

УДК 544.723:546.654:549.623.91

**М. А. Кожемяк**Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова  
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина, marina\_kozhemyak@onu.edu.ua

## АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА КАОЛИНОМ

Представлены результаты исследований адсорбции ионов лантана из водных растворов каолином. Установлено, что изотермы адсорбции ионов лантана каолином по классификации Джайлса относятся к изотермам L-типа. Описание адсорбционного процесса проводилось моделями Фрейндлиха, Ленгмюра, Хилла-де Бура, Дубинина-Радушкевича. Расчёты показали, что наилучшим образом данные по адсорбции описываются моделью Ленгмюра. Установлен механизм взаимодействия ионов лантана с каолином.

**Ключевые слова:** адсорбция, каолин, лантан, природный адсорбент, изотермы адсорбции

Редкоземельные металлы, в частности лантан, находят широкое применение в современное время в различных областях науки, техники и производства, причем области применения непрерывно расширяются [1-4]. Пути поступления соединений лантана в водные объекты являются сточные воды и производственные растворы гидрометаллургических, химических и других производств, предприятий по переработке редкоземельного и урансодержащего сырья. Лантан и его соединения относятся к числу опасных загрязнителей (предельно-допустимые концентрации соединений лантана в открытых водоемах составляет 0,01-0,05 мг/дм<sup>3</sup> [5]) окружающей среды, так как попадая в сточные воды и открытые водоемы они, пагубно воздействуют на живые организмы и могут вызвать серьезные заболевания. В связи с этим актуальной является задача извлечения соединений лантана из производственных и сточных вод соответствующих предприятий.

Существуют различные способы очистки природных и сточных вод от ионов редкоземельных элементов. Наиболее распространенным является адсорбционная технология очистки сточных вод [6]. В качестве адсорбентов используют различные синтетические и природные адсорбенты. В последние десятилетия в виду высокой стоимости и дефицитности синтетических адсорбентов стали уделять больше внимания природным адсорбентам (в силу их относительно низкой стоимости и широкого распространения), таким как каолин (каолинит), монтмориллоинит, цеолиты, цеолитовые туфы и другие алюмосиликаты [7-12].

Целью настоящей работы явилось изучение закономерностей и механизма адсорбции ионов лантана из разбавленных растворов с помощью каолина.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили разбавленные  $((0,72-7,19) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>). водные растворы нитрата лантана, содержащие от 10 до 100 мг лантана в литре. Растворы готовили растворением в дистиллированной воде соли  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации «х.ч.».

В качестве адсорбента ионов лантана использовали каолин Глуховецкого месторождения - глинистый минерал из группы водных силикатов алюминия. Химический состав  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ ; содержание оксидов металлов: 40,55%  $SiO_2$ , 39,88%  $Al_2O_3$ , 1,64 %  $TiO_2$ , 0,55 %  $Fe_2O_3$ , 0,40 %  $CaO$ , 0,61%  $MgO$  и 16,37%  $H_2O$  [13]. Удельная поверхность каолина  $12 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер частиц 30 - 40 мкм, плотность  $2,55 \text{ г}/\text{м}^3$ , радиус пор 2 - 10 нм.

