

УДК 661.183.6

Оригинальная статья

Сорбция катионов La^{3+} цеолитами из водных растворов

Ю.В. Рех¹, С.А. Бибанаева², М.С. Валова¹, В.М. Скачков², О.В. Федорова¹,
Н.А. Сабирзянов²

¹ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН»
620108, Россия, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22/20

²ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
620108, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
bibanaeva@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.960

Аннотация: Показано, что сорбция катионов лантана синтетическим алюмосиликатным цеолитом, в отличие от природного, увеличивается, как в кислых, так и в нейтральных условиях в 4 раза (с 8 до 26%) и 8 раз (с 4 до 33%), а сорбционная ёмкость увеличивается в 3-8 раз до 145 и 184 мг/г соответственно. Сделан сравнительный анализ применимости адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Дубинина-Радushкевича для описания экспериментальных изотерм адсорбции катионов лантана на синтетическом цеолите. Показано, что в водных средах лучше всего подходит модель Ленгмюра ($R^2 = 0,9996$). Это свидетельствует о том, что в результате сорбции образуется однородная монослойная поверхность. По моделям псевдо-первого, псевдо-второго порядка и модели внутричастичной диффузии сделано предположение об ионообменном характере сорбции. Было показано, что цеолиты могут почти количественно извлекать катионы La^{3+} из водных растворов и представляют интерес в качестве сорбентов, обладающих высокой сорбционной способностью.

Ключевые слова: сорбция, очистка, сорбционная активность, синтетический цеолит, алюмосиликат, лантан, модель Ленгмюра.

1. Введение

Цеолиты – это природные или синтетические микропористые кристаллические вещества, состоящие преимущественно из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , соединенных друг с другом кислородными мостиками. Они уже нашли свое широкое применение для решения актуальных задач экологии и химической промышленности. Синтетические цеолиты представляют особый интерес благодаря возможности варьировать размер полости, структуру каналов, при этом они термически стабильны и химически инертны. Возможность модификации химического состава позволяет влиять на физико-химические свойства, и как следствие на силу и количество активных центров. Регулируемые по размеру полости, содержащие дефекты и активные химические центры, представляют собой микрореактор для осуществления каталитических органических реакций [1-5]. Широко изучаются сорбционные свойства природных и синтетических цеолитов для сорбции тяжелых металлов, таких как ионы меди, свинца, цинка и других [6, 7], редкоземельных элементов [8, 9].

Изменение свойств цеолитов осуществляется как с помощью модификации существующих цеолитов, так и синтеза новых [10-12]. Ранее

© Ю.В. Рех, С.А. Бибанаева, М.С. Валова, В.М. Скачков, О.В. Федорова, Н.А. Сабирзянов, 2024

авторами были проведены исследования по синтезу цеолитов, изучению их свойств и проведение сорбции тяжелых металлов и ионов фтора и хлора [10, 13-15].

В работе представлены результаты исследования по применению синтетических цеолитов, полученных из алюминатных растворов глиноземного производства в качестве сорбента для очистки растворов от ионов редкоземельных элементов на примере лантана в различных условиях.

2. Материалы и методы

Для эксперимента в качестве сорбента для очистки водных растворов от лантана применяли синтезированный алюмосиликатный цеолит состава масс. %: Na – 11,6, Al – 25,8, Si – 24,2, Ca – 38 [15], основная масса (82%) частиц имеет размеры в интервале 1-6,7 мкм, другая масса частиц наноразмерная (5%), размеры лежат в интервале от 87 до 445 нм. В качестве элемента сравнения использовали природный цеолит состава масс. %: Na – 1,3, Mg – 0,4, Al – 9,1, Si – 50,1, K – 4,2, Ca – 1,8, Fe – 0,4.

Сорбцию проводили из водных растворов хлорида лантана с pH 1,0 и 7,0 содержащие катионы La^{3+} в концентрации от 0,01 до 0,1 моль/л.

