

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
Факультет хімії та фармації
Кафедра фізичної та колоїдної хімії

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

«Фізико-хімічні закономірності вилучення скандію, ітрію та лантану з водних розчинів»

«Physical and Chemical Regularities of Scandium, Yttrium and Lanthanum Extraction from Aqueous Solutions»

Виконала: здобувачка денної форми навчання
спеціальності 102 Хімія
Освітня програма Хімія

Овчаренко Аліна Олександрівна

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

Рецензент: к.х.н., доц. Кюсе Т. О.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

фізичної та колоїдної хімії

№ _____ від _____ 2023 р.

Захищено на засіданні ЕК № _____

Протокол № _____ від _____ . _____ 20__ р.

Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Завідувачка кафедри

_____ Олена СТРЕЛЬЦОВА
(підпис)

Голова ЕК

_____ (підпис)

Ольга ШЕВЧЕНКО

Одеса–2023

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова і присвячена встановленню деяких закономірностей вилучення скандію, ітрію та лантану з водних розчинів методом сорбції наносорбентом, що містив кремнезем і цирконій (IV) оксид. Робота є частиною досліджень, що проводяться на кафедрі за держбюджетною темою №322 «Наукове обґрунтування і удосконалення фізико-хімічних методів вилучення і концентрування деяких цінних компонентів та поллютантів з розчинів» (наказ ОНУ №128-18 від 21.01.2022, № держреєстрації 0122U002300).

В роботі встановлена висока ефективність використання сорбенту на основі диоксиду цирконію та кремнезему для вилучення скандію, ітрію та лантану з модельних розчинів.

Досліджено вплив часу контакту фаз, рН середовища на ефективність процесу сорбції. Визначені оптимальні умови проведення процесу сорбції. Встановлено, що процес протікає у змішанодифузійному режимі і підпорядковується кінетичній моделі псевдодругого порядку. Здійснено моделювання експериментальних ізотерм сорбції за допомогою моделей Ленгмюра, Фрумкіна-Фаулера-Гуггенгейма та Дубініна-Радушкевича. На підставі комплексу проведених досліджень запропоновано механізм взаємодії сорбату з сорбентом.

Можлива галузь використання: очистка стічних вод гірничодобувних і металургійних підприємств, глиноземних заводів.

Ключові слова: сорбція, скандій, ітрій, лантан, наносорбент, кремнезем, цирконій (IV) оксид, моделювання сорбції.

Дипломна робота викладена на 51 стор. машинописного тексту, містить 14 рис., 3 табл., 63 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1 Фізико-хімічна характеристика скандію, ітрію, лантану та їх сполук	6
1.2 Шкідливий вплив сполук скандію, ітрію і лантану на живі організми	9
1.3 Сорбція на твердих поверхнях як ефективний метод вилучення скандію, ітрію та лантану з розбавлених водних розчинів	12
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	22
2.1 Об'єкти і методи дослідження	22
2.2 Результати досліджень та їх обговорення	24
<i>2.2.1. Залежність ефективності сорбції скандію, ітрію та лантану від кислотності розчинів</i>	24
<i>2.2.2. Залежність ефективності сорбції скандію, ітрію та лантану від часу сорбції. Моделювання кінетики сорбції</i>	27
<i>2.2.3. Сорбція скандію, ітрію та лантану у рівноважних умовах. Моделювання ізотерм сорбції</i>	33
<i>2.2.4. Механізм взаємодії сорбату і сорбенту</i>	40
ВИСНОВКИ	42
ЛІТЕРАТУРА	44
ДОДАТОК	52

ВСТУП

Скандій, ітрій та лантан є металами майбутнього. Вони мають унікальні фізичні та хімічні властивості, які зробили ці метали незамінними для зростаючих потреб сучасних технологій [1-3]. Наприклад, скандій використовується для одержання надміцних сплавів, зокрема, для аерокосмічної галузі. Ітрій є перспективною сировиною для надпровідників, лазерів, світлодіодів, волоконної оптики для виготовлення дисплеїв. Лантан використовується в об'єктивах камер і телескопів, у вторинних акумуляторах, при флюїдному каталітичному крекінгу. Менше з тим, існує багато екологічних проблем, пов'язаних з виробництвом і використанням цих металів та їх сполук. Ризики для професійної та громадської безпеки та здоров'я, пов'язані з рідкісноземельними елементами, можуть розглядатися на етапах їх видобутку, транспортування, обробки та утилізації відходів, а також виведення з експлуатації [1-3].

Електрохімічні методи, методи осадження та рідинної екстракції доцільно застосовувати, якщо стоїть задача вилучення сполук скандію, ітрію та лантану з розчинів, що містять більше за 1 – 3 г металів у літрі [2]. Зазначені методи високовартісні, енергоємні, у випадку рідинної екстракції призводять до вторинного забруднення навколишнього середовища токсичними речовинами (екстрагентами, органічними розчинниками), що робить їх використання недоцільним як з екологічної, так і з економічної точки зору, якщо необхідно вилучати поліютанти з розбавлених розчинів (< 100–150 мг/л). В останньому випадку доцільно використовувати різноманітні фізико-хімічні методи, наприклад, йонну флотацію, ультрафільтрацію, йонний обмін, сорбцію. Сорбція на твердих сорбентах особливо приваблює дослідників, оскільки цей метод найпростіший, найефективніший та має найменшу вартість серед перелічених вище. Актуальним завданням є пошук нових матеріалів, зокрема, наносорбентів, які екологічно безпечні, володіють значною питомою поверхнею та високою сорбційною здатністю.

Мета роботи: встановити деякі закономірності вилучення скандію, ітрію та лантану з водних розчинів методом сорбції з використанням наносорбенту, що містить кремнезем та цирконій (IV) оксид.

Для досягнення цієї мети слід було вирішити наступні завдання:

- визначити оптимальні умови вилучення скандію, ітрію і лантану досліджуваним наносорбентом шляхом вивчення впливу рН розчинів та часу контакту фаз на ефективність сорбції;
- провести моделювання кінетики сорбції за допомогою кінетичних (псевдопершого і псевдодругого порядку) та дифузійних (зовнішньої дифузії та внутрішньої дифузії Бойда) моделей;
- дослідити сорбцію скандію, ітрію і лантану наносорбентом, що вивчається, у рівноважних умовах;
- провести моделювання експериментальних ізотерм сорбції скандію, ітрію і лантану даним наносорбентом за допомогою моделей Ленгмюра, Фрейндліха, Фрумкіна-Фаулера-Гуггенгейма, Дубініна-Радускевіча;
- запропонувати механізм взаємодії сорбату з сорбентом.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Фізико-хімічна характеристика скандію, ітрію, лантану та їх сполук

Проаналізувавши положення досліджуваних металів у Періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва, можна зауважити, що скандій, ітрій і лантан розташовані в III В групі (підгрупа скандію). Ці елементи є першими d-елементами, відповідно, у 4, 5 і 6 періодах. Електронна конфігурація $(n-1)d^1n4s^2$, де n – номер періоду.

Природні Скандій та Ітрій містять по одному ізотопу (^{45}Sc , ^{89}Y), а Лантан – два ізотопи ^{138}La , ^{139}La [4-7]. Ці елементи мають радіоактивні ізотопи, які є β -, γ – випромінювачами [8]. Так, скандій має 10 радіоактивних ізотопів (від ^{40}Sc до ^{50}Sc). Основні радіоактивні ізотопи ітрію (^{90}Y , ^{91}Y) є дочерніми продуктами розпаду ^{90}Sr , а лантану (^{140}La) – одним з продуктів поділу урану.

У роботах [1, 4-7] зазначається, що Скандій, Ітрій і Лантан досить поширені у природі елементи. За відомостями різних авторів [6, 8, 9] їх масова частка у земній корі становить, %: Sc - 10^{-3} [6], $1,6 \cdot 10^{-4}$ [8], $6 \cdot 10^{-4}$ [9], Y - $2 \cdot 10^{-3}$ [6] та $3,0 \cdot 10^{-4}$ [9], La $2,9 \cdot 10^{-3}$ [6] та $3,2 \cdot 10^{-4}$ [9]. Т.В. Кокшарова [7] наводить основні мінерали, які містять Скандій, Ітрій і Лантан і зазначає, що лише Скандій утворює власні мінерали: $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – стеретит, $(\text{Y}, \text{Sc})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ – тортвейтит. Скандій міститься також в каситеритах (SnO_2), вольфрамитах $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$, уранових рудах, титаномagnetитових, цирконійвмісних рудах. До 0,01 % Sc_2O_3 містять боксити. Отже зазвичай скандій виділяють з відходів виробництва титану, цирконію, вольфраму [9].

Мінерал монацит $(\text{Ce}, \text{La}, \dots \text{Th})\text{PO}_4$ є основним джерелом Лантану. Ітрій добувають з промислових руд – ксенотиму (YPO_4), гадолініту (ітербиту) $\text{Y}_2\text{FeVe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$, а також з уранових, торієвих, тантало-ніобієвих та інших руд [1, 7].

Україна володіє значними запасами Скандію [10], що дозволяє нашій країні виробляти 610 кг Sc_2O_3 /рік і посідати за цим показником 1 місце в

Європі і 3 місце у світі [10]. Отже, Україна може стати світовим лідером з виробництва і експорту одного з найперспективніших для промислового впровадження рідкісних металів. С. Стасовська [10] повідомляє, що в Україні руди Стремигородського та Торчинського родовищ ільменитових і ільменит-титаномагнетитових руд габбро-анортозитової формації містять до 0,005 % Sc_2O_3 ; основні концентратори скандію – ільменит (до 0,015 % Sc_2O_3) і піроксен (до 0,024 % Sc_2O_3). На ільменит приходить до 60% скандію, що міститься у рудах. Автор [10] зазначає також родовища комплексних руд (Жовторічкове, Анновське, Першотравневе, Малишевське, Іршанське).

В багатьох джерелах [10-14] зазначається, що скандій накопичується у численних відходах виробництва, зокрема, шахтних водах, які утворюються при підземному вилуговуванні уранових руд [14]. Наприклад, багато скандію (100 г на тону сировини) знаходиться у червоному шламі, який є багатотоннажним відходом переробки бокситів, у піроксенових хвостах залізорудних (титановомагнетитових) родовищ – 200 г, у шлаках виробництва вольфраму і олова – 250 г [10]. Червоний шлам є джерелом різноманітних цінних речовин – від алюмінію і оксигеновмісних сполук феруму до сполук рідкісних металів, які розташовані у групах III В (скандій, ітрій, РЗЕ) та IV В (титан, цирконій) [11, 13]. Для України однією з важливих задач є розробка методів вилучення сполук рідкісних металів з власних родовищ, розташованих у Миколаївській (глинозем), Дніпропетровській (боксити), Кіровоградській (уранові руди) областях, на узбережжі Азовського моря (чорні монацитові піски) [15].

У сполуках Скандій, Ітрій та Лантан виявляють ступінь окиснення +3, у координаційних сполуках для Скандію характерне координаційне число 6, для Ітрію і Лантану може набувати значення 6, 8 і 9 [4-7].

Зупинимось більш детально на кислотно-основних властивостях оксигеновмісних сполук Скандію, Ітрію і Лантану.

Оксиди (Me_2O_3) і гідроксиди ($Me(OH)_3$) досліджуваних металів є основними, крім амфотерних (з переважанням основних властивостей) сполук

Скандію. Основні властивості оксидів і гідроксидів посилюються при переході від Скандію до Лантану [6-7]. Гідроксиди даних металів дуже слабо розчинні у воді. Розчинність гідроксидів зростає в ряді Sc-Y-La: $pDP\ Sc(OH)_3 = 28$, $pDP\ Y(OH)_3 = 22.8$, $pDP\ La(OH)_3 = 18.9$ [7]. Відповідно до збільшення атомного радіусу елементів спостерігається посилення основних властивостей гідроксидів у ряду Sc – La; в цьому ж ряду послаблюється гідроліз солей [6-7, 9].

У роботах [16-19] детально розглянуто питання гідролізу йонів Sc^{3+} , Y^{3+} і La^{3+} у водних розчинах. На жаль, діаграми розподілу різних форм знаходження цих йонів від рН розчинів побудовані лише для скандію (рис. 1.1, 1.2) [16, 17], оскільки для Y^{3+} і La^{3+} відомі лише перші константи гідролізу, чого недостатньо для побудови діаграм розподілу.

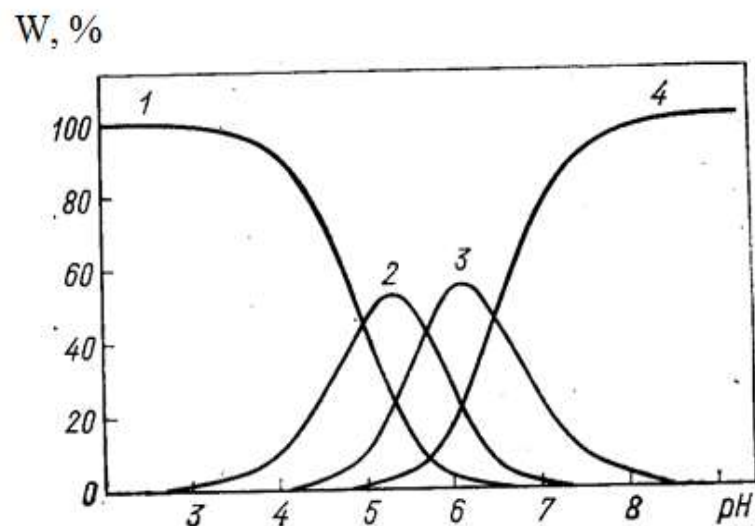


Рис. 1.1. Діаграма розподілу різних форм Sc(III) від рН розчину: 1 – Sc^{3+} , 2 – $ScOH^{2+}$, 3 – $Sc(OH)_2^+$, 4 – $Sc(OH)_4$ [16].

Слід зауважити, що при побудові діаграми розподілу, наведеної на рис. 1.1, авторами [16] було враховано лише мономерний гідроліз Sc(III), а при побудові діаграми (рис. 1.2) [17] – не лише полімерний гідроліз (який протікає в незначному ступені – вміст полімерних форм складає приблизно 3-5%), але й утворення негативно заряджених гідроксокомплексів скандію складу

$\text{Sc}(\text{OH})_4^-$, що є важливим при поясненні результатів сорбції скандію цирконій-кремнеземним наносорбентом у лужних середовищах в даній дипломній роботі.

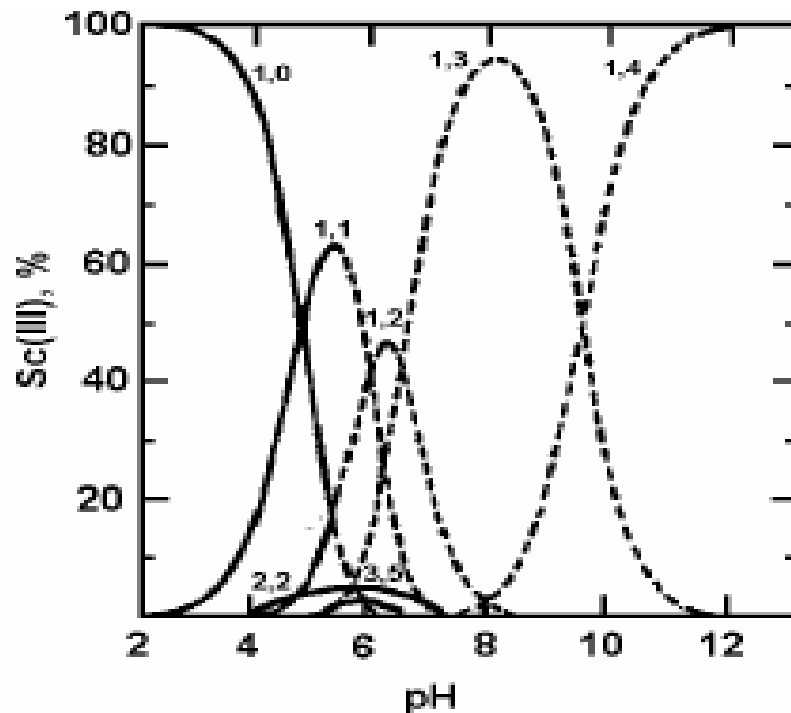


Рис. 1.2. Діаграма розподілу різних форм $\text{Sc}(\text{III})$ від pH розчину: 1.0 – Sc^{3+} , 1.1 – ScOH^{2+} , 1.2 – $\text{Sc}(\text{OH})_2^+$, 1.3 – $\text{Sc}(\text{OH})_3$, 1.4 – $\text{Sc}(\text{OH})_4^-$, 2.2 – $\text{Sc}_2(\text{OH})_2^{4+}$, 3.5 – $\text{Sc}_3(\text{OH})_5^{4+}$ [17].

1.2. Шкідливий вплив сполук скандію, ітрію і лантану на живі організми

До кінця минулого століття РЗЕ, зокрема скандій, ітрій, лантан та їх сполуки не вважалися необхідними для життя, також вони не вважалися токсичними для організмів у навколишньому середовищі [4, 8, 20 – 24]. Як наслідок, мало уваги приділено їх можливому екологічному впливу. РЗЕ, однак, стали використовуватися все частіше, і сьогодні їх можна знайти в багатьох повсякденних продуктах, особливо у сфері високих технологій [2]. Попит на РЗЕ різко зріс протягом останніх десятиліть через їх все більш широке застосування в інноваційних екологічно чистих технологіях

(наприклад, каталізатори, лазери, напівпровідники), в сучасній електроніці (стільникові телефони, батареї великої ємності, фотоелектричні модулі), медичних дослідженнях (наприклад, МРТ-контрастний агент), що призводить до створених людиною підвищених рівнів у навколишньому середовищі. Поки що нормативні порогові значення для концентрацій РЗЕ та викидів у навколишнє середовище не встановлено, оскільки інформація про ризики РЗЕ (які не є радіоактивними) є обмеженою [22]. Проте накопичуються докази того, що РЗЕ слід визнати новими забруднювачами, що виникають, і мають різноманітні шляхи потрапляння в навколишнє середовище, наприклад, через стічні води з лікарень або через промислові стоки [21-24].

У посібнику [9] зазначається, що біологічний вплив Sc, Y і La на живі організми вивчено неповно. Водночас є відомості [8], що деякі сполуки цих елементів можуть здійснювати токсичну дію, особливо у разі їх тривалого надходження до організму [8].

У роботі [23] основними розглянутими аспектами були токсикологічні оцінки РЗЕ на молекулярному та клітинному рівнях, епідеміологічні дослідження тварин і людей, а також вплив на навколишнє середовище та професійне здоров'я працівників. В дослідженні зазначається, що враховуючи нещодавні токсикологічні результати щодо впливу сполук РЗЕ на клітини, тварин і працівників, важливо переглянути токсикологічні дослідження, щоб покращити поточне розуміння сполук РЗЕ у сфері гігієни праці.

Щодо токсичності скандію, у роботі [22] було проведено невелику кількість випробувань сполук скандію на тваринах і зроблено висновок, що елементарний скандій вважається нетоксичним. Рівні напівлетальної дози (LD_{50}) скандій(III) хлориду для щурів були визначені як 4 мг/кг для внутрішньочеревного введення та 755 мг/кг для перорального введення.

Водорозчинні сполуки ітрію вважаються слаботоксичними, тоді як його нерозчинні сполуки нетоксичні. В досліджах на тваринах ітрію та його сполуки викликали ураження легень і печінки. У щурів вдихання цитрату ітрію викликало набряк легенів і задишку, а вдихання хлориду ітрію викликало

набряк печінки, плевральний випіт і гіперемію легенів. Вплив сполук ітрію на людей може спричинити захворювання легенів [8, 22].

Людям, що працюють з лантаном, слід поводитися з певною обережністю, бо лантан має низький або помірний рівень токсичності [22, 23]. У тварин ін'єкція розчинів лантану викликає гіперглікемію, низький кров'яний тиск, дегенерацію селезінки та зміни печінки. LD₅₀ оксиду лантану у щурів при пероральному введенні > 8500 мг/кг, а при внутрішньоочеревинному – 530 мг/кг[22]. Детальне дослідження токсичності лантану здійснено вченими у огляді [23]. У цьому документі розглядається існуюча інформація про біонакопичення та екотоксичність лантану у прісноводному та морському водному середовищі та осадах, оскільки лантан представляє особливий інтерес як один із основних лантаноїдів у промислових стоках. На основі цих даних обговорюються методи отримання критеріїв якості для осаду та води та надаються попередні пропозиції. Відомо [9], що високі дози лантан карбонату під час його тривалого застосування у щурів кумулюють у різних тканинах (у кістках, печінці та інших органах), можуть приводити до зменшення маси тіла нового покоління гризунів та до затримки їхнього статевого дозрівання.

Автори роботи [21] звертають увагу на те, що вплив ітрію протягом тривалого часу дуже небезпечний для людей і тварин, бо може викликати пошкодження органів зору, печінки, легень, запалень органів малого тазу. В цій же роботі наводиться важлива інформація щодо ГДК ітрію у різних природних об'єктах, таких як ґрунт, відкладення на дні водойм, вода відкритих водойм з різною сухим залишком (солевмістом) [21].

Токсичність радіоактивних ізотопів скандію, ітрію і лантану, а також заходи невідкладної допомоги при ураженнях детально описані у дослідженні [8]. Повідомляється, що при будь-якому шляху введення ¹⁴⁰La, накопичується переважно у печінці (65%) та скелеті (25%), ⁹¹Y – у шлунково-кишківниковому тракті та скелеті, ⁴⁶Sc – у легенях, крові, скелеті. Вплив малих доз зазначених ізотопів ($20,7 \cdot 10^4$ Бк/г) не вкорочує природну тривалість життя, але у

віддалені терміни призводить до розвитку остеосарком, сарком печінки [8]. Допустиме річне надходження для персоналу через органи дихання становить (Бк /рік) $22,2 \cdot 10^5$ (^{46}Sc), $29,6 \cdot 10^5$ (^{91}Y), $14,43 \cdot 10^5$ (^{140}La). ГДК у повітрі робочих приміщень дорівнює, відповідно, 0,92; 1,18; 4,44 Бк/л, в атмосферному повітрі – $3,03 \cdot 10^{-2}$, $4,07 \cdot 10^{-2}$, $15,54 \cdot 10^{-2}$ Бк /л відповідно, у воді – $14,06 \cdot 10^2$, $9,62 \cdot 10^2$, $8,88 \cdot 10^2$ Бк/л [8].