Исследования по изучению адсорбции лантана каолином проводили следующим образом: в колбы емкостью  $0,25 \text{ дм}^3$  помещали по  $0,1 \text{ дм}^3$  раствора нитрата лантана с концентрациями 10-100 мг лантана в  $1 \text{ дм}^3$  (соответственно  $(0,72-7,19) \times 10^{-4}$  моль/ $\text{дм}^3$ ) вводили определенное количество адсорбента. Колбу закрывали хорошо притертой пробкой и встряхивали на аппарате Elpan type 357 с частотой колебаний 150 кол/мин в течение 15 мин (этого времени встряхивания, как показали специально проведенные опыты, было достаточно для установления в системе адсорбционного равновесия), изменяя такие факторы, как: расход адсорбента ( $q_{\text{адс}} = 0,2-3,0 \text{ г}/\text{дм}^3$ ), исходная концентрация ионов лантана ( $C_{\text{La}^{3+}} = 10-100 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ), значения pH растворов (pH = 3 – 8) и температура ( $T = 293, 303, 313 \text{ К}$ ). После встряхивания, во время которого происходила адсорбция ионов лантана частицами каолина, фильтрованием отделяли водный слой от осадка и определяли количество лантана в водной фазе. Анализ осуществляли комплексонометрически в присутствии индикатора арсеназо I по методике, описанной в работе [14]. Величину адсорбции рассчитывали по известному уравнению [15].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования, направленные на установление оптимального расхода каолина (адсорбента) показали (рис.1.), что при введении все возрастающих количеств каолина (от 0,1 до  $3,0 \text{ г}/\text{дм}^3$ ) степень адсорбционного извлечения лантана увеличивается и достигает ~18 % (pH 3), 30 % (pH 6) при расходе адсорбента  $2,0 \text{ г}/\text{дм}^3$ .

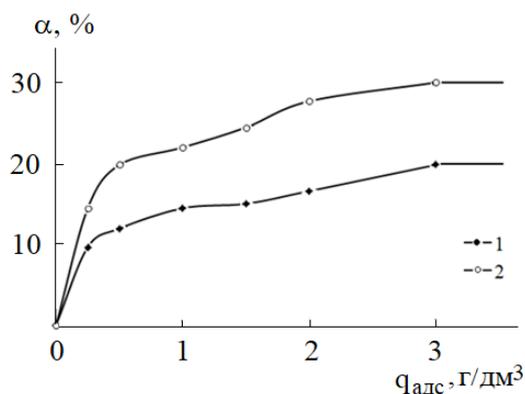


Рис. 1. Влияние расхода ( $q_{\text{адс}}$ ) адсорбента на степень ( $\alpha$ ) адсорбционного извлечения ионов лантана. pH: 3(1); 6 (2).

Кинетика адсорбции ионов лантана каолином описывается уравнением первого порядка

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt, \quad (1)$$

где  $C_0$  - начальная концентрация ионов лантана в растворе, отвечающая моменту времени  $t=0$ ;  $C$  - концентрация ионов лантана в растворе к моменту времени  $t$ ;  $k$  - константа скорости процесса адсорбции.

Экспериментально установлено, что время достижения адсорбционного равновесия составляет 15 мин (рис. 2). Значения констант скорости адсорбции, найденные путем графического решения уравнения (1) составляют  $0,10 \text{ мин}^{-1}$  (рН 3) и  $0,12 \text{ мин}^{-1}$  (рН 6).

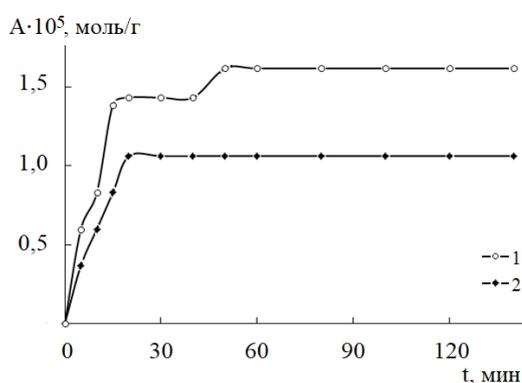


Рис. 2. Кинетика адсорбции ионов лантана каолином. рН: 3 (1); 6 (2).  $C_{La}^{3+} = 100 \text{ мг/дм}^3$ .

Закономерности адсорбции ионов лантана каолином изучали путем влияния концентрации исходного раствора, рН и температуры на величину адсорбции. В результате установили, что с увеличением концентрации ионов лантана в исходном растворе растет величина адсорбции (рис. 3).

Проведенные исследования показали что изотермы адсорбции ионов лантана каолином (рис.3) по классификации Джайлса [16] можно отнести к изотермам L-типа.

