

УДК 541.183:546.654:661.183

М. А. Кожемяк, О. О. Гурова

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна, e-mail: marina_kozhemyak@onu.edu.ua

КІНЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕСУ СОРБЦІЇ ІОНІВ ЛАНТАНУ МЕТАЛУРГІЙНИМ ШЛАКОМ

Вивчено кінетику сорбції іонів лантану з модельних нітратних розчинів гранульованим доменним шлаком «Запорожсталь». На підставі обробки інтегральних кінетичних кривих сорбції рівняннями дифузійної кінетики встановлено, що процес сорбції йде в змішано дифузному режимі. Застосування моделей хімічної кінетики показало, що внесок в загальну швидкість процесу також вносить стадія хімічної взаємодії іонів лантану з функціональними групами сорбенту. За класифікацією Джайлса ізотерми адсорбції іонів лантану шлаком відносяться до ізотерм L-типу. Сорбційний процес добре описується моделями Фрейндліха, Ленгмюра, Дубініна-Радускевича. Встановлено механізм взаємодії іонів лантану зі шлаком.

Ключеві слова: сорбція, шлак, лантан, промислові відходи, кінетика сорбції, ізотерми сорбції

Сорбція, як метод очищення вод від забруднювачів неорганічної та органічної природи широко використовується в практиці. Останнім часом у якості сорбентів застосовуються шлаки різних виробництв [1-7]. Така практика значно підвищує економічність методу та одночасно вирішує дві економічні проблеми: очищення стічних вод та утилізацію шлаків. У кожному випадку необхідні попередні дослідження хімічного складу шлаків, їх сорбційних характеристик та кінетичних параметрів.

У роботах [1-7] наведені приклади використання металургійних шлаків, гальванічних шлаків, сталеплавильного пилю, керамічної стружки, відходів водопідготовки теплових електростанцій, деревних, слюдоподібних та ряду інших відходів для сорбції зі стічних вод важких металів та органічних речовин.

Знання кінетичних особливостей процесу сорбції може бути спрямоване на оптимізацію та підвищення ефективності процесу вилучення лантановмісних іонів з рідкої фази при очищенні стічних вод.

Метою роботи було вивчення кінетичних характеристик процесу сорбції іонів лантану сорбентом (гранульованим доменним шлаком «Запорожсталь») та кількісний опис процесу сорбції.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами дослідження слугували розведені $((0,72-7,19) \cdot 10^{-4}$ моль/л) водні розчини нітрату лантану, що містять від 10 до 100 мг лантану в літрі. Розчини готували розчиненням в дистильованій воді солі $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації «х.ч.».

В якості сорбенту використовували гранульований доменний шлак (ГДШ) ВАТ «Запорожсталь». Рентгенофазним аналізом [8], визначено мінералогічний склад шлаку. Він складається з мінералів [9], % геленіта $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$ – 55,9; ранкі-

ніта $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ – 28,9; окерманіта $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ – 9,5. Алюмосилікатний мінералогічний склад шлаків є сприятливим для використання шлаку в якості сорбенту. Рентгенофлуоресційним аналізом, визначений оксидний сотов шлаків (табл. 1)

Таблиця 1
Оксидний склад гранульованого доменного шлаку «Запорозжсталь»

Table 1

The oxide composition of granulated blast furnace slag Zaporozhstal

Вміст оксидів металів «Запорозжсталь», %	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	SO_3	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$
	40,18	6,35	0,27	45,66	2,24	0,15	1,65	0,87

Були обрані два зразки шлаку: мелений ($d=3,2 \cdot 10^{-5}$ мм) та з розміром фракцій: 0,125 – 0,25 мм.

Для додаткового підвищення сорбційної здатності шлаку проводили його попередню активацію водою [3, 5].

