

О.В.Перлова, В.В.Чернецкая

**АДСОРБЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ (III) НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ ПАРАФИНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОСФИНОКСИДОМ РАЗНОРАДИКАЛЬНЫМ**

Изучена адсорбция соединений лантана и церия (III) на поверхности частиц парафина, модифицированных фосфиноксидом разнорадикальным, в зависимости от времени контакта фаз, pH растворов и температуры. Выбраны адсорбционные уравнения Генри и Фрумкина-Фаулера-Гуггенгейма), наиболее полно описывающие экспериментальные изотермы адсорбции. Рассчитаны константы этих уравнений и термодинамические характеристики процесса. Установлено, что адсорбция имеет смешанный характер с преобладанием физической (pH 1.2) или химической адсорбции (pH 8). Показано, что характер взаимодействия адсорбированных частиц изменяется по мере заполнения адсорбционного слоя. Предложены механизм адсорбции и строение адсорбционных слоев.

**Ключевые слова:** адсорбция, соединения лантана, соединения церия (III), парафин, фосфиноксид разнорадикальный.

**ВВЕДЕНИЕ.** Редкоземельные металлы, в частности лантан и церий (III), используются в различных сферах деятельности человека, причем их области применения непрерывно расширяются [1–3]. Пути поступления соединений этих металлов в водные объекты являются сточные воды и производственные растворы металлургических, автомобилестроительных, металлообрабатывающих, химических и других производств [1–3]. Лантан и церий (III) относятся к числу опасных для живых организмов загрязняющих веществ [4]. Предельно допустимые концентрации солей лантана и церия (III) в пресной воде составляют 0.01 и 0.05 мг/дм<sup>3</sup> соответственно [5]. В связи с этим актуальной является задача извлечения соединений лантана и церия (III) из производственных растворов и сточных вод соответствующих предприятий.

Для извлечения малых количеств растворенных соединений из больших объемов водных растворов целесообразно использовать метод флотации с носителем [6, 7]. В качестве флотационных носителей рационально применять тонкодиспергированные твердые растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в парафине, которые обладают высокой естественной гидрофобностью, хорошо адсорбируют ионы металлов [8, 9], не загрязняют очищаемые растворы, легко регенерируются. Тонкодиспергированные твердые растворы ПАВ в парафине можно рассматривать

как частицы парафина, модифицированные ПАВ.

Отправной информацией для расчета и оптимизации процесса флотационного извлечения соединений лантана и церия (III) методом флотации с носителем являются сведения о термодинамике и механизме адсорбции этих соединений на поверхности носителя, а также о структуре адсорбционных слоев.

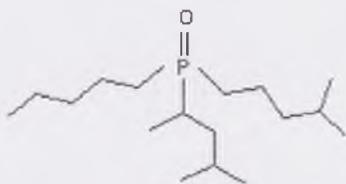
Цель работы — установить закономерности адсорбции соединений лантана и церия (III) на поверхности частиц парафина, модифицированных фосфиноксидом разнорадикальным (ФОР).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Адсорбентами служили частицы парафина, модифицированные ФОР. Модифицирование парафина ФОР осуществляли растворением необходимого количества ФОР в нагретом до 60–70°C (жидком) парафине, охлаждением полученного раствора и последующим диспергированием определенной его навески в горячей дистиллированной воде. При диспергировании молекулы ФОР ориентируются на поверхности частиц парафина таким образом, что полярными группами они обращаются в воду, что и обеспечивает модифицирование поверхности частиц парафина полярными группами ФОР. Ранее [10] на основе изучения коллоидно-химических свойств адсорбента и его водных суспензий было показано, что в качестве флотационных носителей соединений РЗЭ наиболее целесообразно использовать суспензии тве-

рдых растворов ФОР в парафине с концентрацией 0.5–0.6 моль/кг и рН 6–7. При этих условиях имеет место сбалансированное сочетание на поверхности частиц парафина количества полярных групп ПАВ, способных взаимодействовать с извлекаемыми соединениями, и гидрофобных участков поверхности парафина, которые могут взаимодействовать с пузырьками воздуха при флотации.