Из рисунка 3 видно, что наиболее эффективно процесс адсорбции протекает при рН 8, т.к. ионы лантана уже находятся в форме гидроксида и поэтому величина адсорбции увеличивается. Это обусловлено тем, что поверхность каолинита, в результате диссоциации силанольных (-Si-OH) групп, имеет отрицательный заряд, дает возможность замещения ионов  $H^+$  в OH-группах и катионов щелочных и щелочноземельных металлов в алюмосиликатном каркасе. Поэтому на поверхности каолина образуется двойной электрический слой, через который диффундируют продукты гидролиза ионов лантана. В кислой же среде происходит частичное разрушение структуры каолина, что приводит к десорбции лантана в раствор [17].

С целью получения основных количественных характеристик адсорбционного взаимодействия ионов лантана с частицами каолина, была сделана попытка применения к экспериментально полученным изотермам адсорбции некоторых адсорбционных моделей: Ленгмюра, Фрейндлиха, Хилла-де Бура и Дубинина-Радушкевича, которые приведены в табл. 1 [15].

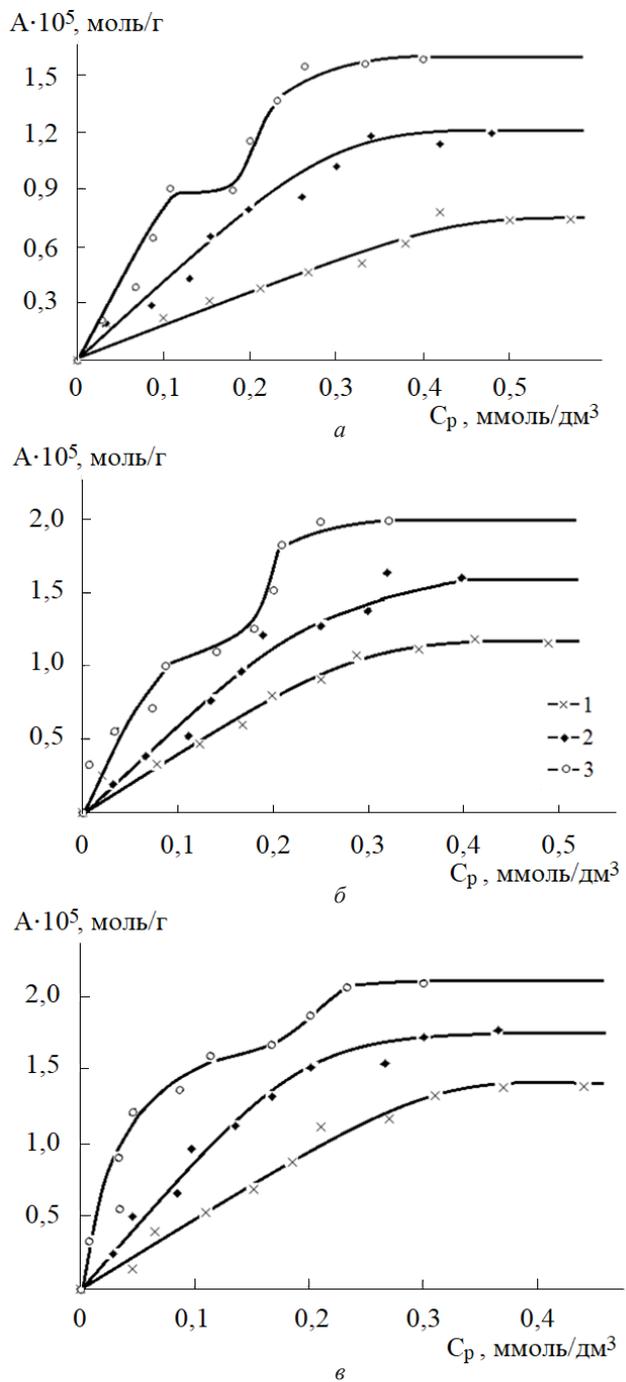


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов лантана каолином.  
 pH: 3 (1); 6 (2); 8 (3). t, 0С: 20 (а), 30 (б), 40 (в).