Для исследования сорбции ионов La^{3+} цеолитами проводили эксперимент в статических условиях методом ограниченного объема. В эппендорфы вместимостью 1,5 мл вносили 0,025 г сорбента, добавляли 1,0 мл раствора определенного pH , содержащего катионы La^{3+} , оставляли в течение 24 часов при постоянном перемешивании, при температуре T (298±2) К. Далее фазы разделяли центрифугированием и фильтрованием, по окончании фильтрат и твердый осадок анализировали различными физико-химическими методами. Эффективность сорбции оценивали по изменению содержания катионов La^{3+} в исходном и отфильтрованном растворе спектрофотометрическим способом с помощью арсеназо III (pH 2,5) при длине волны 653 нм [16].

Для исследования десорбции катионов La^{3+} из сорбентов, брали сорбент после проведения сорбции, высушивали. Десорбцию проводили путем контактирования сорбента ($m = 0,020$ г) с 1 мл элюента (HCl и H_2O 1:1) в течение 1 часа.

– УФ-видимые спектры записаны на приборе UV-2600 фирмы Shimadzu (Япония);

– pH определяли с помощью цифрового комбинированного pH-метра HI 1295 Amplified electrode фирмы Piccolo plus (Румыния);

– перемешивание проводили при помощи смесителя ротационного RM-1L (Латвия);

– растворы центрифугировали на высокоскоростной

микроцентрифуге D2012 plus (Китай) 15000 об/мин 10 минут;

– определение фазового состава – рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD 700);

– химический количественный анализ растворов – масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (Spectromass 2000).

Количество сорбируемого вещества, приходящегося на единицу массы сорбента (A , моль/г), рассчитывали по формуле (1):

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где A – количество сорбированного вещества, моль/г; C_0 – исходная концентрация вещества в растворе, моль/л; C – равновесная концентрация вещества в растворе, моль/л; V – объем раствора, из которого производилась адсорбция, мл; m – масса адсорбента, г.

Расчет степени извлечения производился по формуле (2):

$$S = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где S – степень извлечения катионов La^{3+} , %; C_0 – исходная концентрация вещества в растворе, моль/л; C – равновесная концентрация вещества в растворе, моль/л.

Сорбционную емкость рассчитывали по формуле (3):

$$D = \frac{(C_0 - C) \cdot V \cdot Mr}{m}, \quad (3)$$

где D – сорбционная емкость, мг/г; C_0 – исходная концентрация вещества в растворе, моль/л; C – равновесная концентрация вещества в растворе, моль/л; V – объем раствора, из которого производилась адсорбция, мл; Mr – молярная масса металла, г/моль; m – масса адсорбента, г.

3. Результаты и обсуждение

По результатам, полученным после сорбции лантана природным и синтетическим цеолитом, было выяснено, что сорбционная активность синтетического цеолита выше, чем у природного (см. Таблицу 1). Степень извлечения ионов лантана из кислых растворов составила 26%, а из нейтральных – 33%. При этом сорбционная емкость синтетического сорбента в кислых условиях составила 145 мг/г, а в нормальных – 184 мг/г. Для образцов природного цеолита степень извлечения в кислых условиях составила 8%, а сорбционная емкость 46 мг/г, а в нейтральных условиях – 4% и 23 мг/г соответственно.

Элементный анализ сорбентов после сорбции (см. Таблицу 2) показал, что синтетический цеолит сорбирует катионы La^{3+} на порядок больше, чем природный.

Таблица 1. Сорбционная способность природного и синтетического цеолита по отношению к катионам La^{3+} (исходная концентрация раствора 0,1 моль/л).

Цеолит	pH до сорбции	pH после сорбции	S , %	D , мг/г
Природный	7,0	4,3	4	23
	1,0	1,0	8	46
Синтетический	7,0	4,2	33	184
	1,0	4,7	26	145

Таблица 2. Элементный анализ цеолитов до и после сорбции в твердом виде.

Элемент	Природный		Синтетический	
	После сорбции (pH 7,0)	После сорбции (pH 1,0)	После сорбции (pH 7,0)	После сорбции (pH 1,0)
	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %
<i>O</i>	47,8	48,7	32,8	33,2
<i>Na</i>	1,1	0,5	5,5	1,9
<i>Al</i>	7,3	5,8	12,0	13,8
<i>Si</i>	34,4	36,8	9,6	9,3
<i>Cl</i>	1,2	1,2	3,2	6,3
<i>Ca</i>	1,3	0,4	12,7	15,5
<i>La</i>	3,2	2,6	24,1	20,0
<i>K</i>	3,7	3,9	0	0

Так как синтетический цеолит показал лучшие результаты, то дальнейшее исследование проводилось на нем. Чтобы подтвердить полученные данные, растворы анализировались с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (см. Таблицу 3).

