

УДК 544.723:546.633+546.64:544.723.212

О. В. Перлова¹, А. О. Овчаренко¹, А. О. Ширикалова²

¹ 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.ua

² 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 змішано-дифузійному режимі і підпорядковуються моделі псевдодругого порядку. Ізотерми сорбції описуються моделями Фрейндліха, Фрумкіна-Фаулера-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 наукомістких технологіях, різноманітних галузях техніки та промисловості, наприклад, для виробництва паливних елементів, покращених алюмінієвих сплавів, високоефективних люмінофорів, оптично ефективною 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 мкг/л (солона 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 флоатації. Найпростішим, найефективнішим та найбільш економічним з цих методів є сорбція на твердих сорбентах. Актуальним завданням є пошук нових сорбційних матеріалів, зокрема, нанокompatитів, 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 вмістом 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 $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ та $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [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, цирконіл 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, $\text{pH}_{\text{ІЕТ}} = 3,0 - 3,5$.

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 фотоколориметричним методом [23-24] з використанням як реагенту Арсеназо 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):

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

де C_0 і C_p – 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 йонміра 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 гідросокомплексів [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 ітрію 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 (~15%) з розчинів з рН >10 порівняно з незначним зниженням сорбції ітрію (близько 5%) при рН >10,5.

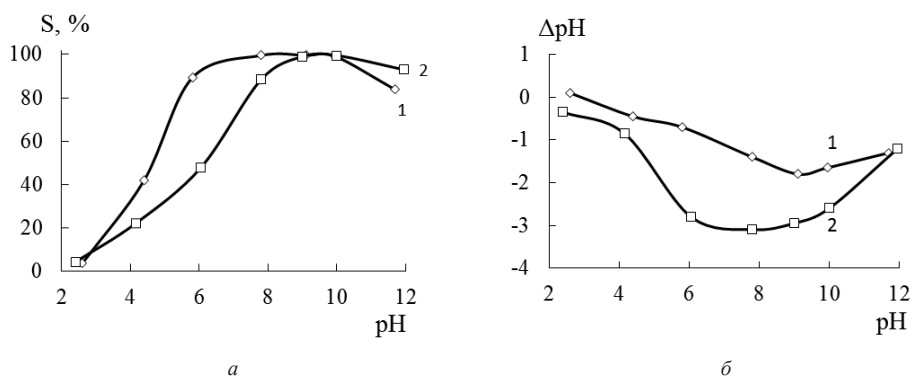
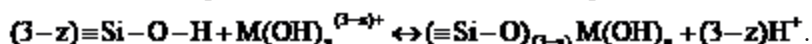


Рис. 1. Вплив рН розчинів хлоридів скандію та ітрію на:
 а – ступінь сорбції (S) сполук скандію (1) та ітрію (2) цирконій-кремнеземним наносорбентом;
 б – зміну рН розчинів після сорбції. Час сорбції 180 хв.

Fig. 1. Effect of scandium and yttrium chlorides solutions pH on:
 а – sorption degree (S) of scandium (1) and yttrium (2) by zirconium-silica nanosorbent;
 б – 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).

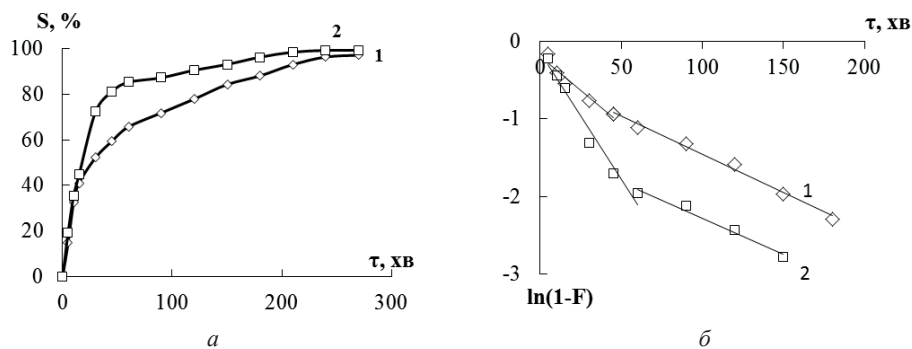


Рис. 2. Вплив часу сорбції (τ) на: а – ступінь (S) сорбції сполук скандію (1) та ітрію (2) цирконій-кремнеземним наносорбентом; б – значення $\ln(1-F)$.
Значення рН розчинів: 8,5 (скандій), 10,0 (ітрій).