Отже, згідно з [4, 8, 20-24], сполуки скандію, ітрію та лантану, що містять стабільні ізотопи, є речовинами з невисокою токсичністю, які впливають на метаболізм людини, знижуючи рівень холестерину, артеріальний тиск, апетит і ризик згортання крові [21-23]. В роботі [21] повідомляється про те, що негативний вплив речовин, що розглядаються, на екосистеми пояснюється зміною умов проживання живих організмів внаслідок накопичення сполук скандію, ітрію і лантану у об'єктах довкілля. Таким чином, виділення цих речовин з промислових стічних вод та технологічних розчинів є актуальною задачею не тільки з погляду на економічні чинники, але й на екологію.

1.3. Сорбція на твердих поверхнях як ефективний метод вилучення скандію, ітрію і лантану з розбавлених водних розчинів

Аналіз даних літератури за останні роки [2-3, 13, 15, 17, 21, 25-54] показав, що вивчення процесів сорбції скандію, ітрію та лантану матеріалами різної природи (неорганічної та органічної) є предметом дослідження вчених в усьому світі, зокрема і в Україні [15, 17, 25-29]. Такий інтерес пояснюється тим, що актуальною задачею є пошук нових ефективних сорбентів невисокої вартості для вилучення зазначених металів з водних розчинів, таких як стічні води промислових та аграрних підприємств, природні води. Узагальнення даних літератури дозволило констатувати, що вчені приділяють основну увагу синтезу нових сорбентів та модифікуванню існуючих матеріалів, детальному вивченню їх складу та морфології із застосуванням широкого набору сучасних методів дослідження; дослідженню їх сорбційно-десорбційних властивостей,

одержанню кінетичних та рівноважних, в тому числі, термодинамічних, параметрів процесу із використанням певного набору моделей сорбції. Найбільшу увагу вчені приділяють сорбентам природного походження [2, 17, 25-32] та відходам виробництва [12, 29], біосорбентам [3, 13, 33-37], модифікованим сорбентам, що містять SiO_2 [38-41], оксиди та солі металів (здебільшого, елементів 4 групи) [21, 42-48], активоване вугілля [49], а також немодифікованим і модифікованим полімерним органічним матеріалам [49-54]. Слід зазначити, що найбільше відомостей у літературі припадає на вивчення сорбції лантану, найменше – на вивчення сорбції ітрію.

Хамза зі співавторами [33-34, 47] запропонували нові сорбенти на основі водоростей, модифікованих поліетиленаміном [33], додатково функціоналізованих сульфогрупами [34] чи фосфонатними групами [47] для вилучення скандію [33-34] та лантану [47]. Показано, що сорбційна ємність (ммоль/г) дорівнює 3,8 при оптимальному рН 4,5 і досягається протягом 60-90 хв [33], 2,68 при рН 4 протягом 30-40 хв [34], 1,44 при рН 5 протягом 20-30 хв [47]. Запропоновані сорбенти є селективними щодо скандію відносно лужноземельних металів. Встановлено можливість регенерації сорбенту за допомогою 0,5 М розчину HCl/CaCl_2 та використання регенованого матеріалу протягом 5 циклів сорбції-десорбції з обмеженим зниженням сорбційної здатності. Вчені з'ясували перспективність сорбентів [33-34] для сорбції скандію одночасно з іншими йонами металів (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{2+}) з промислового розчину, отриманого з червоного шламу, а сорбенту [34] – з кислих фільтратів осадової руди. У роботах [34,47] проведено моделювання ізотерм і кінетики сорбції. Показано, що ізотерми сорбції скандію найкраще описуються рівнянням Ленгмюра; а кінетичні профілі – рівнянням швидкості псевдопершого порядку та рівнянням Кранка (опір дифузії всередині частинок). Запропоновано механізм сорбції (електростатична взаємодія, хелатування).

Група вчених у роботі [37] синтезувала зелені наногубчасті адсорбенти з місцевого економічного джерела β -циклодекстрину (β -CD) і випробувала їх

для вилучення іонів La і Ce з водних розчинів. Цей матеріал показав високу адсорбційну здатність 625,34 і 773,29 мг/г для Ce і La відповідно. Було проведено оцінку здатності до регенерації та рециркуляції адсорбенту і показано, що наногубки β -CD залишаються стабільними та ефективними для адсорбції La та Ce протягом трьох циклів десорбції-адсорбції. Перевагами даного адсорбенту є екологічна чистота, економічність і можливість багаторазового використання.

Українські вчені [17, 25-26] вивчали сорбцію скандію на природних сорбентах – немодифікованому та кислотно модифікованому закарпатському кліноптилоліті у динамічних умовах. Показано, що сорбційна здатність сорбентів відносно скандію у слабколужних розчинах (рН 8,5) складає, відповідно, 6,57 і 9,98 мг/г. За цих умов скандій сорбується у вигляді нейтрального гідросокомплексу складу $[\text{Sc}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Встановлено, що використовуючи 7 М нітратну кислоту [17] або 6 М хлоридну кислоту [25] можна десорбувати скандій на 98 – 100%.

Співробітники кафедри фізичної та колоїдної хімії ОНУ імені І. І. вивчали сорбцію лантану каоліном [27], кліноптилолітом [28] та металургійним шламом [29]. Встановлено, що ці сорбенти ефективно видаляють йони лантану з модельних розчинів. Вивчено вплив рН середовища, часу сорбції і температури на процес адсорбції лантану каоліном. Показано, що найефективніше адсорбція лантану каоліном відбувається в середовищах з рН 8, зростає з підвищенням температури і описується моделлю Ленгмюра [27]. При використанні кліноптилоліту і металургійного шламу як сорбентів доведено змішаної дифузійний режим і псевдоперший порядок процесу, але механізм сорбції виявився різним – йонообмінним для кліноптилоліту і фізичним для шламу [28, 29].

У роботі [2] повідомляється про видалення рідкісноземельних елементів, включаючи скандій, ітрій та лантан, з водних розчинів з використанням природного цеоліту (Південна Африка). Найвища адсорбційна здатність була досягнута при висоті шару 3 см і швидкості потоку 2 мл/хв при

pH 5,5, з >98% ефективністю видалення всіх елементів. Відсоток видалення РЗЕ >75 і 90% спостерігався в присутності SO_4^{2-} і Cl^- відповідно, але адсорбція була низькою в присутності PO_4^{3-} . Було зроблено висновок про придатність природного цеоліту для одночасного видалення скандію, ітрію і РЗЕ зі стічних вод.

Цікаве дослідження [30] присвячене вивченню сорбції ітрію на рисовому ґрунті. Встановлено, що кінетика сорбції Y більш узгоджувалася з моделлю псевдо-другого порядку. Термодинамічні результати показали, що сорбція Y була спонтанним ендотермічним процесом. Узагальнена модель Ленгмюра добре описує дані ізотерм сорбції Y на неоднорідному рисовому ґрунті. Показано, що максимальна сорбційна здатність Y зменшувалася зі збільшенням розміру частинок ґрунту. Знайдено, що додавання фосфорних добрив може бути ефективним способом зниження біодоступності Y на рисовому ґрунті. Одержані результати можуть стати науковою основою для сталого управління РЗЕ в ґрунті та теоретичною основою для відновлення забруднених РЗЕ ґрунтів.

У роботі [31] наведено результати систематичних досліджень адсорбції РЗЕ на каоліні. Показано, що адсорбційні характеристики La, Nd, Y добре узгоджуються з моделлю ізотерми Ленгмюра, а адсорбційна ємність становила 1,731, 1,587 і 0,971 мг/г відповідно. Значення зміни вільної енергії (ΔG) становили -16,91 кДж/моль (La), -16,05 кДж/моль (Nd) і -15,58 кДж/моль (Y), відповідно. Від'ємні значення ΔG продемонстрували, що адсорбція РЗЕ на каоліні є спонтанним процесом фізичної сорбції.

Автори роботи [32] вивчали взаємодію іонів ітрію з глинистими мінералами. Показано, що енергії адсорбції зростає зі збільшенням ступеня депротонування поверхні каолініту і зменшуються зі збільшенням ступеня гідролізу Y^{3+} . Встановлено, що $\text{Y}(\text{OH})_{3-n}^{n+}$ іони взаємодіють з поверхнею каолініту через комбінацію ковалентного та електростатичного зв'язку.

Автори роботи [44] одержали новий нанокмпозит MnO_2 – формальдегід – хітозан, дослідили його колоїдно-хімічні властивості і випробували для

мікрохвильової сорбції лантану. Встановлено, що максимальна ємність дорівнювала 1,1 ммоль/г при рН 7. З'ясовано, що з чотирьох апробованих моделей ізотерм сорбції (Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна, Дубініна-Радущкевича) найбільш прийнятною є модель Тьомкіна. Показано, що адсорбція іонів лантану є спонтанним, ендотермічним та впорядкованим процесом. Видалення іонів лантану з реальних проб стічних вод становило 91,2–92,3%.

У роботі [45] китайські вчені вивчали адсорбцію і механізм вилучення лантану з хвостових шахтних вод видобутку РЗЕ з використанням неорганічного сорбенту – пористого фосфату титану. Показано, що ефективність адсорбції майже не залежала від рН розчину. Встановлено, що кінетична модель псевдодругого порядку та модель ізотерми Ленгмюра добре відповідають експериментальним даним; максимальна адсорбційна здатність при 30 °С становила 253,97 мг/г. Досліджений адсорбент мав певну селективність до La(III), виявив чудові адсорбційно-десорбційні та регенераційні властивості. Зроблено висновок, що фосфатні групи на поверхні матеріалу відіграють ключову роль в адсорбції La(III) даним матеріалом.

У роботі [46] золь–гель методом синтезовано гібридний іонообмінник цирконій триетилентетрамін (ZrT) із класу кислотних солей чотиривалентних металів. Були проведені параметричні дослідження, кінетичні та термодинамічні дослідження сорбції лантану цим іонітом. Показано, що ZrT може бути потенційним кандидатом на використання в якості іонообмінного матеріалу для обробки кислотних ядерних водних відходів після оптимізації параметрів процесу, зокрема підтримки рН у діапазоні з 4–5.

У роботі [36] досліджено адсорбцію тривалентних заліза і лантану на аніонній TEMPO (2,2,6,6-тетраметил-піперидин-1-оксил)-окисленій нанофібрильованій целюлозі (TONFC) з концентрованих розчинів при підвищеній іонній силі. Показано, що адсорбція Fe^{3+} і La^{3+} значно перевищувала щільність негативного заряду TONFC, що призводило до позитивного перезаряду фібрил целюлози. З точки зору авторів, послідовне

кулонівське відштовхування між фібрилами запобігало їх агрегації та дозволяло утримувати метал навіть у дуже кислих умовах. Встановлено, що при високій йонній силі розчинів іони Na^+ , отримані з фону NaCl , не змогли конкурувати з Fe^{3+} або La^{3+} за місця сорбції.

У роботі [48] досліджено синтез та застосування перспективного магнітного адсорбенту (наночастинки магнетиту, функціоналізовані групою фосфонові кислоти (PA-MNP)) для вилучення лантану, празеодиму та самарію. Досліджено вплив рН і початкової концентрації іонів лантаноїдів у водному розчині та дози адсорбенту на адсорбцію РЗЕ. Знайдено, що максимальна адсорбційна ємність лантаноїдів лежить у діапазоні 20–24 мг/г при рН 4 (час контакту 5 хв; маса адсорбенту 200 мг). Запропонований адсорбент регенерували 0,1 М розчином сульфатної кислоти та повторно використовували у п'яти циклах адсорбції/десорбції. Показано, що ізотерми адсорбції Фрейндліха та Ленгмюра добре відповідають експериментальним даним. Результати кінетичних експериментів підпорядковувались кінетичній моделі псевдодругого порядку, причому спостерігалася дуже висока початкова швидкість адсорбції.

Для вилучення РЗЕ у роботі [41] був синтезований адсорбент, що складається з частинок силікагелю, модифікованих групами дигліколевої кислоти. Ізотерми адсорбції лантаноїдів при початковому рН 1,0 описували рівнянням Ленгмюра. Знайдено, що адсорбційна здатність адсорбенту для іонів важких рідкоземельних металів була вищою, ніж для легких.

Васил'єва зі співавторами [42, 51] досліджували сорбцію ітрію з водних розчинів неорганічним (TiO_2 з поверхневими арсенатними групами (4As– TiO_2)) та з поверхневими арсенатними групами, легованими неодимом ($\text{Nd}/4\text{As}$ – TiO_2)) та органічним (Dowex HCR-S/S) іонітами. Показано, що залежність адсорбції іонів ітрію від часу перемішування для усіх сорбентів добре узгоджуються з рівняннями псевдопершого порядку та Єловича. Процес адсорбції ітрію в рівноважних умовах адекватно описує адсорбційна теорія Ленгмюра. Припускають, що можливими механізмами адсорбції ітрію на

досліджуваних адсорбентах є поверхнєве комплексоутворення у формі $Y(OH)_2^+$ або $Y(OH)^{2+}$ у нейтральному середовищі та поверхнєве осадження в лужному середовищі. Показано, що модифікація поверхні TiO_2 арсенатними групами сприяє адсорбції іонів ітрію.

У статті [38] представлено новий гібридний матеріал як надійний адсорбент для ефективного вилучення скандію. Матеріал складається з молекул бісфосфонатів, прищеплених на термічно карбонізованій поверхні мезопористого кремнію. Матеріал продемонстрував чудову селективність до скандію з коефіцієнтом розділення 13, що в 3 рази вище порівняно з комерційною іонообмінною смолою Dowex 50WX8. Важливо те, що гібридний матеріал виявився високостабільним і придатним для повторного використання до 50 циклів адсорбції/десорбції скандію.

У роботі [13] зазначається, що фільтрати червоного шламу є значним джерелом скандію. У цьому дослідженні активоване біовугілля H_3PO_4 виготовляється зі шкірки пітайї як новий матеріал, який буде використовуватися для адсорбції скандію та відновлення фільтратів червоного шламу. Кінетична модель псевдо-другого порядку та ізотерма Фрейндліха відповідають експериментальним даним, підтверджуючи, що в адсорбції скандію активованим біовугіллям домінує хемосорбція та належить до багат шарової сорбції. Максимальна адсорбційна здатність кальцинованого активованого біовугілля H_3PO_4 при $750^\circ C$ становила 20,77 мг/г. Коефіцієнти розділення скандію з алюмінієм, залізом, диспрозієм та ітрієм становлять 137,03, 27,04, 77,74 і 208,25 разів відповідно при рН3. Загалом автори вважають запропонований адсорбент недорогим і екологічно чистим біосорбентом для відновлення скандію з розчину вилуговування червоного шламу.

Китайські вчені [39] синтезували новий кремнеземно-полімерний адсорбент на основі TRPO/ SiO_2 -P. Цей адсорбент продемонстрував хорошу адсорбцію Sc з сірчаноокислих розчинів (5 M H_2SO_4) з адсорбційною здатністю приблизно 13,3 мг/г при $25^\circ C$.

У статті [40] описано синтез нанокompозиту на основі кремнезему (CL_x/SiO_2) та целюлози, його характеристика фізико-хімічними методами та результати використання для сорбції $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{La}(\text{III})$ і $\text{Sc}(\text{III})$. Показано, що нанокompозит є ефективним адсорбентом з хорошою адсорбційною здатністю для $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{La}(\text{III})$ та $\text{Sc}(\text{III})$. Встановлено поверхневу хімічну сорбцію для $\text{Eu}(\text{III})$ і $\text{La}(\text{III})$ і фізичну сорбцію для $\text{Sc}(\text{III})$. Визначено, що плівкова дифузія була лімітуючим етапом процесу адсорбції. Ізотерми адсорбції $\text{Eu}(\text{III})$ і $\text{La}(\text{III})$ краще описуються рівнянням Ленгмюра. Розрахунки показали, що процес адсорбції був ендотермічним та спонтанним. Адсорбція/десорбція нанесеного на нанокompозит адсорбату легко здійснювалася до трьох циклів.

У дослідженні [43] синтезовано та досліджено магнітні гібридні наноматеріали, модифіковані морином, для сорбції іонів скандію. Показано, що сорбція скандію зростає зі збільшенням рН. Встановлено, що нанокompозит $\text{Fe}@\text{COO}$ -морин із ковалентним зв'язком морину продемонстрував перевагу над наночастинками $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{морин}$ з фізичним покриттям. Результати показали, що сорбція скандію відповідає моделі Ленгмюра та кінетиці псевдодругого порядку. Оптимізована процедура вилучення скандію включає селективну сорбцію скандію при рН 5, елюювання 1 М HNO_3 та визначення ІСРОЕС. Продемонстровано можливість багаторазового використання сорбенту.

У статті [21] показано, що сорбційна здатність ітрію (III) на наномагеміті дала максимальне поглинання $\text{Y}(\text{III})$ 13,5 мг/г за оптимальних умов (рН 6,9, дозування сорбенту 5,0 мг/20,0 мл, початкова концентрація іонів металу 3,6 мг/л, час рівноваги 50 хв, температура 298 К). Дослідження ізотерм сорбції показало, що вони відповідають ізотермам Ленгмюра та Дубініна–Радушкевича. Встановлено, що сорбція зростала з підвищенням температури, була ендотермічним процесом; також оцінювали значення ΔH° , ΔG° і ΔS° . Рівняння псевдо другого порядку відповідає кінетиці сорбції. Рівняння Вебера-Морріса, Райхенберга були використані для пояснення процесу дифузії.

У роботах [53-54] проведено порівняльні дослідження адсорбції іонів лантану (III) на органічних хелатних іонообмінниках. Досліджувані іоніти за зменшенням ефективності вилучення лантану можна розташувати у ряд: PuroliteS950 (99.35%) >PuroliteS940 (99.25%) >AmberliteIRC747 (99.07%) >PuroliteS930 (48.05%) >Lewatit® MonoplusTP208 (18.75%) >AmberliteIRC748 (9.70%). Показано, що відповідно до термодинамічних досліджень адсорбція іонів La(III) була ендотермічним і спонтанним процесом.

У дослідженні [52] мембрани полімерного включення (PIM), що складаються з PVDF-HFP, 2-NPOE і DENPA, були оптимізовані для селективного відділення скандію від відходів виробництва TiO₂. Показано, що понад 60% скандію було вилучено з високою селективністю, що призвело до того, що мольна частка скандію була майже на два порядки більшою у фазі прийому, ніж у вихідних відходах. Це свідчить про те, що PIMs може бути ефективним способом відновлення скандію з масових відходів, таким чином полегшуючи дефіцит і незахищеність, які зараз обмежують його масове застосування.

Результати досліджень, наведені у роботі [50], цікаві тим, що був синтезований полімерний сорбент з відбитком йонів лантану. Цей сорбент вивчено для сорбції йонів лантану. Встановлено оптимальні умови сорбції: рН 2, час встановлення рівноваги 60 хв, адсорбційна здатність 562,5 мг/г. Показано, що адсорбент, що пропонується, має хорошу селективність, високу стабільність і може бути використаний повторно після регенерації 2 М HCl.

Таким чином, наведена в огляді літератури інформація свідчить про необхідність вилучення невеликих кількостей скандію, ітрію та лантану з розбавлених водних розчинів, оскільки здійснення цього процесу вирішує дві пов'язані між собою актуальні задачі – вилучення цінних компонентів з відходів виробництва і очищення технологічних, виробничих, промивних та інших вод від сполук досліджуваних металів, довготривала дія яких на організми людей і тварин призводить до серйозних наслідків для здоров'я.

Значна увага, що приділяється вченими усього світу вивченню сорбційного способу вилучення скандію, ітрію та лантану з розчинів за допомогою нових, раніше невідомих матеріалів, підтверджує перспективність досліджень в напрямку з'ясування закономірностей саме сорбційного вилучення цінних та токсичних компонентів розчинів.

Отже, аналіз та узагальнення даних, наведених в літературі за темою дипломної роботи, дозволив сформулювати мету і завдання даної роботи.

Мета роботи: встановити деякі закономірності вилучення скандію, ітрію та лантану з модельних розчинів методом сорбції з використанням наносорбенту, що містить кремнезем та цирконій (IV) оксид.

Завдання роботи: визначити оптимальні умови вилучення скандію, ітрію і лантану досліджуваним наносорбентом (рН розчинів, час контакту фаз); провести моделювання кінетики сорбції за допомогою кінетичних та дифузійних моделей; провести моделювання одержаних експериментально ізотерм сорбції скандію, ітрію і лантану даним наносорбентом за допомогою моделей Ленгмюра, Фрейндліха, Фрумкіна-Фаулера-Гуггенгейма, Дубініна-Радущкевіча; встановити механізм взаємодії йонів та комплексних сполук, що містяться у розчинах сорбату з різними значеннями рН, з функціональними групами сорбенту.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Об'єкти і методи дослідження

Об'єктами дослідження були розчини скандій(III), ітрій(III) та лантан(III) хлоридів, які містили у своєму складі від 0,01 до 0,25 ммоль металів у дм^3 і мали рН 2,5. Різноманітні йонні форми цих металів, які були присутні у досліджуваних розчинах після встановлення потрібних значень рН [16-17], виконували роль сорбатів у сорбційному процесі.

Розчини сорбатів готували або безпосереднім розчиненням наважки відповідної солі у воді ($\text{LaCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.)), або попередньо одержували хлориди скандію та ітрію шляхом розчинення відповідних оксидів (Sc_2O_3 , Y_2O_3) при нагріванні у розчині HCl (1:1) з наступним розчиненням отриманих солей у дистильованій воді. Такий спосіб одержання розчинів солей даних металів для визначення точної концентрації металу у розчині потребував проведення їх стандартизації, яку реалізовували комплексонометричним титруванням [55].

В якості сорбенту було обрано зразок нанокompозиту на основі високодисперсного кремнезему, що містив 29 % цирконій диоксиду. Цей зразок був наданий нам для досліджень співробітниками Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Пісаржевського НАН України. Сорбент має невисоку вартість, адже при його отриманні були використані доступні, низьковартісні реагенти (Na_2SiO_3 , ZrOCl_2 , промислові фракції поверхнево-активних речовин). У роботі [56] було встановлено, що даний сорбент складається з частинок розміром 8,5 – 10 мкм, має пористу структуру, яка включає пори радіусом від 3,5 до 7,6 нм, його питома поверхня дорівнює 900–1000 $\text{м}^2/\text{г}$, ізоелектричний стан поверхні має місце в при рН 3,5.

