УДК 62-665.4

Белоусова Кристина Олеговна, магистрант
(КузГТУ, г. Кемерово)
Belousova Kristina Olegovna, Master's student
(KuzSTU, Kemerovo)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СОРБЦИИ ИОНА ЛАНТАНА (III) ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

STUDY OF THE KINETIC REGULARITIES OF LANTUNIUM (III) ION SORPTION FROM SULFATE SOLUTIONS

Аннотация

Изучена кинетика сорбции иона лантана (III) в сульфатных растворах в присутствии ионов Mg, Al (III) и Fe (III) на сульфокатионите Purolite C100. Равновесие сорбции достигается в пределах 30-60 мин. Кинетика сорбции лучше всего описывается моделью псевдо-второго порядка, согласно которой лимитирующей стадией является химическая реакция.

Abstract

The kinetics of lanthanum (III) ion sorption in sulfate solutions in the presence of Mg, Al (III), and Fe(III) ions on Purolite C100 sulfonic acid cation exchanger have been studied. Sorption equilibrium is achieved within 30-60 minutes. The sorption kinetics are best described by a pseudo-second-order model, according to which the limiting step is a chemical reaction.

Исследования способов извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) проводятся уже не одно десятилетие. Поскольку Китай является главным производителем индивидуальных РЗЭ, обеспечивающий около 97 % мирового объема, фактически монополизировал глобальную производственную цепочку поставок, что ставит другие страны в зависимость от китайского импорта. Это стимулирует ученых к поиску собственных способов получения редких металлов. Одним из таких подходов является использование ионообменных смол, которые могут селективно сорбировать РЗЭ, в частности ион лантана (III) (La) из сульфатных растворов [1].

Для исследования кинетических закономерностей сорбции иона лантана (III) использовали сульфатную модельную систему, в состав которой входили ионы лантана La^{3+}, магния Mg^{2+}, алюминия Al^{3+}, железа Fe^{3+} с концентрацией 0,05 н. и индивидуальный раствор серной кислоты, с содержанием ионов La^{3+} при $C\left(\frac{1}{3}La^{3+}\right) = 0{,}05$ н. Лабораторные испытания проводились при pH 2,5.

Эксперимент выполняли следующим образом: отбирали по 50 мл каждого раствора и 1 мл ионообменной смолы Purolite C100, затем вносили их в химический стакан и перемешивали на магнитной мешалке. Перемешивание проводили в течение установленных промежутков времени (5, 10, 30, 60 и 180 мин), после этого раствор отделяли от смолы и анализировали на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM».

Количество вещества, сорбированного одним граммом смолы (мг/г) в течение интервала времени контакта фаз t, рассчитывали по формуле [2]:

$$q_t = \frac{(C_{исх} - C_t) \cdot V}{m},$$

где $C_{исх}$ и C_t – исходная концентрации металла в жидкой фазе в начальный момент времени и момент времени t, мг/мл, V – объем раствора, мл, m – навеска сорбента, г.

Результаты сорбции иона La^{3+} на Purolite C100, представленные на рисунке 1, показывают, что время достижения равновесия на ионите Purolite C100 составляет 60 мин независимо от влияния примесных катионов Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}. Поскольку сорбция на неорганических ионитах является сложным и многостадийным процессом, обычно выявляют лимитирующую стадию, которая определяет общую скорость процесса.

Для выяснения механизма процесса сорбции разработаны термодинамически обоснованные и полуэмпирические модели кинетики, согласно литературным данным [3] представлены уравнения, связывающие величину адсорбции (сорбционную емкость) в текущий момент времени q_t с величиной адсорбции q_e при равновесии и временем сорбции t (уравнения псевдопервого и псевдовторого порядков) [4].

На первом этапе для первичного разграничения внутридиффузионного и внешнедиффузионного лимитирования адсорбции использовали модель Бойда–Адамсона. В рамках модели Бойда–Адамсона критерием внешнедиффузионного лимитирования является линейность кинетических кривых в координатах $-\ln(1 - F) = f(t)$ (рис. 2, *а*), а внутридиффузионного – в $F = f(t^{1/2})$ (рис.2, *б*) [5].

Степень достижения равновесия F рассчитывали по формуле [6]:

$$F = \frac{q_t}{q_e},$$

где q_t – количество сорбированного вещества за время t, мг/г; q_e – количество сорбированного вещества в состоянии равновесия, мг/г. q_e рассчитывается по формуле:

$$q_e = \frac{(C_{исх} - C_e) \cdot V}{m},$$

где C_e – концентрации металла в жидкой фазе в момент достижения равновесия, мг/мл; V – объем сорбируемого раствора, мл; m – масса сухого ионита, г.

Согласно литературным данным [3], если сорбция лимитируется пленочной диффузией, то зависимость –ln(1–F) от t на этом этапе должна быть линейной. Это указывает на то, что на данном временном интервале диффузия в пленке раствора контролирует общую скорость процесса [7].

При внутридиффузионной (гелевой) кинетике зависимость $F = f(t^{1/2})$ имеет линейный участок, который при увеличении времени искривляется [3].

