

УДК 544.723:546.654:549.67

М. А. Кожемяк, О. О. ГуроваОдеський національний університет імені І.І. Мечникова
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна, e-mail: marina_kozhemyak@onu.edu.ua

СОРБЦІЯ ІОНІВ ЛАНТАНУ КЛИНОПТИЛОЛІТОМ

Досліджені закономірності сорбції іонів лантану з модельних нітратних розчинів природним сорбентом клиноптилолітом. На підставі отриманих результатів встановлено, що процес сорбції лантану клиноптилолітом описується рівнянням псевдопершого порядку та протікає в змішано дифузійному режимі. По класифікації Джайлса ізотерми адсорбції іонів лантану клиноптилолітом ставляться до ізотерм L-типу. Опис сорбційного процесу добре описуються моделями Фрейндліха, Ленгмюра, Дубініна-Радушкевича. Встановлено механізм взаємодії іонів лантану з клиноптилолітом.

Ключеві слова: сорбція, клиноптилоліт, лантан, природний сорбент, кінетика сорбції, ізотерми сорбції

Рідкоземельні метали, зокрема лантан, знаходять широке застосування в сучасний час в різних областях науки, техніки та виробництва, причому області застосування безперервно розширюються [1-6]. Шляхами надходження сполук лантану в водні об'єкти є стічні води і виробничі розчини гідрометалургійних, хімічних та інших виробництв, підприємств з переробки рідкоземельної та лантановмісної сировини. Лантан та його сполуки відносяться до числа небезпечних забруднювачів (гранично-допустимі концентрації сполук лантану в відкритих водоймах становить 0,01-0,05 мг/дм³ [7]) навколишнього середовища, так як потрапляючи в стічні води та відкриті водойми вони, згубно впливають на живі організми і можуть викликати серйозні захворювання. У зв'язку з цим актуальною є задача вилучення сполук лантану з виробничих та стічних вод відповідних підприємств.

Серед усіх найбільш поширених методів очистки природних та техногенних вод, таких як – флотація, сорбція, центрифугування, екстракція, випарювання, іонообмінна та електрохімічна очистка – від іонів лантану найбільш ефективним являється сорбція. Але не всі сорбенти [8-13], що використовуються на даний момент, дозволяють швидко та ефективно досягти бажаної мети. Тому для вирішення такої екологічної проблеми особливу увагу приділяють пошуку ефективних та недорогих сорбентів та їх широкому застосуванню

Метою цієї роботи було дослідити закономірності сорбції іонів лантану природним сорбентом клиноптилолітом та встановити механізм сорбції.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Сорбатами в роботі слугували сполуки лантану (III), які знаходились в модельних розчинах нітрату лантану. Значення рН водних розчинів дорівнювало 3. Розчини готували шляхом розчинення хімічно чистої солі $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дистильованою водою. Форма знаходження La в розчині змінювалась в залежності від рН розчину.

В якості сорбенту використовували природний клиноптилоліт Сокирницького родовища, складу, мас. %: SiO_2 – 71,5; Al_2O_3 – 13,1; Fe_2O_3 – 0,9; TiO_2 – 0,5; CaO – 3,44; MgO – 0,68; $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ – 3,03. Клиноптилоліт відносять до числа іонообмінних сорбентів катіонного типу. За допомогою ситового аналізу та мікроскопічного дослідження (монокулярний мікроскоп «Micromed»XS – 2610, оснащений камерою Горяєва) були вибрані два зразки клиноптилоліту з різним розміром фракцій: 0,20 – 0,25 мм та 1-2 мм.

Сорбцію сполук лантану клиноптилолітом проводили в статичних умовах методом обмеженого об'єму. Суть експерименту полягала в наступному: в конічні колби ємністю 250 мл, що містили 50 мл розчину сорбату додавали сорбент в кількості 30-100 мг. Колби закривали пробками та струшували (апарат для струшування Water Bath Shaker type 357) на протязі заданого часу при постійній температурі 18 ± 2 °С. Після струшування, під час якого відбувалися сорбція іонів лантану частинками клиноптилоліту, фільтрування відокремлювали водний шар від осаду та визначали кількість лантану в водній фазі. Аналіз здійснювали комплексонометрично у присутності індикатора арсеназо I за методикою, описаною в роботі [14]. Величину сорбції розраховували за відомим рівнянням [15].