Кінетику сорбції іонів лантану шлаками проводили в статичних умовах методом обмеженого об'єму [10]. Суть експерименту полягала в тому, що в конічні колби ємністю 250 мл, що містять 50 мл розчину сорбату, вводили сорбент в кількості 0,2 – 2 г/л та залишали при постійному перемішуванні. Через певні проміжки часу сорбент відокремлювали на фільтрі «синя стрічка» та визначали вміст лантану в водній фазі. Аналіз здійснювали комплексонометрично в присутності індикатора арсеназо I за методикою, описаною в роботі [11]. Величину сорбції розраховували за відомими рівняннями [12].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Проведенні дослідження, спрямовані на визначення оптимальної витрати сорбенту, показали (рис. 1.), що при введенні все зростаючої кількості шлаку (від 0,2 до 2 г/л) ступінь сорбції лантану безперервно зростає. Максимального значення ступінь сорбції сполук лантану з модельних розчинів при заданих умовах експерименту досягає 70 % (рН розчину 3, час сорбції 15 хв, $d=0,125-0,25$ мм) і 75 % (рН розчину 3, час сорбції 15 хв, $d=3,2 \cdot 10^{-5}$ мм). З рис. 1. бачимо, що при зменшенні розміру фракції сорбенту ступінь сорбції збільшується, це можна пояснити тим, що при однаковій масі сорбенту, зразок з меншим розміром фракції характеризується більшим значенням величини загальної та питомої поверхні.

На рис. 2. представлені інтегральні кінетичні криві сорбції іонів лантану ГДШ із модельних нітратних розчинів. З отриманих залежностей бачимо, що час досягнення сорбційної рівноваги не перевищує 20 хвилин.

Відомо, що теоретична обробка кінетичних кривих за допомогою моделей дифузійної та хімічної кінетики дозволяє зробити висновки про механізм протікання сорбції та з'ясувати лімітуючі стадії процесу [13, 14].

З метою з'ясування механізму процесу сорбції інтегральні кінетичні криві сорбції іонів лантану шлаком оброблені рівняннями дифузійної кінетики. Отримані залежності представлені на рис. 3 і 4.

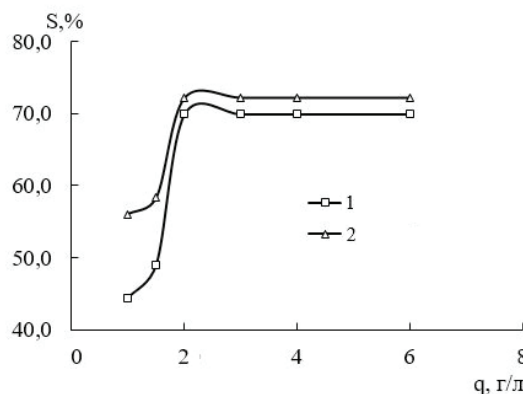


Рис. 1. Вплив витрати шлаку (q) на ступінь сорбції (S) іонів лантану з модельних нітратних розчинів (1 – $d=0,125-0,250$ мм, 2 – $d = 3,2 \cdot 10^{-5}$ мм, час сорбції 30 хв, pH 3.).

Fig. 1. The effect of slag consumption (q) on the degree of sorption (S) of lanthanum ions from from nitrate model solutions (1 – $d=0,125-0,250$ mm, 2 – $d = 3,2 \cdot 10^{-5}$ mm, sorption time of 30 min, pH 3.).

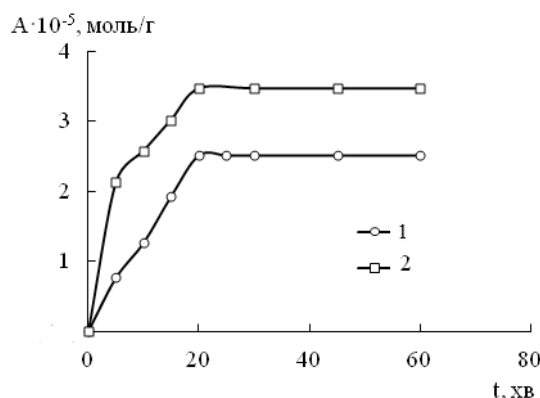


Рис. 2. Інтегральна кінетична крива сорбції іонів лантану шлаком з модельних нітратних розчинів (1 – $d=0,125-0,250$ мм, 2 – $d = 3,2 \cdot 10^{-5}$ мм, витрати сорбенту 2 г/л; pH розчину 3; $C_{La} = 100$ мг/л).