Скорость сорбции можно оценить, если ионный обмен рассматривать с точки зрения химической реакции определенного порядка [8].

Модель псевдопервого порядка (Лагергрена) описывает внешнедиффузионную (пленочную) кинетику взаимодействия ионов компонента около частицы сорбента [1]. Скорость процесса зависит от размера частиц и толщины пленки. Интегральная форма уравнения представлена в виде:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 \cdot t}),$$

а в линейной форме:

$$\lg(q_e - q_t) = lgq_e - k_1 t,$$

где q_t – количество сорбированного вещества за время t, мг/г; t – время сорбции, мин; k_1 – константа скорости сорбции псевдопервого порядка, мин$^{-1;}$ q_e – количество сорбированного вещества в состоянии равновесия, мг/г. q_e рассчитывается по формуле:

$$q_e = \frac{(C_{\text{исх}} - C_e) \cdot V}{m},$$

где C_e – концентрации металла в жидкой фазе в момент достижения равновесия, мг/мл.

Для описания кинетических закономерностей адсорбции с учетом вклада как внешней пленочной диффузии, так и внутренней диффузии ионов в частице сорбента, использовали модель псевдовторого порядка Хо и Маккея (рис. 3, *а*). Уравнение модели в интегральной форме представлено следующим образом:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e},$$

где k_2 – константа скорости, г мг$^{-1}$ мин$^{-1}$.

Графическая зависимость $\frac{t}{q_t} = f(t)$ позволяет рассчитать значения k_2 и равновесную сорбционную емкость q_e [2, 4].

Модель псевдовторого порядка (рис. 3, *б*) предполагает, что лимитирующей стадией является химическая реакция обмена между сорбатом и функциональной группой сорбента. Реакция имеет второй порядок и предполагает взаимодействие сорбата с активными центрами в соотношении 1:1 [9].

Согласно рисунку 2, обе зависимости остаются линейными на начальном этапе сорбции (до 10 мин), при этом модель в координатах $F = f(t^{1/2})$ описывается лучше, поскольку значения детерминации (R) выше. Полученные данные позволяют предполагать, что на начальном этапе процесс протекает в смешанном

режиме с преобладанием внутридиффузионной (гелевой) кинетики. В дальнейшем, с продолжением сорбции смола заполняется, градиент концентрации внутри зерна падает и скорость диффузии начинает снижаться. На графике это выражается искривлением линейной зависимости, что свидетельствует о возрастающем влиянии пленочного режима. Отклонения наблюдаются и у зависимости в координатах $-\ln(1-F) = f(t)$, что в целом говорит о смешанном характере протекания процесса.

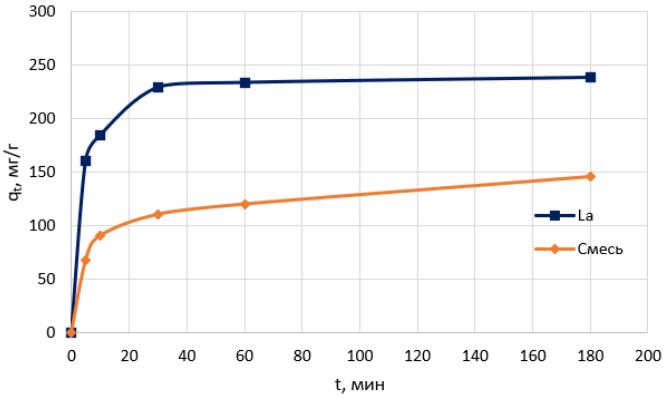
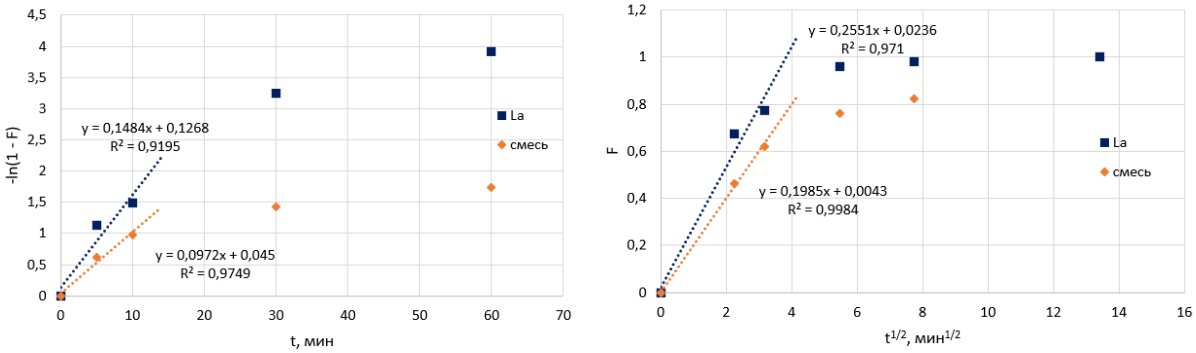
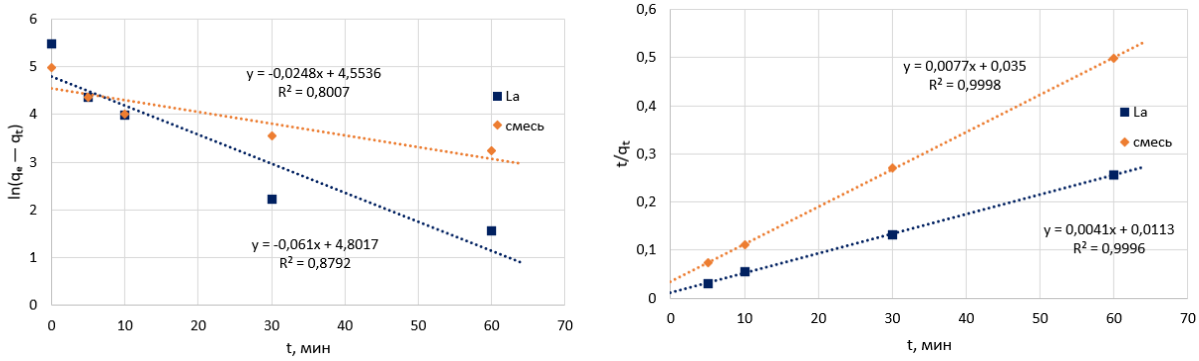