Таблица 3. Оценка сорбционных свойств синтетического цеолита.

Элементы	Состав раствора, мг/л		
	Исходный	После сорбции (pH 7,0)	После сорбции (pH 1,0)
<i>La</i>	9794	7478	8008
<i>Ca</i>	54	1142	1700
<i>Na</i>	9,8	135	357
<i>Al</i>	0	0	61
<i>Si</i>	0	0	0

Сравнение растворов до и после сорбции катионов La^{3+} из кислых и нейтральных растворов, показало, что при сорбции значительное количество катионов из структуры цеолита (Ca^{2+} , Na^+ и Al^{3+}) переходит в элюат (см. Таблицу 3). При этом в кислых условиях количество вымываемых катионов ниже. В большей степени наблюдается вымывание кальция. Это может свидетельствовать об ионообменных процессах в синтетическом цеолите в процессе сорбции.

Для исследуемых цеолитов с целью описания механизма сорбции: её моно- или полимолекулярности, предельной сорбционной ёмкости и термодинамических характеристик была построена изотерма сорбции

(см. рис. 1). Значение предельной сорбционной ёмкости составило 46 и 145 мг/г сорбента.

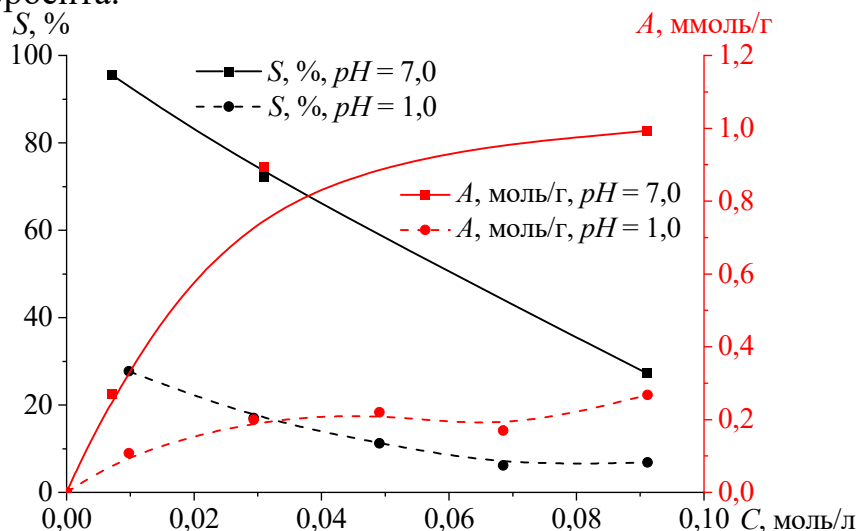


Рис. 1. Изотермы сорбции катионов La^{3+} на синтетическом цеолите.

Таблица 4. Параметры изотермы с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радускевича для адсорбции ионов La^{3+} синтетическим цеолитом.

Параметры модели	Цеолит синтетический	
	pH 1,0	pH 7,0
Модель Ленгмюра		
A_m , моль/г	0,0002	0,0010
K_L , л/моль	148	167
R_L	0,403-0,063	0,375-0,056
ΔG° , кДж	-12,38	-12,68
R^2	0,8914	0,9996
Модель Фрейндлиха		
K_F , (моль/г)(л/моль) ^{1/n}	0,0005	0,0023
n	3,44	3,93
R^2	0,7269	0,9045
Модель Темкина		
B_T , кДж/моль	20000	10000
K_T	$3,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^6$
R^2	0,6807	0,9336
Модель Дубинина-Радускевича		
A , моль/г	0,0013	0,0003
k , моль ² /кДж ²	0,0039	0,0066
R^2	0,9674	0,7546
E , кДж/моль	11,32	8,70

Примечание: R^2 – коэффициент корреляции.