Таблица 1  
**Модели, применяемые для описания изотерм адсорбции ионов лантана каолином**

Модель	Уравнение	Линейная форма
Ленгмюра	$A = \frac{A_{\infty} K_L C_p}{(1 + K_L C_p)}$	$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K_L} \cdot \frac{1}{C_p}$
Фрейндлиха	$A = K_F C_p^{1/n}$	$\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p$
Хилла-де Бура	$\frac{C}{C_0} = K_2 \frac{\Theta}{1 - \Theta} \cdot e^{\frac{\Theta}{1 - \Theta}} \cdot e^{-K_1 \Theta}$	$\frac{\Theta}{1 - \Theta} + \ln\left(\frac{\Theta}{1 - \Theta}\right) - \ln C_p = \ln K_1 + K_2 \Theta$
Дубинина-Радушкевича	$A = A_{\infty} \exp(-K_{д-р} \cdot \varepsilon^2)$	$\ln A = \ln A_{\infty} - K_{д-р} \varepsilon^2$

В приведенных уравнениях  $A$  - адсорбция ионов  $\text{La}^{3+}$ , моль/г;  $A_{\infty}$  - предельная адсорбция ионов  $\text{La}^{3+}$ , моль/г;  $C_p$  - равновесная концентрация раствора, моль/дм<sup>3</sup>;  $K_L$  - константа адсорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса адсорбции, дм<sup>3</sup>/моль;  $1/n$  - коэффициент неоднородности поверхности;  $n$  - константа изотермы Фрейндлиха, показывающая отклонения величины адсорбции от прямолинейного участка изотермы. (Значения этого критерия можно связать с отклонениями от линейного характера зависимости величина адсорбции-концентрация раствора следующим образом: если  $n=1$ , адсорбция описывается линейной зависимостью, если  $n < 1$ , адсорбция представляет собой химический процесс, если  $n > 1$ , процесс адсорбции имеет физическую природу);  $K_F$  - константа изотермы Фрейндлиха, соответствующая адсорбционной емкости (дм<sup>3</sup>)<sup>1/n</sup>(моль)<sup>1-1/n</sup>/г;  $Q$  - степень заполнения монослоя;  $K_1$  - константа изотермы Хилла-де-Бура;  $K_2$  - константа изотермы Хилла-де-Бура;  $K_{д-р}$  - константа (моль<sup>2</sup>/кДж<sup>2</sup>), связанная с энергией адсорбции;  $\varepsilon$  - потенциал Поляни (кДж/моль), отражающий изотермическую работу переноса одного моля  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  из объема равновесного раствора к поверхности адсорбента и определяемый из выражения  $\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_p}\right)$ , где  $R$  - универсальная газовая постоянная (8,314·10<sup>-3</sup> кДж/(моль×К)) и  $T$  - температура (К).

Модель Ленгмюра основана на том, что на поверхности адсорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата, а все активные центры обладают равной энергией и энтальпией. Модель Фрейндлиха применяют для описания адсорбции на гетерогенной поверхности. Так как адсорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, то в первую очередь происходит заполнение активных адсорбционных центров с максимальной энергией. Модель адсорбции Хилла-де Бура, связывает количество адсорбированного вещества, выраженное через степень заполнения монослоя, с равновесной относительной концентрацией и учитывает взаимодействие между адсорбированными молекулами.

Для определения значения констант, входящих в уравнения изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Хилла-де-Бура, использовали линеаризованные уравнения данных моделей (табл. 1). Полученные значения параметров, входящих в уравнения моделей, а также коэффициенты корреляции представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения параметров адсорбции ионов лантана каолином, рассчитанные с помощью уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Хилла-де Бура