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:

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

де k – коефіцієнт зовнішнього масоперенесення, $\text{м} \cdot \text{хв}^{-1}$; m – наважка сорбенту, г; $S_{\text{нут}}$ – 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		
$k \cdot 10^8$, $\text{м} \cdot \text{хв}^{-1}$	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 змішано-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 зламу 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).

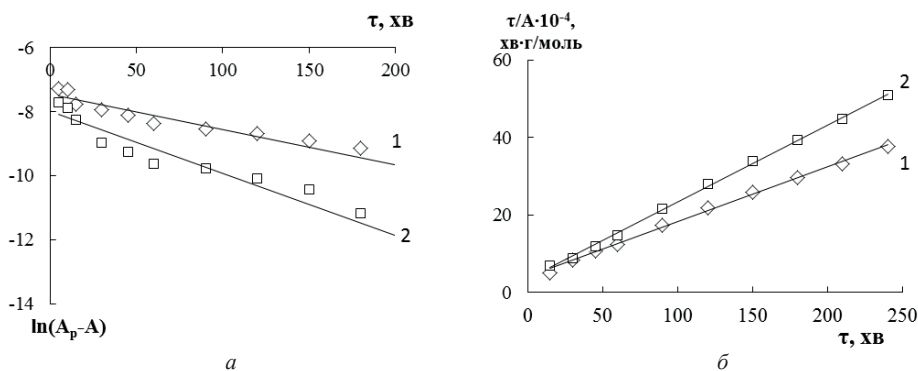


Рис 3. Вплив часу сорбції (τ) на: а – величину $\ln(A_p - A)$ (модель псевдопершого порядку); б – величину τ/A (модель псевдодругого порядку) для сорбції скандію (1) та ітрію (2) цирконій-кремнеземним наносорбентом. Значення рН розчинів: 8,5 (скандій), 10,0 (ітрій).

Fig. 3. Influence of sorption time (τ) on: a – value of $\ln(A_{eq} - A)$ (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-Гуггенгейма, Дубініна-Радушкевича [26, 27]. Перевірку відповідності тієї чи іншої моделі характеру експериментальної залежності проводили методом лінеаризації.

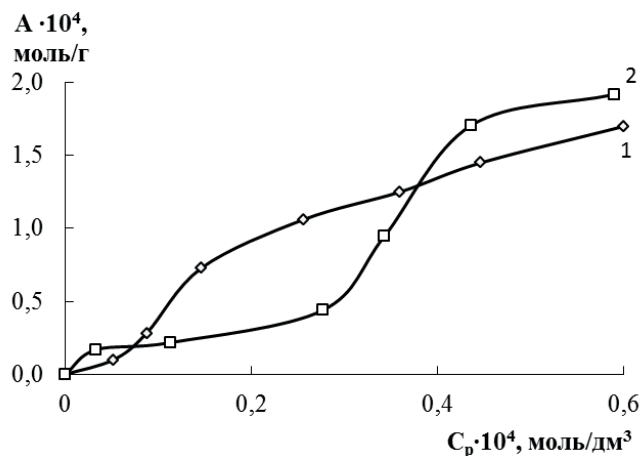


Рис. 4. Ізотерми сорбції сполук скандію (1) та ітрію (2) цирконій-кремнеземним наносорбентом. Значення рН розчинів: 8,5 (скандій), 10,0 (ітрій).

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-Гуггенгейма	$\frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp(\alpha \cdot \theta) = \frac{C_p}{55,5} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{адс.}}{RT}\right)$	$\ln\left(\frac{55,5 \cdot \theta}{(1-\theta) \cdot C_p}\right) = -\frac{\Delta G_{адс.}}{RT} - \alpha \cdot \theta$
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 (дм³/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 гідросокомплексів скандію та ітрію, при розрахунках припускали, що $\omega_s = \omega$); K_F та $1/n$ – константи моделі Фрейндліха; $\theta = A/A_\infty$ – ступінь заповнення моношару; ΔG_{ads} – зміна вільної енергії сорбції (Дж/моль); α – коефіцієнт, що враховує взаємодію сорбат-сорбат в сорбційному шарі; E – характеристична енергія сорбції (Дж/моль); $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_p)$ – сорбційний потенціал; A_{DR} – гранична сорбція Дубініна-Радушкевича (моль/г).