На рис. 1 присутствует участок Генри (1-5 ммоль/л), это

свидетельствует о сильном взаимодействии адсорбата с поверхностью адсорбента. При увеличении концентрации катионов La^{3+} в растворе степень его извлечения также увеличивается. С дальнейшим увеличением концентрации катионов La^{3+} в растворе кривые выходят на насыщение. Они относятся к L2-типу по классификации Джайлсу [17]. Изотермы такого типа хорошо описываются уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радushкевича (см. Таблицу 4) [18].

Из сравнения данных Таблицы 4 видно, что для описания сорбции на синтетическом цеолите при pH 1,0 лучше подходит модель Дубинина-Радushкевича, а для pH 7,0 подходит модель Ленгмюра (наибольший R^2). Анализируя полученные данные, можно предположить, что в результате сорбции образуется однородная монослойная поверхность и все активные (сорбционные) центры обладают равной энергией и энтальпией сорбции. При этом происходит самопроизвольный процесс с выделением энергии, о чем свидетельствует ΔG° в модели Ленгмюра и B_T в модели Темкина (см. Таблицу 4) [18], а по данным модели Дубинина-Радushкевича $E > 8$ кДж/моль свидетельствует о химической сорбции.

На рис. 2 а представлены кинетические кривые сорбции ионов La^{3+} сорбентами. Результаты исследования кинетики сорбции в статических условиях при постоянном перемешивании показали, что равновесие в системе устанавливается в течение 15 мин при pH 1,0 и 7,0.

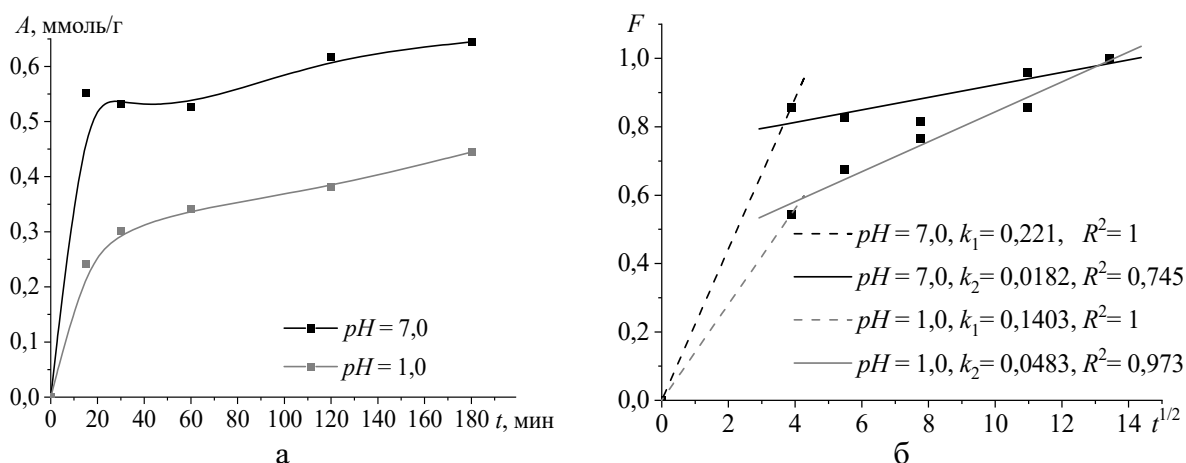


Рис. 2. Зависимости кинетических кривых: а – кинетические кривые сорбции ионов La^{3+} из растворов ($C_{La^{3+}} = 0,1$ моль/л); б – графики зависимости F от времени контакта фаз $t^{1/2}$.

На рис. 2 б видно, что при малых временах контакта фаз участок на графике кинетической кривой сорбции ионов La^{3+} синтетическим цеолитом при $pH = 1,0$ и 7,0 является прямым до 20 минут, а затем искривляются, это свидетельствует о том, что диффузия в зерне сорбента контролирует общую скорость процесса. График является

мультилинейным, это указывает на то, что скорость процесса не регулируется только внутримолекулярной диффузией. Во всех случаях значения k_1 выше, чем значения k_2 , это указывает на ограничение доступных свободных мест для диффузии молекул и закупорку пор.