Адсорбент вводили в исследуемые растворы в виде 1%-х водных суспензий, которые получали с помощью ультразвукового диспергатора УЗГ13–01/22 с частотой стриктора 22 кГц в течение 300 с.

Для опытов использовали гомогенизированный парафин с температурой плавления  $53 \pm 2^\circ\text{C}$  и изготовленный на опытном производстве Института органической химии НАНУ ФОР следующего строения:



Адсорбатами служили соединения лантана и церия (III), находящиеся в их  $(0.1\text{--}10) \cdot 10^{-4}$  М растворах в присутствии 0.02 М серной кислоты. В исходных растворах (рН 1.2) лантан и церий (III) находились в виде смеси сульфатных комплексов состава  $\text{LnSO}_4^+$  [11, 12] и гидратированных катионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ , а в растворах с рН 8— в виде смеси гидроксокомплексов состава  $\text{Ln}(\text{OH})_n$ , где  $n = 1\text{--}3$  [13]. Для приготовления растворов использовали химически чистые реагенты  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . С подобными растворами приходится сталкиваться при переработке монацита концентрированной серной кислотой [14], причем сложность и многостадийность процесса обуславливают образование больших объемов технологических и сточных вод, содержащих соединения редкоземельных металлов в широком интервале концентраций.

Опыты по адсорбции соединений редкоземельных металлов на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР, проводили следующим образом. В стеклянную колбу емкостью  $50 \text{ см}^3$  помещали  $2.5 \text{ см}^3$  1%-й водной суспен-

зии адсорбента, заливали  $25 \text{ см}^3$  раствора адсорбата, закрывали притертой пробкой, помещали в термостат и оставляли в состоянии покоя на 40 мин (этого времени было достаточно для установления в системе адсорбционного равновесия (рис. 1)).

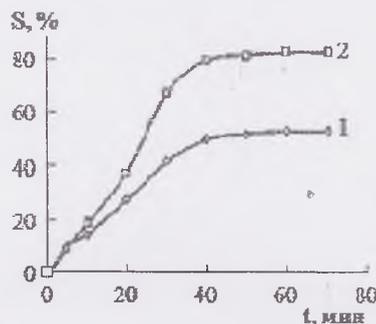


Рис. 1. Зависимость степени ( $S$ ) адсорбции соединений лантана (1) и церия (III) (2) от времени ( $t$ ) адсорбции (исходная концентрация адсорбата  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН растворов 8).

После адсорбции фазы разделяли центрифугированием на лабораторной центрифуге ЦЛС со скоростью 3000 об/мин в течение 15 мин. Центрифугат собирали в отдельную колбу и анализировали на содержание РЗЭ. Анализ проводили трилонометрически по стандартной методике [15] с использованием в качестве реагента арсената I.

Об эффективности адсорбции соединений лантана и церия (III) судили по степени адсорбции ( $S$ ) и величине удельной адсорбции ( $A$ ), которую рассчитывали по изменению концентрации РЗЭ в растворе до и после адсорбции.

Значения рН растворов и суспензий определяли с помощью универсального иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом. Для изменения рН использовали 0.1 М растворы КОН.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Проведенные исследования показали (рис. 1–4), что частицы парафина, модифицированные ФОР, являются достаточно эффективными адсорбентами соединений РЗЭ. Адсорбционная способность соединений лантана и церия (III) в значительной мере зависит от условий проведения процесса: продолжительности контакта фаз; рН растворов и температуры.

Так, в интервале значений рН растворов РЗЭ от 1.2 до 5 степень адсорбции РЗЭ постоян-

на и невелика (8–15%), затем резко возрастает и достигает своего максимального значения при pH 8 (рис. 2), после чего понижается на 10–20%.

