

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Факультет хімії та фармації

Кафедра фізичної та колоїдної хімії

Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти бакалавра

на тему: «**Моделювання процесу сорбції сполук деяких
f-елементів модифікованими сорбентами**»

«Modeling of sorption process of the some f-elements' compounds by modified sorbents»

Виконала: студентка 5 курсу

заочної форми навчання

напряму підготовки 6.040101 Хімія

Капшарь Олена Олегівна

Керівник: к. х. н., доц. Перлова О. В. _____

Рецензент: к. х. н., доц. Джига Г. М.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ ____ від ____ червня 2020 р.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії №__
протокол № ____ від «____» _____ 2020 р.

Оцінка _____/_____/_____

(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Завідувач кафедри
_____ д. х. н., проф. Стрельцова О. О.
(підпис)

Голова екзаменаційної комісії
_____ д. х. н., проф. Стрельцова О. О.
(підпис)

Одеса – 2020

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І.І Мечникова і присвячена моделюванню експериментальних ізотерм адсорбції сполук деяких f- елементів на прикладі торію (IV) і урану (VI) частинками парафіну, модифікованого триалкіламіном. Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться за держбюджетною темою №170 «Розробка принципів керування процесами вилучення цінних компонентів та екотоксикантів з розчинів» (наказ ОНУ № 1473-18 від 22.06.2017 р., номер держреєстрації 01127U003787).

Мета роботи – здійснити порівняльне дослідження можливості використання низки моделей (Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радущкевича, Тьомкіна) для опису ізотерм адсорбції сполук f- елементів на прикладі торію (IV) і урану (VI) частинками парафіну, модифікованими триалкіламіном, шляхом визначення параметрів, які характеризують сорбційний процес.

В роботі одержано 9 експериментальних ізотерм адсорбції урану і торію, розраховано константи використаних моделей та термодинамічні характеристики адсорбції, встановлено, що для описання експериментальних ізотерм адсорбції урану найдоцільніше використовувати модель Ленгмюра, а торію – модель Фрейндліха.

Можлива галузь використання: очистка природних вод та стічних вод підприємств, які перероблюють сировину, що містить сполуки торію (IV) та урану (VI).

Ключові слова: адсорбція, моделювання, рівновага адсорбції, f- елементи, триалкіламін.

Дипломна робота викладена на 46 стор. друкованого тексту, містить 14 рисунків, 5 таблиць, 57 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1. Загальні відомості про адсорбцію	6
1.2. Огляд основних моделей для опису ізотерм адсорбції іонів f-елементів.....	10
1.3. Аналіз використання моделей для опису ізотерм адсорбції сполук f-елементів	17
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	20
2.1. Об'єкти дослідження.....	20
2.2. Методики проведення експерименту	21
2.3. Результати та їх обговорення	23
2.3.1. Ізотерми адсорбції урану і торію частинками парафіну, модифікованими ТАА	23
2.3.2. Моделювання ізотерм адсорбції урану і торію	26
2.3.3. Порівняльний аналіз використання моделей для опису ізотерм адсорбції урану і торію	35
ВИСНОВКИ	39
ЛІТЕРАТУРА	40

ВСТУП

В дійсний час теорія адсорбції з розчинів знаходиться у розвитку, що пов'язано зі складністю явища, яке вивчається. На жаль, не існує теорії, яка дала б можливість кількісно прогнозувати взаємодії «адсорбат – адсорбент», апіорі розраховувати адсорбційну ємність тих чи інших сорбентів. Для розв'язання таких задач існують різноманітні підходи та теорії, які дають нові знання про процеси, що вивчаються. Цим пояснюється використання різними дослідниками різноманітних моделей для опису експериментальних результатів щодо адсорбції йонів важких металів, зокрема, йонів f-елементів, з водних розчинів їх солей адсорбентами різної природи.

Математичне моделювання адсорбції є потужним інструментом для розуміння адсорбційних процесів і важливе для їх оптимізації. Не випадково велика кількість робіт вчених усього світу присвячена дослідженню адсорбційних рівноваг у системі «водний розчин солі металу – адсорбент» і опису розподілу металу між розчином і твердою фазою в процесі адсорбції з використанням тих чи інших моделей.

Вивчення моделювання адсорбції сполук деяких f-елементів частинками парафіну, модифікованими триалкіламіном (ТАА), зумовлено перспективою використання цього реагенту як флотаційного носія при вилученні сполук торію (IV) та урану (VI) методом адсорбційної флотації з розбавлених водних розчинів, які утворюються при сірчанокислотній переробці нетрадиційної уранорудної сировини.