Для оценки вклада стадии химической реакции в скорость процесса, кинетические кривые сорбции были обработаны в соответствии с уравнениями моделей псевдо-первого порядка и псевдо-второго порядка [19, 20].

В результате обработки экспериментальных данных определены основные параметры моделей, которые представлены в Таблице 5.

Таблица 5. Кинетические параметры адсорбции ионов La^{3+} на сорбентах.

pH	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Начальная скорость сорбции h , мг/(моль·мин)
	k_1 , мин ⁻¹	R^2	k_2 , г/((моль/л)·мин)	R^2	
7,0	0,020	0,6947	120	0,9655	$2,6 \cdot 10^{-5}$
1,0	0,014	0,8397	112	0,9387	$1,3 \cdot 10^{-5}$

Модель псевдо-второго порядка несколько лучше описывает экспериментальные данные, чем модель псевдо-первого порядка. Модель псевдо-второго порядка, указывает на наличие взаимодействия сорбированных молекул друг с другом. Исходя из этого можно предположить, что хемосорбция является стадией, определяющей скорость адсорбции ионов лантана на сорбентах.

Изучение процесса десорбции катионов La^{3+} после его извлечения из водных и кислых сред показало, что при использовании воды в качестве элюента десорбция практически отсутствует (0,5%), а в кислых условиях увеличивается незначительно, до 9,1%. Это позволяет предположить, что катионы La^{3+} образуют прочную связь при взаимодействии с цеолитом и встраиваются в его структуру в процессе химической сорбции.

4. Заключение

При переходе от природного алюмосиликатного цеолита к синтетически полученному отмечено повышение эффективности сорбции в 3-8 раз. Синтетический цеолит практически количественно извлекает катионы La^{3+} из разбавленных водных растворов и представляет интерес в процессах выделения и концентрирования катионов лантана. В кислых условиях (pH 1,0) достигнута сорбционная ёмкость 145 мг/г, а в нейтральных (pH 7,0) – 184 мг/г. Экспериментальные данные были проанализированы с помощью изотермы сорбции, сделан сравнительный анализ применимости адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Дубинина-Радускевича. Показано, что процесс сорбции является

мономолекулярным и самопроизвольным.

Кинетические данные свидетельствуют об ионообменном характере сорбции. Сравнение растворов до и после сорбции как в кислых, так и нейтральных условиях показало, что при сорбции катионов La^{3+} значительное количество катионов из структуры цеолита (Ca^{2+} , Na^{+} и Al^{3+}) переходят в раствор. Низкие значения десорбции на уровне 9,1% подтверждают химический характер сорбции, что представляет интерес в качестве возможности получения новых цеолитов, обогащенных РЗЭ.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН» и в рамках государственного задания ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН» (тема № гос. рег. 124020100137-7), с использованием оборудования ЦКП САОС ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН».

Библиографический список:

1. **Weitkamp, J.** Zeolites and catalysis / J. Weitkamp // Solid State Ionics. – 2000. – V. 131. – I. 1-2. – P. 175-188. DOI: 10.1016/s0167-2738(00)00632-9.
2. **Толмачев, А.М.** Ионообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов / А.М. Толмачев, В.А. Никашина // В кн.: Ионный обмен; под ред. М.М. Сеньявина. – М.: Наука, 1981. – С. 45-63.
3. **Bacakova, L.** Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review / L. Bacakova, M. Vandrovcova, I. Kopova, I. Jirka // Biomaterials Science. – 2018. – V. 6. – I. 5. – P. 974-989. DOI: 10.1039/c8bm00028j.
4. **Eroglu, N.** Applications of natural zeolites on agriculture and food production / N. Eroglu, M. Emekci, C.G. Athanassiou // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2017. – V. 97. – I. 11. – P. 3487-3499. DOI: 10.1002/jsfa.8312.
5. **Sultanbayeva, G.S.** Removal of Fe^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} and Pb^{2+} ions from phosphoric acid by sorption on carbonate-modified natural zeolite and its mixture with bentonite / G.S. Sultanbayeva, R. Holze, R.M. Chernyakova, U.Z. Jussipbekov // Microporous and Mesoporous Materials. – 2023. – V. 170. – P. 173-180. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.11.022.
6. **Abdel-Magied, A.F.** Hierarchical porous zeolitic imidazolate frameworks nanoparticles for efficient adsorption of rare-earth / A.F. Abdel-Magied, N.A. Hani, M.A. Radwa et al. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2019. – V. 278. – P. 175-184. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.11.022.
7. **Aissa, A.** Covalent modification of calcium hydroxyapatite surface by grafting phenyl phosphonate moieties / A. Aissa, M. Debbabi, M. Gruselle et al. // Solid State Chemistry. – 2007. – V. 180. – I. 8. – P. 2273-2278. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.05.016.
8. **Дампилова, Б.В.** Равновесие и кинетика сорбции ионов лантана на природных цеолитах / Б.В. Дампилова, Э.Л. Зонхоева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19. – № 3. – С. 325-333. DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/749.
9. **Федорова, Ю.С.** Сорбция NdF_3 и ThF_4 активированными углями и цеолитами из расплава $LiF-NaF-KF$ / Ю.С. Федорова, В.В. Самонин, А.С. Зотов et al. // Радиохимия. – 2022. – Т. 64. – № 3. – С. 241-247. DOI: 10.31857/S0033831122030066.
10. **Бибанаева, С.А.** Синтез и исследование функциональных характеристик композиционных материалов на основе наноразмерного гидроксиапатита и синтетических цеолитов / С.А. Бибанаева, Е.А. Богданова, В.М. Скачков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 913-923. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.913.
11. **Seisenbaeva, G.A.** Mesoporous silica adsorbents modified with amino polycarboxylate ligands – functional characteristics, health and environmental effects / G.A. Seisenbaeva, M.A. Ali Lamiaa, A. Vardanyan et al. // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – V. 406. – I. 4. – Art. № 124698. – 16 p. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124698.

12. **Cheng, J.** Synthesis of high-crystallinity Zeolite A from rare earth tailings: investigating adsorption performance on typical pollutants in rare earth mines / J. Cheng, X. Hua, G. Zhang, M. Yu, Z. Wang, Y. Zhang, W. Liu, Y. Chen, H. Wang, Y. Luo, X. Hou, X. Xie // *Hazardous Materials*. – 2024. – V. 486. – Art. № 124698. – 12 p. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.133730.
13. **Бибанаева, С.А.** Синтез алюмосиликатных цеолитов в условиях глиноземного производства / С.А. Бибанаева // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 747-753. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.747.
14. **Бибанаева, С.А.** Сорбция тяжелых металлов из водных растворов синтетическими цеолитами / С.А. Бибанаева, В.М. Скачков // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2023. – Вып. 15. – С. 924-929. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.924.
15. **Пат. 2780972 Российская Федерация, МПК C01B39/02.** Способ получения синтетического алюмосиликатного цеолита / Бибанаева С.А., Скачков В.М., Сабирзянов Н.А.; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2022101691; заявл. 26.01.2022; опубл. 04.10.2022, Бюл. № 28. – 7 с.
16. **Hogendoorn, C.** Facile Arsenazo III-based assay for monitoring rare earth element depletion from cultivation media for methanotrophic and methylotrophic bacteria / C. Hogendoorn, P. Roszczenko-Jasińska, N.C. Martinez-Gomez et al. // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2018. – V. 84. – I. 8. – Art. № e02887-17. – 9 p. DOI: 10.1128/AEM.02887-17.
17. **Джэйлс, Ч.** Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Ч. Джэйлс, Б. Инграм, Дж. Ключи; ред. Г. Парфит, К. Рочестер; пер. с англ. Б. Н. Тарасевича, под. ред. В.И. Лыгина. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
18. **Al-Yaari, M.** Removal of mercury from polluted water by a novel composite of polymer carbon nanofiber: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies / M. Al-Yaari, T.A. Salehb, O. Saber // *The Royal Society of Chemistry*. – 2021. – V. 11. – I. 1. – P. 380-389. DOI: 10.1039/d0ra08882j.
19. **Ho, Y.S.** Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review / Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G. McKay // *Separation and Purification Methods*. – 2000. – V. 29. – I. 2. – P. 189-232. DOI: 10.1081/spm-100100009.
20. **Cheung, W.H.** Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan / W.H. Cheung, J.C.Y. Ng, G. McKay // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2003. – V. 78. – I. 5. – P. 562-571. DOI: 10.1002/jctb.836.