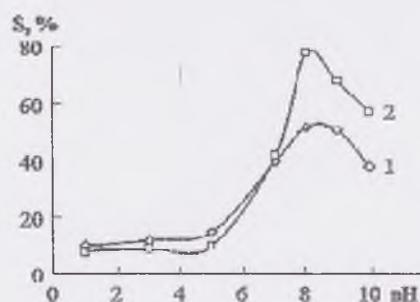


Рис. 2. Зависимость степени ( $S$ ) адсорбции соединений лантана (1) и церия (II) (2) от pH растворов (исходная концентрация адсорбата  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>).

В интервале значений pH 1.2–7 степень адсорбции соединений РЗЭ мало зависит от природы адсорбата, поскольку в данном интервале pH адсорбируются сульфатные комплексы РЗЭ и негидролизированные гидратированные катионы  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ , имеющие одинаковые заряды и близкие размеры [16]. В интервале значений pH 8–10 соединения церия (III) адсорбируются лучше, чем соединения лантана. Полученные результаты можно объяснить изменением форм нахождения лантаноидов в растворе и меньшей растворимостью гидроксида церия (III) ( $\text{P}_{\text{Ce}(\text{OH})_3} = 1.5 \cdot 10^{-20}$ ) по сравнению с гидроксидом лантана ( $\text{P}_{\text{La}(\text{OH})_3} = 2.0 \cdot 10^{-19}$ ) [16], что и обеспечивает меньшую концентрацию церия (III) в растворе после адсорбции и более высокую степень адсорбции его соединений.

Дальнейшие исследования проводили при исходном pH 1.2 и оптимальном pH 8. Изотермы адсорбции соединений лантаноидов на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР, из растворов с pH 1.2 и 8 (рис. 3) однотипны и имеют форму, близкую к форме изотерм типов S3- (pH 1.2) и S2- (pH 8) по классификации Джайлса [17]. В этом случае силы взаимодействия между адсорбированными молекулами в адсорбционном слое больше сил взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Этому способствует сильная адсорбция растворителя и монофункциональный характер адсорбента.

Наличие более или менее ярко выраженного плато на изотермах адсорбции РЗЭ из раство-

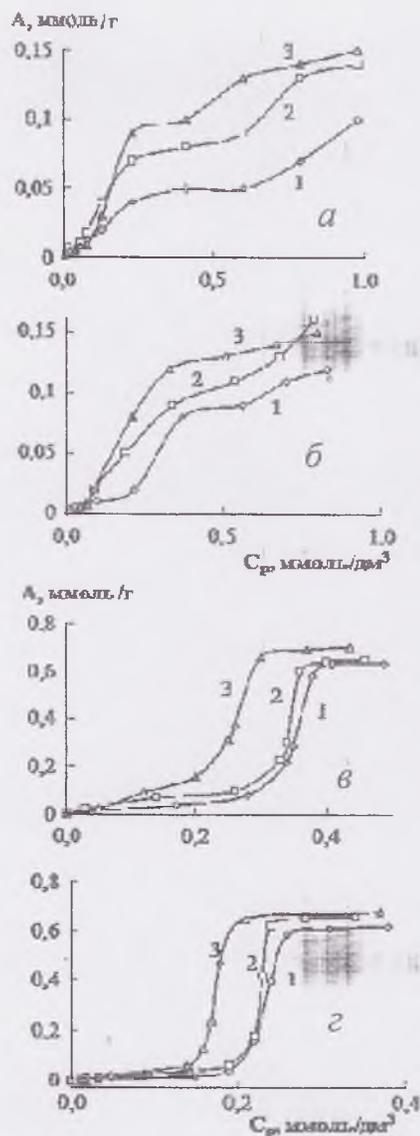


Рис. 3. Изотермы адсорбции соединений лантана (а, в) и церия (III) (б, в) из растворов с pH 1.2 (а, б) и 8 (в, в) на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР. Т, К: 298 (1), 303 (2), 313 (3).

ров с pH 1.2 (рис. 3, а, б) может свидетельствовать об изменении ориентации частиц адсорбата на поверхности адсорбента от параллельной к поверхности на перпендикулярную к ней [17]. Рез-

кое возрастание адсорбции соединений лантана и церия (III) из растворов с рН 8 при средних степенях заполнения поверхности (рис. 3, в,з) связано, по-видимому, с прохождением поверхностного полимерного гидролиза ионов РЗЭ [18] в результате локального повышения концентрации адсорбата на поверхности адсорбента.