Результати та їх обговорення

Проведенні дослідження, спрямовані на визначення оптимальної витрати сорбенту (клиноптилоліту), показали (рис. 1.), що при введенні все зростаючої кількості клиноптилоліту (від 30 мг до 100 мг) ступінь сорбції лантану безперервно зростає. Максимального значення ступінь сорбції сполук лантану з модельних розчинів при заданих умовах експерименту досягає 30,5 % (рН розчину 3, час сорбції 15 хв, розмір фракції клиноптилоліту 1-2 мм) і 35,1% (рН розчину 3, час сорбції 15 хв, розмір фракції клиноптилоліту 0,2-0,5 мм). З рис. 1. бачимо, що при зменшенні розміру фракції сорбенту ступінь сорбції збільшується від 30,5 % до 35,1 %. Це можна пояснити тим, що при однаковій масі сорбенту, зразок з меншим розміром фракції характеризується більшим значенням величини загальної та питомої поверхні.

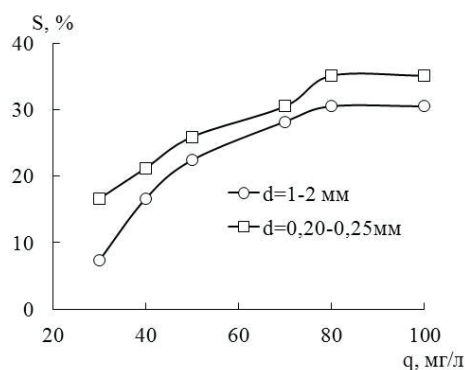


Рис. 1. Вплив витрати природного клиноптилоліту (q) на ступінь сорбції (S) іонів лантану з нітратних модельних розчинів (час сорбції 15 хв, рН 3).

Fig. 1. Effect of consumption of natural clinoptilolite (q) on the degree of sorption (S) of lanthanum ions from nitrate model solutions (sorption time of 15 min, pH 3).

Швидкість досягнення рівноваги при сорбції, разом з сорбційною ємністю, селективністю вилучення сорбату та кислотно-основними властивостями є важливою характеристикою будь-якого сорбенту і має як практичне так і теоретичне значення. З інтегральної кінетичної залежності сорбції можна визначити час, необхідний для встановлення рівноваги в системі «сорбент – розчин солі металу». Ця характеристика дозволяє оцінити можливість застосування сорбенту для вирішення ряду практичних питань з оптимізації іонообмінних процесів. Теоретична обробка кінетичних кривих, за допомогою моделей дифузійної і хімічної кінетики, дає можливість зробити висновки про механізм протікання сорбції, а також визначити лімітуючу стадію процесу, що в свою чергу теж дає можливість вирішити ряд практичних питань [16].

Кінетику сорбції іонів лантану вивчали методом обмеженого об'єму [17].

На рис. 2. представлена інтегральна кінетична крива сорбції сполук лантану клиноптилолітом із модельних нітратних розчинів. З отриманої залежності бачимо, що час досягання сорбційної рівноваги настає при $t=60$ хв.

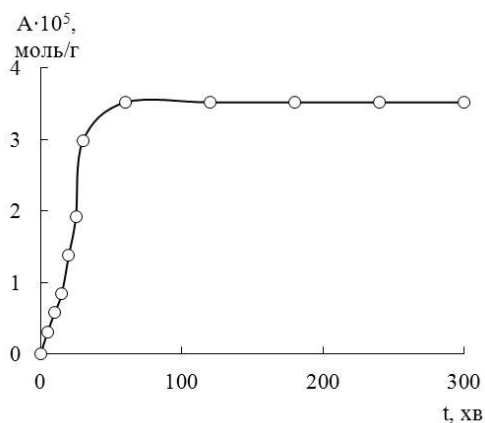


Рис. 2. Інтегральна кінетична крива сорбції La(III) клиноптилолітом з модельних нітратних розчинів ($q = 2$ г/л; pH розчину 3, $C_{La^{3+}} = 100$ мг/л, $d = 0,20 - 0,25$ мм).

Fig. 2. Integral kinetic curve of sorption of La (III) clinoptilolite from model nitrate solutions ($q = 2$ g/l pH of solution 3, $C_{La^{3+}} = 100$ mg/l, $d = 0.20 - 0.25$ mm).