References:

1. Weitkamp J. Zeolites and catalysis, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 131, issue 1-2, pp. 175-188. DOI: 10.1016/s0167-2738(00)00632-9.
2. Tolmachev A.M., Nikashina V.A. Ionoobmennyye svoystva i primeneniye sinteticheskikh i prirodnykh tseolitov [Ion exchange properties and application of synthetic and natural zeolites], *Ionnyy obmen [Ion exchange]*, ed. M.M. Senyavin, Moscow, Nauka Publ., 1981, pp. 45-63. (In Russian).
3. Bacakova L., Vandrovicova M., Kopova I., Jirka I. Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review, *Biomaterials Science*, 2018, vol. 6, issue 5, pp. 974-989. DOI: 10.1039/c8bm00028j.
4. Eroglu N., Emekci M., Athanassiou C.G. Applications of natural zeolites on agriculture and food production, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2017, vol. 97, issue 11, pp. 3487-3499. DOI: 10.1002/jsfa.8312.
5. Sultanbayeva G.S., Holze R., Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Z. Removal of Fe²⁺, Cu²⁺, Al³⁺ and Pb²⁺ ions from phosphoric acid by sorption on carbonate-modified natural zeolite and its mixture with bentonite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2023, vol. 170, pp. 173-180. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.11.022.
6. Abdel-Magied A.F., Hani N.A., Radwa M.A. et al. Hierarchical porous zeolitic imidazolate frameworks nanoparticles for efficient adsorption of rare-earth, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, vol. 278, pp. 175-184. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.11.022.
7. Aissa A., Debbabi M., Gruselle M. et al. Covalent modification of calcium hydroxyapatite surface by grafting phenyl phosphonate moieties, *Solid State Chemistry*, 2007, vol. 180, issue 8, pp. 2273-2278. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.05.016.
8. Dampilova B.V., Zonkhoeva E.L. Ravnovesiye i kinetika sorbtzii ionov lantana na prirodnykh tseolitakh [Equilibrium and kinetics of sorption of ions of lantan on natural zeolites], *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssy [Sorption and chromatography processes]*, 2019, vol. 19, no. 3, pp.325-333. DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/749. (In Russian).
9. Fedorov Yu.S., Samonin V.V., Zotov A.S. et al. Sorbtziya NdF₃ i ThF₄ aktivirovannymi uglyami i tseolitami iz rasplava LiF-NaF-KF [Sorption of NdF₃ and ThF₄ with activated carbons and zeolites from LiF-NaF-KF molten salts], *Radiokhimiya [Radiochemistry]*, 2022, vol. 64, no. 3, pp. 241-247. DOI: 10.31857/S0033831122030066. (In Russian).