Fig. 2. Integral kinetic curve of sorption of ions lanthanum by slag from model nitrate solutions (1 – $d=0,125-0,250$ mm, 2 – $d = 3,2 \cdot 10^{-5}$ mm, sorbent consumption 2 g/l pH of solution 3, $C_{La} = 100$ mg/l).

Як відомо [15], для зовнішньодифузійних процесів кінетична крива повинна бути лінійною, якщо представити її у координатах $-\ln(1-F)$ от t , де t – час сорбції, хв; $F = A/A_{\infty}$ – ступінь досягнення рівноваги в системі; A – кількість сорбованої речовини в момент часу t , моль/г; A_{∞} – кількість сорбованої речовини в стані рівноваги, моль/г.

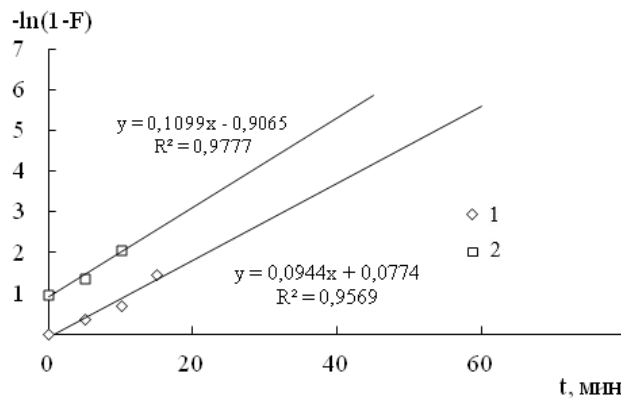


Рис. 3. Залежність $-\ln(1-F)$ від часу (t) сорбції іонів лантану шлаком з модельних нітратних розчинів в координатах моделі зовнішньо дифузійного механізму (1 – $d=0,125-0,250$ мм, 2 – $d = 3,2 \cdot 10^{-5}$ мм).

Fig. 3. Dependence of $-\ln(1-F)$ on the sorption time (t) of lanthanum ions slag from model nitrate solutions in the coordinates of the externally diffusive mechanism model (1 – $d=0,125-0,250$ mm, 2 – $d = 3,2 \cdot 10^{-5}$ mm).

Як впливає з рис. 3, кінетичні криві сорбції лантановмісних іонів шлаками з нітратних розчинів описуються прямими лініями в координатах $-\ln(1-F)$ від t на початковому етапі сорбції. Отже, у цей проміжок часу зовнішня дифузія (дифузія в плівці розчину) вносить вклад у загальну швидкість процесу.

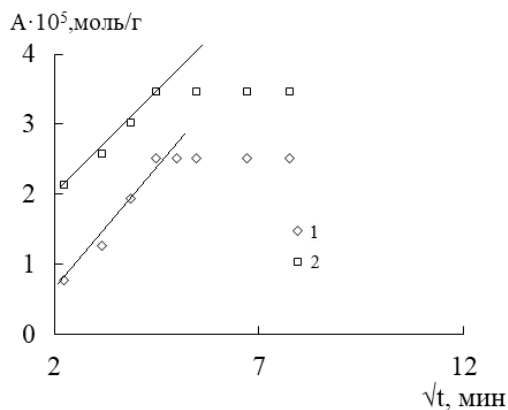


Рис. 4. Залежність сорбції (A) від часу сорбції (t) іонів лантану шлаком в координатах моделі внутрішньо дифузійного механізму (1 – $d=0,125-0,250$ мм, 2 – $d = 3,2 \cdot 10^{-5}$ мм).

