

Научная статья  
УДК 541.35  
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.027

## СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ La (III) НА СИЛИКАГЕЛЕ, СОДЕРЖАЩЕМ АМИННЫЕ ГРУППЫ

**Светлана Александровна Заболотных<sup>1</sup>, Валерий Юрьевич Горохов<sup>2</sup>,  
Лариса Геннадьевна Чеканова<sup>3</sup>**

<sup>1–3</sup>*Институт технической химии Уральского отделения РАН — филиал ПФИЦ УрО РАН,  
Пермь, Россия*

<sup>1</sup>*zabolotsveta@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8307-0386>*

<sup>2</sup>*gorokhov\_v.yu@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3829-5038>*

<sup>3</sup>*larchek.07@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1792-6945>*

### Аннотация

Изучена сорбция ионов La (III) на силикагеле с закреплённым на поверхности моноэтаноламином из нитратных и сульфатных сред. Рассмотрено влияние pH среды и ионной силы раствора на процесс извлечения. При pH 6,5–7,5 и температурах 296, 303 и 313 К исследованы зависимости сорбции от времени и построены изотермы. Рассчитаны кинетические и термодинамические параметры сорбции.

### Ключевые слова:

лантан, сорбция, силикагель АСК, моноэтаноламин

### Благодарности:

статья выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

### Финансирование:

государственное задание по теме НИР № 124020500033-8.

### Для цитирования:

*Заболотных С. А., Горохов В. Ю., Чеканова Л. Г. Сорбционное извлечение ионов La (III) на силикагеле, содержащем аминные группы // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 171–176. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.027.*

Original article

## SORPTION EXTRACTION OF La (III) IONS ON SILICA GEL CONTAINING AMINE GROUPS

**Svetlana A. Zabolotnykh<sup>1</sup>, Valery Yu. Gorokhov<sup>2</sup>, Larisa G. Chekanova<sup>3</sup>**

<sup>1–3</sup>*"Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RASciences" – branch of PFRC of UB RAS,  
Perm, Russia*

<sup>1</sup>*zabolotsveta@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8307-0386>*

<sup>2</sup>*gorokhov\_v.yu@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3829-5038>*

<sup>3</sup>*larchek.07@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1792-6945>*

### Abstract

The sorption of La (III) ions on silica gel with monoethanolamine fixed on the surface from nitrate and sulfate media has been studied. The influence of the medium pH and the ionic strength of the solution on the sorption process was considered. At pH 6.5–7.5 and temperatures of 296, 303 and 313 K, the kinetic dependences of sorption were investigated and isotherms were plotted. Kinetic and thermodynamic parameters of sorption were calculated.

### Keywords:

lanthanum, sorption, ASK silica gel, monoethanolamine

### Acknowledgments:

The article was performed using the equipment of the Collaborative centre "Research of materials and substances" PFIC UrO RAS.

### Funding:

state assignment on the topic of research No. 124020500033-8.

### For citation:

*Zabolotnykh S. A., Gorokhov V. Yu., Chekanova L. G. Sorption extraction of La (III) ions on silica gel containing amine groups // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 171–176. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.027.*

## Введение

Для концентрирования и разделения ионов редкоземельных металлов (РЗМ) применяют широкий спектр различных методов: жидкостную экстракцию, хроматографию, осадительные методы, селективное окисление или восстановление, а также сорбцию [1, 2]. В качестве сорбентов могут применяться модифицированные силикагели, содержащие на поверхности химически закреплённые органические ионообменные и комплексообразующие группы. Например, при обработке силикагелей аминспиртами за счёт образования связи Si–O–C [3] на поверхности закрепляется аминогруппа –NH<sub>2</sub>, которая может являться функционально активной, а также выступать в роли якорной группы для последующей поверхностной сборки.

Целью работы являлось изучение процесса сорбции ионов лантана (III) из нитратных и сульфатных сред на силикагеле марки АСК, модифицированном этаноламином.

## Материалы и методы исследования

В работе использовали силикагель марки АСК (СТО 61182334-031-2015), модификацию поверхности моноэтаноламином (ЭА, ТУ 2423-159-00203335-2004) проводили по методике [4]. Для приготовления растворов солей использовали La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> квалификации ч. д. а.