Зазвичай, першим етапом вивчення кінетики сорбції є визначення найбільш повільної стадії даного процесу. При цьому використовують принцип лімітуючої стадії [18, 19]. З метою визначення лімітуючої стадії і виявлення механізму процесу сорбції отримані експериментальні данні використовували для розв'язання рівнянь (1) та (2), які описують дифузійні процеси.

$$\ln(1-F) = -K_{\text{зовн}} t, \quad (1)$$

де, $F = A/A_{\infty}$ – ступінь досягнення рівноваги в системі; A – кількість сорбованої речовини в момент часу t , моль/г; A_{∞} – кількість сорбованої речовини в стані рівноваги, моль/г; t – час сорбції, хв;

$$A = K_{\text{внутр}} t^{1/2}, \tag{2}$$

де, A – кількість сорбованої речовини в момент часу t , моль/г; t – час сорбції, хв;
 Як відомо [19], для зовнішньодифузійних процесів кінетична крива повинна бути лінійною. Якщо представити її у координатах $-\ln(1-F)=f(t)$ (рис. 3), то видно, що початкові ділянки кінетичної кривої сорбції сполук лантану клиноптилолітом мають прямолінійний характер. А далі, кінетичні криві переходять від зовнішньо дифузійного механізму до внутрішньо дифузійного (рис. 4). Це указує на те, що на початковому етапі сорбції, при незначному часі контакту фаз, дифузія в плівці розчину вносить вклад в загальну швидкість процесу. Після чого, в міру протікання процесу сорбції, вплив зовнішньої дифузії падає, а внутрішньої збільшується. Таким чином, процес сорбції лантану клиноптилолітом протікає в змішано дифузійному режимі (табл. 1), але в більшій мірі контролюється дифузією в плівці розчину, ніж в зерні сорбенту [19].

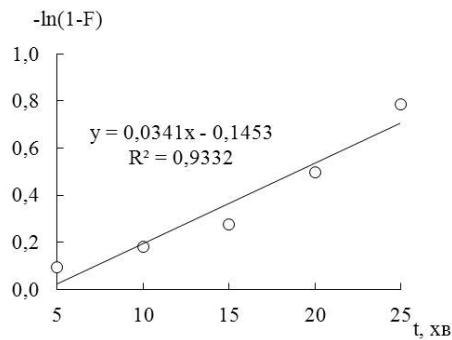


Рис. 3. Залежність $-\ln(1-F)$ від часу сорбції (t) іонів лантану природним сорбентом клиноптилолітом з модельних нітратних розчинів в координатах моделі зовнішньо дифузійного механізму.

Fig. 3. Dependence of $-\ln(1-F)$ on the sorption time (t) of lanthanum ions by the natural sorbent of clinoptilolite from model nitrate solutions in the coordinates of the externally diffusive mechanism model.

Таблиця 1

Константи швидкості зовнішньої та внутрішньої дифузії

Table 1

External and internal diffusion rate constants

Зовнішня дифузія		Внутрішня дифузія	
$k_{\text{зовн}}, \text{хв}^{-1}$	R^2	$k_{\text{внутр}}, \text{г/моль}$	R^2
0,0341	0,9332	0,5684	0,9217

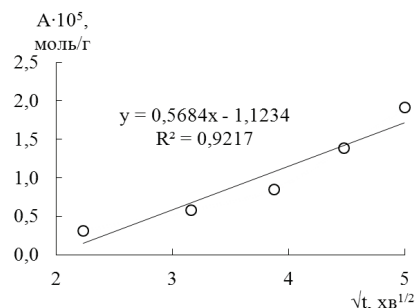


Рис. 4. Залежність сорбції (A) від часу сорбції (t) іонів лантану клиноптилолітом в координатах моделі внутрішньо дифузійного механізму.

Fig. 4. Sorption (A) dependence on the sorption time (t) of lanthanum ions of clinoptilolite in the coordinates of the model of the intrinsically diffusion mechanism

Для визначення вкладу хімічної стадії в процес сорбції сполук лантану природним клиноптилолітом використовували моделі псевдопершого та псевдодругого порядку, які описуються інтегральними рівняннями (3) та (4):

$$A = A_{\infty} (1 - e^{-K_1 t}), \quad (3)$$

$$A = \frac{t}{\frac{1}{K_2 A_{\infty}^2} + \frac{t}{A_{\infty}}}, \quad (4)$$

або в лінійній формі (5) та (6):

$$\ln(A_{\infty} - A) = \ln A_{\infty} - K_1 t, \quad (5)$$

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{K_2 \cdot A_{\infty}^2} + \frac{1}{A_{\infty}} \cdot t, \quad (6)$$

де, A_{∞} і A – кількість сорбованого лантану на одиницю маси сорбенту в стані рівноваги і в момент часу t відповідно, моль/г; K_1 – константа швидкості сорбції моделі псевдопершого порядку, хв⁻¹; K_2 – константа швидкості сорбції моделі псевдодругого порядку, г·(моль·хв)⁻¹.