Температура по-разному влияет на величину адсорбции РЗЭ на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР, в зависимости от рН растворов и равновесных концентраций адсорбатов (рис. 3). Например, при адсорбции соединений лантана и церия (III) из растворов с рН 1.2 в области малых равновесных концентраций (до 0.1 ммоль/дм<sup>3</sup>) удельная адсорбция уменьшается при увеличении температуры. В области равновесных концентраций, больших 0.1 ммоль/дм<sup>3</sup>, наблюдается обратная зависимость — удельная адсорбция возрастает при увеличении температуры. Можно предположить, что при адсорбции соединений РЗЭ из растворов с рН 1.2 имеет место изменение механизма адсорбций при увеличении равновесной концентрации адсорбата: физическая адсорбция переходит в хемосорбцию. Напротив, при адсорбции соединений лантана и церия (III) из растворов с рН 8 наблюдается увеличение адсорбции при возрастании температуры во всем интервале равновесных концентраций, то есть адсорбция имеет преимущественно химический характер.

С целью получения основных количественных характеристик адсорбционного взаимодействия соединений лантана и церия (III) с частицами парафина, модифицированными ФОР, была сделана попытка применения к экспериментально полученным изотермам адсорбции некоторых известных адсорбционных уравнений (Генри, Ленгмюра [19], Хилла-де Бура [20], Фрумкина-Фаулера-Гуггенгейма [17]). Проверку соответствия того или иного уравнения адсорбции характеру экспериментальной зависимости осуществляли, используя метод линеаризации. Ниже приведены линейные формы используемых адсорбционных уравнений:

– Генри:  $A = K_{\Gamma} \cdot C_p$ ,

– Ленгмюра:  $\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_p}$ ,

– Хилла-де Бура:  $\frac{\theta}{1-\theta} + \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) - \ln C_p =$

$$= \ln K_{X-B} + K_2 \theta.$$

– Фрумкина-Фаулера-Гуггенгейма:

$$\ln \frac{\theta \cdot 55.5}{(1-\theta) \cdot C_p} = - \frac{\Delta G_{\text{адс}}}{RT} - \alpha \cdot \theta.$$

В приведенных уравнениях  $C_p$  — равновесная концентрация адсорбата в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $A$  — удельная адсорбция, моль/г, соответствующая равновесной концентрации  $C_p$ ;  $A_{\infty}$  — предельная адсорбция, моль/г;  $\theta = A/A_{\infty}$  — относительное заполнение поверхности адсорбента;  $K_{\Gamma}$  — константа Генри, дм<sup>3</sup>/г;  $K_L, K_{X-B}, K_{\Phi-\Gamma}$  — константы, характеризующие взаимодействие адсорбированных молекул (ионов) с поверхностью адсорбента согласно моделям Ленгмюра, Хилла-де Бура, Фрумкина-Фаулера-Гуггенгейма соответственно, дм<sup>3</sup>/моль;  $K_2$  — константа уравнения Хилла-де Бура, отражающая межмолекулярное притяжение адсорбата в адсорбционном слое;  $\alpha$  — коэффициент в уравнении Фрумкина-Фаулера-Гуггенгейма, учитывающий взаимодействие адсорбат-адсорбат в адсорбционном слое;  $\Delta G_{\text{адс}}$  — изменение свободной энергии Гиббса адсорбции.