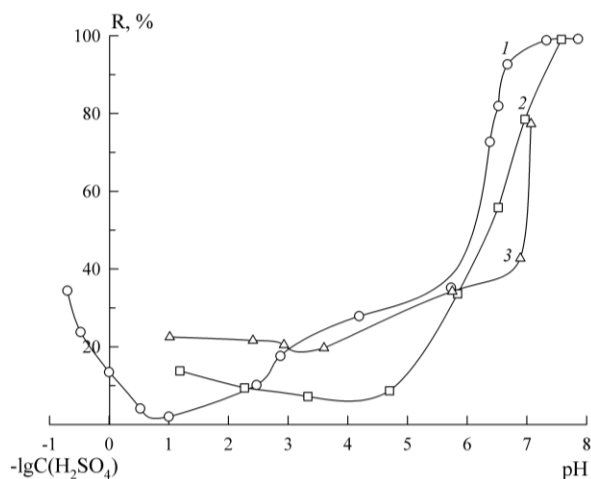
Изучение сорбции на модифицированном силикагеле (АСК-ЭА) проводили аналогично методике [5]. Степень сорбционного извлечения ( $R$ , %) рассчитывали по формуле

$$R = \frac{(C_0 - C_{\text{ост}})}{C_0} 100, \quad (1)$$

значение сорбционной ёмкости ( $\Gamma$ , ммоль/г) по формуле

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_{\text{ост}})V}{m}, \quad (2)$$

где  $C_0$  и  $C_{\text{ост}}$  — начальная и остаточная концентрации ионов РЗЭ, моль/л;  $m$  — масса сорбента, г;  $V$  — объём раствора, мл.



**Рис. 1.** Степень сорбционного извлечения ионов La (III) на АСК-ЭА от pH среды:  
1 — в отсутствие растворов солей; 2 и 3 — в присутствии 0,1 моль/л NaNO<sub>3</sub> и 0,1 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (CLa — 0,001 моль/л,  $\tau$  — 20 мин, T:Ж — 100)

выше 90 % наблюдается при pH среды 6,5–8,0 в отсутствие неорганических солей (рис. 1, кривая 1). В данных условиях ионы лантана в растворе существуют в форме гидроксокациона La(OH)<sup>2+</sup> [10], дальнейший рост содержания NaOH приводит к образованию осадка гидроксида лантана. Введение

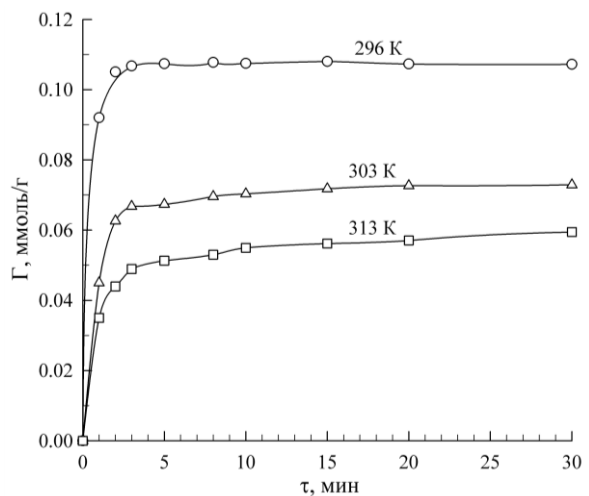
Кинетические и термодинамические параметры получены для сорбции из нитратных сред при pH 6,5–7,3 и температуре 296, 303 и 313 К. Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объёма раствора [6]. Для описания кинетики адсорбции применяли уравнения Псевдо-первого и Псевдо-второго порядков [7].

Для определения термодинамических параметров процесса построенные при оптимальных условиях изотермы адсорбции обрабатывали в линейных координатах уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина — Радускевича и Темкина [8]. Энергию Гиббса, энтальпию и энтропию сорбции рассчитывали согласно [9].

## Результаты исследований

В интервале pH 1,0–6,0 сорбция ионов лантана (III) незначительная. Увеличение кислотности до 5,0 моль/л серной кислоты приводит к росту извлечения, однако при этом происходит частичное смывание этаноламина с поверхности силикагеля. Сорбция ионов лантана (III)

неорганических солей для поддержания ионной силы раствора приводит к сужению pH существования гидроксокатиона, причём сульфат-ионы влияют сильнее, чем нитрат-ионы (см. рис. 1, кривые 2, 3).



**Рис. 2.** Кинетические зависимости сорбции ионов La (III) на АСК-ЭА при различных температурах ( $C_{La}$  — 0,001 моль/л; T:Ж — 1:100, pH — 6,7–7,3;  $C(NaNO_3)$  — 0,1 моль/л)

Для установления равновесия при 296 К, согласно построенным кинетическим кривым извлечения ионов La (III), достаточно 5 мин контакта раствора с сорбентом, при 303 и 313 К — 10 мин (рис. 2). С повышением температуры уменьшается как константа скорости реакции, так и равновесное значение сорбции (табл. 1), что характерно для физического механизма сорбции. Зависимости сорбционной ёмкости модифицированного силикагеля от времени лучше описываются моделью для Псевдо-второго порядка (табл. 1).