Fig. 4. Sorption (A) dependence on the sorption time (t) of lanthanum ions of slag in the coordinates of the model of the intrinsically diffusion mechanism (1 – $d=0,125-0,250$ mm, 2 – $d = 3,2 \cdot 10^{-5}$ mm).

Кінетичні криві сорбції, являють собою залежності, які при малому часі контакту фаз є прямими, а потім викривляються (мал. 4). Відповідно до літературних даних [15], це свідчить про те, що дифузія в зерні сорбенту контролює загальну швидкість процесу.

Таким чином, і дифузія іонів через плівку розчину, і дифузія в зерні сорбенту впливають на загальну швидкість процесу, отже сорбція лантановмісних іонів шлаками протікає в змішано дифузійному режимі (табл. 2), але в більшій мірі контролюється дифузією в плівці розчину, ніж в зерні сорбенту [16-18].

Таблиця 2

Константи швидкості зовнішньої та внутрішньої дифузії

Table 2

External and internal diffusion rate constants

Фракція	Зовнішня дифузія		Внутрішня дифузія	
	$k_{\text{зовн}} \cdot 10^{-5}, \text{хв}^{-1}$	R^2	$k_{\text{внутр}} \cdot 10^{-5}, \text{г/моль}$	R^2
0,125-0,25	0,09	0,96	0,80	0,97
мелений	0,11	0,98	0,40	0,99

Помітний внесок у кінетику іонного обміну може вносити стадія хімічної взаємодії між сорбованими іонами та функціональними групами сорбенту. Тому наступним етапом обробки експериментальних даних було застосування моделей, що дозволяють виявити внесок хімічної стадії. До таких моделей належать моделі псевдо-першого та псевдо-другого порядку (табл. 3) [16-18].

Таблиця 3

Рівняння моделей хімічної кінетики

Table 3

Equations of Chemical Kinetics Models

Модель	Інтегральна форма рівняння
Псевдо-перший порядок	$A = A_{\infty} (1 - e^{-K_1 t})$
Псевдо-другий порядок	$A = \frac{t}{K_2 A_{\infty}^2 + \frac{t}{A_{\infty}}}$

де, A_{∞} і A – кількість сорбованого лантану на одиницю маси сорбенту в стані рівноваги та в момент часу t відповідно, моль/г; K_1 – константа швидкості сорбції моделі псевдопершого порядку, хв^{-1} ; K_2 – константа швидкості сорбції моделі псевдо-другого порядку, $\text{г} \cdot (\text{моль} \cdot \text{хв})^{-1}$.

Таблиця 4

Константи в кінетичних сорбційних моделях

Table 4

Constants in kinetic sorption models

Фракція	$t_p, \text{хв}$	$A_p^{\text{експ}} \cdot 10^5, \text{моль/г}$	Модель псевдо-першого порядку			Модель псевдо-другого порядку		
			$A_p \cdot 10^5, \text{моль/г}$	$k_1 \cdot 10^{-5}, \text{хв}^{-1}$	R^2	$A_p \cdot 10^5, \text{моль/г}$	$k_2 \cdot 10^{-5}, \text{г/моль} \cdot \text{хв}$	R^2
мелений	20	2,6	1,05	0,11	0,98	0,63	8523,3	0,98
0,125-0,25	20	2,6	1,95	0,11	0,96	3,3	4377,4	0,95

З даних, представлених в табл. 4, видно, що сорбція лантановмісних іонів шлаком найкращим чином описується моделлю псевдо-другого порядку. Однак різниця між коефіцієнтами кореляції для моделей псевдо-першого і псевдо-другого порядку невелика.