Константы  $K_{\Phi-\Gamma}$  рассчитывали с помощью уравнения:

$$K_{\Phi-\Gamma} = \exp(-\Delta G_{\text{адс}}/RT).$$

Для расчета изменения энтальпии адсорбции ( $\Delta H_{\text{адс}}$ ) использовали зависимость константы  $K_{\Phi-\Gamma}$  от температуры:

$$\frac{d \ln K_{\Phi-\Gamma}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT^2}$$

Изменение энтропии системы в результате адсорбции ( $\Delta S_{\text{адс}}$ ) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta S_{\text{адс}} = \frac{\Delta H_{\text{адс}} - \Delta G_{\text{адс}}}{T}$$

Проведенные расчеты показали, что уравнения Ленгмюра и Хилла-де Бура не могут быть использованы для описания экспериментальных изотерм адсорбции соединений РЗЭ из растворов с рН 1,2 и 8. Об этом свидетельствуют отрицательные значения отрезков, отсекаемых прямыми в координатах уравнения Ленгмюра  $1/A = f(1/C_p)$ , на оси ординат, что соответствует отрицательным значениям предельной адсорбции (противоречит физическому смыслу), отрицательный наклон прямой в координатах уравне-

Таблица 1

Результаты обработки экспериментальных изотерм адсорбции соединений лантана и церия (III) на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР (уравнение Генри)

T, К	$\Theta$	$R^2$	$K_r, \text{дм}^3/\text{г}$	T, К	$\Theta$	$R^2$	$K_r, \text{дм}^3/\text{г}$
Соединения лантана (pH 1.2)				Соединения лантана (pH 8)			
298	0-0.08	0.984	0.246	298	0-0.28	0.983	0.268
310	0-0.12	0.974	0.213	310	0-0.20	0.962	0.482
318	0-0.09	0.978	0.172	318	0-0.23	0.991	0.760
Соединения церия (pH 1.2)				Соединения церия (pH 8)			
298	0-0.22	0.995	0.104	298	0-0.02	0.976	0.135
310	0-0.06	0.961	0.076	310	0-0.06	0.991	0.268
318	0-0.04	0.983	0.069	318	0-0.06	0.981	0.353

Таблица 2

Результаты обработки экспериментальных изотерм адсорбции соединений лантана и церия (III) на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР (уравнение Фрумкина-Фаулера-Гуггенгейма) и термодинамические характеристики адсорбции

T, К	$\Theta$	$R^2$	$\alpha$	$K_{\text{Ф-Ф-Г}} \cdot 10^{-5}, \text{дм}^3/\text{моль}$	$\Delta G_{\text{адс}}, \Delta H_{\text{адс}}$		$\Delta S_{\text{адс}}, \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$
					кДж/моль		
Соединения лантана (pH 1.2)							
293	0.10-0.14	0.999	10.2	11.36	-33.97	-52.93	-64.71
	0.14-0.80	0.983	-2.6	1.67	-29.30	-29.92	-2.12
303	0.05-0.07	0.999	12.6	2.78	-31.58	-52.93	-70.46
	0.07-0.78	0.940	-3.5	1.19	-29.44	-29.92	-1.58
313	0.04-0.06	0.999	16.4	2.43	-32.27	-52.93	-66.01
	0.06-0.90	0.991	-4.7	0.71	-29.05	-29.92	2.78
Соединения церия (pH 1.2)							
293	0.02-0.05	0.946	20.9	1.57	-29.14	-43.48	-48.94
	0.05-0.92	0.982	-3.1	0.42	-25.96	-12.58	45.67
303	0.01-0.04	0.993	23.4	0.89	-28.71	-43.48	-48.74
	0.04-0.93	0.986	-3.5	0.36	-26.42	-12.58	45.69
313	0.01-0.03	0.940	32.1	0.50	-28.16	-43.48	-48.95
	0.03-0.93	0.972	-4.0	0.31	-26.87	-12.58	45.66
Соединения лантана (pH 8)							
293	0.01-0.06	0.975	10.2	0.41	-25.90	63.54	305.23
	0.06-0.92	0.998	-5.0	0.15	-23.44	42.34	224.50
303	0.02-0.05	0.898	16.5	0.70	-28.11	63.54	302.45
	0.05-0.98	0.991	-4.7	0.21	-25.12	42.34	222.63
313	0.03-0.09	0.931	14.3	2.21	-32.02	63.54	305.29
	0.09-0.94	0.984	-3.1	0.46	-27.95	42.34	224.54
Соединения церия (pH 8)							
293	0.01-0.03	0.952	27.7	0.21	-24.24	15.77	136.55
	0.03-0.98	0.978	-6.5	0.11	-22.67	23.83	158.70
303	0.01-0.06	0.999	13.6	0.26	-25.61	15.77	136.57
	0.06-0.95	0.985	-5.4	0.20	-24.95	23.83	160.99
313	0.004-0.005	0.999	9.9	0.33	-27.07	15.77	136.87
	0.005-0.985	0.984	-5.9	0.22	-26.02	-23.83	159.27