Рисунок 1 – Кинетика сорбции иона лантана La (III) на ионите Purolite C100.



а б

Рисунок 2 – Кинетика сорбции иона лантана (III) в индивидуальном растворе и смеси: а – в координатах $-\ln(1-F) = f(t)$; б – в координатах $F = f(t^{1/2})$.



а б

Рисунок 3 – Кинетика сорбции иона La^{3+} в индивидуальном растворе и смеси: а – псевдопервого порядка; б – псевдовторого порядка

Согласно рисунку 3, выявлено, что сорбция иона La^{3+} в индивидуальном растворе, так и в смеси лучше всего описывается моделью псевдовторого порядка (R^2=0,99 для смеси и индивидуального раствора), что предполагает о влиянии химического взаимодействия между ионом лантана (III) и катионитом.

Таким образом, равновесие при сорбции иона лантана (III) на катионите Purolite C100 достигается за 60 мин в присутствии ионов Mg^{2+}, Al^{3+} и Fe^{3+}, и за 30 мин в индивидуальном растворе, без примесей. Согласно кинетической кривой в координатах $F = f(t^{1/2})$ линейность сохраняется до 10 мин, это свидетельсвует о том, что процесс лимитируется внутридиффузионной (гелевой) стадией, тогда как по мере продолжения сорбции проявляется смешанный режим, поскольку отклонения от линейности наблюдаются также и у модели Бойда-Адамсона.

Модель псевдо-второго порядка свидетельствует о хемосорбционном взаимодействии иона La^{3+} с функциональными группами сульфокатионита.

Список литературы

1. Белоусова, К.О. Исследование селективной способности сорбции лантана (III) из сернокислых растворов/ К.О. Белоусова, Н.А. Золотухина // Россия молодая: Сборник материалов XVIII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием / ФГБОУ ВО «Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева». – Кемерово, 2026. – С. 1-3.

2. Маслова М. В., Иваненко В. И., Герасимова Л. Г. Влияние температуры на кинетику сорбции катионов стронция сорбентом на основе фосфата титана // Журнал физической химии. — 2019. — Т. 93, № 7. — С. 1002–1008. — DOI: 10.1134/S0044453719060219.

3. Гельферих, Фридрих. Иониты [Текст] : Основы ионного обмена / Пер. с нем. канд. хим. наук Ф. А. Белинской [и др.] ; Под ред. канд. техн. наук С. М. Черноброва. — Москва : Изд-во иностр. лит., 1962. — 490 с.

4. Короткова Т. Г., Заколюкина А. М., Бушумов С. А. Применение моделей кинетики для исследования скорости сорбции в системе ионы аммония – прокаленный сорбент // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. — 2024. — Т. 14, № 1. — С. 6–18.

5. Фуфаева В. А., Никифорова Т. Е. Извлечение ионов меди сорбентами на основе хитозана, модифицированными 2-этилимидазолатом никеля // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2022. — Т. 58, № 2. — С. 163–169. — DOI: 10.31857/S004418562202005X.

6. Полянский, Н. Г. Методы исследования ионитов / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская. - М. : Химия, 1976. - 208 с.

7. Неудачина Л. К., Петрова Ю. С., Засухин А. С. [и др.] Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропил-полисилоксаном // Аналитика и контроль. — 2011. — № 1. — С. 87–95.

8. Юровских Ю. Н., Бурмистров В. А. Синтез и исследование ионообменных свойств H^+/Me^+ (Me = Li, Na, K) в полисурьмяной кислоте // Norwegian Journal of Development of the International Science. — 2021. — № 54. — С. 31–36

9. Никифорова, Т.Е. Физико-химические основы хемосорбции ионов d- металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами : автореферат дис. ... доктора химических наук : 02.00.06 / Никифорова Татьяна Евгеньевна; [Место защиты: Иван. гос. хим.-технол. ун-т]. - Иваново, 2014. - 32 с.