Виходячи з рис. 5 та 6, можемо зробити висновок, що процес сорбції лантану природним сорбентом клиноптилолітом описується моделлю псевдопершого порядку, так як коефіцієнт лінійної кореляції при цьому вищий, ніж для моделі псевдодругого порядку, а значення експериментальних і розрахованих величин рівноважної сорбції близькі (табл. 2). Це може свідчити про наявність активного центру однієї природи на поверхні клиноптилоліту для сорбції лантану [10, 18].

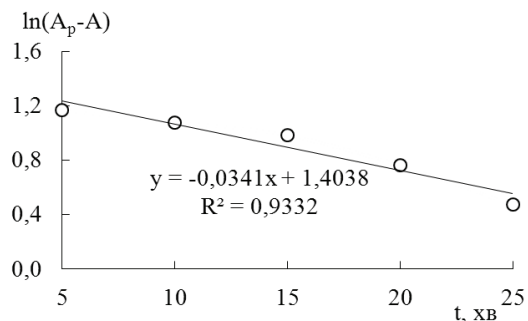


Рис. 5. Кінетика сорбції сполук лантану природним сорбентом клиноптилолітом в координатах моделі псевдопершого порядку.

Fig. 5. The kinetics of sorption of lanthanum compounds by the natural sorbent clinoptilolite in the coordinates of the pseudo-first order model.

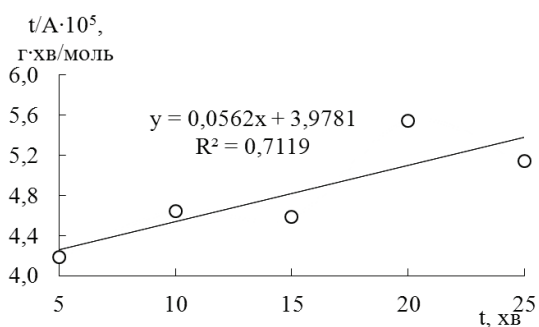


Рис. 6. Кінетика сорбції сполук лантану природним сорбентом клиноптилолітом в координатах моделі псевдодругого порядку.

Fig. 6. Kinetics of sorption of lanthanum compounds by natural sorbent clinoptilolite in the coordinates of the pseudo-second order model.

Таблиця 2

Константи в кінетичних сорбційних моделях

Table 2

Constants in kinetic sorption models

A _p · 10 ⁵ (експ.), моль/г	Модель псевдопершого порядку			Модель псевдодругого порядку		
	A _p · 10 ⁵ , моль/г	k ₁ , хв ⁻¹	R ²	A _p · 10 ⁵ , моль/г	k ₂ , г/моль · хв	R ²
3,52	4,07	0,04	0,93	17,79	79,59	0,71

При вивченні рівноважної сорбції лантану (III), розчини, що містили 0,1 г клиноптилоліту в 50 мл розчину нітрату лантану концентрацією (10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 мг/л) струщували при постійній температурі 18 ± 2 °C протягом 60 хв, так як саме за цей час встановлюється рівновага в системі.

На рис. 7 представлена ізотерма сорбції іонів лантану з модельного нітратного розчину.

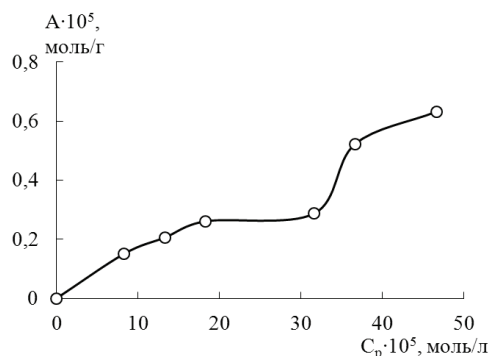


Рис. 7. Изотерма сорбции соединений лантана природным сорбентом клиноптилолитом из модельного нитратного раствора.