ния Хилла–де Бура (противоречит теоретическим представлениям данной модели), хотя в последнем случае прямолинейные зависимости наблюдаются в широком интервале степеней заполнения поверхности (до 0.85) с высокими значениями коэффициентов линейной корреляции ( $R^2 = 0.965–0.997$ ).

Уравнение Генри описывает изотермы адсорбции РЗЭ с высокими коэффициентами линейной корреляции (табл. 1), численные значения констант Генри правильно отражают зависимость адсорбции соединений лантана и церия (III) от температуры, природы адсорбата и pH растворов, из которых осуществляется адсорбция. Однако применение данного уравнения ограничено как использованием его лишь в небольшой области малых степеней заполнения поверхности (до 0.28), так и невозможностью с помощью констант Генри рассчитать термодинамические характеристики адсорбционного процесса. Таким образом, уравнение Генри можно использовать лишь для сравнительной оценки адсорбционной способности изучаемых адсорбентов при изменении условий процесса в области малых степеней заполнения поверхности.

Уравнение Фрумкина–Фаулера–Гуггенгейма, применимое для локализованной адсорбции на энергетически однородной поверхности, учитывает электрическую составляющую свободной энергии адсорбции [17] и взаимодействия адсорбат–адсорбат ( $\alpha < 0$  — электростатическое отталкивание между адсорбированными ионами,  $\alpha > 0$  — притяжение между молекулами адсорбата в адсорбционном слое). Это уравнение описывает экспериментальные изотермы адсорбции соединений РЗЭ на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР, практически во всей области степеней заполнения поверхности адсорбента (табл. 2). Однако необходимо отметить, что в данном случае коэффициент  $\alpha$  не является постоянным для любой степени заполнения поверхности (на рис. 4, в качестве примера, представлены изотермы адсорбции соединений лантана из растворов с pH 8 в координатах уравнения Фрумкина–Фаулера–Гуггенгейма). На изотермах адсорбции соединений РЗЭ, построенных в данных координатах (рис. 4), наблюдается изменение знака тангенса угла наклона прямых, а следовательно, и знака коэффициента  $\alpha$ .

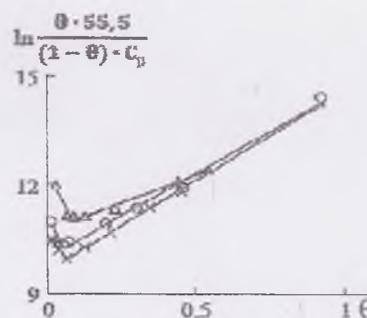


Рис. 4. Изотермы адсорбции соединений лантана из растворов с pH 8 в координатах уравнения Фрумкина–Фаулера–Гуггенгейма.

На наш взгляд, это свидетельствует об изменении характера взаимодействия между адсорбированными частицами по мере заполнения адсорбционного слоя — при малых степенях заполнения поверхности имеет место притяжение, а при высоких — электростатическое отталкивание адсорбированных ионов в адсорбционном слое. Интересно отметить (рис. 4, табл. 2), что притяжение адсорбированных частиц наблюдается на гораздо меньших участках изотерм адсорбции, чем отталкивание, но выражено в значительно большей степени, о чем свидетельствуют абсолютные значения коэффициентов  $\alpha$ , свободной энергии Гиббса адсорбции  $\Delta G_{\text{адс}}$  и констант  $K_{\text{Ф-Ф-Г}}$ .

