

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 наукомістких 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 флотатії. 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 цирконілу 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_{ЕТ} (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 гідроксокомплексів.

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 розчин сорбату, 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-Гуггенгейма 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-Гуггенгейма 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	Ітрій
<i>Модель Ленгмюра</i>		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	Не описує	0,033-0,276
$A_\infty \cdot 10^4$, моль/г		0,38
$\beta \cdot 10^{-5}$, дм ³ /моль		2,30
$K_L \cdot 10^{-5}$		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-Гуггенгейма</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
$K_{FFG} \cdot 10^{-5}$	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-Гуггенгейма свідчать про відштовхування йонів сорбату у сорбційному шарі.

1. Yaroshenko, N.A., P'in, V.G. Solubilization composite ions 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.