Сорбційні дослідження здійснювали методом обмеженого обсягу за таких умов: температура 20°C, доза сорбенту 0,4 $\text{г}/\text{дм}^3$, об'єм розчину солі металу 50 см^3 . Час контакту фаз варіювався від 5 до 270 хв. Методика проведення сорбційних досліджень детально описана у роботі [15]. Після

спливу певного часу, проводили фільтрування вмісту колби через паперовий фільтр «синя стрічка». У фільтраті визначали вміст певного металу [57-58]. Для цього використовували фотоколориметр КФК-2М та реагент Арсеназо III. Визначення оптичної густини проби проводили у кюветах товщиною 20 мм з червоним світлофільтром ($\lambda = 670$ нм).

Для оцінки ефективності сорбції металів використовували два критерії: S - ступінь сорбції (%); A – питому сорбцію (моль/г). Розрахунки проводили за рівняннями (2.1) і (2.2):

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% , \quad (2.1)$$

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m} , \quad (2.2)$$

де C_0 , C і C_p – концентрація певного металу у розчині до сорбції, після сорбції, після досягнення рівноваги; V – об'єм розчину; m – маса сорбенту.

Для вимірювання рН розчинів користувалися йонміром універсальним рН-150 МІ, оснащеним скляним електродом. Для коригування рН розчинів солей металів вживали КОН і НСІ у вигляді 0,1 М і 1 М водних розчинів.

2.2. Результати досліджень та їх обговорення

2.2.1. Залежність ефективності сорбції скандію, ітрію та лантану від кислотності розчинів [15]

Результати досліджень щодо залежності ефективності сорбції металів від рН розчинів їх солей наведено на рис. 2.1. З рис. 2.1 видно, що зразок на основі високодисперсного кремнезему, що містить цирконій(IV) оксид, є ефективним сорбційним матеріалом для очистки водних розчинів від скандію, ітрію та лантану. При часі контакту фаз 180 хв і дозі сорбенту 0,4 г/л скандій можна вилучити на 99,6% при рН від 8 до 10, ітрій – на 99,7% при рН 9,0 – 10,5. Лантан за цих умов виділяється дещо гірше – на 98% при рН 11.

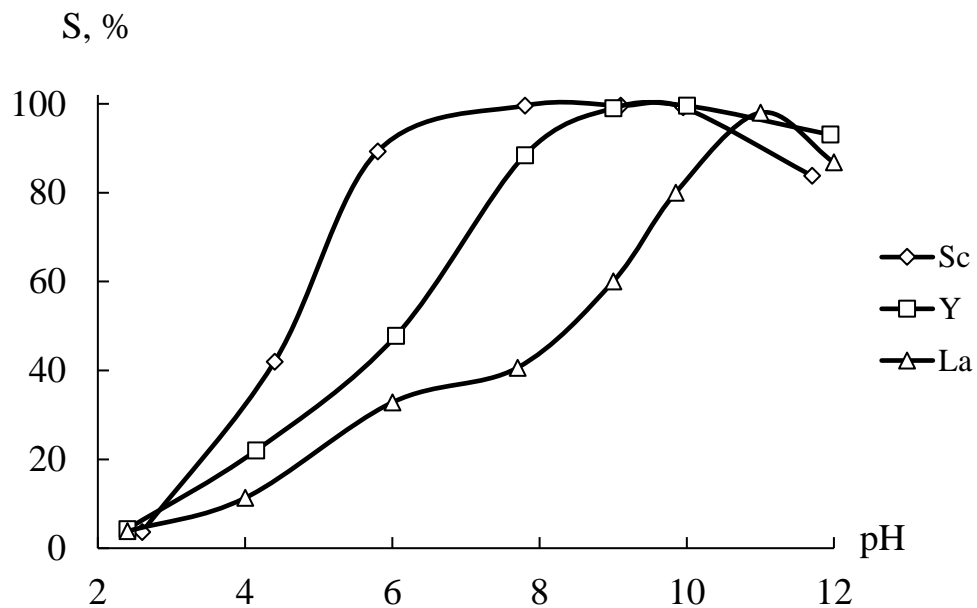


Рис. 2.1. Залежність ступеня сорбції (S) скандію, ітрію та лантану сорбентом на основі високодисперсного кремнезему та ZrO_2 від кислотності (pH) розчинів.

Проаналізуємо одержані залежності ступеня сорбції скандію, ітрію та лантану даним наносорбентом від рН розчинів сорбатів. З рис. 2.1 видно, що всі криві залежностей схожі між собою. При вихідному рН розчинів сорбатів

(рН 2,5) спостерігається дуже низький ступінь сорбції (близько 4%). Підлогування розчинів скандій хлориду до рН 5,8 призводить до різкого зростання ступеня сорбції (до 89%). Таке саме явище має місце при зміні рН розчинів ітрій хлориду до значення 7,8 (88,4%) і лантан хлориду до значення рН 11 (98%). В інтервалі рН 8–10 має місце найвищий (99%) ступінь вилучення скандію, а при рН 9–10 – найвищий ступінь вилучення ітрію (99,5%). Після цього при рН, близькому до 12, виявляється зниження ефективності сорбції скандію до 84%, ітрію до 93%, лантану до 87%.

Слід зауважити, що при підлогуванні розчинів від рН 2 до рН 12 відбуваються зміни з сорбентом і сорбатом. Так, при $\text{pH} < 3,5$ поверхня сорбенту заряджена позитивно, а при $\text{pH} > 3,5$ – негативно. Що стосується сорбату, рН розчинів істотно впливає на глибину гідролізу йонів, а отже, на йонні форми, в яких знаходяться дані метали в розчинах при різних рН [16, 17]. Ці фактори здійснюють суттєвий вплив на ступінь вилучення скандію, ітрію та лантану (рис. 2.1). Порівнюючи результати, наведені на рис. 2.1, з літературними даними (розділ 1.1), можна зробити припущення, що найбільшою сорбційною активністю володіють катіонні та нейтральні гідроксокомплекси вивчених металів [16, 17].

Порівняння оптимальних для ефективної сорбції металів значень рН (рис. 2.1) показало, що виявляється зсув цих значень у менш лужну область при переході від лантану до скандію. Явище, що спостерігається, пояснюється різною здатністю цих металів до гідролізу.

У роботах [6, 7, 16] зазначається, що йон Sc^{3+} більше за інші схильний до гідролізу, тому його гідроксид починає осаджуватись вже у слабкокислому середовищі (рН 4,9-5,0). Разом з тим, йони Y^{3+} та La^{3+} більш стійкі до гідролізу, тому їх гідроксиди починають осаджуватись з розчинів, що мають більші рН (відповідно, 6,8 і 9,0) [16]. Як зазначалося в огляді літератури [6, 7, 16], $\text{Sc}(\text{OH})_3$ має незначні амфотерні властивості, що призводить до зниження ступеня сорбції скандію на приблизно 15% при $\text{pH} > 10$ внаслідок утворення негативно заряджених гідроксокомплексів складу $\text{Sc}(\text{OH})_4^-$ [17] і виникнення

електростатичного відштовхування між ними та однойменно зарядженою поверхнею сорбенту. В той же час ступінь сорбції ітрію зменшується на приблизно 5% при $\text{pH} > 10,5$, а лантану – на 10-12% при $\text{pH} > 11$. Явище, що спостерігається, пов'язане зі зростанням основних властивостей гідроксидів у ряду Sc – Y – La [6, 7, 16].

З рис. 2.2 видно, що pH розчинів після сорбції зазвичай зменшується. Винятком є сорбція лантану з розчинів з початковими pH 2,5 і 4 – в цих випадках pH розчинів після сорбції було приблизно на одиницю pH більше за початкове, а також сорбція скандію з вихідних розчинів, коли pH розчинів після сорбції майже не змінювалось. Подальше додавання розчину лугу до розчинів сорбатів призводить до все більшого зменшення pH розчинів після сорбції – до 2 одиниць pH у випадку сорбції скандію, 3 од. pH у випадку сорбції ітрію. Найбільша кількість іонів H^+ виділяється у розчин сорбату після сорбції при здійсненні вилучення лантану з розчинів, pH яких 8-11. За цих умов pH розчинів хлориду лантану після сорбції зменшується на 4-5 од. pH .

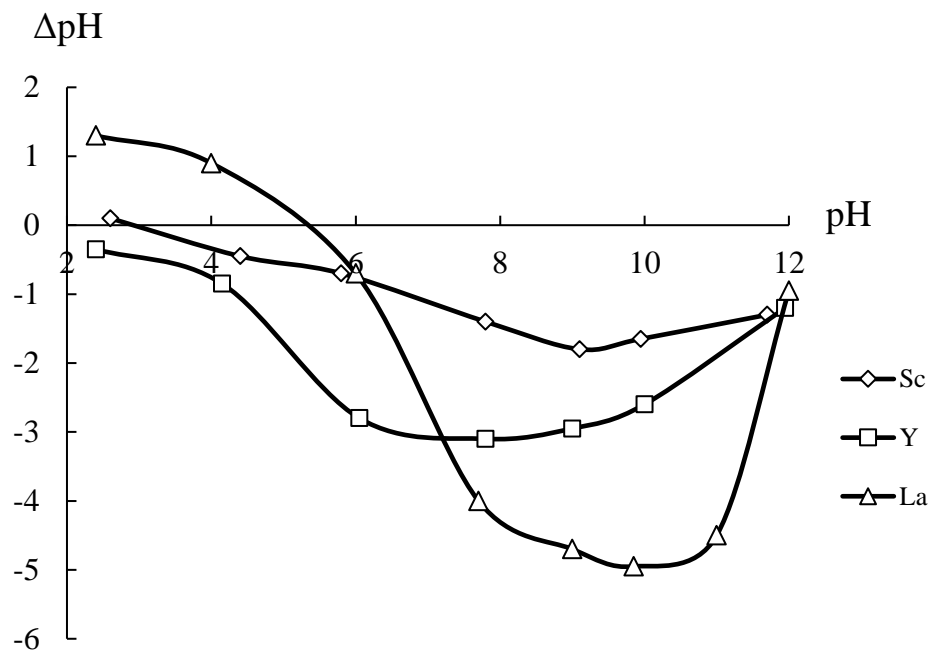
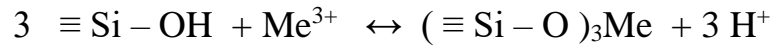


Рис. 2.2. Залежність зміни pH розчинів після сорбції від вихідної кислотності (pH) розчинів.

Отже, найпомітніші зміни рН розчинів після сорбції виявилися при таких початкових рН, які зумовлювали найкраще сорбційне вилучення цих металів. Явище, що спостерігається, може бути корисним для встановлення механізму процесу, а саме дозволяє зробити висновок про взаємодію сорбату з сорбентом за механізмом катіонного обміну:



2.2.2. Залежність ефективності сорбції скандію, ітрію та лантану від часу сорбції. Моделювання кінетики сорбції[15]

Наступним етапом роботи було вивчення залежності ефективності сорбції від часу контакту фаз, яке проводилось при визначених раніше оптимальних значеннях рН розчинів (рис. 2.3).

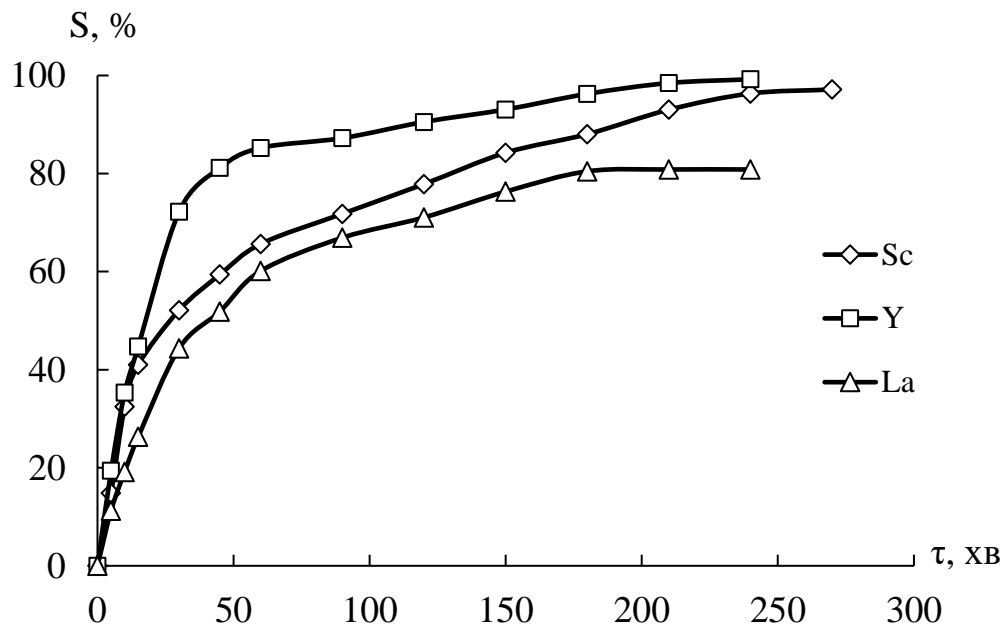


Рис. 2.3. Залежність ступеня сорбції (S) скандію, ітрію та лантану досліджуваним сорбентом від часу сорбції (τ).

Аналіз інтегральних кінетичних кривих сорбції (рис. 2.3) дозволив визначити час встановлення сорбційної рівноваги (τ_p) та час напівсорбції ($\tau_{1/2}$),

які дорівнюють 240 і 37 (скандій), 210 і 21 (ітрій), 180 і 45 (лантан) хвилин. Зіставлення цих результатів дає розуміння про те, що найповільніше даним сорбентом поглинаються скандій і лантан, а найшвидше – ітрій. Доведенням цього факту є також визначення ступеня сорбції, яке досягається протягом першої години контакту фаз і складає 65% (скандій), 75 % (лантан), 85% (ітрій).

Важливу інформацію щодо особливостей кінетики сорбції дає одержання кількісних кінетичних характеристик з використанням підходів класичної формальної кінетики, а також моделювання цього процесу за дифузійними та хімічними моделями. Для розрахунку константи швидкості сорбції (K) з позицій формальної кінетики будували графік залежності у координатах реакції першого порядку $\ln C = f(\tau)$ (рис. 2.4), знаходили рівняння лінії тренда, з якого визначали кутовий коефіцієнт, що дорівнював константі швидкості сорбції K згідно з рівнянням:

$$\ln C = \ln C_0 - K \cdot \tau . \quad (2.3)$$

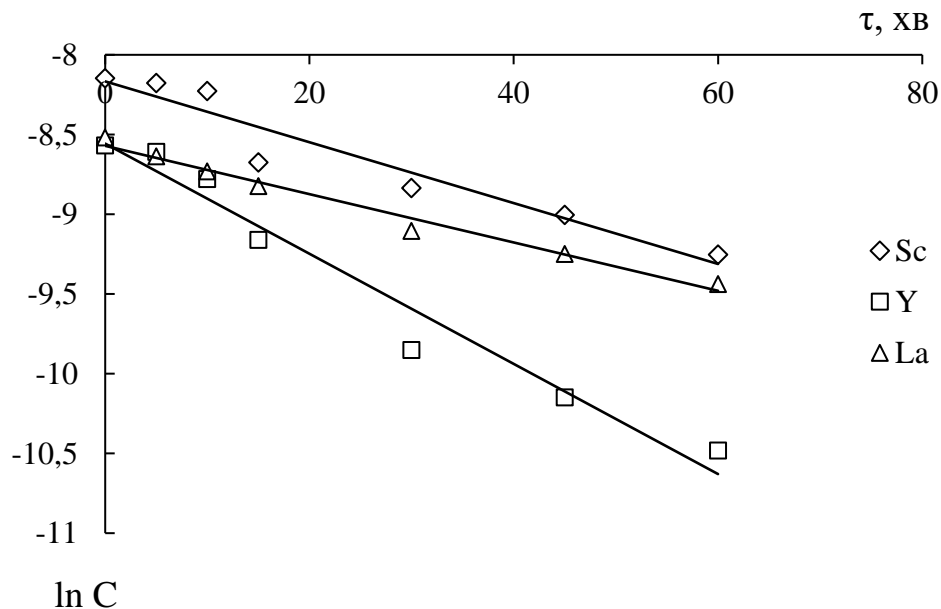


Рис. 2.4. Залежність величини $\ln C$ для сорбції скандію, ітрію та лантану досліджуваним наносорбентом від часу сорбції (τ).

Зовнішню дифузію характеризували двома параметрами – коефіцієнтом зовнішнього масоперенесення (k) та константою зовнішньої (плівкової) дифузії (β). Коефіцієнт зовнішнього масоперенесення знаходили [59], враховуючи константу K , питому поверхню сорбенту ($S_{num.}$), наважку сорбенту і об'єм розчину сорбату:

$$k = \frac{K \cdot V}{S_{num.} \cdot m} \quad (2.4)$$

Константу зовнішньої (плівкової) дифузії визначали графічно (рис. 2.5) згідно з рівнянням [60], розраховавши попередньо ступінь перетворення F за відношенням ступеня сорбції в момент часу τ до рівноважного значення ступеня сорбції:

$$\ln(1 - F) = -\beta \cdot \tau. \quad (2.5)$$

Константу швидкості внутрішньої дифузії B , яка пов'язана з ефективним коефіцієнтом внутрішньої дифузії D та середнім радіусом частинок сорбенту r_0 співвідношенням [59, 60] $B = D\pi^2 / r_0^2$, знаходили графічно за рівнянням моделі Бойда у лінійній формі [59, 60]:

$$\ln(1 - F) = \ln \frac{6}{\pi^2} - B \cdot \tau. \quad (2.6)$$

На рис. 2.5 наведено графіки для визначення констант β і B .

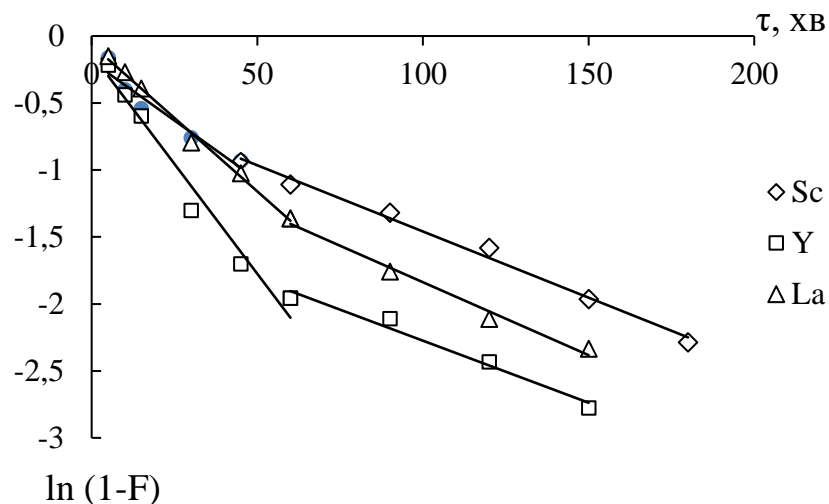


Рис. 2.5. Залежність величини $\ln(1 - F)$ для сорбції скандію, ітрію та лантану досліджуваним наносорбентом від часу сорбції (τ).

У табл. 2.1 наведено результати розрахунків констант швидкості сорбції (формальна кінетика), зовнішньої та внутрішньої дифузії (дифузійні моделі), а також коефіцієнтів зовнішнього масоперенесення та внутрішньої дифузії.

Таблиця 2.1

Кінетичні характеристики сорбції скандію, ітрію та лантану досліджуваним наносорбентом (формальна кінетика, дифузійні моделі)

Сорбат	$K \cdot 10^4$, с^{-1}	$k \cdot 10^{10}$, м/с	$\beta \cdot 10^4$, с^{-1}	$B \cdot 10^4$, с^{-1}	$D \cdot 10^{17}$, $\text{м}^2/\text{с}$
Скандій	3,0	7,90	3,83	1,65	2,02
Ітрій	5,5	14,18	5,50	1,55	1,90
Лантан	2,5	6,58	3,67	1,82	2,22

Графіки, побудовані у координатах дифузійних моделей $\ln(1-F) = f(\tau)$ (рис. 2.5) для усіх досліджуваних металів складаються з двох ділянок. На початку процесу переважає зовнішня дифузія, швидкість якої приблизно однакова у випадку сорбції скандію і лантану і значно більша у випадку сорбції ітрію (рис.2.5, табл. 2.1). В певний момент часу (45 хв для скандію і 60 хв для ітрію і лантану) відбувається зміна механізму сорбції; після цього часу, при більших ступенях заповнення поверхні сорбенту, домінує внутрішня дифузія (рис. 2.5). Ділянки, які відповідають внутрішній дифузії, майже паралельні для усіх досліджуваних металів (рис. 2.5), що вказує на близькі значення швидкостей внутрішньої дифузії. Ця теза підтверджена розрахунками (табл. 2.1). З табл. 2.1 видно, що значення констант швидкості внутрішньої дифузії B мало залежать від природи металу у складі сорбату і коливаються від $1,55 \cdot 10^{-4}$ (Y) до $1,82 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (La). Ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії D також незначно різняться (табл. 2.1). Можна припустити, що розмір частинок сорбатів за даних умов дослідів (гідроксокомплексів даних металів) набагато менший від радіусу пор сорбенту [56], тому незалежно від природи металу для усіх сорбатів спостерігається майже однакова швидкість дифузії у порах сорбенту.

Підсумовуючи результати моделювання кінетики сорбції за дифузійними моделями, можна із впевненістю стверджувати, що сорбція скандію, ітрію та лантану досліджуваним сорбентом на основі кремнезему та діоксиду цирконію відбувається у змішанодифузійному режимі.

Далі було проведено моделювання кінетики сорбції за допомогою кінетичних моделей псевдопершого порядку (ПС-1) [60]:

$$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 \cdot \tau, \quad (2.7)$$

та псевдодругого порядку (ПС-2) [60]:

$$\frac{\tau}{A} = \frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} \cdot \tau. \quad (2.8)$$

Рівняння цих моделей відрізняються від класичних кінетичних рівнянь тим, що для розрахунку констант швидкостей відповідних моделей (k_1 і k_2) використовуються не концентрації реагуючих речовин (або принаймні концентрації сорбату), а величини питомої сорбції A (в даний момент часу) і A_p (в момент рівноваги).

Моделювання за цими моделями дає змогу визначити внесок швидкості хімічної реакції у загальну швидкість сорбції.