Мета роботи – здійснити порівняльне дослідження можливості використання низки моделей (Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радушкевича, Тьомкіна) для опису ізотерм адсорбції сполук f-елементів на прикладі сполук торію (IV) і урану (VI) частинками парафіну, модифікованими триалкіламіном, шляхом визначення параметрів, які характеризують адсорбційний процес.

Для досягнення вказаної мети слід було вирішити наступні завдання:

- 1) провести пошук моделей ізотерм адсорбції, які використовуються в сучасній вітчизняній та зарубіжній літературі для опису адсорбції на межі поділу фаз «розчин солі f-елементу – тверде тіло»;
- 2) здійснити аналіз даних літератури щодо використання відомих адсорбційних моделей для опису ізотерм адсорбції сполук f-елементів на твердих поверхнях;
- 3) одержати та проаналізувати експериментальні ізотерми адсорбції сполук урану і торію на поверхні частинок парафіну, модифікованих триалкіламіном;
- 4) здійснити моделювання експериментальних ізотерм адсорбції сполук торію і урану на поверхні частинок парафіну, модифікованих триалкіламіном;
- 5) провести порівняльний аналіз можливості використання обраних моделей для опису ізотерм адсорбції f-елементів на поверхні частинок досліджуваних адсорбентів.

ВИСНОВКИ

1. Здійснено порівняльне дослідження можливості використання моделей (Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радушкевича, Тьомкіна) для опису ізотерм адсорбції сполук торію (IV) і урану (VI) частинками парафіну, модифікованими триалкіламіном, шляхом визначення параметрів, які характеризують сорбційний процес.

2. Проведено аналіз даних літератури за останні 10 років щодо використання відомих адсорбційних моделей для опису ізотерм адсорбції сполук f-елементів на твердих поверхнях, згідно якому з'ясовано, що з більш ніж 15 відомих моделей найчастіше використовуються моделі Ленгмюра і Фрейндліха, дещо рідше – моделі Дубініна-Радушкевича і Тьомкіна, інші моделі застосовуються в окремих випадках.

3. Показано, що експериментальні ізотерми адсорбції урану відносяться до ізотерм L-типу, а ізотерми адсорбції торію – до ізотерм S-типу за класифікацією Джайлса незалежно від рН та температури дослідів.

4. Встановлено, що експериментальні ізотерми адсорбції урану і торію добре описуються моделями Ленгмюра (за винятком ізотерм адсорбції торію), Фрейндліха, Дубініна-Радушкевича і Тьомкіна (високі коефіцієнти лінійної кореляції); розраховано та проаналізовано константи даних моделей.

5. Доведено, що процес адсорбції урану частинками парафіну, модифікованими ТАА, є самодовільним ($\Delta G_{\text{адс.}} < 0$), екзотермічним ($\Delta H_{\text{адс.}} < 0$), супроводжується упорядкуванням системи ($\Delta S_{\text{адс.}} < 0$).

6. Доведено, що ізотерми адсорбції урану краще описуються моделлю Ленгмюра (рН 4) та моделями Фрейндліха і Дубініна-Радушкевича (рН 8), а торію – моделлю Фрейндліха.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. [для вузов] / Ю. Г. Фролов. – М. : Химия, 1988. – 464 с.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М. : Химия, 1976. – 512 с.
3. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М. : Химия, 1984. – 586 с.
4. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Г. Парфит, К. Рочестер. – М. : Мир. – 1986. – 488 с.
5. Zagorodni A. A. Ion Exchange Materials: Properties and Applications / A. A. Zagorodni. – Elsevier, 2006. – 496 p.
6. Ayawei N. Modelling and interpretation of adsorption isotherms / N. Ayawei, A. Ebbelegi, D. Wankasi // Hindawi J. Chem. – 2017. – Article ID 3039817, 11 pages <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
7. Helfferich F. Ion Exchange / F. Helfferich. – New York : Dover, 1995. – 836 p.
8. Temkin M. J. Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts / M. J. Temkin, V. Pyzhev // Acta Physicochim. URSS. – 1940. – V. 12. – P. 327-356.
9. Zhao G. Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review / G. Zhao, X. Wu, X. Tan, X. Wang // Open Colloid Sci. J. – 2011. – N 4. – P. 19-31.
10. Кожевникова Н. М. Сорбция ионов цезия природным клиноптилолитсодержащим туфом / Н. М. Кожевникова. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – №5. – С. 555-558.
11. Кожевникова Н. М. Исследование сорбционных свойств клиноптилолитсодержащего туфа по отношению к ионам Европия / Н. М. Кожевникова // Журн. физ. хим. – 2014. – Т. 8, №3. – С. 409-412.