Fig. 7. The isotherm of sorption of lanthanum compounds by natural sorbent clinoptilolite from model nitrate solution.

За класифікацією Джайлса [20] ізотерми сорбції лантану природним клиноптилолітом мають форму ізотерм L – класу.

Для отримання кількісних характеристик сорбції сполук лантану (III) на клиноптилоліті експериментальні результати були оброблені за допомогою сорбційних рівнянь Ленгмюра (7), Фрейндліха (10) та Дубініна – Радушкевича (11) в лінійній формі.

Модель Ленгмюра (10) заснована на тому, що поглинання сорбату відбувається на енергетично однорідних сорбційних центрах [15].

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}\beta} \frac{1}{C_p}, \quad (7)$$

де, A_{∞} – значення граничної питомої сорбції, моль/г; C_p – рівноважна концентрація сорбтиву, моль/л; β – константа сорбційної рівноваги, що не враховує вплив розчинника на процес сорбції і зв'язана з константою K_L – константа Ленгмюра, яка характеризує енергію сорбції і враховує конкурентну сорбцію розчинника за співвідношенням:

$$K_L = \gamma \cdot \beta \cdot \frac{\omega_B}{\omega}, \quad (8)$$

де, γ – число моль розчинника в 1 кг (для водних розчинів $\gamma=55,5$); ω_B та ω – площі, які займають молекули розчинника (в даному випадку води) і молекули сорбату на поверхні сорбенту, відповідно.

Значення стандартної вільної енергії Гіббса сорбції ($\Delta G^0_{\text{сорб}}$) розраховували за рівнянням:

$$\Delta G^0_{\text{сорб}} = -RT \ln K_L. \quad (9)$$

Модель Фрейндліха (10) застосовують для опису сорбції на енергетично неоднорідних поверхнях, тому в першу чергу відбувається заповнення сорбційних центрів з максимальною енергією.

$$\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p, \quad (10)$$

де, K_F – константа Фрейндліха, що характеризує сорбційну ємність сорбенту при одиничній рівноважній концентрації сорбату і відображає його відносну сорбційну ємність; n – константа, що характеризує інтенсивність сорбційного процесу і розподіл активних центрів [15]

Рівняння Дубініна – Радушкевича (11) застосовується для опису сорбції на мікропористих сорбентах – воно більш загальне, ніж рівняння Ленгмюра, тому що не бере до уваги умови однорідності поверхні сорбату і сталість сорбційного потенціалу [15].

$$\ln A = \ln A_\infty - \frac{R^2 T^2}{K} \left[\ln \left(1 + \frac{1}{C_p} \right) \right], \quad (11)$$

де, A_∞ – значення граничної питомої сорбції, моль/г; E – характеристична енергія сорбції, що дорівнює $E = (-2K)^{-0,5}$; $\epsilon = RT \ln(1+1/C_p)$ – сорбційний потенціал.

За значенням характеристичної енергії сорбції E можна визначити механізм сорбції: при $E < 8$ кДж/моль має місце фізична сорбція, при $8 < E < 16$ кДж/моль – іонний обмін або хемосорбція.

Порівнюючи використані рівняння Ленгмюра і Фрейндліха, при описанні ізотерм сорбції, можна зробити висновок про те, що рівняння Фрейндліха є більш обмеженим у застосуванні, оскільки не дає можливості розрахувати значення граничної сорбційної ємності та не може використовуватись при обчисленні термодинамічних параметрів сорбції.

Дослідження ізотерм сорбції за допомогою рівнянь Ленгмюра (7), Фрейндліха (10) та Дубініна – Радушкевича (11) показало, що експериментально ізотерма сорбції лантану з модельних нітратних розчинів природним сорбентом клиноптилолітом добре описується всіма рівняннями ізотерм сорбції в однаковому інтервалі рівноважних концентрацій з високими та близькими за значеннями коефіцієнтами лінійної кореляції (табл. 3).