Для знаходження чисельних значень констант швидкості k_1 і k_2 з використанням програми MS Excel будували графічні залежності у координатах $\ln(A_p - A) = f(\tau)$ – рис. 2.6 і $\tau/A = f(\tau)$ – рис. 2.7, одержували рівняння ліній тренду, з яких знаходили k_1 і k_2 , а також розрахункові значення рівноважної сорбції $A_p^{розр.}$, необхідні для порівняння з аналогічними експериментальними величинами (табл. 2.2).

З табл. 2.2 видно, що коефіцієнти лінійної кореляції для ПС-2 мають вищі значення і набагато ближчі до 1, ніж для ПС-1. Крім того, розрахункові значення рівноважної сорбції ближчі до експериментальних значень також при використанні моделі ПС-2, ніж ПС-1. Отже, модель ПС-2 краще підходить для опису експериментальних кінетичних кривих сорбції, ніж модель ПС-1.

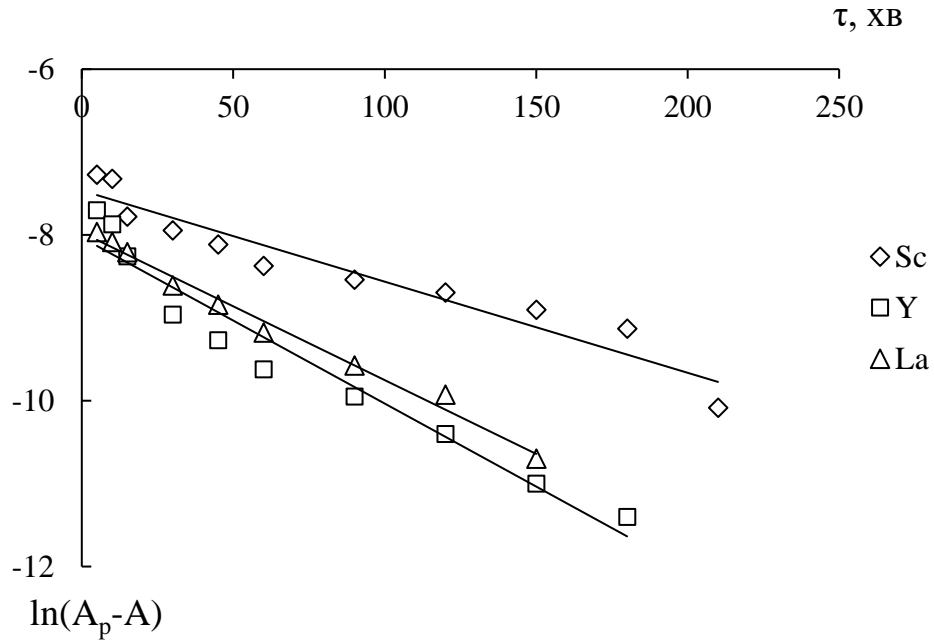


Рис 2.6. Залежність $\ln(A_p - A)$ від часу сорбції (τ) (модель ПС-1) для сорбції скандію, ітрію та лантану досліджуваним сорбентом.

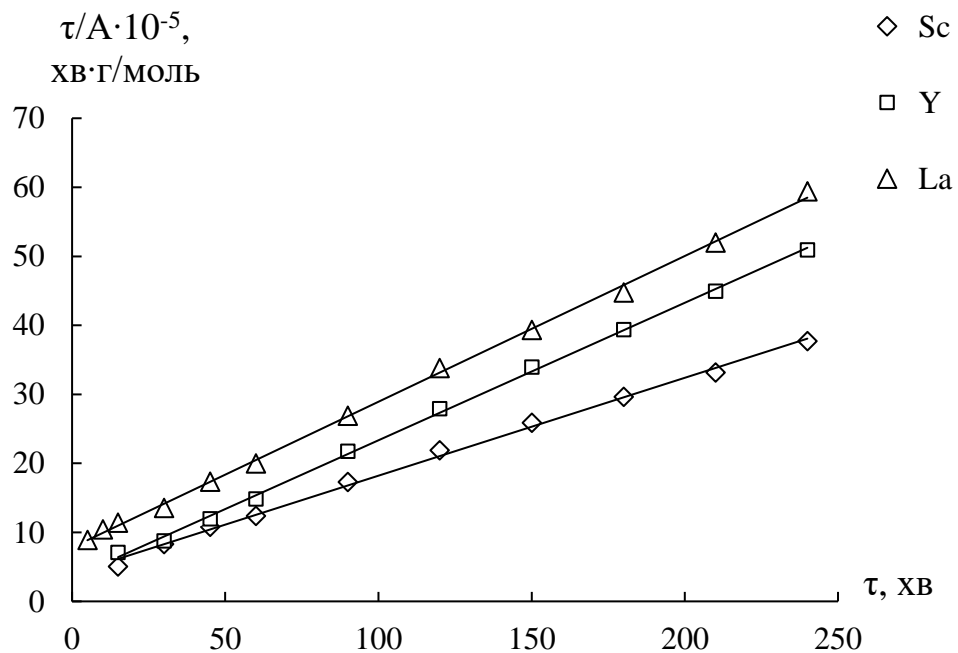


Рис. 2.7. Залежність величини τ/A від часу сорбції (τ) (модель ПС-2) для сорбції скандію, ітрію та лантану досліджуваним сорбентом.

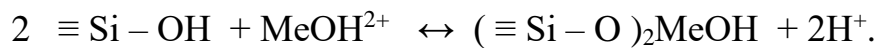
У табл.2.2 представлені результати обчислень за моделями ПС-1 і ПС-2.

Таблиця 2.2

Кінетичні характеристики сорбції скандію, ітрію та лантану досліджуваним наносорбентом (кінетичні моделі)

Метал	$A_p^{експ.}$, ммоль/г	$A_p^{розра.}$, ммоль/г		R^2		$k_1 \cdot 10^4$, с ⁻¹	k_2 , г/(моль·с)
		ПС-1	ПС-2	ПС-1	ПС-2	ПС-1	ПС-2
Скандій	0,716	0,576	0,705	0,925	0,997	1,83	0,83
Ітрій	0,471	0,336	0,502	0,935	0,999	3,17	1,94
Лантан	0,404	0,346	0,473	0,987	0,998	2,83	0,95

Моделювання кінетики сорбції за допомогою моделей ПС-1 і ПС-2 доповнює знання про механізм сорбції, оскільки підпорядкування кінетики моделі ПС-2 свідчить про хемосорбційний характер процесу і взаємодію сорбату з функціональними групами сорбенту у співвідношенні 1:2 [60]. Такий механізм має місце, наприклад, при реалізації механізму катіонного обміну за участі двохзарядних катіонних гідроксокомплексів металів:



Згідно з моделями ПС-1 і ПС-2 швидкість сорбції ітрію майже вдвічі більша за швидкість вилучення інших металів (табл. 2.2), що узгоджується з результатами попередніх розрахунків (табл. 2.1). Отже досліджуваний сорбент на основі діоксидів силіцію та цирконію можна рекомендувати для очистки води від ітрію, враховуючи високий ступінь сорбції і значну швидкість процесу.

2.2.3. Сорбція скандію, ітрію та лантану у рівноважних умовах. Моделювання ізотерм сорбції [15]

Необхідною складовою для встановлення механізму процесу є одержання експериментальних ізотерм сорбції скандію, ітрію та лантану даним сорбційним матеріалом, їх аналіз та подальше моделювання.

Досліди проводили при визначених попередньо оптимальних рН розчинів сорбатів протягом певного для кожного металу часу, який відповідав часу встановлення сорбційної рівноваги. На рис. 2.8 представлені експериментальні ізотерми сорбції сполук металів, що вивчаються в цій роботі.

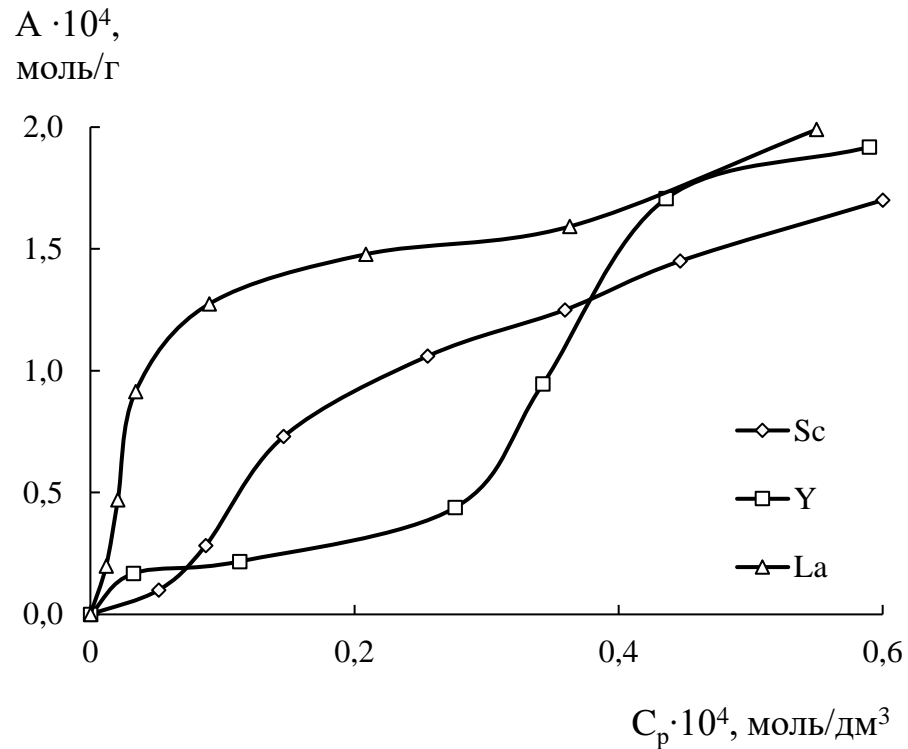


Рис. 2.8. Залежність питомої сорбції (A) скандію, ітрію та лантану досліджуваним наносорбентом від рівноважної концентрації (C_p) металів у розчині.

З рис. 2.8 видно, що ізотерми сорбції мають різну форму (S і L) залежно від природи металу, що сорбується. Ізотерма сорбції скандію S-типу, що характерне для систем, у яких взаємодія сорбат-сорбат сильніша, ніж сорбат-сорбент [61]. Вочевидь, це може бути пов'язане з високою схильністю катіонів скандію до гідролізу, який може відбуватися як у розчині, так і на поверхні сорбенту, а також впливом амфотерності скандій гідроксиду на інтенсивність взаємодії між сорбатом і сорбентом у слабколужних середовищах.

Ізотерми сорбції ітрію та лантану відносяться до L-типу [61], тобто переважає взаємодія між сорбатом і сорбентом; ізотерми ступінчасті (рис. 2.8), що в більшому ступені виражено для ізотерми сорбції ітрію.

У монографії [61] зазначається, що ступінчастий вид ізотерм може свідчити про зміну орієнтації частинок сорбату у поверхневому шарі сорбенту (з паралельної до перпендикулярної) або про полімолекулярну адсорбцію.

Для моделювання ізотерм сорбції, розрахунку констант сорбційної рівноваги і деяких термодинамічних характеристик процесу було обрано найпоширеніші сорбційні моделі – Ленгмюра, Фрейндліха, Фрумкіна-Фаулера-Гуггенгейма (ФФГ), Дубініна-Радускевича (ДР) [60-62], які використовували у лінійних формах:

$$\text{- модель Ленгмюра} \quad \frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot \beta} \cdot \frac{1}{C_p} \quad (2.9)$$

$$\text{- модель Фрейндліха} \quad \ln A = \ln K_{Фр.} + \frac{1}{n} \cdot \ln C_p \quad (2.10)$$

$$\text{- модель ФФГ} \quad \ln \left(\frac{55,5 \cdot \theta}{(1 - \theta) \cdot C_p} \right) = - \frac{\Delta G_{сорб.}}{RT} - \alpha \cdot \theta \quad (2.11)$$

$$\text{- модель ДР} \quad \ln A = \ln A_{ДР} - \frac{[RT \ln(1 + 1/C_p)]^2}{E^2} \quad (2.12)$$

В рівняннях (2.9) - (2.12) присутня константа адсорбційної рівноваги (β), сталі величини, що входять до рівняння Фрейндліха ($K_{Фр.}; 1/n$); показник, враховуючий сили, що діють між частинками сорбату на поверхні сорбенту (α), гранична сорбція Ленгмюра (A_{∞}) і Дубініна-Радускевича ($A_{ДР}$), а також енергетичні характеристики сорбції – зміна стандартної вільної енергії Гіббса ($\Delta G_{сорб.}$) та характеристична енергія сорбції (E). Слід зауважити, що в рівняннях

(2.9) і (2.11) опосередковано наявні константи адсорбційної рівноваги Ленгмюра та ФФГ, які розраховували таким чином:

$$K_L = 55,5 \cdot \beta \quad (2.13)$$

$$K_{\text{ФФГ}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{сорб.}}}{RT}\right) \quad (2.14)$$

На рис. 2.9-2.12 наведено графіки лінійних залежностей у координатах використаних моделей для сорбції скандію, ітрію і лантану даним наносорбентом.

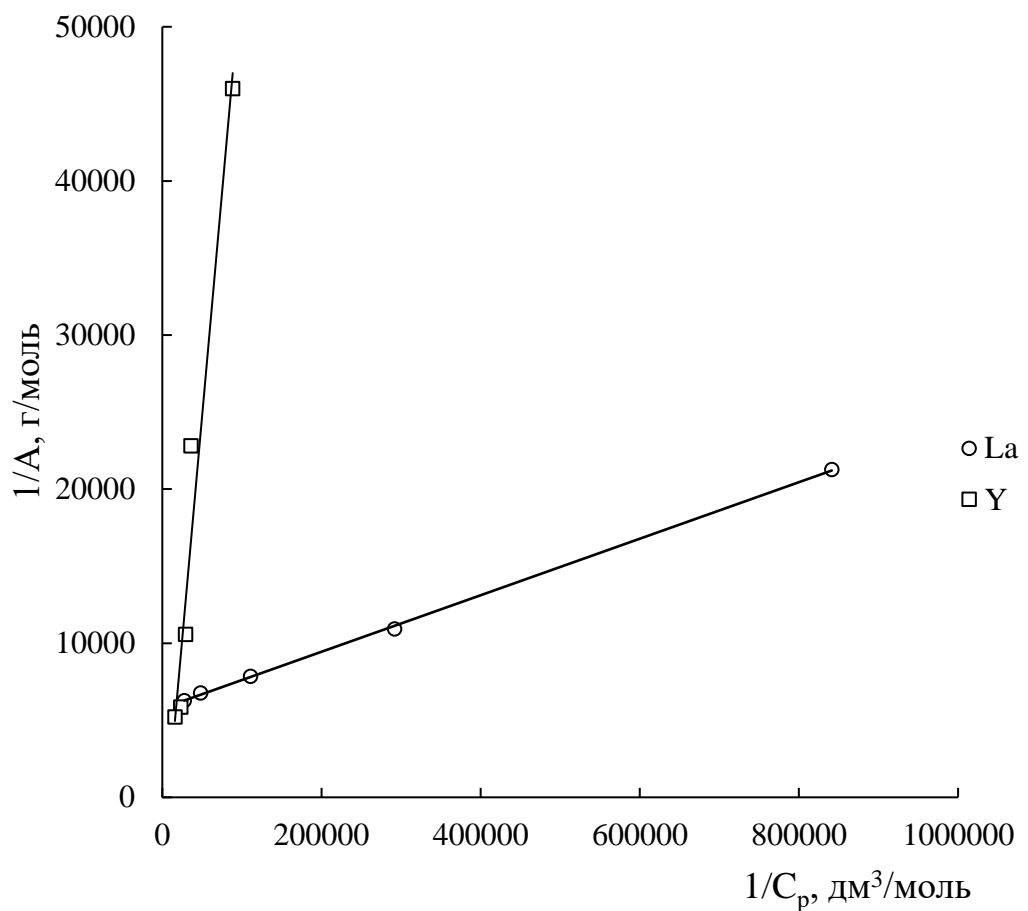


Рис. 2.9. Залежність величини $1/A$ від $1/C_p$ (координати моделі Ленгмюра) для сорбції ітрію та лантану сорбентом на основі кремнезему та диоксиду цирконію.

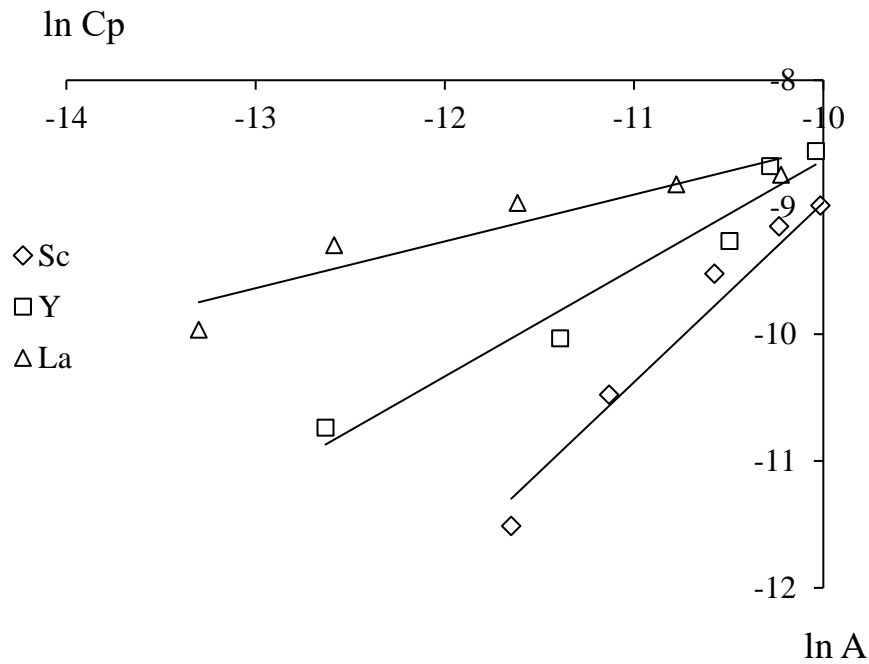


Рис. 2.10. Залежність величини $\ln A$ від $\ln C_p$ (координати моделі Фрейндліха) для сорбції скандію, ітрію та лантану сорбентом на основі кремнезему та диоксиду цирконію.

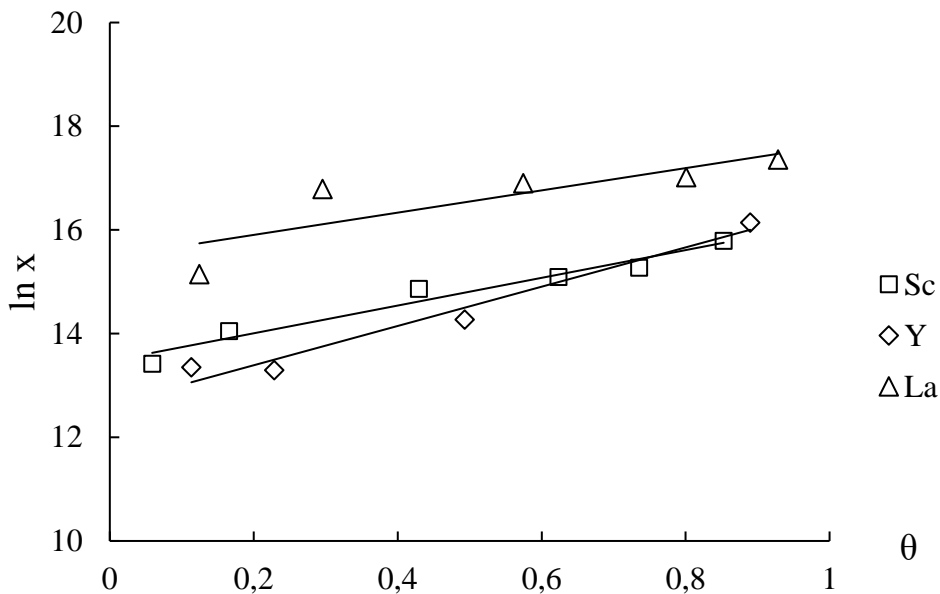


Рис. 2.11. Залежність величини $\ln X$, де $X = \left(\frac{55,5 \cdot \theta}{(1-\theta) \cdot C_p} \right)$ від θ (координати моделі Фрумкіна-Фаулера-Гутгенгейма) для сорбції скандію, ітрію та лантану сорбентом на основі кремнезему та диоксиду цирконію.

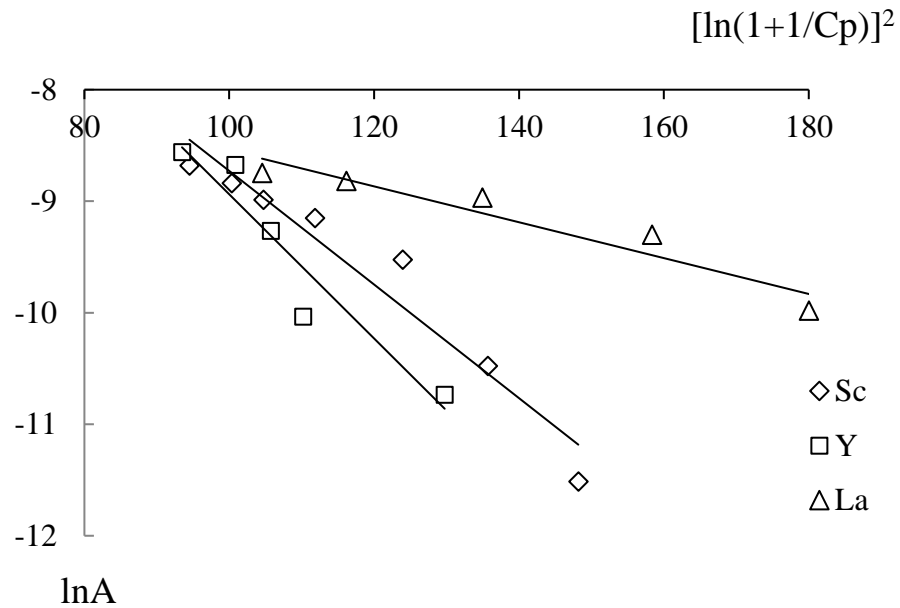


Рис. 2.12. Залежність величини $\ln A$ від $[\ln(1+1/C_p)]^2$ (координати моделі Дубініна-Радушкевича) для сорбції скандію, ітрію та лантану сорбентом на основі кремнезему та диоксиду цирконію.