12. Кожевникова Н. М. Сорбция ионов Празеодима(III) из водных растворов природным клиноптилолитсодержащим туфом / Н. М. Кожевникова // Журн. физ. хим. – 2012. – Т. 86, №1. – С. 135-138.

13. Кожевникова Н. М. Сорбция ионов Церия (III) из водных растворов природным клиноптилолитсодержащим туфом / Н. М. Кожевникова // Вестник Бурятского государственного университета. – 2012. – №3. – С. 43-46.

14. Marwani H. M. Study of isotherm and kinetic models of lanthanum adsorption on activated carbon loaded with recently synthesized Schiff's base / H. M. Marwani, H. M. Albishri, T. A. Jalal, E. M. Soliman // Arabian J. Chem. – 2013. – V. 6, № 1. – P. 84-95

15. Lili Z. Adsorption of Ce(IV) in nitric acid medium by imidazolium anion exchange / Z. Lili, C. Ji // J. Rare Earths. – 2011. – V. 29, №10. – P. 969-973.

16. Akkaya R. Synthesis and characterization of a new low-cost composite for the adsorption of rare earth ions from aqueous solutions / R. Akkaya // Chem. Eng. J. – 2012. – V. 200-202. – P. 186-191.

17. Кулюхин С. А. Влияние комплексообразующих лигандов на сорбцию U(VI), Sr и Y из водных растворов на слоистых двойных гидроксидах Mg, Al и Nd / С. А. Кулюхин, Е. П. Красавина, Л. В. Мизина, И. А. Румер, Н. А. Коновалова // Радиохимия. – 2011. – Т. 53, № 5. – С. 427-431.

18. Wu D. Adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester-grafted magnetic silica nanocomposites / D. Wu, Y. Sun, Q. Wang // J. Hazard. Mater. – 2013. – V. 260. – P. 409-419.

19. Zhou Q. Light induced growth of polyelectrolyte brushes on kaolinite surface with superior performance for capturing valuable rare-earth Ce^{3+} from wastewater / Q. Zhou, Y. Fu, X. Zhang, T. Luo, W. Luo // Mater. Sci. Eng. B. – 2018. – V. 227. – P. 89-99.

20. Klika Z. Uptake of Ce(III) and Ce(IV) on montmorillonite / Z. Klika, J. Seidlerová, M. Valásková, C. Kliková, I. Kolomazník // *Appl. Clay Sci.* – 2016. – V. 132. – P. 41-49.
21. Gao S. A novel and efficient method on the recovery of nanosized CeO₂ in Ce³⁺ wastewater remediation using modified sawdust as adsorbent / S. Gao, T. Luo, W. Luo // *J. Colloid Interface Sci.* – 2018. – V. 512. – P. 629-637.
22. Lee Y.-R. Selective adsorption of rare earth element over functionalized Cr-MIL-101 / Y.-R. Lee, K. Yu, S. Ravi, W.-S. Ahn // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2018. – V. 10. – P. 23918-23927.
23. Li X. Atomic-layered Mn clusters deposited on palygorskite as powerful adsorbent for recovering valuable REEs from wastewater with superior regeneration stability / X. Li, X. Zhang, H. Yang, Q. Zhou // *J. Colloid Interface Sci.* – 2018. – V. 509. – P. 395-405.
24. Rahmani-Sani A. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on sorption of uranium and thorium from aqueous solutions by a selective impregnated resin containing carminic acid / A. Rahmani-Sani, A. Hosseini-Bandegharai, S.-H. Hosseini, K. Kharghani, H. Zarei, A. Rastegar // *J. Hazard. Mater.* – 2015. – V. 286. – P. 152-163.
25. Li F. High efficient separation of U(VI) and Th(IV) from rare earth elements in strong acidic solution by selective sorption on phenanthroline diamide functionalized graphene oxide / F. Li, Z. Yang, H. Weng, G. Chen, M. Lin, C. Zhao // *Chem. Eng. J.* – 2018. – V. 332. – P. 340-350.
26. Sinem O. Kinetics and equilibrium modeling of uranium(VI) sorption by bituminous shale from aqueous solution / O. Sinem, A. Gülten // *Annals of Nuclear Energy.* – 2014. – V. 73, N 1. – P. 345-354.
27. Wang F. Selective adsorption of uranium (VI) onto prismatic sulfides from aqueous solution / F. Wang, Q. Liu, R. Li, Z. Li, H. Zhang, L. Liu, J. Wang // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2016. – V. 490. – P. 215-221.