З даних таблиці слідує, що досліджуваний природний клиноптилоліт є ефективним сорбентом для вилучення сполук лантану з модельних нітратних розчинів. Отримане значення ΔG^0 сорбції свідчить про достатньо високу спорідненість сорбенту до сорбату і доцільність використання клиноптилоліту для вилучення

Таблиця 3

Результати обробки експериментальних ізотерм сорбції сполук лантану природним сорбентом клиноптилолітом

Table 3

The results of the treatment of experimental isotherms of sorption of lanthanum compounds with natural sorbent clinoptilolite

Рівняння Ленгмюра			Рівняння Фрейндліха			Рівняння Дубініна – Радушкевича		
$K_L \cdot 10^{-5}$, л/моль	ΔG^0 , кДж/моль	R ²	n	K_F , моль/л	R ²	E, кДж/моль	$A_{\infty} \cdot 10^5$, моль/г	R ²
37,48	-36,87	0,98	1,17	23,32	0,99	12,7	5,9	0,95

сполук лантану з модельних нітратних розчинів [18]. А, отже, і для очистки стічних вод, які містять іони РЗЕ в тому числі і лантану. Отримане значення характеристичної енергії сорбції за рівнянням Дубініна–Радушкевича лежить в межах $8 < E < 16$ кДж/моль, що свідчить про протікання іонного обміну або хемосорбції. Так як клиноптилоліт відносять до іонообмінних сорбентів, то ми можемо говорити про протікання іонного обміну під час сорбції іонів лантану клиноптилолітом.

ВИСНОВКИ

На основі наведених досліджень та отриманих результатів можна зробити наступні висновки. Клиноптилоліт є ефективним сорбентом лантановмісних сполук з модельних нітратних розчинів.

Встановлено, що процес сорбції сполук лантану природним сорбентом клиноптилолітом з модельних нітратних розчинів описується рівнянням псевдопершого порядку та протікає у змішано-дифузійному механізмі.

Показано, що ізотерма сорбції іонів лантану добре описується усіма дослідженими рівняннями ізотерм сорбції в однаковому інтервалі рівноважних концентрацій з високими та близькими за значеннями коефіцієнтами лінійної кореляції. Сорбція іонів лантану природним сорбентом клиноптилолітом протікає за іонообмінним механізмом.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Михайлов В.А. Редкоземельные руды мира : Геология, ресурсы, экономика : монография. К. : Издательско-полиграфический центр «Киевский университет», 2010. – 223 с.
2. Ажажа В.М., Борц Б.В., Ванжа А.Ф., Рыбальченко Н.Д., Шевякова Э.П. Возможности применения редкоземельных элементов при создании конструкционных материалов для атомной промышленности Украины // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – № 1. – С. 195 – 201.
3. Михайличенко А.И. О перспективах извлечения редкоземельных элементов и продуктов переработки апатита // Труды НИУИФ. – М., 2011. – С.142-148.
4. Зеликман А.Н., Корицунов Б.Г. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1991. – 432 с.
5. Виллани Ф. Редкоземельные элементы. Технология и применение. – М.: Металлургия, 1985. – 376 с.
6. Никулин А.А. Металлы для высоких технологий: тенденции мирового рынка редкоземельных элементов // Проблемы национальной стратегии. – 2014. – № 1 (22). – С. 134 – 152.
7. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1979. – 160 с.

8. Кожемяк М.А. Адсорбция ионов лантана каолином // Вісник ОНУ. Хімія. – 2019. – Т. 23, №4. – С. 86 – 96. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4\(68\).147822](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4(68).147822)
9. Терещенкова А.А., Статкус М.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Сорбционное концентрирование лантана на модифицированных малополярных сорбентах // Вестник МГУ. Серия Химия. – 2013. – Т. 54, № 4. – С. 203 – 209.
10. Дампилова Б.В. Сорбция ионов лантана природными цеолитами / Автореф. дис. на соискание науч. степени кандидата хим. наук: 02.00.04 «Физическая химия» – Иркутск, 2012. – 16 с.
11. Тихонова Л.П., Гоба В.Е., Ковтун М.Ф., Тарасенко Ю.А., Хаврюченко В.Д., Любчик С.Б., Бойко А.Н. Сорбция ионов металлов из многокомпонентных водных растворов активными углями, полученными из отходов // Журн. приклад. химии. – 2008. – Т. 81, № 8. – С. 1269 – 1276.
12. Кожевникова Н.М. Сорбция ионов празеодима (III) из водных растворов природным клиноптилолитсодержащим туфом // Журн. физич. химии. – 2012. – Т. 86, №1. – С. 135 – 138.
13. Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л. Селективность сорбции лантана на природных цеолитсодержащих туфах Забайкалья // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2004. – №8, Часть II. – С. 47- 48.
14. Сальникова Е.В., Мурашимова М.Л., Стряпков А.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 157 с.
15. Щукин Д.Е., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
16. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Засухин А.С., Осипова В.А., Горбунова Е.М., Ларина Т.Ю. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15, № 1. – С. 87-95.
17. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М: Химия. – 1980. – 336 с.
18. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. – 152 с.
19. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л. Химия, 1982. – 168 с.
20. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. – М.: Мир, 1986. – 488 с.