Значения величины  $\Delta G_{\text{адс}}$ , являющейся мерой сродства адсорбата к адсорбенту (табл. 2), лежат в пределах от  $-22.67$  до  $-33.97$  кДж/моль. Полученные значения свободной энергии адсорбции указывают на заметное сродство данных РЗЭ к частицам парафина, модифицированным ФОР, и смешанный характер адсорбции. Если соединения РЗЭ извлекаются из растворов с pH 1.2, константы  $K_{\text{Ф-Ф-Г}}$  уменьшаются при увеличении температуры, процесс адсорбции экзотермичен (табл. 2), следовательно, преобладает физическая адсорбция. И наоборот, при адсорбции соединений РЗЭ из растворов с pH 8 больший вклад вносит химическая адсорбция: константы  $K_{\text{Ф-Ф-Г}}$  возрастают при увеличении температуры, процесс адсорбции эндотермичен (табл. 2). Адсорбция соединений РЗЭ из растворов с pH 1.2 сопровождается в большинстве случаев упорядочением системы ( $\Delta S_{\text{адс}} < 0$ ), а из растворов с pH 8 — ее разупорядочением ( $\Delta S_{\text{адс}} > 0$ ). Последнее может

Таблица 3  
Площадь ( $S_0$ ), приходящаяся на одну молекулу (ион) адсорбата в предельно насыщенном адсорбционном слое частиц парафина, модифицированных ФОР

Адсорбат	pH раствора	$A_\infty$ , ммоль/г	$S_0 \cdot 10^{20}$ , м <sup>2</sup>
Соединения: лантана	1.2	0.05	12.00
церия (III)		0.12	6.70
лантана	8.0	0.63	0.96
церия (III)		0.62	0.99

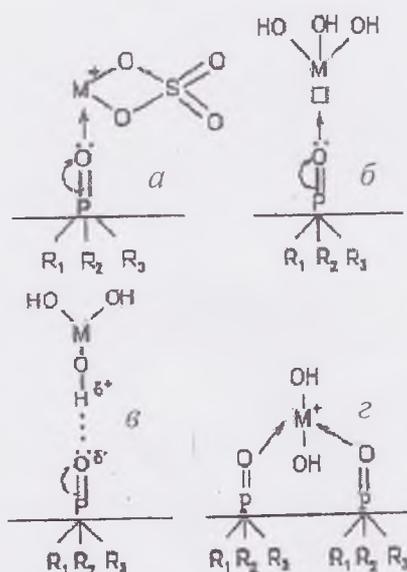


Рис. 5. Структура адсорбционных слоев и механизм взаимодействия соединений лантана и церия (III) на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР. pH 1.2 (а), 8 (б-д).

быть связано с вытеснением молекул растворителя из адсорбционного слоя, а также с десольватацией полярных групп адсорбата [20].

На основании экспериментально найденных значений предельной адсорбции  $A_\infty$  (табл. 3) и известной величины удельной поверхности адсорбента  $S_{уд}$ , равной 3.65 м<sup>2</sup>/г [10], была рассчитана площадь, приходящаяся на одну молекулу (ион) адсорбата в предельно насыщенном адсорбционном слое ( $S_0$ ), по уравнению [19]:

$$S_0 = S_{уд} / (A_\infty \cdot N_A),$$

где  $N_A$  — постоянная Авогадро.

Оказалось (табл. 3), что при адсорбции соединений РЗЭ из растворов с pH 1.2 при 293 К величина  $S_0$  больше, чем при адсорбции из растворов с pH 8. По-видимому, в первом случае имеет место параллельная ориентация адсорбата на поверхности адсорбента, а во втором — перпендикулярная.

Комплекс проведенных исследований и результаты ИК-спектроскопического изучения продуктов взаимодействия адсорбата и адсорбента [21] позволяют предположить следующее строение адсорбционных слоев (рис. 5) и механизм адсорбции соединений РЗЭ на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР, согласно которому взаимодействие адсорбата и адсорбента происходит благодаря образованию координационных (рис. 5, б) и водородных связей (в), а также за счет электростатического взаимодействия (а, г).