У табл. 2.3 представлено результати розрахунків за рівняннями моделей ізотерм сорбції. З'ясовано, що експериментальна ізотерма сорбції скандію не описується рівнянням Ленгмюра, що можна пояснити S-типом цієї ізотерми. В той самий час, ця модель придатна (табл. 2.3) для опису ізотерм L-типу (ітрій, лантан). Інші використані моделі мають ширше за модель Ленгмюра використання для опису ізотерм даних металів, про що свідчить наявність прямолінійних залежностей майже в усьому інтервалі рівноважних концентрацій відповідних сорбатів ΔC_p , причому зі значно вищими коефіцієнтами апроксимації R^2 . Найкращим сорбційним рівнянням для моделювання ізотерм сорбції є рівняння ДР (табл. 2.3) – в цьому випадку модель є придатною в найширших проміжках концентрацій усіх сорбатів у поєднанні з досить високими значеннями коефіцієнтів апроксимації. Ймовірно, це пов'язане з тим, що модель ДР, на відміну від моделей Ленгмюра і ФФГ, є більш узагальнюючою, тому що при її виведенні автори не враховували такі обов'язкові для моделей Ленгмюра і ФФГ фактори, як однорідність межі поділу фаз (тобто сорбційної

поверхні) та мономолекулярний характер сорбційної поверхні, а також умову постійності сорбційного потенціалу [62].

Таблиця 2.3

Константи моделей ізотерм сорбції скандію, ітрію та лантану сорбентом на основі диоксидів силіцію та цирконію

Параметри моделі	Скандій	Ітрій	Лантан
Модель Ленгмюра			
ΔC_p , ммоль/дм ³	Не описує	0,0033-0,0276	0,0012-0,0363
A_∞ , ммоль/г		0,038	0,173
$\beta \cdot 10^{-5}$, дм ³ /моль		2,30	3,21
$K_L 10^{-5}$		12,78	17,79
$\Delta G_{сорб.}$, кДж/моль		-34,25	-40,79
R^2		0,877	0,994
Модель Фрейндліха			
ΔC_p , ммоль/дм ³	0,0052-0,0598	0,0113-0,0436	0,0012-0,0090
$1/n$	1,13	0,876	0,49
$K_{Фр.}$, моль/г	0,28	0,24	0,042
R^2	0,926	0,883	0,973
Модель Фрумкіна-Фаулера-Гуггенгейма			
ΔC_p , ммоль/дм ³	0,0052-0,0447	0,0113-0,0436	0,0021-0,0209
α	-2,67	- 3,79	-1,46
$\Delta G_{сорб.}$, кДж/моль	-32,82	-30,77	-35,56
$K_{ФФГ} 10^{-5}$	7,10	3,06	21,86
R^2	0,959	0,963	0,992
Модель Дубініна-Радускевича			
ΔC_p , ммоль/дм ³	0,0052-0,0598	0,0113-0,0633	0,0012-0,0551
$A_{ДР}$, моль/г	0,026	0,084	1,86
E , кДж/моль	10,79	9,58	16,01
R^2	0,940	0,909	0,973

Результати розрахунків констант сорбційної рівноваги за різними моделями (K_L , $K_{Фр.}$ і $K_{ФФГ}$) свідчать про високу спорідненість між даним сорбентом та усіма вивченими сорбатами. Одержані значення вільної енергії Гіббса сорбції дають змогу зробити висновок про самодовільний перебіг процесу

сорбції ($\Delta G_{\text{сорб}} < 0$) та про перевагу хімічної сорбції над фізичною у механізмі процесу ($\Delta G_{\text{сорб}} > |-30|$ кДж/моль), хоча обидва зазначених типи роблять певний внесок у взаємодію сорбату з сорбентом. Чисельне значення енергії E (модель ДР) лежать в межах від 8 до 16 кДж/моль (табл. 2.3), що підтверджує зроблений раніше висновок про йонообмінний механізм сорбції. Знак величин показника α ($\alpha < 0$) в моделі ФФГ вказують на відштовхування частинок сорбату один від одного у сорбційному шарі.

Наприкінці звернемо увагу на те (рис. 2.8, табл. 2.3), що найкращі показники сорбції у рівноважних умовах демонструє лантан, а найгірші – ітрій, хоча при вивченні кінетики сорбції була одержана зворотня залежність. Іншими словами, сполуки лантану (при даних умовах проведення процесу) мають найвищу спорідненість до сорбенту, що вивчався.

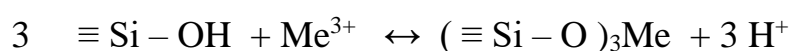
2.2.4. Механізм взаємодії сорбату і сорбенту

На підставі комплексу проведених досліджень та розрахунків можна запропонувати такий механізм взаємодії сорбату з сорбентом для різних значень рН розчинів. Згідно з результатами розрахунків за моделями ізотерм сорбції, сорбційна взаємодія є переважно хемосорбційною, з певним внеском йонного обміну та фізичної сорбції. Розглянемо можливі механізми, враховуючи заряд поверхні сорбенту та форми знаходження сорбату при різних рН.

pH 2,5 – 3,5

невисокий ступінь сорбційного вилучення – 2-25%, поверхня сорбенту заряджена позитивно, сорбати присутні у розчинах вигляді тризарядних катіонів:

- електростатичне відштовхування;
- йонний обмін (зниження рН розчинів після сорбції)



- дисперсійна взаємодія (фізична сорбція);

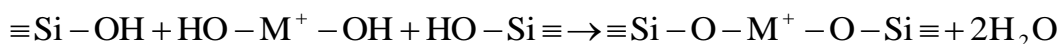
pH 3,5 – 7,5

(для скандію), для ітрію і лантану верхня межа зсунута у бік більш лужних розчинів (зростання ступеня сорбції), поверхня сорбенту заряджена негативно, метали присутні у розчинах у вигляді негідролізованих тризарядних катіонів та катіонних гідросокомплексів $MeOH^{2+}$, $Me(OH)_2^+$:

- електростатичне притягання (фізична сорбція);
- йонний обмін (зниження рН розчинів після сорбції):



- утворення водневих зв'язків;
- сополімеризація між гідроксильними групами гідросокомплексів сорбату та силанольними групами сорбенту [56]– хемосорбція (схема наведена, як приклад, для взаємодії гідросокомплексів складу $Me(OH)_2^+$ з неіонізованою частиною поверхні сорбенту (відомо [63], що частина функціональних груп сорбенту до та після ІЕТ залишається неіонізованою)):



pH 7,5 – 10 (скандій); pH > 7,5 (ітрій), pH > 9 (лантан)

високий ступінь сорбції; поверхня сорбенту заряджена негативно, метали присутні у розчинах у вигляді нейтральних гідросокомплексів $Me(OH)_3$:

- утворення водневих зв'язків;
- сополімеризація між гідроксильними групами гідросокомплексів сорбату та силанольними групами сорбенту [56] – хемосорбція (за схемою, аналогічною наведеної вище);
- дисперсійна взаємодія (фізична сорбція).

pH > 10 (скандій)

зниження ступеня сорбції, поверхня сорбенту заряджена негативно, скандій знаходиться у розчині у вигляді аніонних гідросокомплексів $Sc(OH)_4^-$:

- електростатичне відштовхування;
- утворення водневих зв'язків;
- сополімеризація (аналогічно схемі, наведеної вище).

ВИСНОВКИ

1. Встановлено фізико-хімічні закономірності видалення скандію, ітрію та лантану з водних розчинів сорбційним методом за допомогою цирконій-кремнеземного наносорбенту.
2. Показано, що даний сорбент ефективно вилучає скандій, ітрій (> 99%) та лантан (98%) за оптимальних умов проведення процесу: рН 8 – 10 (Sc), 9 – 10,5 (Y) 11,0 (La); витрата сорбенту 0,4 г/дм³; час контакту фаз 4 год (Sc), 3,5 год (Y), 3 год (La).
3. Здійснено моделювання кінетики сорбції (формальна кінетика, дифузійні та кінетичні моделі). Показано, що режим сорбції є змішано-дифузійним; кінетика сорбції описується моделлю псевдодругого порядку. Розраховано значення констант швидкості сорбції за усіма використаними моделями, найвищі значення знайдені для ітрію.
4. Одержано та проаналізовано експериментальні ізотерми сорбції скандію, ітрію та лантану цирконій-кремнеземним наносорбентом.
5. Проведено моделювання ізотерм сорбції металів рівняннями Ленгмюра, Фрейндліха, Фрумкіна-Фаулера-Гутгенгейма та Дубініна-Радущкевича. Розраховано константи моделей ізотерм та зміну вільної енергії сорбції. Згідно з результатами розрахунків, сорбція є самочинним процесом, має змішаний характер з переважанням хемосорбції та йонного обміну.
6. Запропоновано механізм взаємодії сорбатів з сорбентом для різних значень рН розчинів, який включає електростатичну та дисперсійну взаємодію, катіонний обмін, сополімеризацію, утворення водневих зв'язків.

Результати роботи опубліковано у вигляді статті у фаховому виданні та 2 тез доповідей на Всеукраїнських наукових конференціях:

- Перлова О. В., **Овчаренко А. О.**, Ширикалова А. О. Сорбція сполук скандію та ітрію цирконій-кремнеземним наносорбентом // Вісник ОНУ. Серія

- “Хімія”. – 2023. – Т. 28 (2). – С. 83-97. [http://dx.doi.org/ 10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286606](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286606) (Фахове видання)
- Перлова О.В., **Овчаренко А.О.**, Родивилова Р. А., Карімова М.Е. Моделювання ізотерм сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним сорбентом// VII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (19 квітня 2023 року). Матеріали конференції. – Житомир: Видавець ПП «Євро-волинь», 2023. – С. 131-132.
 - Перлова Ольга, **Овчаренко Аліна.** Кінетика сорбції сполук скандію та ітрію цирконій-кремнеземним сорбентом // Збірник наукових праць: ХІХ наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2023». Львів, 29-31 травня 2023 року. – Львів: Видавництво від А до Я, 2023. – С. 197.

ЛІТЕРАТУРА

1. Грінченко О.В., Курило М.В., Михайлов В.А. та ін. Металічні корисні копалини України : підручник . К. : ВЦ ІПЦ “Київський університет”, 2006. 219 с.
2. Mosai, A.K., Tutu, H. Simultaneous sorption of rare earth elements (including scandium and yttrium) from aqueous solutions using zeolite clinoptilolite: A column and speciation study. *Miner. Eng.* 2021. Vol. 161. 106740. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106740>
3. Syrvatka, V., Rabets, A., Gromyko, O., Luzhetskyu, A., Fedorenko V. Scandium–microorganism interactions in new biotechnologies. *Trends Biotechnol.* 2022. Vol. 40, No 9. P. 1088 – 1101. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2022.02.006>
4. Малишев В. В., Перепелиця О. П., Лукашенко Т. Ф. Загальна та неорганічна хімія (Метали. Екохімія) : конспект лекцій. К. : Університет «Україна», 2011. 110 с.
5. Inorganic Chemistry / Ed. by P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, F.A. Armstrong. New York, London: Oxford University Press, 2010.
6. Загальна хімія: підручник / Григор’єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М., Голуб О.А.; за ред. О.А. Голуба. К.: Вища шк., 2009. 471 с.
7. Кокшарова Т. В. Хімія перехідних елементів : Курс лекцій. Одеса : Астропринт, 2021. 92 с.
8. Журавлев В. Ф. Токсикология радиоактивных веществ. Москва : Энергоатомиздат, 1990. 335 с.
9. Марцинко, О. Е., Сейфулліна, І. Й., Кіосе, Т. О. Неорганічна хімія. Біоактивність неорганічних сполук : навч. посіб. Одеса : Олді+, 2023. 330 с.
10. <https://uaprom.info/article/4461-cvetmet-ukrainy-skandij--fundament-novoj-metallurgii.html>

11. Mukhachov, A.P., Kharitonova, E.A., Skipochka, D.G. Scandium and its alloys with aluminum. *Problems of atomic science and technology (PAST)*. 2016. No 1(101). P. 45-50.
12. Yuksekdag, A., Kose-Mutlu, B., Siddiqui, A.F., Wiesner, M.R., Koyuncu, I. A holistic approach for the recovery of rare earth elements and scandium from secondary sources under a circular economy framework – A review. *Chemosphere*. 2022. Vol. 293. 133620. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133620>.
13. Dai, X., Hong, N.T., Hamza, M.F., Guo, Y., Chen, L., He, C., Ning, S., Wei, Y., Dodbiba, G., Fujita, T. Selective adsorption and recovery of scandium from red mud leachate by using phosphoric acid pre-treated pitaya peel biochar. *Separ. Pur. Technol.* 2022. Vol. 292, No 16. 12104. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121043>
14. Корнілович Б. Ю., Сорокін О. Г., Павленко В. М., Кошик Ю. І. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості. К. : Лібра, 2011. 156 с.
15. Перлова О. В., Овчаренко А. О., Ширикалова А. О. Сорбція сполук скандію та ітрію цирконій-кремнеземним наносорбентом. *Вісник ОНУ. Серія "Хімія"*. 2023. Т. 28 (2). С. 83-97. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286606](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286606)
16. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М. : Атомиздат, 1979. 192 с.
17. Василечко В., Корпало Х., Грищук Г. Сорбція Sc(III) на закарпатському клиноптилоліті. *Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім.* 2014. Вип. 55. Ч. 1. С. 266–274. www.lnu.edu.ua/faculty/Chem/visnyk_2014/Part-1/266-274.pdf
18. Baes C.F., Mesmer R.E. The hydrolysis of cations. NY: John Wiley & Sons, 1976. 489 с.
19. Rizkalla E.N., Choppin G.R. Hydration and hydrolysis of lanthanides. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Ed. by K. A.

- Gschneidner, Jr., LeRoy Eyring, G.H. Lander, G.R. Choppin, vol. 18 Lanthanides/Actinides: Chemistry. Elsevier, 1994. P.393-442.
20. Мала гірнича енциклопедія: у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. Донецьк: Східний видавничий дім, 2013. 644 с.
 21. Dubey S.S., Grandhi S. Sorption studies of yttrium (III) ions on nanomaghemite. *J. Env. Chem. Eng.* 2016. Vol. 4, No 4. – P. 4719-4730. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.006>
 22. Horovitz C.T. Toxicology, Carcinogenicity, and Pharmacology of Scandium and Yttrium. Biochemistry of Scandium and Yttrium, Part 2: Biochemistry and Applications. Biochemistry of the Elements, vol 13B. Springer, Boston, MA. 2000. P. 165-243. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4311-4_3
 23. Herrmann H., Nolde J., Berger S., Heise S. Aquatic ecotoxicity of lanthanum - A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria. *Ecotoxicol Environ Safery.* 2016. Vol. 124. P. 213-238. doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.09.033.
 24. Перепелиця О.П. Екохімія та ендоекологія елементів : Довідник з екологічного захисту. К. : НУХТ, Екохім, 2004. 736 с.
 25. Vasylechko V.O., Korpalo Ch. B., Gryshchouk G. V. Acid –Modified Clinoptilolite – Effective Sorbent of Sc(III) from Aqueous Solutions. *Solid State Phenomena.* 2015. Vol. 230. P. 8–13. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.8>
 26. Василечко В. Природоохоронні аспекти застосування цеолітів українського Закарпаття. *Вісник НТШ.* 2017. Ч. 57. С. 62–70.
 27. Кожемяк М. А. Адсорбція іонів лантана каолином. *Вісник ОНУ. Серія: Хімія.* 2018. Т. 23, вип. 4(68). С.86-96. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4\(68\).147822](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4(68).147822)
 28. Кожемяк М. А., Гурова О. О. Сорбція іонів лантану клиноптилолітом. *Вісник ОНУ. Хімія.* 2019. Т. 24, вип. 3(71). С.103-114. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3\(71\).178924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3(71).178924)

29. Кожемяк М. А., Гурова О. О. Кінетичні характеристики процесу сорбції іонів лантану металургійним шлаком. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2019. Т. 24, вип. 4(72). С.52-62. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4\(72\).185532](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4(72).185532)
30. Han X., Wang L., Wang Y., Yang J., Wan X., Liang T., Song H., Elbana T. A., Rinklebe J. Mechanisms and influencing factors of yttrium sorption on paddy soil: Experiments and modeling. *Chemosphere*. 2022. Vol. 307, Part 1. 135688. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135688>
31. Xiao Y., Huang L., Long Z., Feng Z., Wang L. Adsorption ability of rare earth elements on clay minerals and its practical performance. *J. Rare Earths*. 2016. Vol. 34, N 5. P. 543-548. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60060-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60060-1)
32. Peng C., Zhong Y., Wang G., Min F., Qin L. Atomic-level insights into the adsorption of rare earth $Y(OH)_{3-n}^{n+}$ ($n = 1-3$) ions on kaolinite surface. *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 469. P. 357-367. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.022>
33. Hamza M.F., Salih K.A.M., Abdel-Rahman A.A.-H., Zayed Y.E., Wei Y., Liang J., Guibal E. Sulfonic-functionalized algal/PEI beads for scandium, cerium and holmium sorption from aqueous solutions (synthetic and industrial samples). *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 403. 126399. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126399>
34. Hamza M.F., Wei Y., Guibal E. Quaternization of algal/PEI beads (a new sorbent): characterization and application to scandium sorption from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 2020. Vol. 383. 123210. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123210>
35. Gupta N.K., Gupta A., Ramteke P., Sahoo H., Sengupta A. Biosorption - a green method for the preconcentration of rare earth elements (REEs) from waste solutions: A review. *J. Molec. Liquids*. 2019. Vol. 274. P. 148-164. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.134>
36. Venäläinen S.H. Effect of ionic strength on trivalent iron and lanthanum adsorption by TEMPO-oxidized nanofibrillated cellulose. *Cleaner Eng. Technol.* 2023. Vol. 15. 100656. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2023.100656>

37. Jemli S., Pinto D., Kanhounon W. G., Amara F.B., Sellaoui L., Bonilla-Petriciolet A., Dhaouadi A., Ameri R., Silva L.F.O., Bejar S., Dotto G.L., Badawi M. Green β -cyclodextrin nanosponges for the efficient adsorption of light rare earth elements: Cerium and lanthanum. *Chem. Eng. J.* 2023. Vol. 466. 143108. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143108>
38. Thapa R., Nissinen T., Turhanen P., Määttä J., Vepsäläinen J., Lehto V.-P., Riikonen J. Bisphosphonate modified mesoporous silicon for scandium adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. Vol. 296. 109980. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109980>
39. Yu Q., Ning S., Zhang W., Wang X., We Y. Recovery of scandium from sulfuric acid solution with a macroporous TRPO/SiO₂-P adsorbent. *Hydrometall.* 2018. Vol. 181. P. 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.07.025>
40. Iftekhar S., Srivastava V., Sillanpää M. Enrichment of lanthanides in aqueous system by cellulose based silica nanocomposite. *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 320. P. 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.051>
41. Ogata T., Narita H., Tanaka M. Adsorption behavior of rare earth elements on silica gel modified with diglycol amic acid. *Hydrometall.* 2015. Vol. 152. P. 178-182. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.01.005>
42. Vasylyeva H., Mironyuk I., Mykytyn I., Savka K. Equilibrium studies of yttrium adsorption from aqueous solutions by titanium dioxide. *Appl. Radiat. Isot.* 2021. Vol. 168. 109473. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109473>
43. Peęier M., Drózdź P., Pomarański P., Pyrzyńska K. Magnetic hybrid nanoparticles modified with morin for the removal of Sc(III) from aqueous solutions. *Microchem. J.* 2021. Vol. 170. 106683. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106683>
44. Mahmoud M. E., Ibrahim G.A.A., Abdelwahab M.S. Manganese dioxide nanoparticles decorated with chitosan for effective removal of lead and lanthanum ions from water by microwave sorption technique. *Materials Sci. Eng.: B.* 2021. Vol. 267. 115091. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115091>

45. Luo J., Peng C., Wang G., Qin L., Zheng J., Zhu X. Selective removal of La(III) from mine tailwater using porous titanium phosphate monolith: Adsorption behavior and mechanism. *J. Environ. Chem. Eng.* 2023, Vol. 11, No 2, 109409. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109409>
46. Lankapati H. M., Dankhara P. M. , Lathiya D.R., Shah B., Chudasama U V., Choudhary L., Maheria K.C. Removal of lanthanum, cerium and thorium metal ions from aqueous solution using ZrT hybrid ion exchanger. *Sustainable Energy Technologies and Assessments.* 2021. Vol. 47. 101415. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101415>
47. Wei Yu., Salih Kh. A.M., Hamza M.F., Castellón E. R., Guibal E. Novel phosphonate-functionalized composite sorbent for the recovery of lanthanum(III) and terbium(III) from synthetic solutions and ore leachate. *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 424. 130500. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130500>
48. Gaete J., Molina L., Valenzuela F., Basualto C. Recovery of lanthanum, praseodymium and samarium by adsorption using magnetic nanoparticles functionalized with a phosphonic group. *Hydrometall.* 2021. Vol. 203. 105698. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105698>
49. Burakova I.V., Burakov A.E., Tkachev A.G., Troshkina I.D., Veselova O.A., Babkin A.V., Aung W. M., Ali I. Kinetics of the adsorption of scandium and cerium ions in sulfuric acid solutions on a nanomodified activated carbon. *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 253. P. 277-283. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.063>
50. Yuhua H., Xiaogang L., Minxin S., Yuanyuan Q., Xiancai L. Study on the adsorption of lanthanum ion imprinted on SBA-15. *J. Indian Chem. Soc.* 2022. Vol. 99, No 5. 100425. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100425>
51. Vasylyeva H., Mironyuk I., Strilchuk M., Maliuk S., Savka K., Vasyliiev O. Adsorption and possibility of separation of heavy metal cations by strong cation exchange resin. *Chemical Physics Impact.* 2021. Vol. 3. 100056.