Слід зазначити, що рівняння моделі псевдо-першого порядку ідентичне рівнянню для плівкової дифузії. Однак в разі дифузії в плівці швидкість процесу залежить від розміру часток сорбенту і товщини плівки. Якщо ж лімітуючою є стадія хімічної реакції, то швидкість сорбції не залежить від перерахованих вище факторів, а залежить тільки від концентрації іонів та температури. Таким чином, в тому випадку, коли кінетика процесу описується моделлю псевдо-першого порядку, сорбції передують дифузії. Як і модель псевдо-першого порядку, модель псевдо-другого порядку передбачає, що хімічна реакція обміну лімітує процес сорбції. У цьому випадку передбачається, що реакція між сорбатом та функціональною групою сорбенту це реакція другого порядку і вони взаємодіють між собою [16]. Таким чином, стадія хімічного взаємодії лантановмісних іонів також вносить вклад в загальну швидкість процесу.

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

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

За класифікацією Джайлса [19] ізотерми сорбції лантану гранульованим доменним шлаком мають форму ізотерм L – класу.

Для отримання кількісних характеристик сорбції іонів лантану (III) шлаком експериментальні результати були оброблені за допомогою сорбційних рівнянь Ленгмюра (1), Фрейндліха (4) та Дубініна – Радускевича (5) в лінійній формі.

Модель Ленгмюра (1) заснована на тому, що поглинання сорбату відбувається на енергетично однорідних сорбційних центрах [12].

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

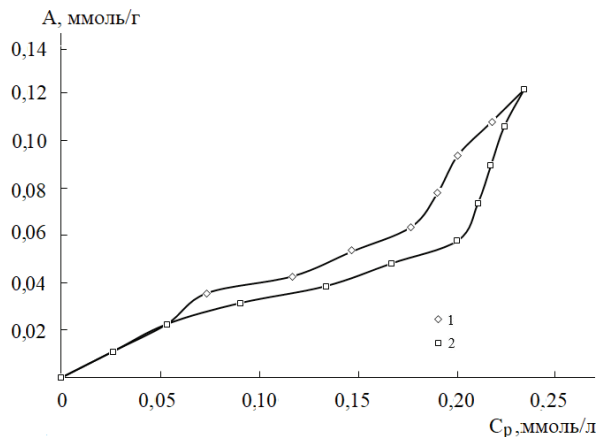


Рис. 7. Ізотерма сорбції іонів лантану шлаком з модельного нітратного розчину.
(1 – d=0,125-0,250 мм, 2 – d = 3,2 · 10⁻⁵ мм)

Fig. 7. The isotherm of sorption of lanthanum ions by slag from a model nitrate solution.
(1 – d=0,125-0,250 mm, 2 – d = 3,2 · 10⁻⁵ mm)

де, A_{∞} – значення граничної питомої сорбції, моль/г; C_p – рівноважна концентрація сорбату, 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:

$$K_L = \gamma \cdot \beta \cdot \frac{\omega_B}{\omega}, \quad (2)$$

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 ($\Delta G_{\text{сорб}}^0$) розраховували за рівнянням:

$$\Delta G_{\text{сорб}}^0 = -RT \ln K_L. \quad (3)$$

Модель Фрейндліха (4) застосовують для опису сорбції на енергетично неоднорідних поверхнях, тому в першу чергу відбувається заповнення сорбційних центрів з максимальною енергією.

$$\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p, \quad (4)$$

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 [12]

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].

$$\ln A = \ln A_{\infty} - \frac{R^2 T^2}{K} \left[\ln \left(1 + \frac{1}{C_p} \right) \right], \quad (5)$$

де, A_{∞} – значення граничної питомої сорбції, моль/г; E – характеристична енергія сорбції, що дорівнює $E = (-2K)^{-0.5}$; $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_p)$ – 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 (1), Фрейндліха (4) та Дубініна – Радушкевича (5) показало, що експериментально ізотерма сорбції лантану з модельних нітратних розчинів шлаком добре описується всіма рівняннями ізотерм сорбції в однаковому інтервалі рівноважних концентрацій з високими та близькими за значеннями коефіцієнтами лінійної кореляції (табл. 5).