Параметры модели	рН 3			рН 6		
	Т, К			Т, К		
	293	303	313	293	303	313
<b>Модель Фрейндлиха</b>						
$1/n$	0,7545	0,8154	0,7334	0,766	0,8794	0,765
$n$	1,32	1,23	1,36	1,31	1,14	1,31
$K_F, \text{дм}^3/\text{г}$	0,0023	0,0075	0,0046	0,0047	0,0184	0,0092
$R^2$	0,9687	0,9751	0,9595	0,9534	0,9719	0,9428
<b>Модель Ленгмюра</b>						
$A_\infty \cdot 10^5, \text{моль}/\text{г}$	1,72	3,33	5,02	2,5	5,34	8,71
$\beta, \text{дм}^3/\text{моль}$	1431,47	1392,79	1102,09	3110,32	1196,10	993,77
$K_L, \text{дм}^3/\text{моль}$	40911,41	39807,35	31497,73	88892,84	34184,60	28401,95
$\Delta G^\theta, \text{кДж}/\text{моль}$	-25,80	-26,68	-26,96	-28,72	-26,30	-26,67
$R^2$	0,9844	0,9849	0,9763	0,9574	0,9895	0,9645
<b>Модель Хилла-де Бура</b>						
$K_1, \text{дм}^3/\text{моль}$	1190,23	1245,88	1617,93	1221,82	1124,51	1024,75
$K_2$	2,2	1,8	2,7	5,4	2,0	2,1
$R^2$	0,9030	0,8876	0,9145	0,9095	0,9597	0,9309

Как показывают расчеты, уравнение Фрейндлиха может быть использовано только на начальном участке изотермы, причем значения констант  $1/n$  не должно превышать 1, поскольку характеризует отклонение изотермы от прямой линии. Величина  $n$ , показывающая интенсивность адсорбции больше 1, следовательно, процесс имеет физическую природу. Уравнение Фрейндлиха можно использовать только для небольших степеней заполнения адсорбента.

Уравнение Ленгмюра справедливо в более широком интервале концентраций, практически до точки перегиба изотерм. Однако, это уравнение описывает адсорбцию на однородной поверхности без учета взаимодействия адсорбированных молекул друг с другом. Учесть ассоциацию адсорбированных молекул адсорбата в поверхностном слое позволяет уравнение нелокализованной адсорбции Хилла-де Бура. В прямолинейных координатах оно выполнимо при степенях заполнения адсорбента не превышающих значение  $Q = 0,3-0,5$ .

Константы адсорбционного равновесия, характеризующие взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью адсорбента, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и Хилла-де-Бура, практически совпадают.

Константа  $K_2$  в уравнении Хилла-де-Бура характеризует ассоциацию молекул адсорбата в поверхностном слое. Известно, если  $K_2$  лежит в пределах от 0 до 1, то наблюдается очень слабое межмолекулярное взаимодействие, если  $K \geq 10$  – сильное межмолекулярное взаимодействие.

Значения коэффициентов корреляции ( $R^2$ ) при линейаризации изотермы мономолекулярной адсорбции ионов лантана частицами каолина показывают, что адсорбция с максимальной вероятностью описывается уравнением Ленгмюра.

Уравнение Ленгмюра описывает локализованную адсорбцию, поэтому можно полагать, что лантансодержащие соединения достаточно прочно закрепляются на поверхности каолина за счет химических взаимодействий. В результате такого взаимодействия ионы водорода вытесняются в объемную фазу и рН среды уменьшается.

Несмотря на то, что описанные модели широко используются, они не дают информации о механизме адсорбции. Поэтому для того, чтобы установить механизм адсорбционного процесса, экспериментально полученные изотермы адсорбции ионов лантана каолином были проверены с помощью модели Дубинина-Радушкевича [2] (табл. 1), так как она не предполагает гомогенности поверхности или постоянства адсорбционного потенциала и применяется для того, чтобы различить физическую и химическую адсорбцию.