28. Sabriye Y. Sorption behaviors of uranium(VI) ions on α -FeOOH / Y. Sabriye, S. Erenturk // *Desalination*. – 2011. – V. 269, N 1-3. – P. 58-66.
29. Cakir P. Investigation of strontium and uranium sorption onto zirconium-antimony oxide/polyacrylonitrile / P. Cakir, S. Inan, Y. Altas // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – V. 271, N 3. – P. 108-119.
30. Tran D. Q. Efficient Removal of Uranium from Aqueous Solution by Reduced Graphene Oxide – $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ Ferrite – Polyaniline Nanocomposite / D. Q. Tran, Pham H. T., Do H. Q. Ferrite // *J. Electronic Mater.* – 2017. – V. 6. – P. 36-57.
31. Mahmut A. A. Sorption profile of uranium (VI) from aqueous medium onto 3-O-acetyl-(S)-1,2-O-trichloroethylidene-5,6,8-trideoxy- α -D-xylo-oct-5(E)-eno-1,4-furano-7-ulose (OASOTCETDOXDXOEEFU) / A. A. A Mahmut, Y. Sabriye, Y. Nilgun, K. Selda // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 200-202, N 1-2. – P. 391-398.
32. Allahkarami E. Removal of cerium from different aqueous solutions using different adsorbents: A review / E. Allahkarami, B. Rezai // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2019. – V. 124. – P. 345-362.
33. Пшинко Г. Н. Извлечение U(VI) из водных сред слоистым двойным гидроксидом Zn и Al, интеркалированным гексоцианоферрат(II)-ионами / Г. Н. Пшинко, Л. Н. Пузырная, Б. П. Яцик, А. А. Косоруков // *Радиохимия*. – 2015. – Т. 57, №6. – С. 526-530.
34. Пшинко Г. Н. Извлечение U(VI) из водных сред слоистыми двойными гидроксидами Zn и Al, интеркалированными комплексонами / Г. Н. Пшинко, А. А. Косоруков, Л. Н. Пузырная, С. А. Кобец // *Радиохимия*. – 2013. – Т. 56, №6. – С. 512-515.
35. Fakhri H. Effective removal of methylene blue and cerium by a novel pair set of heteropoly acids based functionalized graphene oxide: adsorption and photocatalytic study / H. Fakhri, A. R. Mahjoub, H. Aghayan // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2017. – V. 120. – P. 303-315.

36. Behdani F. N. Adsorption ability of oxidized multiwalled carbon nanotubes towards aqueous Ce(III) and Sm(III) / F. N. Behdani, A. T. Rafsanjani, M. Torab-Mostaedi, S.M.A.K. Mohammadpour // *Korean J. Chem. Eng.* – 2013. – V. 30. – P. 448-455.

37. Kütahyalı C. Biosorption of Ce(III) onto modified *Pinus brutia* leaf powder using central composite design / C. Kütahyalı, S. Sert, B. Cetinkaya, E. Yalcintas, B. M. Acar // *Wood Sci. Technol.* – 2012. – V. 46. – P.721-736.

38. Hassan R. Redox sorption of Ce (III)/ Ce(IV) on potassium bismuthate / R. Hassan, H. Hassan, E. K. Elmaghraby, E. Borai // *Radiochim. Acta.* – 2018. – V. 106. – P.831-842.

39. Zhou S. Preparation, characterization, and Ce(III) adsorption performance of poly(allylamine)/silica composite / S. Zhou, X. Li, Y. Shi, A. Alshameri, C. Yan // *Desalin. Water Treat.* – 2015. – V. 56. – P. 1321-1334.

40. Dubey S. S. Removal of cerium ions from aqueous solution by hydrous ferric oxide – a radiotracer study / S. S. Dubey, B. S. Rao // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – V. 186. – P. 1028-1032.