З даних таблиці слідує, що досліджуваний шлак 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 шлаку для вилучення сполук лантану з модельних нітратних розчинів [18]. А, отже, і для очистки стічних вод, які містять іони РЗЕ в тому числі і лантан. Отримане значення характеристичної енергії сорбції за рівнянням Дубініна–Радушкевича свідчить про протікання фізичної сорбції.

Таблиця 5

Результати обробки експериментальних ізотерм сорбції
сполук лантану ГДШ

Table 5

The results of the treatment of experimental isotherms of sorption
of lanthanum compounds with GDS

Фракція	Рівняння Ленгмюра			Рівняння Фрейндліха			Рівняння Дубініна – Радушкевича		
	K_L , л/моль	ΔG^0 , кДж/моль	R^2	n	K_F , моль/л	R^2	E , кДж/моль	A_{∞} , ммоль/г	R^2
мелений	41954,3	-25,93	0,98	1,03	0,30	0,97	8,33	1,29	0,93
0,125 – 0,25	2008,3	-18,53	0,99	0,98	0,53	0,97	7,22	5,53	0,93

З даних таблиці слідує, що досліджуваний шлак 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 шлаку для вилучення сполук лантану з модельних нітратних розчинів [18]. А, отже, і для очистки стічних вод, які містять іони РЗЕ в тому числі і лантан. Отримане значення характеристичної енергії сорбції за рівнянням Дубініна–Радускевича свідчить про протікання фізичної сорбції.

ВИСНОВКИ

На основі проведених досліджень та отриманих результатів можна зробити наступні висновки.

Показано, що механізм сорбції лантановмісних іонів шлаком досить складний. Сорбція іонів лантану на шлаці має фізичну природу, є мономолекулярною і протікає за участю сорбційних центрів з однаковою активністю.

Встановлено, що процес сорбції сполук лантану ГДШ 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 шлаком протікає за фізичним механізмом.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Зосин А.П., Гуревич Б.И., Милованова И.Б. О сорбционных свойствах шлакосиликата // Химия и технология силикатных материалов. – 1971. – № 7. – С. 100 – 105.
2. Зосин А.П., Приймак Т.И., Кошкина Л.Б., Маслобоев Б.А. Адсорбенты на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии для очистки технологических стоков от катионов цветных металлов // Вестник МГТУ. – 2008. – Т.11, № 3. – С.502 – 505.
3. Кирюшина Н. Ю., Тарасова Г.И., Свергузова С.В. Шлаковые отходы в водоочистке // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2010. – № 4. – С. 140 –145.
4. Свергузова С.В., Пороженюк, Л.А., Василенко, Т.А., Проскурина, И.И., Смоленская, Л.М. Комплексное обезвреживание сточных вод, утилизация осадков водоочистки и вторичное использование гипсо- и металлосодержащих промышленных отходов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2009. – 292 с
5. Патент UA 65734 U, МКП B01J 20/10 (2006.01). Спосіб отримання сорбенту на основі металургійного шлаку / Е.Б. Хоботова, І.В. Грайворонська, В.В. Даценко, І.С. Марченко, власник ХНАДУ. – Заявка U 2011 07071 від 06.06.2011; опубл.12.12.2011; Бюл.№23.
6. Касиков А.Г. Очистка сточных вод с использованием отходов производства // Экология промышленного производства. – 2006. – № 4. – С. 28 – 36.
7. Фролова Л.А., Анисимова Л.Б. Ресурсосберегающие технологии при очистке сточных вод (использование доменного шлака для получения пигментов) // Экология і природокористування. – 2015. – № 19. – С. 157 –164.
8. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. Т.1. – М.: Изд-во МГУ, 1964. – 620 с.
9. Downs R.T., Hazen R.M., Finger L.W. The high-pressure crystal chemistry of low albite and origin of the pressure dependency of Al-Si ordering // Am. Mineral. – 1994, Vol. 79, N 11-12. – P.1042 – 1052.
10. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие ионы (комплекситы). М.: Химия, 1980. – 336 с.
11. Сальникова Е.В., Мурашимова М.Л., Стряпков А.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 157 с.
12. Щукин Д.Е., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
13. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. – 336 с.
14. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. – 168 с.

15. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во ИЛ, 1962. – 490 с.
16. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. // *Separ. Purif. Methods.* – 2000. – Vol. 29, N 2. – P. 189 – 232. <https://doi.org/10.1081/spm-100100009>
17. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2003. – Vol. 78, N 5. – P.562 – 571. <https://doi.org/10.1002/jctb.836>
18. 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.
19. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир, 1986. – 488 с.

Стаття надійшла до редакції 28.09.2019

М. А. Кожемяк, О. О. Гурова

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

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ИОНОВ ЛАНТАНА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ШЛАКОМ

Изучена кинетика сорбции ионов лантана из модельных нитратных растворов гранулированным доменным шлаком «Запорожсталь». На основании обработки интегральных кинетических кривых сорбции уравнениями диффузионной кинетики установлено, что процесс сорбции идет в смешанно диффузном режиме. Применение моделей химической кинетики показало, что вклад в общую скорость процесса также вносит стадия химического взаимодействия ионов лантана с функциональными группами сорбента. По классификации Джайлса изотермы адсорбции ионов лантана шлаком относятся к изотермам L-типа. Сорбционный процесс хорошо описывается моделями Фрейндлиха, Ленгмюра, Дубинина-Радushkevича. Установлен механизм взаимодействия ионов лантана со шлаком.

Ключевые слова: сорбция, шлак, лантан, промышленные отходы, 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

KINETIC CHARACTERISTICS OF THE SORPTION PROCESS OF IONS LANTHANUM BY METALLURGICAL SLAG

The patterns of sorption of lanthanum ions from model nitrate solutions by metallurgical slag were investigated. It was shown that slag is a rather effective sorbent of lanthanum ions. The kinetics of sorption of lanthanum ions from model nitrate solutions by granulated blast furnace slag Zaporozhstal was studied. Based on the processing of integral kinetic sorption curves by the equations of diffusion kinetics, it was found that the sorption process proceeds in a mixed diffuse mode. The use of chemical kinetics models has shown that the stage of the chemical interaction of lanthanum ions with the functional groups of the sorbent also contributes to the overall speed of the process. According to Giles' classification, isotherms of adsorption of lanthanum ions by slag belong to L-type isotherms. To obtain quantitative characteristics of the sorption of lanthanum ions on slag, the experimental results were

processed using the 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 slag is well described by all models in the same range of equilibrium concentrations. The obtained value $\Delta G_{\text{sorb}}^0 = -25.83 \text{ kJ/mol}$ indicates a rather high affinity of the sorbent for the sorbate and the advisability of using granular slag for the extraction of lanthanum compounds from model nitrate solutions. Using the Dubinin-Radushkevich model, which indicates the nature of sorbate sorption on the sorbent, the average free sorption energy was calculated. Calculations showed that the value of the free energy of sorption $E = 7.18\text{--}8.33 \text{ kJ/mol}$ indicates the physical nature of the interaction of the sorbate with the sorbent.

Keywords: sorption, slag, lanthanum, industrial waste, sorption kinetics, sorption isotherms.