52. Hedwig S., Kraus M., Amrein M., Stiehm J., Constable E.C., Lenz M. Recovery of scandium from acidic waste solutions by means of polymer inclusion membranes. *Hydrometall.* 2022. Vol. 213. 105916.
53. Esma B., Omar A., Amine D.M. Comparative study on lanthanum(III) sorption onto Lewatit TP 207 and Lewatit TP 260. *J Radioanal. Nucl. Chem.* 2014. Vol. 299. P. 439–446. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2766-6>
54. Kołodyńska D., Fila D., Hubicki Z. Static and dynamic studies of lanthanum(III) ion adsorption/desorption from acidic solutions using chelating ion exchangers with different functionalities. *Environ. Research.* 2020. Vol. 191. 110171. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110171>
55. Welcher, F.J. The Analytical Uses of Ethylenediamine Tetraacetic Acid. New Jersey : D. Van Nostrand Co. Inc. 1978.
56. Yaroshenko N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A. Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. Vol. 85, No 6. P. 849-855. <https://doi.org/10.1134/S107042721206002X>
57. Саввин С.Б. Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. М.: Атомиздат, 1966 - 256 с.
58. Karve M., Vaidya B. Selective Separation of Scandium(III) and Ittrium(III) from other Rare Earth Elements using Cyanex302 as an Extractant. *Separ. Sci. Technol.* 2008. Vol.43, N 5. P. 1111-1123.
59. Perlova O. V., Sazonova V. F., Yaroshenko N. A., Perlova N. A. Kinetics of Sorption of Uranium(VI) Compounds with Zirconium-Silica Nanosorbents. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 88, N 6. P. 1012-1016.
60. Солдаткіна Л. М. Адсорбенти та адсорбційні процеси (очистка природних та стічних вод) : практикум. Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2021. 100 с.
61. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. Пер. с англ. М. : Мир, 1986. 488 с.
62. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л. : Химия, 1984. 368 с.

63. Корнілович Б.Ю., Андрієвська О.Р., Племянніков М.М., Спасьонова Л.М. Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів: навч. посібник; за ред. Б.Ю. Корніловича. К. : Освіта України, 2013. 178 с.

ДОДАТОК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЖИТОМІРСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "КИЄВО-МОГИЛЯНСЬКА АКАДЕМІЯ"
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ НАН УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ НАН УКРАЇНИ

VII ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ

**«АКТУАЛЬНІ ЗАДАЧІ ХІМІЇ:
ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ»
ЗБІРНИК МАТЕРІАЛІВ КОНФЕРЕНЦІЇ**



19 квітня 2023 р.

м. Житомир

Житомир

УДК 061 54(06)
ББК Гя431
А 43

Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради Житомирського державного університету імені Івана Франка (протокол № 9 від 28 квітня 2023 року).

Посвідчення про реєстрацію в УкрІНТЕІ № 200 від 7 березня 2023 р.

Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (19 квітня 2023 року).

Матеріали конференції – Житомир: ПП «Євро-Волинь», 2023. – 288 с., іл.

ISBN 978-617-7992-50-8

Збірник містить тези доповідей, у яких викладені результати наукових досліджень у галузях неорганічної та фізичної хімії, матеріалознавства та нанотехнологій, аналітичної хімії та хімії навколишнього середовища, хімії органічних та високомолекулярних сполук, теорії та методики навчання хімії. Дослідження виконані у навчальних закладах та наукових установах України та Європи.

Матеріали друкуються в авторській редакції.

Конференцію проведено відповідно до плану проведення наукових конференцій з проблем вищої освіти і науки в системі Міністерства освіти і науки України на 2023 рік (лист ІМЗО від 19.01.2023 № 21/08-53).

Співорганізатори конференції:

Національний університет "Києво-Могилянська академія"
Донецький національний університет ім. В. Стуса
Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України

Підтримка конференції: ТОВ «УкрХімАналіз»

Укладачі: В.В.Листван, Н.В.Кусяк

Рецензенти збірника:

- Бойчук Ірина Дмитрівна - кандидат педагогічних наук, доцент, директор Житомирського базового фармацевтичного фахового коледжу Житомирської обласної ради;
- Заблоцька Ольга Сергіївна - доктор педагогічних наук, професор, завідувач кафедри технологій медичної діагностики, реабілітації та здоров'я людини Житомирського медичного інституту Житомирської обласної ради;
- Дорохов Віктор Іванович - кандидат хімічних наук, доцент Поліського національного університету.

Адреса редколегії:

10008, м. Житомир, вул. Пушкінська, 42,
природничий факультет Житомирського державного університету
імені Івана Франка.

ISBN 978-617-7992-50-8

©Житомирський державний університет імені Івана Франка, 2023
© Видаєть ПП «Євро-Волинь», видання, 2023

МОДЕЛЮВАННЯ ІЗОТЕРМ СОРБЦІЇ СКАНДІЮ ТА ІТРІЮ ЦИРКОНІЙ-КРЕМНЕЗЕМНИМ СОРБЕНТОМ

Перлова О.В.¹, Овчаренко А.О.¹, Родивилова Р. А.¹, Карімова М.Е.¹

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, olga_perlova@onu.edu.ua

Скандій та ітрій є важливими промисловими металами, які використовуються в наукоємних технологіях, різноманітних галузях техніки та промисловості, наприклад для виробництва паливних елементів, покращених алюмінієвих сплавів, високоефективних люмінофорів, оптично ефективної кераміки тощо. Широке використання цих металів, неправильна утилізація та неможливість біорозкладання призводить до навантаження на природну екосистему, погіршуючи сталий розвиток та завдаючи значної шкоди навколишньому середовищу. Ці елементи не утворюють власних мінералів, тому їх виробництво по суті вважається побічним продуктом гірничодобувної діяльності, що робить необхідним їх вилучення з рідких та твердих відходів, гірничих або металургійних залишків.

Для вилучення розчинних сполук скандію та ітрію з відносно концентрованих розчинів доцільно використовувати методи осадження та екстракції розчинниками. Втрата токсичних реагентів (екстрагент і розчинник частково розчинені у воді) високої вартості робить екстракцію розчинником екологічно та економічно дискусійною у випадку розбавлених розчинів (нижче 100–150 мг/л). В останньому випадку доцільно використовувати методи сорбції, йонного обміну, ультрафільтрації, зворотного осмосу, йонної флоатації. Найпростішим та найефективнішим з цих методів є сорбція на твердих сорбентах. Українськими вченими були розроблені сорбційні матеріали на основі високодисперсного кремнезему [1], що містять також цирконій (IV) оксид, який сприяє підвищенню сорбційної здатності та механічної міцності сорбенту. Актуальним завданням є вивчення сорбційних властивостей цирконій-кремнеземних матеріалів по відношенню до цінних та токсичних компонентів розчинів, зокрема, сполук скандію та ітрію.

Мета роботи – дослідження сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним сорбентом у рівноважних умовах та моделювання ізотерм сорбції для з'ясування механізму процесу. Як сорбент використовували дослідний зразок цирконій-кремнеземного сорбенту, синтезований методом бітемплатного синтезу на основі недорогих і доступних реагентів: натрій силікату, хлористого цирконію та промислової фракції ПАР [1]. У роботі [2] з використанням методу низькотемпературної сорбції-десорбції азоту було визначено питому поверхню (900–1000 м²/г) і радіус пор (3,5–7,6 нм) сорбенту; методом мікроскопії – середньочисельний радіус частинок сорбенту (8,5–10 мкм), методом потенціометрії – рН_{ДТ} (рН=3,0–3,5) сорбенту. Досліджуваний зразок містив у своєму складі 29 % ZrO₂.

Сорбатами були сполуки скандію та ітрію, які містились у розчинах з концентрацією (0,1 – 2,5)·10⁻⁴ моль/дм³ та рН 8,5 (скандій) і 10 (ітрій). Вказані значення рН розчинів були визначені як оптимальні у попередніх дослідженнях, присвячених вивченню впливу рН на ефективність сорбції скандію та ітрію досліджуваним сорбентом. За даних умов скандій та ітрій знаходились у розчинах у вигляді катіонних та нейтральних гідросокомплексів.

Досліди з вивчення сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним сорбентом проводили таким чином. У конічну колбу ємністю 100 см³ поміщали наважку сорбенту (0,02 г), додавали 50 см³ розчинусорбату, закривали пробкою і залишали у спокої при температурі 293±2 К до протягом 180 хв. Після цього проводили ультрацентрифугування вмісту колби з використанням пергаментного ультрафільтра, попередньо замоченого у дистильованій воді. Ультрафільтрат аналізували на вміст скандію або ітрію фотоколориметричним методом з використанням Арсеназо III при довжині хвилі 670 нм і товщині поглинаючого шару 2 см.

Проведені дослідження показали, що досліджуваний сорбент ефективно (> 99%) вилучає скандій та ітрій з розчинів за даних умов дослідів. Ізотерму сорбції скандію можна віднести до S3-типу за класифікацією Джайлса, а ізотерму сорбції ітрію – до ізотерм L4-

типу. Ступінчастий вид ізотерми L4-типу може свідчити як про полі молекулярну сорбцію гідроксокомплексів ітрію, так і про зміну орієнтації частинок сорбату у поверхневому шарі сорбенту.

Для моделювання ізотерм сорбції використовували моделі Ленгмюра, Фрейндліха, Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма і Дубініна-Радушкевича. Проведені розрахунки показали (табл.), що модель Ленгмюра не описує експериментальну ізотерму сорбції скандію. В той же час, модель Ленгмюра описує ізотерму сорбції ітрію (L-типу), а моделі Фрейндліха, Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма і Дубініна-Радушкевича описують ізотерми сорбції обох досліджених металів, причому на більш протяжних ділянках ізотерм, ніж модель Ленгмюра. Розраховано константи моделей ізотерм сорбції та зміну вільної енергії системи ΔG^0 в процесі сорбції (табл.).

Таблиця

Результати моделювання ізотерм сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним сорбентом

Параметри моделі	Скандій	Ітрію
<i>Модель Ленгмюра</i>		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	Не описує	0,033-0,276
$A_c \cdot 10^4$, моль/г		0,38
$\beta \cdot 10^{-3}$, дм ³ /моль		2,30
$K_L \cdot 10^{-3}$		12,78
ΔG^0 , кДж/моль		-34,25
R^2		0,877
<i>Модель Фрейндліха</i>		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	0,052-0,598	0,113-0,436
$1/n$	1,13	1,43
K_F , моль/г	10,37	233,93
R^2	0,926	0,883
<i>Модель Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма</i>		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	0,052-0,447	0,113-0,436
α	-2,67	- 3,79
ΔG^0 , кДж/моль	-32,82	-30,77
$K_{FFG} \cdot 10^{-3}$	7,10	3,06
R^2	0,959	0,963
<i>Модель Дубініна-Радушкевича</i>		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	0,052-0,598	0,113-0,633
A_{DR} , моль/г	0,026	0,084
E , кДж/моль	10,79	9,58
R^2	0,940	0,909

Розраховані чисельні значення констант K_L , K_F і K_{FFG} вказують на значну спорідненість сполук скандію та ітрію до даного сорбенту, високі від'ємні значення ΔG^0 – на самочинний характер процесу та змішаний характер сорбції з переважанням хемосорбції, значення характеристичної енергії сорбції E в моделі Дубініна-Радушкевича, більші за 8 кДж/моль – на значний внесок іонного обміну в механізм сорбції. Від'ємні значення коефіцієнта α в моделі Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма свідчать про відштовхування йонів сорбату у сорбційному шарі.

1. Yaroshenko, N.A., P'in, V.G. Solubilization compositions for template synthesis of mesoporous sorbents // Russ. J. Appl. Chem. – 2004. – V. 77. – P. 1769–1776.

2. Yaroshenko N. A., Perlova O. V., Sazonova V. F., Perlova N. A. Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents // Russ. J. Appl. Chem. – 2012. – V. 85, N 6. – P. 849-855.

<i>Копіч В.М.</i>	180	<i>Маркітан О.В.</i>	61, 70
<i>Коптєва Г.Є.</i>	210	<i>Марков В.І.</i>	204, 207
<i>Коптєва Ж.П.</i>	210	<i>Мартинюк Г.В.</i>	127
<i>Кордиш О.М.</i>	148	<i>Мартинюк І.В.</i>	127
<i>Корічев С.Ф.</i>	153	<i>Мартяк Р.Л.</i>	230
<i>Корнієнко О.А.</i>	89, 153	<i>Марушко Л.П.</i>	214
<i>Король Н.І.</i>	222	<i>Марцінко О.Е.</i>	128
<i>Король Н.С.</i>	12, 27	<i>Матвієнко О.В.,</i>	226
<i>Корочкова Т.Є.</i>	63	<i>Мельник І.В.</i>	16
<i>Косигіна І.М.</i>	117	<i>Милін А.М.</i>	103
<i>Костиціна А.М.,</i>	64	<i>Мідяна Г.Г.</i>	109
<i>Костюк О.М.</i>	225	<i>Місчанчук О.В.</i>	48
<i>Костяна О.Я.</i>	65	<i>Місюра А.І.</i>	72
<i>Крисенко Д. А.</i>	116	<i>Міценко В.М.</i>	53, 86
<i>Крлчко І.М.</i>	117	<i>Мудрак В.В.</i>	74
<i>Кудрик О.В.</i>	250	<i>Мусієнко О.С.</i>	28
<i>Күзема П. О.</i>	173	<i>Муць І.</i>	139
<i>Күліш М.П.</i>	72	<i>Назаренко К.Г.</i>	225
<i>Күрасова Ю.Д.</i>	120	<i>Ничпорук Г.</i>	139
<i>Курмач М.М.</i>	122, 123	<i>Ніжанковський С.В.</i>	79
<i>Кут Д.Ж.</i>	224	<i>Обушак М.Д.</i>	230
<i>Кут М.М.</i>	224	<i>Овчаренко А.О.</i>	131
<i>Күлий А.В.</i>	124	<i>Оліфан О.І.</i>	89
<i>Күчеренко В.О.</i>	13, 23	<i>Оліфір О.С.</i>	250
<i>Күшинір М.В.</i>	29, 30, 262	<i>Омельчук А.</i>	219
<i>Күц О. В.</i>	22, 113	<i>Онисько М.Ю.</i>	224
<i>Лагута І.В.</i>	173	<i>Опейда Л.І.</i>	101
<i>Лесишина Ю.О.,</i>	182	<i>Оранська О.І.</i>	61
<i>Лисенко В.А.</i>	225	<i>Осокін Є.С.</i>	120
<i>Листван В.В.</i>	29, 209, 226	<i>Остан'юк Ю.В.</i>	12, 27
<i>Литвинчук А.П.</i>	226	<i>Павленко В.О.</i>	107, 108
<i>Лінькова О.М.</i>	227	<i>Пандяк Н.Л.</i>	45
<i>Літковська Н.О.</i>	175	<i>Пантелеймонов Р.А.</i>	129
<i>Лісовська І.В.</i>	259	<i>Панченко Д.Т.</i>	151
<i>Лобанов В.В.</i>	53, 83	<i>Пасмурцева Н.О.</i>	170
<i>Лопачак М.М.,</i>	126	<i>Перит В.В.</i>	19
<i>Лукашевич Б.О.</i>	216	<i>Перлова О.В.</i>	131, 133
<i>Луцкін С.Є.</i>	259	<i>Пехньо В.І.</i>	149
<i>Макоцька О. Ю.</i>	229	<i>Песарогло О.Г.</i>	128
<i>Малишева Т.Л.</i>	67	<i>Пилипенко А.М.</i>	72
<i>Мамуня Є.П.</i>	72	<i>Писаренко С.В.</i>	147
<i>Манілевич Ф.Д.,</i>	124	<i>Підгорна Л.П.</i>	200
<i>Марійчак О.Ю.</i>	46		

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

НАУКОВЕ ТОВАРИСТВО ІМЕНІ ШЕВЧЕНКА
ХІМІЧНА КОМПІСІЯ
ЛЬВІВСЬКЕ КОНФЕРЕНЦІ-БЮРО



ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
XIX НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ
“ЛЬВІВСЬКІ ХІМІЧНІ ЧИТАННЯ – 2023”

присвячена 150-річчю
Наукового товариства імені Шевченка

29–31 травня 2023 року

ЛЬВІВ – 2023

Збірник наукових праць: XIX Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2023”, Львів, 29–31 травня 2023 року – Львів: Видавництво від А до Я, 2023. – 254 с.

В збірнику опубліковані матеріали фундаментальних і прикладних наукових досліджень в галузях неорганічної, органічної, медичної, фізичної, аналітичної хімії, хімії довкілля та хімічної технології.

За зміст тез відповідальність несуть автори.

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СЕКЦІЙ:

П – пленарні доповіді;

У – усні доповіді;

Н – неорганічна хімія;

А – аналітична хімія;

О – органічна та медична хімія;

Ф – фізична хімія;

ТД – хімічна технологія та хімія довкілля.

КІНЕТИКА СОРБЦІЇ СПОЛУК СКАНДІЮ ТА ІТРІЮ ЦИРКОНІЙ-КРЕМНЕЗЕМНИМ СОРБЕНТОМ

Ольга Перлова, Аліна Овчаренко

*Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна
e-mail: istm_odesa@ukr.net*

У практиці вилучення цінних і токсичних компонентів, зокрема, сполук рідкісноземельних металів, з розбавлених водних розчинів одним з найбільш ефективних та економічних методів є сорбція розчинених речовин на межі поділу фаз «рідина – тверде тіло». Актуальним завданням є пошук нових сорбційних матеріалів, які мають високу питому поверхню, підвищену сорбційну здатність, відповідають вимогам екологічної безпеки і тому відкривають нові можливості для оптимізації процесів вилучення цінних та токсичних компонентів, присутніх у рідких промислових відходах.

Мета роботи: дослідити кінетику сорбції сполук скандію та ітрію з розбавлених водних розчинів цирконій-кремнеземним сорбентом; здійснити моделювання кінетичних кривих з використанням дифузійних та кінетичних моделей для встановлення механізму сорбції.

Сорбатами слугували $2,5 \cdot 10^{-4}$ М розчини хлоридів скандію та ітрію. Зразок цирконій-кремнеземного сорбенту характеризувався питомою поверхнею $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, радіусом пор $3,5\text{-}7,6 \text{ нм}$, середньочисельним радіусом частинок $8,5\text{--}10 \text{ нм}$, $\text{pH}_{\text{лет}} = 3,0\text{--}3,5$ та вмістом цирконій (IV) оксиду 29% . Досліди з вивчення кінетики сорбції проводили у статичному режимі при витраті сорбенту $0,4 \text{ г}/\text{дм}^3$, температурі 293 К та оптимальних значеннях $\text{pH } 8,5$ (Sc) і $\text{pH } 10$ (Y), визначених у попередніх дослідженнях, протягом $5\text{--}270 \text{ хв}$. Розділення фаз після сорбції здійснювали ультрацентрифугуванням. Концентрацію йонів металів в ультрафільтраті визначали фотокolorиметрично з використанням як реагенту Арсеназо III.

Встановлено, що час досягнення сорбційної рівноваги складає 240 хв (Sc) та 210 хв (Y); при цьому забезпечується вилучення металів на $99,5\%$. Швидкість сорбції ітрію вища, ніж скандію: за перші 60 хв контакту фаз може бути вилучено 65% скандію і 85% ітрію. Час напівсорбції дорівнює 27 хв (Sc) та 15 хв (Y).

Моделювання кінетики сорбції скандію та ітрію з використанням моделей зовнішньої дифузії та внутрішньої дифузії Бойда показало, що сорбція перебігає у змішано-дифузійному режимі: протягом часу контакту сорбенту з розчином, меншому за 45 хв (Sc) і 60 хв (Y) переважає зовнішня дифузія, а протягом часу, більшому за зазначений, домінує внутрішня дифузія. Кінетика сорбції ітрію характеризується вищими значеннями констант швидкості сорбції і констант зовнішнього масоперенесення ($0,033 \text{ хв}^{-1}$ та $8,51 \cdot 10^{-8} \text{ м}/\text{хв}$ відповідно) за кінетику сорбції скандію ($0,018 \text{ хв}^{-1}$ та $4,74 \cdot 10^{-8} \text{ м}/\text{хв}$). В той же час, значення констант швидкості внутрішньої дифузії для обох досліджених металів близькі один до одного ($0,0099 \text{ хв}^{-1}$ Sc, $0,0093 \text{ хв}^{-1}$ Y). Вочевидь, розмір пор сорбенту значно більший за розмір частинок сорбату, що нівелює різницю у розмірах останніх.

Моделювання кінетики сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним сорбентом з використанням моделей псевдопершого та псевдодругого порядків дозволяє однозначно стверджувати, що процеси сорбції підпорядковуються моделі псевдодругого порядку. У випадку сорбції ітрію спостерігаються значно вищі значення констант швидкості псевдодругого порядку ($116,12 \text{ г}/(\text{моль} \cdot \text{хв})$) порівняно з сорбцією скандію ($49,98 \text{ г}/(\text{моль} \cdot \text{хв})$), що свідчить про визначальний внесок швидкості хімічної реакції у кінетику сорбції ітрію.

Лесюк О.	O45, O64	Мопшун Н.	A4
Лижнюк В.	O58	Мруг Г.	O55, O62
Литвин Р.	O45, O48, O49, O50	Муравська Л.	Y43
Литвиненко А.	Y17	Муць І.	H33
Лісовий В.	O57, O58, TД4	Муць Н.	H31
Литвінчук М.	O52	Мякуш О.	H13
Ловчицька В.	Ф21	Мяснікова Д.	П1, Y21
Логойда Л.	A9, O13	Назар А.	H8, H32
Лозинський А.	Y2, O59	Нестерівська С.	Y15
Луба-Онуфрійчук А.	H27	Нечесний Я.	O25
Лудин А.	TД16	Нітка В.	Y8
Любицька А.	H31	Ничипорук Г.	H22, H33
Лявинець О.	O30	Нязметов Т.	O53
Ляпунов О.	Y43	Новохатько А.	Ф7
Ляшук О.С.	Y22	Обушак М.	O45, O48, O49, O50, O64
Магунов І.	Y35	Овчаренко А.	Ф1
Маєвський Є.О.	O54	Овчаров М.	Y11
Майстренко К.	A20	Оксюта О.В.	Y51
Макаренко О.	A12	Олійник В.	Y40
Малець Є.	Y23	Олійник Д.	O57
Мандзій Т.	H28	Оліфір О.С.	O15
Мар А.	П5	Ольшанецька Ю.	A3
Марійчак О.	H29	Омельян Т.	Y23
Маркітан О.В.	TД9	Онисько М.	O26, O33
Мартинюк Г.	Ф10	Онисько М.Ю.	O22, O32
Марцинко О.	Y1, H14	Опейда Й.	Ф7
Марцинко О.Е.	H20	Опейда Л.	Ф4, Ф11
Матійчук В.	O64	Орищак Н.	H35
Матійчук Вік.	O48, O49	Остап'юк М.	O61
Матяшук Ю.	O41	Остап'юк Ю.	A5, O61
Маханькова В.	Y43	Остренюк Р.	Y6
Махонін О.	Ф27	Ошаповська Н.	Ф13
Мельник К.	A15, A18	Павлюк В.	П5, Y8, Y39, H21, H30
Мельник О.	A9	Павлюк О.	H27
Мельников К.	П6, Y20, Y28	Панас Х.	A13
Мисіна О.	Y31, TД11	Пандяк Н.	Ф12
Михайлевич А.	Y39	Параска О.	Y10
Мишко А.	O62	Парійська О.	Y17
Мишко Н.	O55	Пацай І.	A3, A5
Мідяна Г.	Ф14	Перевізник О.	Ф21
Мілашюс В.	H30	Перлова О.	Ф1
Міліянчук Х.	H23	Петришин Р.	Ф9
Мільович С.	Ф17	Петросова Г.	П2
Мілян В.	A5	Пехньо В.І.	H15
Мишура А.	Y17	Пільо С.	Y25
Мороз М.	Y31	Пілюк Я.	Ф18
Морозюк М.В.	O32	Пінчукова Н.	П1, Y21
Москвіна В.	Y23	Піскач Л.	Y37, H34
Мотовильський В.	O45	Піхуля Н.	TД8
Мотовильський О.	O45		

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

Odesa National University Herald

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія: Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Серія заснована у липні 2000 р.