41. Varala S. Process optimization using response surface methodology for the removal of thorium from aqueous solutions using rice-husk / S. Varala, V. Ravisankar, M. Al-Ali, M. I. Pownceby, R. Parthasarathy, S. K. Bhargava // *Chemosphere.* – 2019. – V. 237. – P. 124488.

42. Черемисина О. В. Термодинамическая модель ионообменных процессов на примере сорбции церия из сложносолевых растворов / О. В. Черемисина, Й. Шенк, Е. А. Черемисина, М. А. Пономарева // *Записки Горного института.* – 2019. – Т. 237. – С. 307-316.

43. Aslani M. A. A. Assessment of the adsorption of thorium onto styrene–divinylbenzene-based resin: Optimization using central composite design and thermodynamic parameters / M. A. A. Aslani, F. Celik, S. Yusan, C. K. Aslani // *Process Safety Environment. Protection.* – 2017. – V. 109. – P. 192-202.

44. Zhang J. Effect of environmental conditions on the sorption of uranium on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ hollow spheres / J. Zhang, Z. Guo, Y. Li [et. al.] // J. Mol. Liq. – 2016. – V. 223. – P. 534-540.

45. Hamza M. F. Uranium and europium sorption on amidoxime-functionalized magnetic chitosan micro-particles / M. F. Hamza, J.-C. Roux, E. Guibal // Chem. Eng. J. – 2018. – V. 344. – P. 124-137.

46. Kaynar U. H. Modeling of thorium (IV) ions adsorption onto a novel adsorbent material silicon dioxide nano-balls using response surface methodology / U. H. Kaynar, I. Şabikoğlu, S. ÇamKaynar, M. Eral // Appl. Radiation Isotopes. – 2016. – V. 115. – P. 280-288.

47. Rahmani-Sani A. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on sorption of uranium and thorium from aqueous solutions by a selective impregnated resin containing carminic acid / A. Rahmani-Sani, A. Hosseini-Bandegharaei, S.-H. Hosseinib [et. al.] // J. Hazard. Mater. – 2015. – V. 286. – P. 152-163.

48. Heshmati H. Kinetic, isotherm, and thermodynamic investigations of uranium(VI) adsorption on synthesized ion-exchange chelating resin and prediction with an artificial neural network / H. Heshmati, M. Torab-Mostaedi, H. G. Gilani, A. Heydari // Desalin. Water Treatment. – 2015. – V. 55, N 4. – P. 1076-1087.

49. Перлова О. В. Термодинамика и механизм адсорбции соединений тория (IV) частицами твердых растворов триалкиламина в парафине // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – №5. – С. 140-144.

50. Перлова О. В. Равновесие и механизм сорбции соединений урана (VI) цирконий-кремнеземным наносорбентом / О. В. Перлова, В. Ф. Сазонова, Н. А. Перлова // Укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80, №10. – С.90-96.

51. Перлова О. В. Адсорбция соединений лантана и церия (III) на поверхности частиц парафина, модифицированных фосфиноксидом разнорадикальным / О. В. Перлова, В. В. Чернецкая // Укр. хим. журн. – 2016. – Т. 82, №3. – С. 12-19.

52. Perlova O. V. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water / O. V. Perlova, Y. S. Dzyazko, A. V. Palchik [et. al.] // *Appl. Nanosci.* – 2020. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01313-1>

53. Gapel G. Speciation of actinides / G. Gapel; eds. R. Cormelis, J. A. Caruso, H. Crews, K. G. Heumann // *Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health.* – Chichester, UK : Wiley, 2005. – P. 509-563.

54. Химический энциклопедический словарь / под ред. И. М. Кнунянц. – М. : Советская энциклопедия, 1983. – 680 с.

55. Филиппов Е. А. Сорбционные и экстракционные процессы в радиохимии / Е. А. Филиппов // *ВНИИХТ – 50 лет : юбилейный сборник трудов / под. ред. В.В. Шаталова.* – М.: ЦНИИАтоминформ, 2001. – С. 249-259.

56. Саввин С. Б. Арсенazo III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. – М. : Атомиздат, 1966. – 256 с.

57. Перлова О. В. Деякі колоїдно-хімічні властивості тонкодиспергованих твердих розчинів триалкіламіну в парафіні / О. В. Перлова, В. В. Півнева, А. О. Ширікалова // *Вісник ОНУ. Серія „Хімія”.* – 2005. – Т. 10. – Вип. 8. – С. 60-68.