Значения параметров адсорбции ионов лантана каолином, рассчитанные с помощью уравнения Дубинина-Радушкевича представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Значения параметров адсорбции ионов лантана каолином, рассчитанные с помощью уравнения Дубинина-Радушкевича**

Параметры модели	Т, К		
	293	303	313
<b>рН 3</b>			
$K_{д-р}$ , моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup>	0,0076	0,0074	0,0072
$A_{\infty} \cdot 10^5$ , моль/г	1,01	1,74	4,42
$E$ , кДж/моль	8,11	8,22	8,33
<b>рН 6</b>			
$K_{д-р}$ , моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup>	0,0073	0,0072	0,0071
$A_{\infty} \cdot 10^5$ , моль/г	1,59	3,55	2,88
$E$ , кДж/моль	8,28	8,33	8,39
<b>рН 8</b>			
$K_{д-р}$ , моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup>	0,0077	0,0041	0,0040
$A_{\infty} \cdot 10^5$ , моль/г	3,08	8,83	1,11
$E$ , кДж/моль	8,06	11,04	11,18

Модель Дубинина-Радушкевича определяет природу адсорбции адсорбата на адсорбенте и может быть использована для расчета средней свободной энергии адсорбции [2]:

$$E = (-2K_{д-р})^{0.5}.$$

Величина  $K_{д-р}$  в уравнении очень важна, так как по ее численному значению можно судить о природе сил взаимодействия между ионами лантана с активными центрами поверхности, то есть ответить на вопрос, является ли закрепление ионов лантана на поверхности каолина физическим процессом или оно имеет химический характер. Считается, что если значение  $E$  лежит между 8 и 16 кДж/моль, то адсорбционный процесс протекает по ионообменному механизму; если же значение  $E$  меньше 8 кДж/моль, то процесс адсорбции носит физический характер.

Расчитанные значения свободной энергии адсорбции  $E$  представлены в табл. 3. Расчёты показали, что значения свободной энергии адсорбции  $E$  лежат в пределах 8 – 11 кДж/моль, что свидетельствует о химической природе взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Таким образом, процесс адсорбции ионов лантана на поверхности каолина протекает по ионообменному механизму.

## ВЫВОДЫ

На основании приведенных исследований и полученных результатов можно сделать следующие выводы. Каолин является эффективным адсорбентом ионов лантана из водных растворов с различными значениями рН.

Показано, что скорость адсорбции ионов лантана на поверхности частиц каолина при рН 6 выше, чем при рН 3. Процесс адсорбции описывается уравнением реакции первого порядка.

Изучено влияние рН среды и температуры в интервале 293-313 К на процесс адсорбции ионов лантана каолином. Показано, что величина адсорбции увеличивается с ростом температуры, что указывает на химический характер адсорбции.

Установлено, что при увеличении рН раствора лантана от 3 до 8, величина адсорбции лантана каолином возрастает, что обусловлено различными формами нахождения ионов лантана в заданных растворах. Наиболее эффективно адсорбция протекает в средах с рН 8.

Показано, что адсорбция ионов лантана из разбавленных водных растворов лучше описывается моделью Ленгмюра (высокие коэффициенты корреляции). Адсорбция ионов лантана каолином протекает по ионообменному механизму.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Зеликман А.Н., Кориунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М.: Metallurgy, 1991. – 432 с.
3. Виллани Ф. Редкоземельные элементы. Технология и применение. М.: Metallurgy, 1985. – 376 с.
4. Никулин А.А. Металлы для высоких технологий: тенденции мирового рынка редкоземельных элементов // Проблемы национальной стратегии. – 2014. – № 1 (22). – С. 134 – 152.
5. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1979. – 160 с.
6. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. – 168 с.
7. 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.
8. Митытов Б.Б., Зонхоева Э.Л., Кожевникова Н.М., Пашинова (Дампилова) Б.В. Сорбция ионов лан

- тана (III) природним морденитсодержащим туфом // Журн. приклад. химии. – 2001. – Т. 74, № 4. – С. 564 – 567.
9. Дамтилова 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.
  10. 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.
  11. Кожевникова Н.М. Сорбция ионов празеодима (III) из водных растворов природным клиноптилолитсодержащим туфом // Журн. физич. химии. – 2012. – Т. 86, №1. – С. 135 – 138.
  12. Дамтилова 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.
  13. Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н., Русько Ю.А. Каолины Украины. К.: Наукова думка, 1982. – 367 с.
  14. Сальникова Е.В., Мурашлимова М.Л., Стряжков А.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 157 с.
  15. Щужин Д.Е., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
  16. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. - М.: Мир, 1986. – 488 с.
  17. Айлер Р.К. Химия кремнезема в 2х т. М.: Мир, 1982. – 1127 с.