Стаття надійшла до редакції 12.07.2019

М. А. Кожемяк, О. О. Гурова

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина, marina_kozhemyak@onu.edu.ua

СОРБЦИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА КЛИНОПТИЛОЛИТОМ

Исследованы закономерности сорбции ионов лантана из модельных нитратных растворов природным сорбентом клиноптилолитом. На основании полученных результатов установлено, что процесс сорбции лантана клиноптилолитом описывается уравнением псевдопершого порядка и протекает в смешанно диффузном режиме. По классификации Джайлса изотермы адсорбции ионов лантана клиноптилолитом относятся к изотермам L-типа. Описание сорбционного процесса хорошо описываются моделями Фрейндлиха, Ленгмюра, Дубинина-Радушкевича. Установлен механизм взаимодействия ионов лантана с клиноптилолитом.

Ключевые слова: сорбция, клиноптилолит, лантан, природный сорбент, кинетика сорбции, изотермы сорбции.

M. A. Kozhemiak, O. O. Gurova

Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine;
e-mail:marina_kozhemyak@onu.edu.ua

SORPTION OF IONS LANTHANUM BY CLINOPTILOLITE

The patterns of sorption of lanthanum ions from model nitrate solutions by the natural sorbent clinoptilolite were investigated. It was shown that clinoptilolite is a rather effective sorbent of lanthanum ions. The kinetics of adsorption of lanthanum ions by clinoptilolite was studied. Based on the results obtained, it was established that the external and internal diffusion is the limiting stage of the process. Along with this, a certain contribution to the overall rate of the process is introduced and the stage of interaction of the adsorbed ions with the functional groups of clinoptilolite. According to Giles's classification the isotherms of adsorption of lanthanum ions by clinoptilolite belong to L-type isotherms. To obtain quantitative characteristics of the sorption of lanthanum ions on clinoptilolite, the experimental results were processed using sorption models of Langmuir, Freundlich, and Dubinin – Radushkevich. It has been established that experimentally the isotherm of sorption of lanthanum from model nitrate solutions by the natural sorbent clinoptilolite is well described by all models in the same range of equilibrium concentrations. The obtained value $\Delta G_{\text{sorb}}^0 = -36.87$ kJ/mol indicates a rather high affinity of the sorbent for the sorbate and the advisability of using clinoptilolite to extract lanthanum compounds from model nitrate solutions. Using the Dubinin-Radushkevich model, which indicates the nature of sorbate sorption on the sorbent, it was calculated average free energy of sorption. Calculations showed that the value of the free energy of sorption $E = 12$ kJ/mol indicates the chemical nature of the interaction of the sorbate with the sorbent. Thus, the process of sorption of lanthanum ions on the surface of clinoptilolite proceeds according to the ion-exchange mechanism, and the fixation of lanthanum ions has a chemical nature.

Keywords: sorption, clinoptilolite, lanthanum, natural sorbent, sorption kinetics, sorption isotherms.