Значення величини ΔG_{ads} пов'язане з константами сорбційної рівноваги (K) Ленгмюра (K_L) і Фрумкіна-Фаулера-Гутгенгейма (K_{FFG}) рівнянням:

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

де K – константа сорбційної рівноваги Ленгмюра або Фрумкіна-Фаулера-Гутгенгейма; 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-Гутгенгейма і Дубініна-Радушкевича 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-Радушкевича 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-Гутгенгейма, 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 (ΔG_{ads}) в процесі сорбції (табл. 4).

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_{ads} - 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-Гутгенгейма 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
$A_x \cdot 10^4$, моль/Г		0,38
$\beta \cdot 10^{-5}$, дм ³ /моль		2,30
$K_L \cdot 10^{-5}$		12,78
$\Delta G_{адс.}$, 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_F , моль/Г	10,37	233,93
R^2	0,926	0,883
Модель Фрумкіна-Фаулера-Гуггенгейма		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	0,052-0,447	0,113-0,436
α	-2,67	- 3,79
$\Delta G_{адс.}$, кДж/моль	-32,82	-30,77
$K_{FFG} \cdot 10^{-5}$	7,10	3,06
R^2	0,959	0,963
Модель Дубініна-Радускевича		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, 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

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-кремнеземним 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 Sc, 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-Гутгенгейма і Дубініна-Радушкевича. Розраховано константи моделей ізотерм сорбції, характеристичну енергію сорбції (10,79 кДж/моль Sc, 9,58 кДж/моль Y), ΔG^0 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. Редкоземельные руды мира: Геология, ресурсы, экономика: монография. – К.: ИПЦ “Киевский университет”, 2010. – 223 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. – An. 106740. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106740>
3. Syrvatka V., Rabets A., Gromyko O., Luzhetskyy 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., Skipochka D.G. Scandium and its alloys with aluminum // Problems of atomic science and technology (PAST). – 2016. – N 1(101). – P. 45-50.
5. 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. – An. 133620. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133620>
6. Dai X., Hong Nhung 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, 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., Riiikonen J. Bisphosphonate modified mesoporous silicon 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., We 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. 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>
12. 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>
13. 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. – An. 109473. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109473>
14. Pegier M., Drózd 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. – 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., Rinklebe 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., 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>
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., Mesmer 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. Шварценбах Р., Флашка Р. Комплексонометричное титрование. Пер. с нем. – М.: Химия, 1970. – 360 с
23. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. – М.: Химия, 1978. – 432 с.
24. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения скандия: ГОСТ 11739.25-90. – 105 с. – (Межгосударственный стандарт).
25. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
26. Солдаткина Л.М. Адсорбенти та адсорбційні процеси в розв'язанні проблеми охорони навколишнього середовища: методичні вказівки до лабораторного практикуму для студентів 4 курсу д/в хім. ф-ту. – Одеса: ОНУ, 2012. – 40 с.
27. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. Пер. с англ. – М. Мир, 1986. – 488 с.

Стаття надійшла до редакції 24.07.2023

O. V. Perlova ¹, A. O. Ovcharenko ¹, A. O. Shyrykalova ²

¹Odesa I.I. Mechnikov National University, Faculty of Chemistry and Pharmacy, Department of Physical and Colloid Chemistry, 2 Dvoryanska str., Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

²Odesa National Medical University, Faculty of Medicine, Department of Clinical Chemistry and Laboratory Diagnostics, 2, Valikhovsky Lane, Odesa, Ukraine, 65000, e-mail: shyrykalovaa@ukr.net