Стаття надійшла до редакції 03.10.2018

#### М. А. Кожемяк

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова  
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна,  
e-mail: marina\_kozhemyak@onu.edu.ua

### АДСОРБЦІЯ ІОНІВ ЛАНТАНУ КАОЛІНОМ

Представлені результати досліджень адсорбції іонів лантану з водних розчинів каоліном. Показано, що каолін є досить ефективним адсорбентом іонів лантану з водних розчинів з різними значеннями рН. Вивчено кінетику адсорбції іонів лантану каоліном. Показано, що швидкість адсорбції іонів лантану на поверхні частинок каоліну при рН 6 вище, ніж при рН 3. Процес адсорбції описується рівнянням першого порядку. Значення констант швидкості адсорбції, знайдені графічно, збільшуються при переході від рН 3 ( $0,10 \text{ хв}^{-1}$ ) до рН 6 ( $0,12 \text{ хв}^{-1}$ ). Ізотерми адсорбції іонів лантану каоліном за класифікацією Джайлза відносяться до ізотерм L-типу. Опис адсорбційного процесу проводилося моделями Фрейндліха, Ленгмюра, Хілла -де Бура та Дубініна-Радушкевіча. Значення коефіцієнтів кореляції ( $R^2$ ) при лінеаризації ізотерми мономолекулярної адсорбції іонів лантану частинками каоліну показують, що адсорбція з максимальною вірогідністю описується рівнянням Ленгмюра. Вивчено вплив рН середовища та температури в інтервалі 293-313 К на процес адсорбції іонів лантану частинками каоліну. Показано, що величина адсорбції зростає з підвищенням температури, що вказує на хімічний характер адсорбції. Встановлено, що при збільшенні рН розчину лантану від 3 до 8, величина адсорбції лантану каоліном зростає, що обумовлено різними формами знаходження іонів лантану в розчинах. Найбільше ефективно адсорбція протікає у середовищах с рН 8. За допомогою моделі Дубініна-Радушкевіча, яка вказує на природу адсорбції адсорбату на адсорбенті була розрахована середня вільна енергія адсорбції. Розрахунки показали, що значення вільної енергії адсорбції Е лежать в межах від 8 до 11 кДж/моль, що свідчить про хімічну природу взаємодії адсорбату з адсорбентом. Таким чином, процес адсорбції іонів лантану на поверхні каоліну протікає по іонообмінному механізму, а закріплення іонів лантану має хімічну природу.

**Ключеві слова:** адсорбція, каолін, лантан, природний адсорбент, ізотерми адсорбції.

**M. A. Kozhemiak**

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

## ADSORPTION OF IONS LANTAN BY KAOLIN

The results of studies of the adsorption of lanthanum ions from aqueous solutions of kaolin are presented. It has been shown that kaolin is a fairly effective adsorbent of lanthanum ions from aqueous solutions with different pH values. The kinetics of the adsorption of lanthanum ions by kaolin was studied. It was shown that the rate of adsorption of lanthanum ions on the surface of kaolin particles at pH 6 is higher than at pH 3. The adsorption process is described by an equation similar to the first-order equation. The found graphically values of the adsorption rate constants increase when they are going from pH 3 ( $0.01 \text{ min}^{-1}$ ) to pH 6 ( $0.12 \text{ min}^{-1}$ ). The isotherms of adsorption of lanthanum ions by kaolin have a complex form and, according to Giles's classification, belong to L-type isotherms. The description of the adsorption process was carried out by models of Freundlich, Langmuir, Hill – de Bura. The values of the correlation coefficients ( $R^2$ ) in the linearization of the isotherm of the monomolecular adsorption of lanthanum ions by kaolin particles show that the adsorption with the maximum probability is described by the Langmuir equation. The effect of pH and temperature in the range of 293-313 K on the process of lanthanum adsorption by kaolin particles was studied. It is shown that the value of adsorption increases with increasing temperature, which indicates the chemical nature of adsorption. Adsorption proceeds most efficiently in media with a pH of 8. Using the Dubinin-Radushkevich model, which indicates the nature of the adsorbate adsorbate on the adsorbent, the average free adsorption energy was calculated. The calculations showed that the values of the free adsorption energy  $E$  are in the range from 8 to 11 kJ/mol, which indicates the chemical nature of the interaction of the adsorbate with the adsorbent. Thus, the process of adsorption of lanthanum ions on the surface of kaolin proceeds by the ion-exchange mechanism, and the fixation of lanthanum ions has a chemical nature.