REFERENCES

1. Mikhailov V.A. *Redkozemel'nyye rudy mira : Geologiya, resursy, ekonomika : monografiya* [Rare Earth Ores of the World: Geology, Resources, Economics: Monography] Publishing and Printing Center «Kiev University», Kiev, 2010, 223 p. (in Russian)
2. Azhazha V.M., Borts B.V., Vanzha A.F., Rybal'chenko N.D., Shevyakova E.P. *Vozmozhnosti primeneniya redkozemel'nykh elementov pri sozdanii konstruktsionnykh materialov dlya atomnoy promyshlennosti ukrainy*. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki*, 2008, no 1, pp. 195-201. (in Russian)
3. Mikhaylichenko A.I. *On the prospects for the extraction of rare earth elements and apatite processing products*. Proceedings of NIUIF. Moscow, 2011, pp. 142-148. (in Russian)
4. Zelikman A.N., Korshunov B.G. *Metallurgiya redkikh metallov* [Metallurgy of rare metals]. Metallurgiya, Moscow, 1991, 432 p. (in Russian)
5. Villani F. *Redkozemel'nyye elementy. Tekhnologiya i primeneniye* [Rare earth elements. Technology and application]. Metallurgiya, Moscow, 1985, 376 p. (in Russian)
6. Nikulin A.A. *Metally dlya vysokikh tekhnologiy: tendentsii mirovogo rynka redkozemel'nykh elementov*. *Problemy natsional'noy strategii*, 2014, no 1, pp.134-152. (in Russian)
7. Grushko Ya.M. *Vrednyye neorganicheskiye soyedineniya v promyshlennykh stochnykh vodakh* [Harmful inorganic compounds in industrial wastewater]. Khimiya, Leningrad, 1979, 160 p. (in Russian)
8. Kozhemiak M.A. *Adsorption of ions lanthanum by kaolin*. *Visn. Odes. nac. univ., Him*, 2019, no 4, pp. 86-96. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4\(68\).147822](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4(68).147822) (in Russian)
9. Tereshchenkova A.A., Statkus M.A., Tikhomirova T.I., Tszin G.I. *Sorbtsionnoye kontsentrirvaniye lantana na modifitsirovannykh malopolyarnykh sorbentakh*. *Vestnik MGU. Seriya Khimiya*, 2013, vol. 54, no 4, pp. 203–209. (in Russian)

10. Dampilova B.V. *Sorbtsiya ionov lantana prirodnymi tseolitami*. Avtoref. dis. na soiskaniye nauch. stepeni kandidata khim. Nauk. [Sorption of lanthanum ions by natural zeolites. Abstract for the degree of Candidate of Chemical Sciences]. Irkutsk, 2012, 16 p. (in Russian)
11. Tikhonova L.P., Goba V.E., Kovtun M.F., Tarasenko Yu.A., Khavryuchenko V.D., Lyubchik S.B., Boiko A.N. *Sorption of metal ions from multicomponent aqueous solutions by activated carbons produced from waste*. Russ. J. Appl. Chem., 2008, vol. 81, no 8, pp. 1348–1355. <https://doi.org/10.1134/S1070427208080065>
12. Kozhevnikova N.M. *Sorption of praseodymium(III) ions from aqueous solutions by a natural clinoptilolite-containing tuff*. Russ. J. Phys. Chem. A, 2012, vol. 86, no 1, pp. 127 – 130. <https://doi.org/10.1134/s0036024412010177>
13. Dampilova B.V., Zonkhoyeva E.L. *Selektivnost' sorbtsii lantana na prirodnikh tselitsoderzhashchikh tufakh Zabaykal'ya*. Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova, 2004, no 8, Part II, pp. 47–48. (in Russian)
14. Sal'nikova Ye.V., Muraslimova M.L., Stryapkov A.V. *Metody kontsentrirvaniya i razdeleniya mikroelementov: uchebnoye posobiye* [Methods of concentration and separation of trace elements: study guide]. GOU OGU, Orenburg, 2005, 157 p. (in Russian)
15. Shchukin D.Ye., Pertsov A. V., Amelina Ye.A. *Kolloidnaya khimiya* [Colloid chemistry]. Vysshaya shkola, Moscow, 2004, 445 p. (in Russian)
16. Neudachina L.K., Petrova Yu.S., Zasukhin A.S., Osipova V.A., Gorbunova Ye.M., Larina T.Yu. *Kinetika sorbtsii ionov tyazhelykh metallov piridiletirovanykh aminopropilpolisiloksanom*. Analitika i kontrol', 2011, vol. 15, no 1, pp. 87-95. (in Russian)
17. Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. *Kompleksoobrazuyushchiye ionity (kompleksity)* [Complex-forming ion exchangers (complexites)]. Khimiya, Moscow, 1980, 336 p. (in Russian)
18. Kokotov YU.A. *Ionity i ionnyy obmen* [Ionites and ion exchange.]. Khimiya, Leningrad, 1980, 152 p. (in Russian)
19. Smirnov A.D. *Sorbtsionnaya ochistka vody* [Sorption water purification]. Khimiya, Leningrad, 1982, 168 p. (in Russian)
20. Parfit G., Rochester K. *Adsorbtsiya iz rastvorov na poverkhnostyakh tverdykh tel* [Adsorption from solutions on solid surfaces]. Mir, Moscow, 1986, 488 p. (in Russian).