Том 28, випуск 2(85) 2023

Одеса
ОНУ
2023

ЗМІСТ

О. Е. Марцинюк, К. К. Цимбалюк ГІБРИДНІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ АНСАМБЛІ НА ОСНОВІ КООРДИНАЦІЙНИХ МЕТАЛ-ЛІГАНДНИХ ФРАГМЕНТІВ: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ У ХРОМАТОГРАФІІ	5
Т. О. Кіосе, А. П. Назар, Т. Л. Ракитська СИНЕРГЕТИЧНІ ЕФЕКТИ СПОЛУК ПАЛАДІЮ(II) І КУПРУМУ(II), ЗАКРИПЛЕНИХ НА МОДИФІКОВАНОМУ ФЛОГОПІТІ, В РЕАКЦІЇ З ДІОКСИДОМ СУЛЬФУРУ	24
Р. Є. Хома, Т. С. Бєзъковська, Л. Т. Осадчий, Ю. В. Ішков КИСЛОТНО-ОСНОВНА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА РОЗЧИНІВ ЛИМОННА КИСЛОТА – ЦИТРАТ НАТРІЮ – ВОДА	32
С. Ю. Бачивський, Н. О. Буренкова, С. А. Андришаті, Ю. В. Ішков СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ 1-ГІДРАЗИНОКАРБОНІЛМЕТИЛ-7-БРОМ-5- ФЕНІЛ-3-АРИЛІДЕН-1,2-ДИГІДРО-3 <i>H</i> -1,4-БЕНЗОДІАЗЕПІН-2-ОНІВ	42
Ю. В. Скрипниченко, Г. О. Фелосенко, Г. В. Мальцев, І. І. Чеботарська, Д. І. Александрова, С. М. Кашуцький, А. В. Єгорова ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ІОНІЗАЦІЇ АФІ ФАВШПРАВІРУ	52
Л. М. Солдаткіна, В. Е. Літвінова ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА КІНЕТИКУ ЕКСТРАКЦІЇ АНТОЦЯНІВ З ПЕЛЮСТОК ЧЕРВОНОЇ ТРОЯНДИ	62
Ю. В. Юрченко, О. А. Корнісюк, С. Ф. Корічев, С. В. Юшкевич ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ ZrO ₂ -HfO ₂ -Eu ₂ O ₃ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 1100 °С	72
О. В. Перлова, А. О. Овчаренко, А. О. Шприкалова СОРЕБЦЯ СПОЛУК СКАНДІЮ ТА ІТРИЮ ЦИРКОНІЙ-КРЕМНЕЗЕМНИМ НАНОСОРЕБЕНТОМ	83
О. І. Теслюк, Н. О. Чівірева, В. Ф. Зінченко, П. Г. Дога ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЄВРОПІУ І ЦЕРІУ ПРИ СУМІСНІЙ ПРИСУТНОСТІ У РОЗЧИНАХ – РОЗТОПАХ ЕКВІМОЛЯРНОЇ СУМІШІ NaCl-KCl	98
А. Ф. Тимчук, О. О. Стрельцова, А. Д. Пуріч ВНЕСОК АСОЦІАЦІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК ПРИРОДНОГО ПОХОДЖЕННЯ У ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФЛОКУЛЯЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ	108
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	116

УДК 544.723:546.633+546.64:544.723.212

О. В. Перлова¹, А. О. Овчаренко¹, А. О. Шприкалова²¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, факультет хімії та фармації, кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082, e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua² Одеський національний медичний університет, медичний факультет, кафедра клінічної хімії і лабораторної діагностики, Валіховський пров., 2, Одеса, Україна, 65000**СОРБЦІЯ СПОЛУК СКАНДІЮ ТА ІТРІЮ ЦИРКОНІЙ-КРЕМНЕЗЕМНИМ НАНОСОРБЕНТОМ**

Встановлено деякі фізико-хімічні закономірності сорбційного вилучення сполук скандію та ітрію з розбавлених водних розчинів цирконій-кремнеземним наносорбентом (питома поверхня 900-1000 м²/г, радіус пор 3,5-7,6 нм, вміст ZrO₂ 29 %). Встановлено, що досліджуваний сорбент ефективно (> 99%) вилучає скандій та ітрій при рН 8 – 10 (Sc) і 9 – 10,5 (Y), при витраті сорбенту 0,4 г/дм³ і часі сорбції 240 хв (Sc) та 210 хв (Y). Сорбція перебігає у змішаної дифузійному режимі і підпорядковуються моделі псевдодругого порядку. Ізотерми сорбції описуються моделями Фрейндліха, Фрумкина-Фадлера-Гуттенгейма і Дубініна-Радускевича. За даних умов дослідів сорбційна ємність сорбенту складає 7,65 мг Sc/г і 17,09 мг Y/г.

Ключові слова: сорбція; наносорбент; скандій; ітрій; кінетика сорбції; ізотерми сорбції; моделювання сорбції.

Скандій та ітрій є важливими промисловими металами, які використовуються в наукоємних технологіях, різноманітних галузях техніки та промисловості, наприклад, для виробництва паливних елементів, покращених алюмінієвих сплавів, високоефективних люмінофорів, оптично ефективної кераміки тощо [1, 2]. Дефіцит цих елементів обмежує глобальний технологічний розвиток [3]. В той же час, широке використання цих металів, неправильна утилізація та неможливість біорозкладання призводить до навантаження на природну екосистему, погіршуючи сталий розвиток та завдаючи значної шкоди навколишньому середовищу. Ці елементи не утворюють власних мінералів [1], тому їх виробництво по суті вважається побічним продуктом гірничодобувної діяльності, що робить необхідним їх вилучення з рідких та твердих відходів, гірничих або металургійних залишків. Щоб задовільнити зростаючий попит на скандій та ітрій, як техногенні родовища цих рідкісних та розсіяних елементів можуть розглядатися, наприклад, накопичені багатотоннажні відходи переробки бокситів алюмінієвої промисловості, глиноземних заводів, виробництва рідкісних елементів [4-5]. Відомо [4, 6], що на 1 т одержуваного з бокситів глинозему утворюється 1,1-1,2 т червоного шламу, який містить недоотримані кількості алюмінію, невилучені ферум оксиди і гідроксиди, сполуки рідкісних металів – титану, цирконію, скандію, ітрію, рідкісноземельних елементів. Вилучення цінних компонентів, зокрема, скандію та ітрію, із зазначених відходів економічно привабливе. Це є актуальною проблемою для України,

оскільки в нашій країні на Запорізькому комбінаті (м. Запоріжжя) налагоджено виробництво алюмінію з власної сировини (родовище Високопільських бокситів на півдні Дніпропетровської області) та переробка глинозему (ТОВ «Миколаївський глиноземний завод», м. Миколаїв).

Хоча скандій, ітрій та їх сполуки є малотоксичними речовинами [7], їх вилучення з рідких відходів буде корисним також з екологічної точки зору, оскільки вони можуть накопичуватися у водоймах і ґрунтах, де можуть змінити умови навколишнього середовища та негативно вплинути на живі організми [8]. У роботі [8] зазначається, що тривалий вплив ітрію призводить до пошкодження очей у людей, до набряку печінки, портальної конгестії, подразнення легень у тварин. Гранично допустимі концентрації ітрію у поверхневих водах складають 0,94 – 6,4 мг/л (солоня та прісна вода), у донних породах – 0,18 – 1,4 г/кг залежно від солемісту, а в ґрунтах – 53 мг/кг [8].

Для вилучення розчинних сполук скандію та ітрію з відносно концентрованих розчинів доцільно використовувати методи осадження та екстракції розчинниками, а також електрохімічні методи [2]. Однак ці методи мають високу вартість, використовують велику кількість енергії, супроводжуються втратою токсичних реагентів (наприклад, екстрагент і розчинник частково розчинені у воді), що робить їх екологічно та економічно дискусійними у випадку розбавлених розчинів (< 100–150 мг/л). В останньому випадку доцільно використовувати методи сорбції, йонного обміну, ультрафільтрації, зворотного осмосу, йонної флотажі. Найпростішим, найефективнішим та найбільш економічним з цих методів є сорбція на твердих сорбентах. Актуальним завданням є пошук нових сорбційних матеріалів, зокрема, наноконкомпозитів, які мають високу питому поверхню, підвищену сорбційну здатність, відповідають вимогам екологічної безпеки і тому відкривають нові можливості для оптимізації процесів вилучення цінних та токсичних компонентів, присутніх у рідких промислових відходах.

Аналіз даних літератури за останні роки [2-6, 8-18] показав, що дослідженню процесів сорбції скандію та ітрію сорбційними матеріалами різної природи, зокрема, наносорбентами, приділяється значна увага. Це зумовлено тим, що актуальним є пошук перспективних сорбентів для вилучення сполук скандію та ітрію з водних розчинів різного складу, зокрема, стічних вод промислових підприємств і природних вод. Основними напрямками досліджень в галузі сорбції скандію та ітрію є отримання наносорбентів шляхом модифікації відомих сорбентів, характеристика їх складу, будови і властивостей, зокрема, сорбційної здатності щодо скандію та ітрію, моделювання кінетики та ізотерм сорбції, встановленню механізму процесу. Дослідники приділяють увагу модифікованим сорбентам, що містять кремнезем [9-11], активоване вугілля [12] та оксиди металів [8, 13 -14], сорбентам природного походження [2, 15 – 17], біосорбентам [3, 18], відходам виробництва [5-6].

Українськими вченими було розроблено нове покоління сорбційних матеріалів на основі високодисперсного кремнезему [19] з певним змістом цирконій (IV) оксиду, який сприяє підвищенню сорбційної здатності та механічної міцності сорбенту. Актуальним завданням є вивчення сорбційних властивостей цирконій-кремнеземних матеріалів по відношенню до цінних та токсичних компонентів розчинів, зокрема, сполук скандію та ітрію.

Мета роботи: встановити деякі фізико-хімічні закономірності сорбційного вилучення сполук скандію та ітрію з розбавлених водних розчинів цирконій-кремнеземним наносорбентом.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Сорбатами слугували розчини хлоридів скандію та ітрію з концентрацією $(0,1 - 2,5) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Вихідні значення рН розчинів дорівнювали 2,5 – 3. За даних умов скандій та ітрій знаходились у розчинах у формі гідратованих катіонів $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ та $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ [20]. Аналогічні розчини утворюються при обробці рідкісноземельної сировини хлоридною кислотою [21].

Для приготування вихідних розчинів хлоридів скандію та ітрію наважку свіжопрокаленого хімічно чистого оксиду Sc_2O_3 або Y_2O_3 розчиняли у 5 М хлоридній кислоті. Надлишок кислоти видаляли випаровуванням. Одержані хлориди скандію та ітрію висушували на повітрі при кімнатній температурі, після чого розчиняли у воді до необхідної концентрації. Стандартизацію розчинів солей здійснювали шляхом комплексонометричного титрування [22].

Як сорбент використовували дослідний зразок цирконій-кремнеземного наносорбенту, синтезований в Інституті фізичної хімії ім. Л. В. Пісаржевського НАН України методом бітемплатного синтезу на основі дешевих і доступних реагентів: Натрій силікату, цирконій хлориду та промислової фракції ПАР. У роботі [19] було визначено склад та фізико-хімічні характеристики використаного сорбенту: вміст цирконій оксиду 29 %, питома поверхня 900–1000 м²/г, радіус пор 3,5–7,6 нм, середньочисельний радіус частинок 8,5 – 10 мкм, $\text{pH}_{\text{ІТТ}} = 3,0 - 3,5$.

Досліди з вивчення сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним наносорбентом проводили таким чином. У конічну колбу ємністю 100 см³ поміщали наважку сорбенту (0,02 г), додавали 50 см³ розчину солі металу, закривали пробкою і залишали у спокої при температурі 293 ± 2 К протягом 5 – 270 хв. Після цього проводили ультрацентрифугування вмісту колби з використанням пергаментного ультрафільтра, попередньо замоченого у дистильованій воді. Ультрафільтрат аналізували на вміст скандію або ітрію фотокolorиметричним методом [23–24] з використанням як реагенту Арсенazo III при довжині хвилі 670 нм і товщині поглинаючого шару 2 см.

Ефективність сорбції визначали за ступенем сорбції (S , %):

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де C_0 і C – концентрація металу в розчині відповідно до і після сорбції, моль/дм³; та за величиною питомої сорбції (A , моль/г):

$$A = \frac{(C_0 - C_s) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

де C_0 і C_s – відповідно вихідна і рівноважна концентрація металу в розчині, моль/дм³; V – об'єм розчину, дм³; m – наважка сорбенту, г.

Значення рН розчинів вимірювали за допомогою йоніміра універсального рН-150 МІ зі скляним електродом. Для зміни рН використовували 0,1 М і 1 М розчини КОН і НСІ.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Проведені дослідження показали (рис. 1 - 2), що використаний цирконій-кремнеземний наносорбент є ефективним сорбційним матеріалом для вилучення скандію та ітрію з розбавлених водних розчинів (рис. 1а). Скандій та ітрій можуть бути вилучені з розчинів практично повністю (на 99,6%). Максимальний ступінь сорбції має місце в інтервалі рН розчинів 8 – 10 (скандій) і 9,0 – 10,5 (ітрій). Вплив рН розчинів на ефективність сорбції обумовлений зміною форм знаходження металів в розчинах внаслідок гідролізу, а також зміною заряду поверхні сорбенту. При оптимальних рН скандій та ітрій сорбуються у формі їх катіонних та нейтральних гідроксикомплексів [20]. Зсув оптимальних для сорбції ітрію значень рН у більш лужну область (порівняно із сорбцією скандію) пов'язаний, вочевидь, з меншою схильністю катіонів ітрію до гідролізу [20]. Відомо [25], що рН початку осадження ітрій гідроксиду дорівнює 6,81, тоді як скандій гідроксид починає осаджуватись при рН 4,91-5,50. Слабко виражені амфотерні властивості скандій гідроксиду зумовлюють більш помітне зниження ступеня сорбції скандію ($\approx 15\%$) з розчинів з рН >10 порівняно з незначним зниженням сорбції ітрію (близько 5%) при рН >10,5.

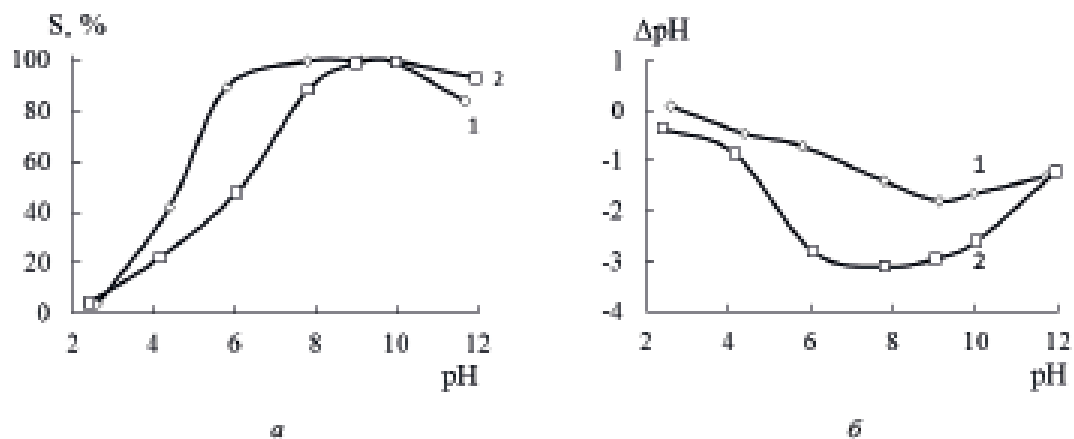


Рис. 1. Вплив рН розчинів хлоридів скандію та ітрію на:
а – ступінь сорбції (S) сполук скандію (1) та ітрію (2) цирконій-кремнеземним наносорбентом;
б – зміну рН розчинів після сорбції. Час сорбції 180 хв.

Fig. 1. Effect of scandium and yttrium chlorides solutions pH on:
a – sorption degree (S) of scandium (1) and yttrium (2) by zirconium-silica nanosorbent;
b – change in solutions pH after sorption. Sorption time is 180 min.

Внаслідок сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним наносорбентом спостерігається зменшення рН розчинів в усьому інтервалі початкових рН (рис. 1б), що може свідчити про катіонообмінний механізм сорбції [19]:



Крім того, сорбція металів може здійснюватись за рахунок електростатичної взаємодії катіонних форм сорбату з негативно зарядженою поверхнею сорбенту (рН > 3,5), утворення водневих зв'язків та сополімеризації між гідроксильними

групами гідроксокомплексів сорбату та силанольними групами сорбенту [19]. Наприклад, взаємодію катіонних гідроксокомплексів скандію (рН 4,5 – 7,5) та ітрію $M(OH)_2^+$ з частиною поверхні наносорбенту, яка містить неіонізовані силанольні групи, за механізмом сополімеризації можна описати наступною схемою:



Аналогічно відбуватиметься взаємодія нейтральних гідроксокомплексів скандію та ітрію $M(OH)_3$ з неіонізованими силанольними групами сорбенту.

Вивчення кінетики сорбції показало (рис. 2а), що час досягнення сорбційної рівноваги при сорбції досліджуваних металів з розчинів з оптимальними рН складає 240 хв (скандій) і 210 хв (ітрій). Швидкість сорбції ітрію вища, ніж швидкість сорбції скандію (рис. 2а): за перші 60 хв контакту фаз може бути вилучено 65 % скандію і 85 % ітрію. Для вилучення 50 % скандію слід проводити сорбцію протягом 27 хв, а такої ж самої кількості ітрію – 15 хв.

Одержані експериментальні кінетичні криві описано за допомогою моделей формальної, дифузійної та хімічної кінетики.

Для опису кінетики сорбції з точки зору формальної кінетики використовували рівняння:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -K \cdot \tau, \quad (3)$$

де C_0 і C – відповідно, концентрації металу в розчині в момент часу $\tau = 0$ і τ , моль/дм³; K – константа швидкості сорбції, хв⁻¹.

Константу K визначали шляхом графічного розв'язання рівняння (3).

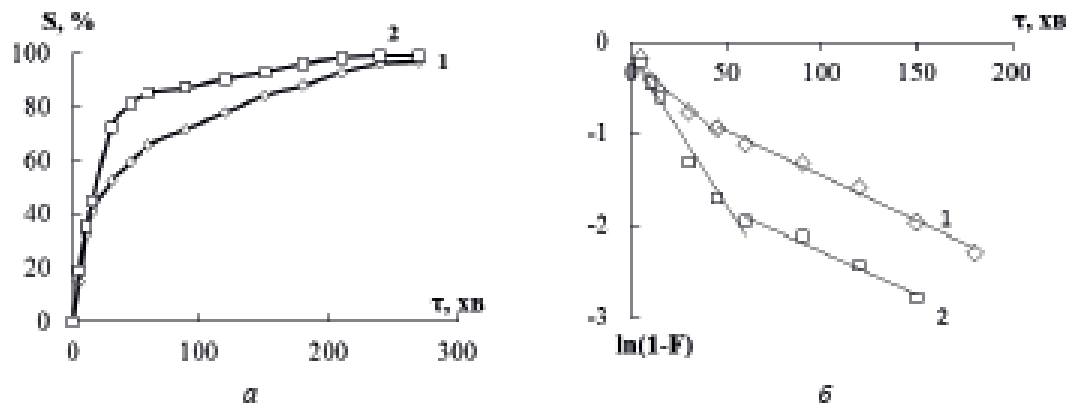


Рис. 2. Вплив часу сорбції (τ) на: а – ступінь (S) сорбції сполук скандію (1) та ітрію (2) цирконій-кремнеземним наносорбентом; б – значення $\ln(1-F)$.
Значення рН розчинів: 8,5 (скандій), 10,0 (ітрій).

Fig. 2. Influence of sorption time (τ) on: a – sorption degree (S) of scandium (1) and yttrium (2) by zirconium-silica nanosorbent; b – the value of $\ln(1-F)$.
The solutions pH is equal to 8.5 (scandium), 10.0 (yttrium).

Для опису зовнішньої дифузії використовували рівняння:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot \frac{S_{\text{max}} \cdot m}{V} \cdot \tau, \quad (4)$$

Сорбція статук скандію та ітрію цирконій-кремнеземним наносорбентом

де k – коефіцієнт зовнішнього масоперенесення, $\text{м} \cdot \text{хв}^{-1}$; m – наважка сорбенту, г; S_{max} – питома поверхня сорбенту, $\text{м}^2/\text{г}$; V – об'єм розчину, м^3 .

Для опису внутрішньої дифузії використовували модель Бойда [26]:

$$F = \frac{S}{S_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-B \cdot \tau), \quad (5)$$

де F – ступінь перетворення; S і S_{∞} – ступінь сорбції в момент часу τ і при рівновазі; $B = D\pi^2/r_0^2$ – кінетичний коефіцієнт внутрішньої дифузії, хв^{-1} ; D – коефіцієнт внутрішньої дифузії, $\text{м}^2 \cdot \text{хв}^{-1}$; r_0 – середній радіус частинок сорбенту, м.