10. Bibanaeva S.A., Bogdanova E.A., Skachkov V.M. Sintez i issledovanie funktsional'nykh kharakteristik kompozitsionnykh materialov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita i sinteticheskikh tseolitov [Synthesis and investigation of functional characteristics of composite materials based on nanoscale hydroxyapatite and synthetic zeolites], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2023, issue 15, pp. 913-923. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.913. (In Russian).
11. Seisenbaeva G. A., Lamiaa M.A.Ali, Vardanyan A. et al. Mesoporous silica adsorbents modified with amino polycarboxylate ligands – functional characteristics, health and environmental effects, *Journal of Hazardous Materials*, 2021, vol. 406, issue 4, art. no. 124698, 16 p. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124698.
12. Cheng J., Hua X., Zhang G. et al. Synthesis of high-crystallinity Zeolite A from rare earth tailings: investigating adsorption performance on typical pollutants in rare earth mines, *Hazardous Materials*, 2024, vol. 486, art. no. 124698, 12 p. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.133730.
13. Bibanaeva S.A. Sintez alyumosilikatnykh tseolitov v usloviyakh glinozemnogo proizvodstva [Synthesis of aluminosilicate zeolites in the conditions of alumina production], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, issue 14, pp. 747-753. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.747. (In Russian).
14. Bibanaeva S.A., Skachkov V.M. Sorbtsiya tyazhelykh metallov iz vodnykh rastvorov sinteticheskimi tseolitami [Sorption of heavy metals from aqueous solutions with synthetic zeolites], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2023, issue 15, pp. 924-929. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.924. (In Russian).
15. Bibanaeva S.A., Skachkov V.M., Sabirzyanov N.A. *Sposob polucheniya sinteticheskogo alyumosilikatnogo tseolita* [Method for producing synthetic aluminosilicate zeolite]. Patent RF, no. 2780972, 2022. (In Russian).
16. Hogendoorn C., Roszczenko-Jasińska P., Martinez-Gomez N.C. et al. Facile Arsenazo III-based assay for monitoring rare earth element depletion from cultivation media for methanotrophic and methylotrophic bacteria, *Applied and Environmental Microbiology*, 2018, vol. 84, no. 8, art. no. e02887-17, 9 p. DOI: 10.1128/AEM.02887-17.
17. *Adsorption from solution at the solid/liquid interface*, ed. by G.D. Parfitt, C.H. Rochester, London, New York, Academic Press, 1983, XI+416 p.
18. Al-Yaari M., Salehb T.A., Saber O.M. Removal of mercury from polluted water by a novel composite of polymer carbon nanofiber: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies, *The Royal Society of Chemistry*, 2021, vol. 11, issue 1, pp. 380-389. DOI: 10.1039/d0ra08882j.
19. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review, *Separation and Purification Methods*, 2000, vol. 29, issue 2, p. 189-232. DOI: 10.1081/spm-100100009.
20. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2003, vol. 78, issue 5, p. 562-571. DOI: 10.1002/jctb.836.

Original paper

Sorption of La^{3+} cations by zeolites from aqueous solutions

Y.V. Rekh¹, S.A. Bibanaeva², M.S. Valova¹, V.M. Skachkov², O.V. Fedorova¹, N.A. Sabirzyanov²

¹*I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.960

Abstract: It is shown that the sorption of lanthanum cations by synthetic aluminosilicate zeolite, unlike natural ones, increases both in acidic and neutral conditions by 4 times (from 8 to 26%) and 8 times (from 4 to 33%), and the sorption capacity increases by 3-8 times to 145 and 184 mg/g, respectively. A comparative analysis of the applicability of the adsorption of Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich models to describe experimental isotherms of adsorption of lanthanum cations on synthetic zeolite is made. It is shown that the Langmuir model is best suited in aqueous media ($R^2 = 0,9996$). This indicates that a homogeneous monolayer surface is formed as a result of sorption. Based on the pseudo-first, pseudo-second order models and the intraparticle diffusion model, an assumption is made about the ion-exchange nature of sorption. It has been shown that zeolites can almost quantitatively extract La^{3+} cations from aqueous solutions and are of interest as sorbents with a high sorption capacity.

Keywords: sorption, purification, sorption activity, synthetic zeolite, aluminosilicate, lanthanum, Langmuir model.

Рех Юлия Викторовна – инженер-лаборант лаборатории гетероциклических соединений, ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН»

Бибанаева Светлана Александровна – научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Валова Марина Сергеевна – к.х.н., научный сотрудник лаборатории медицинской химии, ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН»

Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Федорова Ольга Васильевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений, ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН»

Сабирзянов Наиль Аделевич – д.т.н., главный научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Yuliya V. Rekh – Laboratory Engineer, Laboratory of Heterocyclic Compounds, I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of RAS

Svetlana A. Bibanaeva – Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes in Chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Marina S. Valova – Ph. D., Researcher, Laboratories of Medical Chemistry, I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of RAS

Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes in Chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Olga V. Fedorova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Heterocyclic Compounds, I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of RAS

Nail A. Sabirzyanov – D. Sc., Chief Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes in Chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 30.08.2024; после рецензирования/revised: 09.10.2024; принята/accepted 15.10.2024.