским характером изотерм адсорбции (рис. 1). При этом сорбционная емкость БМС в 2 раза превышает СЕ  $Na^+$ - и  $NH_4^+$ - форм клиноптилолита. Степень извлечения ( $\alpha_1$ ) имеет максимальное значение при небольших концентрациях исходных растворов  $Sc^{+3}$  и уменьшается с увеличением концентрации растворов. Следует отметить, что степень извлечения ( $\alpha_1$ )  $Sc^{+3}$  на БМС на 20-30 % выше, чем на катионных формах цеолита.

Важной характеристикой сорбентов является избирательность по отношению к извлекаемому иону. Для определения этой величины к исходному раствору с  $C_{Sc^{+3}} = 7,2 \cdot 10^{-2}$  мг/мл были добавлены растворы, содержащие разнозарядные ионы  $Al^{+3}$ ,  $K^+$ ,  $Si^{2+}$  и проведена сорбция ионов  $Sc^{+3}$  из смешанных растворов. Как видно из табл. 1, степень извлечения ( $\alpha_2$ ) скандия из смешанных растворов на 12-15 % ниже степени извлечения ( $\alpha_1$ )  $Sc^{+3}$  из чистых растворов, что указывает на конкурирующую сорбционную активность посторонних ионов.

Анализ полученных результатов показывает, что адсорбционные и ионообменные процессы по отношению к ионам  $Sc^{+3}$  на модифицированных формах цеолита протекают неодинаково. Катионные формы клиноптилолита уступают по сорбционной активности БМС.

Известно [8], что природа обменных катионов в цеолите существенно влияет на их ионообменные свойства вследствие различной локализации и плотности расположения этих катионов внутри цеолита. Как показывают результаты исследования,  $NH_4^+$ - форма клиноптилолита обладает большей сорбционной активностью по сравнению с  $Na^+$ - формой по отношению к  $Sc^{+3}$ .

Однако БМС по своим характеристикам (сорбционная емкость, степень извлечения, селективность) значительно превосходит катионные формы клиноптилолита, что убедительно показано в работе. Это объясняется составом данного сорбента, состоящего из клиноптилолита и нанесенной на него активной фазы (микроорганизмы и продукты их метаболита). Предположительно, активная фаза содержит  $-COOH$  и  $-OH$  группы, с которыми ионы  $Sc^{+3}$  образуют устойчивые соединения, что свидетельствует о хемосорбции ионов  $Sc^{+3}$  и необратимости сорбционного процесса на БМС [9].

## ВЫВОДЫ

Полученные в работе данные показывают, что модифицирование клиноптилолита позволяет получить сорбенты с улучшенными характеристиками.  $Na^+$ - и  $NH_4^+$ -формы клиноптилолита, а также БМС являются эффективными сорбентами скандия(III) и их можно использовать для извлечения и концентрирования ионов  $Sc^{+3}$  из растворов.

## СОРБЦИЯ СКАНДИЯ (III) ЦЕОЛИТАМИ

### Список литературы

1. Челищев Н. Ф. Ионнообменные свойствами минералов. – М.: Наука, 1973. – С. 186 – 191.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов. // Под ред. К. А. Большакова. Учебное пособие для вузов. Изд. 2-е. М.: Высшая школа, 1976. – С. 3 – 45.
3. Полянский Н.Г., Горбунов Н.О., Полянская А.И. Методы исследования ионитов. – М.: Химия, 1976.- С. 10 – 25.
4. Патент Украины № 94012866 от 28.01.94. Сорбент для очистки воды. / Эстрела – Льопис В.Р., Юркова И.Н., Головки Ю.С. и др. Опубл. 30.09.96 г.
5. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. – М.: Эдиториал УРСС, 2001 – С. 300 – 340.
6. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.Н. Руководство по аналитической химии редких и рассеянных элементов. – М.: Химия, 1978. – С. 83 – 86.
7. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. – М.: Изд. иностр. лит., Наука, 1970. – С. 238 – 250.
8. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
9. Крымова В.В., Юркова И.Н. Адсорбционные свойства биоминерального сорбента.// Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия» – 2005. – Т 18 (58), № 2. – С. 62 – 64.

*Крымова В. В., Аджигарова Н. С., Федоренко О. М. Сорбция скандия(III) цеолитами // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского . Серия „Биология, химия”. – 2007. – Т. 20 (59). – № 2. – С. 121-125.*

Досліджено сорбцію скандія (III) з розчинів на  $\text{Na}^+$ - і  $\text{NH}_4^+$ - формах цеоліту (клинотиліт) та біомінерального сорбенту (БМС). Визначено фізико-хімічні характеристики процесів сорбції іонів  $\text{Sc}^{+3}$ . Встановлено, що сорбенти, які досліджувались, є ефективними, та можливо їх використовувати для вилучення і концентрування скандію з комплексної сировини.

Ключові слова: цеоліти, БМС- біомінеральний сорбент, скандій, адсорбція.

*Krymova V. V., Adjigafarova N. S., Fedorenko O. M. Scandium(III) sorption by zeolites // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2007. – V.20 (59). – № 2. – P. 121-125.*

Scandium (III) sorption from solutions on  $\text{Na}^+$ - and  $\text{NH}_4^+$ - forms of zeolites (clinoptilolite) and biomineral sorbent (BMS) has been investigated. The physicochemical characteristics of  $\text{Sc}^{+3}$  ions sorption processes were obtained. The researched sorbents were found effective and they may be used for extraction and concentration the  $\text{Sc}^{+3}$  ions from raw materials.

Keywords: zeolites, BMS- biomineral sorbent, scandium, adsorption.

*Поступила в редакцию 05.06.2007 г.*