REFERENCES

1. Zosin A.P., Gurevich B.I., Milovanova I.B. *O sorbtsionnykh svoystvakh shlakosilikata*. Khimiya i tekhnologiya silikatnykh materialov, 1971, no 7, pp. 100 – 105. (in Russian)
2. Zosin A.P., Priymak T.I., Koshkina L.B., Masloboyev B.A. *Adsorbenty na osnove magnezial'no-zhelezistykh shlakov tsvetnoy metallurgii dlya ochistki tekhnologicheskikh stokov ot kationov tsvetnykh metallov*. Vestnik MG TU, 2008, vol.11, no 3, pp. 502 – 505. (in Russian)
3. Kyrushina N. YU., Tarasova G.I., Sverguzova S.V. *Shlakovyie otkhody v vodo-ochistke*. Vestnik BG TU im. V.G. Shukhova, 2010, no 4, pp. 140-145. (in Russian)
4. Sverguzova S.V., Porozhnyuk, L.A., Vasilenko, T.A., Proskurina, I.I., Smolen-skaya, L.M. *Kompleksnoye obezvrezhivaniye stochnykh vod, utilizatsiya osadkov vodoochistki i vtorichnoye ispol'zovaniye gipso- i metallsoderzhashchikh promyshlennykh otkhodov* [Integrated wastewater treatment, utilization of water treatment sludge and the secondary use of gypsum and metal-containing industrial waste], Izd-vo BG TU, Belgorod, 2009, 292 p. (in Russian)
5. Khobotova Ye.B., Grayvorons'ka I.V., Datsenko V.V., Marchenko I.S., vlasnik KHNADU *Method of producing sorbent based on metallurgical slag* Patent UA no 65734, publ. 12.12.2011 (in Ukrainian)
6. Kasikov A.G. *Ochistka stochnykh vod s impol'zovaniyem otkhodov proizvodstva*. Ekologiya promyshlennogo proizvodstva, 2006, no 4, pp. 28 – 36. (in Russian)
7. Frolova L.A., Anisimova L.B. *Resursoberegayushchiye tekhnologii pri ochistke stochnykh vod (ispol'zovaniye domennogo shlaka dlya polucheniya pigmentov)*. Yekologiya i prirodokoristuvannya, 2015, no 19, pp.157 -164. (in Russian)
8. Boki G.B., Poray-Koshits M.A. *Rentgenostrukturnyy analiz* [X-ray diffraction analysis], vol.1. MGU, Moscow, 1964, 620. (in Russian)
9. Downs R.T., Hazen R.M., Finger L.W. *The high-pressure crystal chemistry of low al-bite and origin of the pressure dependency of Al-Si ordering*. Am. Mineral.,1994, vol. 79, no 11-12, pp. 1042-1052.
10. Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. *Kompleksoobrazuyushchiye ionity (kompleksity)* [Complex-forming ion exchangers (complexes)]. Khimiya, Moscow, 1980, 336 p. (in Russian)
11. 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)
12. Shchukin D.Ye., Pertsov A. V., Amelina Ye.A. *Kolloidnaya khimiya* [Colloid chemistry]. Vysshaya shkola, Moscow, 2004, 445 p. (in Russian)
13. Kokotov YU.A., Pasechnik V.A. *Ravnovesiye i kinetika ionnogo obmena* [The equilibrium and kinetics of ion exchange]. Khimiya, Leningrad, 1970, 336 p. (in Russian)
14. Smirnov A.D. *Sorbtsionnaya ochistka vody* [Sorption water purification]. Khimiya, Leningrad, 1982, 168 p. (in Russian)
15. Gel'ferikh F. *Ionity* [Ionites]. Izd-vo IL, Moscow, 1962, 490 p. (in Russian)
16. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. *Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review*. Separ. Purif. Methods, 2000, vol. 29, no 2, pp. 189 – 232. <https://doi.org/10.1081/spm-100100009>
17. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. *Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan*. J. Chem. Technol. Biotechnol, 2003, vol. 78, no 5, pp. 562 – 571. <https://doi.org/10.1002/jctb.836>
18. 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)
19. Parfit G., Rochester K. *Adsorbtsiya iz rastvorov na poverkhnostyakh tverdykh tel* [Adsorption from solutions on solid surfaces]. Mir, Moscow, 1986, 488 p. (in Russian)