**Keywords:** adsorption, kaolin, lanthanum, natural adsorbent, adsorption isotherms.

## REFERENCES

1. Azhazha V.M., Borts B.V., Vanzha A.F., Rybal'chenko N.D., Shevyakova E.P. *Vozможности 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)
2. Zelikman A.N., Korshunov B.G. *Metallurgiya redkikh metallov* [Metallurgy of rare metals]. Metallurgiya, Moscow, 1991, 432 p. (in Russian)
3. Villani F. *Redkozemel'nyye elementy. Tekhnologiya i primeneniye* [Rare earth elements. Technology and application]. Metallurgiya, Moscow, 1985, 376 p. (in Russian)
4. 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)
5. Grushko Ya.M. *Vrednyye neorganicheskiye soyedineniya v promyshlennykh stochnykh vodakh* [Harmful inorganic compounds in industrial wastewater]. Khimiya, Leningrad, 1979, 160 p. (in Russian)
6. Smirnov A.D. *Sorbtsionnaya ochistka vody* [Sorption water purification]. Khimiya, Leningrad, 1982, 168 p. (in Russian)
7. Tereshchenkova A.A., Statkus M.A., Tikhomirova T.I., Tsizin G.I. *Sorbtsionnoye kontsentrirvaniye lantana na modifitsirovannykh malopolyarnykh sorbentakh*. Vestnik MGU. Seriya Khimiya, 2013, vol. 54, no 4, pp. 203–209. (in Russian)
8. Mitypov B.B., Zonkhoyeva E.L., Kozhevnikova N.M., Pashinova B.V. *Sorption of Lanthanum(III) by Natural Mordenite-containing Tuff*. Russ. J. Appl. Chem., 2001, vol. 74, no 4, pp. 580–583. <https://doi.org/10.1023/A:1012750313570>

9. Dampilova B.V. *Sorbtsiya ionov lantana prirodnymi tseolitami*. Avtoref. dis. na soiskaniye nauch. stepeni kandidata khim. Nauk. [Sorption of lanthanum ions by natural zeolites. Absrtact for the degree of Candidate of Chemical Sciences]. Irkutsk, 2012, 16 p. (in Russian)
10. 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>
11. 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>
12. Dampilova B.V., Zonkhoyeva E.L. *Selektivnost' sorbtsii lantana na prirodnykh tseolitsoderzhashchikh tu-fakh Zabaykal'ya*. Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova, 2004, no 8, Part II, pp. 47–48. (in Russian)
13. Ovcharenko F.D., Kruglitskiy G.KH., Rus'ko YU.A. *Kaoliny Ukrainy* [The Kaolins of Ukraine]. Naukova dumka, Kiev, 1982, 367 p. (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. Parfit G., Rochester K. *Adsorbtsiya iz rastvorov na poverkhnostyakh tverdykh tel* [Adsorption from solutions on solid surfaces]. Mir, Moscow, 1986, 488 p. (in Russian)
17. Ayler R.K. *Khimiya kremnezema v 2kh t.* [Chemistry of silica]. Mir, Moscow, 1982, 1127 p. (in Russian)