Для визначення B будували графік у напівлогарифмічних координатах (рис. 2б):

$$\ln(1-F) = \ln \frac{6}{\pi^2} - B \cdot \tau. \quad (6)$$

Значення кінетичних параметрів сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним наносорбентом, розраховані за рівняннями (3), (4) і (6), наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Кінетичні параметри сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним наносорбентом (формальна кінетика, дифузійні моделі)

Table 1

Kinetic parameters of scandium and yttrium sorption by zirconium-silica nanosorbent (formal kinetics, diffusion models)

Кінетичний параметр	Скандій	Ітрій
τ_p , хв	240	210
$\tau_{1/2}$, хв	27	18
K , хв^{-1}	0,018	0,033
Зовнішня дифузія		
$k \cdot 10^6$, $\text{м} \cdot \text{хв}^{-1}$	4,74	8,51
R^2	0,927	0,973
Внутрішня дифузія		
τ_0 , хв	45	60
B , хв^{-1}	0,0099	0,0093
$D \cdot 10^{14}$, $\text{м}^2/\text{хв}$	7,25	6,81
R^2	0,992	0,974

τ_p – час досягнення сорбційної рівноваги; $\tau_{1/2}$ – час навісорбції; τ_0 – час переходу зовнішньодифузійної області на внутрішньодифузійну область; K – константа швидкості сорбції; k – коефіцієнт зовнішнього масоперенесення; B – кінетичний коефіцієнт внутрішньої дифузії; D – коефіцієнт внутрішньої дифузії; R^2 – коефіцієнт лінійної кореляції.

З табл. 1 можна зробити висновок, що сорбція скандію та ітрію перебігає у змішаної дифузійному режимі: протягом контакту сорбенту з розчином $\tau < \tau_0$ переважає зовнішня дифузія, при $\tau > \tau_0$ (45 хв для Sc, 60 хв для Y) домінує внутрішня дифузія. Зроблений висновок підтверджується наявністю зламів на графіках залежності $\ln(1-F) = f(\tau)$ (рис. 2б), який відповідає переходу сорбційного процесу із зовнішньодифузійної області у внутрішньодифузійну область в момент часу τ_0 .

Кінетика сорбції ітрію характеризується майже вдвічі вищими значеннями констант швидкості сорбції і констант зовнішнього масоперенесення за кінетику сорбції скандію. В той же час, значення коефіцієнтів внутрішньої дифузії для обох досліджених металів близькі один до одного (табл. 1). Вочевидь, розмір пор сорбенту (3,5 – 7,6 нм [19]) значно більший за розмір частинок сорбату, що нівелює різницю у розмірах останніх.

Для визначення внеску швидкості хімічної реакції у загальну швидкість сорбції, експериментальні кінетичні криві сорбції аналізували за допомогою кінетичних моделей псевдопершого (модель Лагергрена) та псевдодругого порядків [26]. Лінійна форма кінетичного рівняння моделі псевдопершого порядку має вигляд:

$$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 \cdot \tau, \quad (7)$$

а моделі псевдодругого порядку – вигляд:

$$\frac{\tau}{A} = \frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} \cdot \tau \quad (8)$$

де A_p – величина рівноважної питомої сорбції, k_1 і k_2 – константи швидкості псевдопершого і псевдодругого порядків, відповідно.

Константи швидкості k_1 і k_2 визначали шляхом графічного розв'язання рівнянь (7) і (8) (рис. 3).

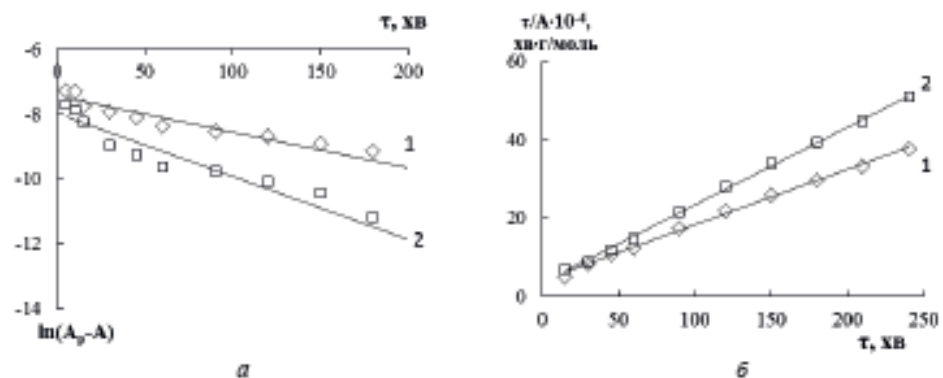


Рис 3. Вплив часу сорбції (τ) на: а – величину $\ln(A_p - A)$ (модель псевдопершого порядку); б – величину τ/A (модель псевдодругого порядку) для сорбції скандію (1) та ітрію (2) цирконій-кремнеземним наносорбентом. Значення рН розчинів: 8,5 (скандій), 10,0 (ітрію).

Fig. 3. Influence of sorption time (τ) on: a – value of $\ln(A_p - A)$ (pseudo-first-order model); b – value of τ/A (pseudo-second-order model) for sorption of scandium (1) and yttrium (2) by zirconium-silica nanosorbent. The solutions pH is equal to 8.5 (scandium), 10.0 (yttrium).

Результати розрахунків за кінетичними моделями наведено у табл. 2. Аналіз одержаних результатів дозволяє однозначно стверджувати, що процес сорбції скандію та ітрію підпорядковується моделі псевдодругого порядку. Вочевидь, це свідчить про те, що сорбат взаємодіє з двома функціональними групами сорбенту [26].

Таблиця 2

Кінетичні параметри сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним наносорбентом (кінетичні моделі)

Table 2

Kinetic parameters of scandium and yttrium sorption by zirconium-silica nanosorbent (kinetic models)

Кінетичний параметр	Скандій	Ітрій
$A_p^{експ.} \cdot 10^4$, моль/г	7,16	4,71
$A_p^{експ.}$, мг/г	26,2	41,9
Модель псевдопершого порядку		
$A_p^{розр.} \cdot 10^4$, моль/г	5,76	3,36
k_1 , хв ⁻¹	0,011	0,0193
R^2	0,925	0,935
Модель псевдодругого порядку		
$A_p^{розр.} \cdot 10^4$, моль/г	7,05	5,02
k_2 , г/(моль·хв)	49,98	116,12
R^2	0,997	0,999

У випадку сорбції ітрію спостерігаються значно вищі значення констант швидкості псевдодругого порядку порівняно з сорбцією скандію, що свідчить про визначальний внесок швидкості хімічної реакції у кінетику сорбції ітрію.

Вивчення сорбції сполук скандію та ітрію в рівноважних умовах проводили при встановлених раніше оптимальних значеннях рН розчинів з метою встановлення механізму процесу. Проведені дослідження (рис. 4) показали, що ізотерму сорбції скандію можна віднести до S3-типу за класифікацією Джайлса, а ізотерму сорбції ітрію – до ізотерм L4-типу [27]. S-тип ізотерми сорбції скандію пояснюється [27] більшою силою взаємодії між сорбованими частинками, ніж між сорбатом і сорбентом. Ступінчастий вид ізотерми L4-типу може свідчити як про полімолекулярну адсорбцію гідроксокомплексів ітрію, так і про зміну орієнтації частинок сорбату у поверхневому шарі сорбенту [27].

З метою одержання кількісних характеристик сорбційної взаємодії скандію та ітрію з цирконій-кремнеземним наносорбентом було здійснено моделювання експериментальних ізотерм сорбції деякими відомими моделями ізотерм: Ленгмюра, Фрейндліха, Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма, Дубініна-Радупкевича [26, 27]. Перевірку відповідності тієї чи іншої моделі характеру експериментальної залежності проводили методом лінеаризації.

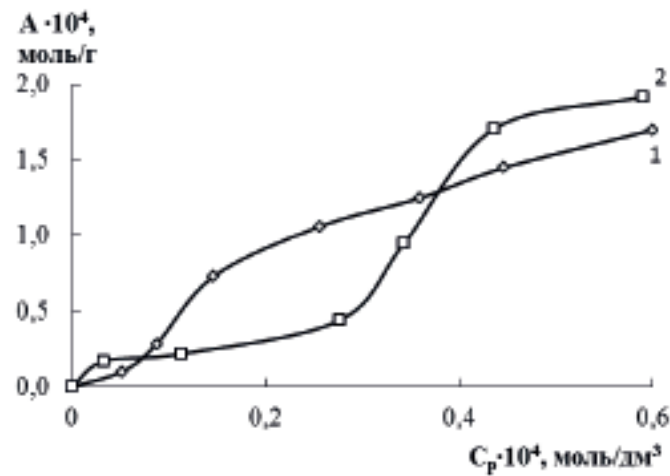


Рис. 4. Ізотерми сорбції сполук скандію (1) та ітрію (2) цирконій-кремнеземним наносорбентом. Значення рН розчинів: 8,5 (скандій), 10,0 (ітрію).

Fig. 4. Sorption isotherms of scandium (1) and yttrium (2) by zirconium-silica nanosorbent. The solutions pH is equal to 8.5 (scandium), 10.0 (yttrium).

У табл. 3 наведено вихідні та лінійні форми використаних моделей ізотерм сорбції.

Таблиця 3

Моделі ізотерм сорбції [26, 27]

Table 3

Sorption isotherms models [26, 27]

Модель ізотерми сорбції	Вихідна форма	Лінійна форма
Ленгмюра	$A = A_{\infty} \frac{\beta \cdot C_p}{1 + \beta \cdot C_p}$	$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot \beta} \cdot \frac{1}{C_p}$
Фрейндліха	$A = K_F \cdot C_p^{1/n}$	$\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_p$
Фрумкіна-Фаулера-Гугенгейма	$\frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp(\alpha \cdot \theta) = \frac{C_p}{55,5} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right)$	$\ln\left(\frac{55,5 \cdot \theta}{(1-\theta) \cdot C_p}\right) = -\frac{\Delta G_{ads}}{RT} - \alpha \cdot \theta$
Дубініна-Радушкевича	$A = A_{DR} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{E^2}\right)$	$\ln A = \ln A_{DR} - \frac{\varepsilon^2}{E^2}$

де A – питома сорбція (моль/г) при даній рівноважній концентрації сорбату у розчині C_p (моль/дм³); A_{∞} – ємність моношару або гранична сорбція (моль/г); β – кон-

станта сорбційної рівноваги ($\text{дм}^3/\text{моль}$), що не враховує вплив конкурентної сорбції розчинника на процес сорбції; константа β пов'язана з константою сорбційної рівноваги Ленгмюра K_L (K_L враховує конкурентну сорбцію розчинника) рівнянням $K_L = \gamma \cdot \beta \cdot \omega_s / \omega$, γ – число моль розчинника в 1 кг; для водних розчинів $\gamma = 55,5$ моль/кг; ω_s , ω – площа, яку займає на поверхні сорбенту молекула води і частинка (молекула, йон) сорбату, відповідно (оскільки в літературі немає даних щодо розмірів гідросококомплексів скандію та ітрію, при розрахунках припускали, що $\omega_s = \omega$); K_F та $1/n$ – константи моделі Фрейндліха; $\theta = A/A_m$ – ступінь заповнення моношару; $\Delta G_{\text{ак}}$ – зміна вільної енергії сорбції (Дж/моль); α – коефіцієнт, що враховує взаємодію сорбат-сорбат в сорбційному шарі; E – характеристична енергія сорбції (Дж/моль); $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_s)$ – сорбційний потенціал; A_{DR} – гранична сорбція Дубініна-Радупшкевича (моль/г).

Значення величини $\Delta G_{\text{ак}}$ пов'язане з константами сорбційної рівноваги (K) Ленгмюра (K_L) і Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма (K_{FC}) рівнянням:

$$\Delta G_{\text{ак}} = -RT \ln K, \quad (9)$$

де K – константа сорбційної рівноваги Ленгмюра або Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура, К.

Проведені розрахунки показали (табл. 4), що модель Ленгмюра не описує експериментальну ізотерму сорбції скандію, що цілком логічно, враховуючи S-тип цієї ізотерми. В той же час, модель Ленгмюра описує ізотерму сорбції ітрію (L-типу), а моделі Фрейндліха, Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма і Дубініна-Радупшкевича описують ізотерми сорбції обох досліджених металів, причому на більш протяжних ділянках ізотерм, ніж модель Ленгмюра. Крім того, при використанні моделі Ленгмюра спостерігається найнижчий коефіцієнт лінійної кореляції прямої. Експериментальні ізотерми сорбції скандію та ітрію описуються моделлю Дубініна-Радупшкевича в усьому інтервалі рівноважних концентрацій сорбату з високими коефіцієнтами лінійної кореляції. Вочевидь, це пояснюється тим, що дана модель є більш загальною за моделі Ленгмюра і Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма, оскільки не бере до уваги умови однорідності поверхні сорбенту, мономолекулярності сорбції і сталості сорбційного потенціалу.

Розраховано константи моделей ізотерм сорбції та зміну вільної енергії системи ($\Delta G_{\text{ак}}$) в процесі сорбції (табл. 4).

Розраховані чисельні значення констант K_L , K_F і K_{FC} вказують на значну спорідненість сполук скандію та ітрію до даного сорбенту, високі від'ємні значення $\Delta G_{\text{ак}}$ – на самочинний характер процесу та змішаний характер сорбції з переважанням хемосорбції, значення характеристичної енергії сорбції E в моделі Дубініна-Радупшкевича, більші за 8 кДж/моль – на значний внесок іонного обміну в механізм сорбції. Від'ємні значення коефіцієнта α в моделі Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма свідчать про відштовхування йонів сорбату у сорбційному шарі.

Результати моделювання ізотерм сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним наносорбентом не протирічають запропонованому вище механізму сорбції і підтверджують його.

Таблиця 4

Результати моделювання ізотерм сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним наносорбентом

Table 4

Modeling results of scandium and yttrium sorption isotherms by zirconium-silica nanosorbent

Параметри моделі	Скандій	Ітрій
Модель Ленгмюра		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	Не описує	0,033-0,276
$A_m \cdot 10^4$, моль/г		0,38
$\beta \cdot 10^{-5}$, дм ³ /моль		2,30
$K_L \cdot 10^{-5}$		12,78
ΔG_{ads} , кДж/моль		-34,25
R^2		0,877
Модель Фрейндліха		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	0,052-0,598	0,113-0,436
$1/n$	1,13	1,43
K_p , моль/г	10,37	233,93
R^2	0,926	0,883
Модель Фрумкіна-Фaulера-Гуттенгейма		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	0,052-0,447	0,113-0,436
α	-2,67	- 3,79
ΔG_{ads} , кДж/моль	-32,82	-30,77
$K_{FH} \cdot 10^{-5}$	7,10	3,06
R^2	0,959	0,963
Модель Дубініна-Радужкевича		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	0,052-0,598	0,113-0,633
A_{DH} , моль/г	0,026	0,084
E , кДж/моль	10,79	9,58
R^2	0,940	0,909

ΔC_p – область рівноважних концентрацій сорбату, в якій спостерігається лінійна залежність із зазначеним коефіцієнтом лінійної кореляції R^2 .

ВИСНОВКИ

Встановлено фізико-хімічні закономірності сорбційного вилучення сполук скандію та ітрію з розбавлених водних розчинів цирконій-кременеземним наносорбентом (питома поверхня 900-1000 м²/г, радіус пор 3,5-7,6 нм, вміст ZrO₂ 29%). Показано, що досліджуваний сорбент ефективно (> 99%) вилучає скандій та ітрій за оптимальних умов проведення процесу: рН 8 – 10 (Sc) і 9 – 10,5 (Y); витрата сорбенту 0,4 г/дм³; час сорбції 240 хв (Sc) та 210 хв (Y).

Моделювання кінетики сорбції скандію та ітрію моделями зовнішньої дифузії та внутрішньої дифузії Бойда показало, що сорбція перебігає у змішаної дифузійному режимі. Розраховано значення констант швидкості сорбції (0,033 хв⁻¹ Y, 0,018 хв⁻¹ Sc), констант зовнішнього масоперенесення (4,74·10⁻⁸ м/хв Sc, 8,51·10⁻⁸ м/хв Y) і констант швидкості внутрішньої дифузії (0,0099 хв⁻¹ Sc, 0,0093 хв⁻¹ Y). Встановлено, що кінетика сорбції підпорядковується моделі псевдодругого порядку.

Показано, що ізотерми сорбції обох досліджених металів описуються моделями Фрейндліха, Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма і Дубініна-Радупкевича. Розраховано константи моделей ізотерм сорбції, характеристичну енергію сорбції (10,79 кДж/моль Sc, 9,58 кДж/моль Y), ΔG⁰ сорбції (-32,82 кДж/моль Sc, -30,77 кДж/моль Y). Результати розрахунків вказують на значну спорідненість сполук скандію та ітрію до даного сорбенту, самочинний характер процесу та змішаний характер сорбції з переважанням хемосорбції, значний внесок іонного обміну в механізм сорбції.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Михайлов В.А. Радиоземельные руды мира: Геология, ресурсы, экономика: монография. – К.: ИПЦ "Киевский университет", 2010. – 223 с.
2. Mosa A.K., Tatu H. Simultaneous sorption of rare earth elements (including scandium and yttrium) from aqueous solutions using zeolite clinoptilolite: A column and speciation study // *Miner. Eng.* – 2021. – Vol. 161. – An. 106740. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106740>
3. Syrwata V., Rabets A., Gromyko O., Luchetskyi A., Fedorenko V. Scandium-microorganism interactions in new biotechnologies // *Trends Biotechnol.* – 2022. – Vol. 40, N 9. – P. 1088 – 1101. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2022.02.006>
4. Mukhachov A.P., Kharitonova E.A., Skopochka D.G. Scandium and its alloys with aluminum // *Problems of atomic science and technology (PAST)*. – 2016. – N 1(101). – P. 45-50.
5. Foksekdog A., Kose-Mutlu B., Siddiqui A.F., Wiesner M.R., Koyuncu I. A holistic approach for the recovery of rare earth elements and scandium from secondary sources under a circular economy framework – A review // *Chemosphere*. – 2022. – Vol. 293. – An. 133620. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133620>
6. Dai X., Hong Nhung N.T., Hamza M.F., Gao Y., Chen L., He C., Ning S., Wei Y., Dodds G., Fujita T. Selective adsorption and recovery of scandium from red mud leachate by using phosphoric acid pre-treated pitaya peel biochar // *Separ. Pur. Technol.* – 2022. – Vol. 292, N 16. – An. 12104. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121043>
7. *Мала гірнича енциклопедія: у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2013. – 644 с.*
8. Dubey S.S., Grandhi S. Sorption studies of yttrium (III) ions on nanomaghemite // *J. Env. Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 4, N 4. – P. 4719-4730. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.006>
9. Thapa R., Nissinen T., Turhanen P., Määttä J., Vepsäläinen J., Lehto V.-P., Rukonen J. Bisphosphonate modified mesoporous silica for scandium adsorption // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2020. – Vol. 296. – An. 109980 <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109980>

10. Yu Q., Ning S., Zhang W., Wang X., Wu Y. Recovery of scandium from sulfuric acid solution with a macro porous TRPO/SiO₂-P adsorbent // *Hydrometall.* – 2018. – Vol. 181. – P. 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.07.025>
11. Iftikhar S., Srivastava V., Sillarpada M. Enrichment of lanthanides in aqueous system by cellulose based silica nanocomposite // *Chem. Eng. J.* – 2017. – Vol. 320. – P. 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.051>
12. Burakova I.V., Burakov A.E., Tkachev A.G., Troshkina L.D., Veselova O.A., Babkin A.V., Aung W.M., Ali I. Kinetics of the adsorption of scandium and cerium ions in sulfuric acid solutions on a nanomodified activated carbon // *J. Mol. Liq.* – 2018. – Vol. 253. – P. 277-283. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.063>
13. Vasylyeva H., Mironyuk I., Mykytyuk I., Savka K. Equilibrium studies of yttrium adsorption from aqueous solutions by titanium dioxide // *Appl. Radiat. Isot.* – 2021. – Vol. 168. – An. 109473. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109473>
14. Peggler M., Dröżdż P., Pomarański P., Pyczyńska K. Magnetic hybrid nanoparticles modified with morin for the removal of Sc(III) from aqueous solutions // *Microchem. J.* – 2021. – Vol. 170. – An. 106683. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106683>
15. Han X., Wang L., Wang Y., Yang J., Wan X., Liang T., Song H., Elbana T.A., Runklebe J. Mechanisms and influencing factors of yttrium sorption on paddy soil: Experiments and modeling // *Chemosphere.* – 2022. – Vol. 307, Part 1. – An. 135688. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135688>
16. Xiao Y., Huang L., Long Z., Feng Z., Wang L. Adsorption ability of rare earth elements on clay minerals and its practical performance // *J. Rare Earths.* – 2016. – Vol. 34, N 5. – P. 543-548. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60060-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60060-1)
17. Peng C., Zhong Y., Wang G., Min F., Qiu J. Atomic-level insights into the adsorption of rare earth Y(OH)₃ⁿ⁺ (n = 1-3) ions on kaolinite surface // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – Vol. 469. – P. 357-367. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2018.11.022>
18. Hamza M.F., Salih K.A.M., Abdel-Rahman A.A.-H., Zayed Y.E., Wei Y., Liang J., Guibal E. Sulfonic-functionalized algal/PEI beads for scandium, cerium and holmium sorption from aqueous solutions (synthetic and industrial samples) // *Chem. Eng. J.* – 2021. – Vol. 403. – An. 126399. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126399>
19. Yaroshenko N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A. Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2012. – Vol. 85, N 6. – P. 849-855. <https://doi.org/10.1134/S107042721206002X>
20. Baes C.F., Messer R.E. The hydrolysis of cations. NY: John Wiley & Sons, 1976. – 489 с.
21. Liu Z., Li H. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud – A review // *Hydrometall.* – 2015. – Vol. 155. – P. 29-43. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.018>
22. Ширякова Р., Флашка Р. Комплексометрическое титрование. Пер. с нем. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
23. Бусев А.Н., Титцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. – М.: Химия, 1978. – 432 с.
24. Сплав алюминия литейный и деформируемый. Методы определения скандия: ГОСТ 11739.25-90. – 105 с. – (Межгосударственный стандарт).
25. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз новых металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
26. Солодкіна Л.М. Адсорбенти та адсорбційні процеси в розв'язанні проблеми скороти накопичення середовища: методичні вказівки до лабораторного практикуму для студентів 4 курсу д'я хім. ф-ту. – Одеса: ОНУ, 2012. – 40 с.
27. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / под ред. Г. Парфита, К. Ротестера. Пер. с англ. – М. Мир, 1986. – 488 с.

Стаття надійшла до редакції 24.07.2023