SORPTION OF SCANDIUM AND YTTRIUM COMPOUNDS BY ZIRCONIA-SILICA NANOSORBENT

Physical and chemical regularities of sorption extraction of scandium and yttrium compounds from $(0.1-2.5) \cdot 10^{-4}$ M aqueous solutions by zirconium-silica nanosorbent with specific surface area of 900-1000 m²/g, pore radius of 3.5-7, 6 nm and with a ZrO₂ content of 29% have been established. It is shown that the studied sorbent efficiently (>99%) removes scandium and yttrium at pH 8 – 10 (Sc) and pH 9 – 10.5 (Y) and at sorbent consumption of 0.4 g/dm³. The time to reach sorption equilibrium is 240 min (Sc) and 210 min (Y). Modeling of scandium and yttrium sorption kinetics by Boyd's external diffusion and internal diffusion models shows that sorption takes place in a mixed diffusion mode. The values of sorption rate constants (0.018 min⁻¹ Sc, 0.033 min⁻¹ Y), external mass transfer constants ($4.74 \cdot 10^{-8}$ m/min Sc, $8.51 \cdot 10^{-8}$ m/min Y) and internal diffusion rate constants (0.0099 min⁻¹ Sc, 0.0093 min⁻¹ Y) have been calculated. It is established that the kinetics of sorption follows the pseudo-second-order model. It is shown that the sorption isotherms of both investigated metals are described by Freundlich, Frumkin-Fowler-Guggenheim and Dubinin-Radushkevich models. The constants of sorption isotherm models, characteristic energy of sorption (10.79 kJ/mol Sc, 9.58 kJ/mol Y), ΔG^0 of sorption (-32.82 kJ/mol Sc, -30.77 kJ/mol Y) are calculated. The results of calculations indicate a significant affinity of scandium and yttrium compounds for this sorbent, spontaneous nature of the process and mixed nature of sorption with a predominance of chemisorption, a significant contribution of ion exchange to the sorption mechanism.

Keywords: sorption; nanosorbent; scandium; yttrium; sorption kinetics; sorption isotherms; sorption modeling.

REFERENCES

1. Mikhailov V.A. *Redkozemelnie rudi mira: Geologiya, resursi, ekonomika: monografiya*, IPTs "Kievskii universitet", Kyiv, 2010, 223 p. (in Russian)
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., Luzhetskyy A., Fedorenko V. *Scandium-microorganism interactions in new biotechnologies*. Trends Biotechnol., 2022, vol. 40, no 9, pp. 1088 – 1101. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2022.02.006>
4. 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), pp. 45-50.
5. 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>
6. 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>

7. *Mala girmicha yentsiklopediya*: u 3 t. za red. V. S. Biletskogo. Skhidnii vidavnicnii dim, Donetsk, 2013, 644 p. (in Ukrainian)
8. Dubey S.S, Grandhi S. *Sorption studies of yttrium (III) ions on nano maghemite*. J. Env. Chem. Eng., 2016, vol. 4, no 4, pp. 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., 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>
10. Yu Q., Ning S., Zhang W., Wang X., We Y. *Recovery of scandium from sulfuric acid solution with a macro porous TRPO/SiO₂-P adsorbent*. Hydrometall., 2018, vol. 181, pp. 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.07.025>
11. İftikhar S., Srivastava V., Sillanpää M. *Enrichment of lanthanides in aqueous system by cellulose based silica nanocomposite*. Chem. Eng. J., 2017, vol. 320, pp. 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.051>
12. 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, pp. 277-283. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.063>
13. 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.apradi.2020.109473>
14. Pęgier M., Drózd 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>
15. 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>
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, pp. 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., Qin L. *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, pp. 357-367. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.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, no 6, pp. 849-855. <https://doi.org/10.1134/S107042721206002X>
20. Baes C.F., Mesmer R.E. *The hydrolysis of cations*. John Wiley & Sons, New York, 1976, 489 p.
21. Liu Z., Li H. *Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud – A review*. Hydrometall., 2015, vol. 155, pp. 29-43. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.018>
22. Shvartsenbakh R., Flashka R. *Kompleksonometrichnoe titrovanie*. Per. s nem. Khimiya, Moscow, 1970, 360 p. (in Russian)
23. Busev A.I., Tiptsova V.G., Ivanov V.M. *Rukovodstvo po analiticheskoi khimii redkikh elementov*. Khimiya, Moscow, 1978. 432 p. (in Russian)
24. GOST 11739.25-90. *Splavi alyuminievie liteinie i deformiruemie*. Metodi opredeleniya skandiya, 105 p. (in Russian)
25. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya Ye.M. *Gidroliz ionov metallov v razbavlennikh rastvorakh*. Atomizdat, Moscow, 1979. 192 p. (in Russian)
26. Soldatkina L.M. *Adsorbenty ta adsorbtsiini protsesy v rozviazanni problemy okhorony navkolysnogo seredovysycha: metodychni vkazivky do laboratornogo praktykumu dla studentiv 4 kursu d/v khim. f-tu. ONU, Odesa, 2012. 40 p. (in Ukrainian)*
27. *Adsorbtsiya iz rastvorov na poverkhnostyakh tverdikh tel*. pod red. G. Parfita, K. Rochester. Per. s angl. Mir, Moscow, 1986. 488 p. (in Russian)