Авторы выражают благодарность директору Института органической химии НАН Украины, члену-корреспонденту НАН Украины В.И.Кальченко и к.х.н. С.И.Мирошниченко за предоставление фосфинооксида разнорадикального для исследований.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено адсорбцію сполук лантану та церію (III) на поверхні частинок парафіну, модифікованих фосфінооксидом різнорадикальним, у залежності від часу контакту фаз, pH розчинів та температури. Обрано адсорбційні рівняння (Генрі, Фрумкіна-Фаулера-Гуггенгейма), які найбільш повно описують експериментальні ізотерми адсорбції. Розраховано константи цих рівнянь і термодинамічні характеристики процесу. Встановлено, що адсорбція має змішаний характер з перевагою фізичної (pH 1.2) чи хімічної (pH 8) адсорбції. Показано, що відбувається зміна характеру взаємодії адсорбованих частинок по мірі заповнення адсорбційного шару. Запропоновано механізм адсорбції та будову адсорбційних шарів.

**Ключові слова:** адсорбція, сполуки лантану, сполуки церію (III), парафін, фосфінооксид різнорадикальний.

**SUMMARY.** The adsorption of lanthanum and cerium (III) compounds on the surface of paraffin particles modified by phosphinoxide with different radicals, depending on the contact time between the phases, solutions pH and temperature has been studied. The adsorption equations (Henry and Frumkin-Fowler-Guggenheim) that best describe the experimental adsor-

ption isotherms have been selected. The constants of these equations and thermodynamic characteristics of the process were calculated. It is established that the adsorption is mixed with a predominance of physical (pH 1.2) or chemical adsorption (pH 8). It is shown that there is a change of the adsorbed particles interaction nature as the filling of the adsorption layers. The mechanism of adsorption and the structure of adsorption layers are proposed.

**Keywords:** adsorption, lanthanum compounds, cerium (III) compounds, paraffin, phosphin oxide with different radicals.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бескоровайный Н.М., Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов. -М.: Энергоатомиздат, 1995.
2. Гольдштейн Я.Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. -М.: Металлургия, 1986.
3. Цымбал В.А., Колупаев И.Н. // Вісн. Харків. ун-ту. -2009. -868, вып. 3(43). -С. 106—111.
4. Сьомка В.О., Иванов Б.Н. // Мінерал. журн. -2008. -30, № 1. -С. 94—103.
5. Рыбальский Н.Г. Экологические аспекты экспертизы изобретений: справочник эксперта и изобретателя. -М.: ВНИИПИ, 1989. -Т. 1.
6. Гольман А.М. Ионная флотация. -М.: Недра, 1982.
7. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация. -Киев: УМК ВО, 1982.
8. Скрылев Л.Д., Костик В.В., Стрельцова Е.А. // Укр. хим. журн. -1988. -54, № 5. -С. 480—484.
9. Perlova O.V., Sazonova V.F., Pivneva V.V. // Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application. X Ukrainian-Polish Symposium. -Lviv, 2006. -P. 18—19.
10. Перлова О.В., Чернецкая В.В. // Вісн. Одес. націон. ун-ту. Сер. Хімія. -2014. -19, вип. 3(51). -С. 31—39.
11. Сальникова Е.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Караганда: Караганд. гос. ун-т, 1998.
12. Шевчук А.И., Иванова Ж.М., Степанова Л.И. // Журн. неорганической химии. -1969. -14, № 10. -С. 2839—2842.
13. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
14. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. -М.: Высш. шк., 1976.
15. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. -М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
16. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1989.
17. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г.Парфита, К.Рочестера: Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. -М.: Мир, 1986.
18. Дзязько Ю.С., Трачевский В.В., Рождественская Л.М. и др. // Журн. физ. химии. -2013. -87, № 5. -С. 1—6.
19. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. -М.: Химия, 1982.
20. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др. Адсорбция органических веществ из воды. -Л.: Химия, 1990.
21. Перлова О.В., Чернецкая В.В. // Химия и технол. во-ды. -2015. -37, № 2. -С. 167—178.

Одесский национальный университет  
им. И.И.Мечникова

Поступила 26.08.2015