Изотермы сорбции ионов лантана (III) на АСК-ЭА из нитратных сред от равновесной концентрации адсорбата в растворе характеризуются максимумом извлечения, что, вероятно, связано с протеканием побочных реакций [11] (рис. 3). В табл. 2 представлены рассчитанные значения параметров уравнений, наиболее часто применяемых для описания сорбционных изотерм. Коэффициенты корреляции для модели Темкина имеют более

высокие значения, то есть для данного интервала концентраций ионов металлов адсорбция протекает на поверхности, неоднородной как по содержанию активных центров, так и по энергетическим характеристикам. С ростом температуры константы адсорбционного равновесия и значения предельной ёмкости сорбента уменьшаются.

Таблица 1

Кинетические параметры адсорбции ионов La (III) на АСК-ЭА

| T, К | Псевдо-первый порядок |               | Псевдо-второй порядок |                       |                          |
|------|-----------------------|---------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
|      | $r^2$                 | $k_1$ , 1/мин | $r^2$                 | $k_2$ , г/(ммоль·мин) | $\Gamma_{max}$ , ммоль/г |
| 296  | 0,9617                | 1,2457        | 0,9999                | 141,27                | 0,1081                   |
| 303  | 0,9597                | 0,6813        | 0,9998                | 27,46                 | 0,0743                   |
| 313  | 0,9982                | 0,4383        | 0,9998                | 24,01                 | 0,0589                   |

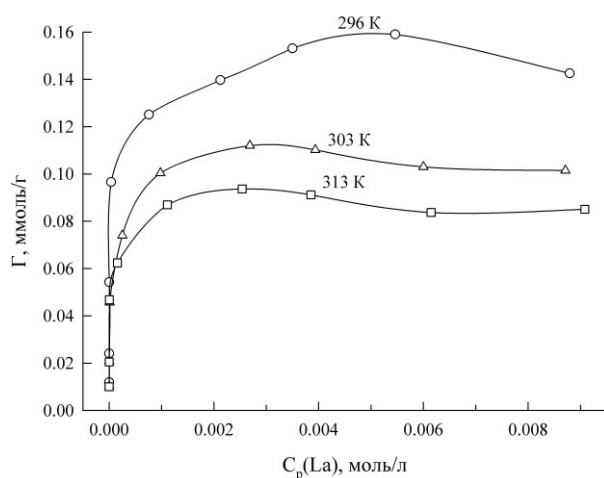
Таблица 2

Константы уравнений изотерм адсорбции ионов La(III) на АСК-ЭА

| Модель     | Параметр                 | Температура, К |        |        |
|------------|--------------------------|----------------|--------|--------|
|            |                          | 296            | 303    | 313    |
| Ленгмюра   | $r^2$ ( $m = 5$ )        | 0,9940         | 0,9815 | 0,9942 |
|            | $K_L$ , л/моль           | 415000         | 198143 | 136431 |
|            | $\Gamma_{max}$ , ммоль/г | 0,1095         | 0,0683 | 0,0681 |
| Фрейндлиха | $r^2$ ( $m = 5$ )        | 0,8628         | 0,9107 | 0,7397 |
|            | $K_F$                    | 1,28           | 0,93   | 0,59   |
|            | $n$                      | 3,55           | 3,32   | 3,84   |

Окончание таблицы 2

| Модель                 | Параметр                                       | Температура, К       |                      |                      |
|------------------------|------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                        |                                                | 296                  | 303                  | 313                  |
| Дубинина — Радужкевича | $r^2 (m = 5)$                                  | 0,9182               | 0,9465               | 0,7738               |
|                        | $K_{D-R}$ , моль <sup>2</sup> /Дж <sup>2</sup> | $2,15 \cdot 10^{-9}$ | $2,32 \cdot 10^{-9}$ | $2,16 \cdot 10^{-9}$ |
|                        | $E = (2 \cdot K_{D-R})^{-0,5}$                 | 15262                | 14691                | 15203                |
|                        | $\Gamma_{\max}$ , ммоль/г                      | 0,3128               | 0,2222               | 0,1763               |
| Темкина                | $r^2 (m = 5)$                                  | 0,9844               | 0,9834               | 0,9988               |
|                        | $K_T$                                          | 9191446              | 2566528              | 1759484              |
|                        | $b$                                            | 166280               | 203156               | 230290               |



**Рис. 3.** Изотермы сорбции La (III) на АСК-ЭА при различных температурах ( $\tau$  — 10 мин; Т:Ж — 1:100; pH — 6,7–7,3;  $C(\text{NaNO}_3)$  — 0,1 моль/л)

Для расчёта термодинамических параметров сорбции использовали константы адсорбционного равновесия модели Темкина:

$$\begin{aligned}\Delta H &= -72,4 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta G &= -37,2 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta S &= -111,4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.\end{aligned}$$

### Заключение

Из результатов проведённых исследований установлено, что интервал pH максимальной сорбции для La (III) на модифицированном этаноламином силикагеле составляет 6,5–7,3. При различных температурах достаточно 10 мин выдерживания раствора с сорбентом, чтобы достичь максимальной сорбции. Увеличение температуры приводит к росту влияния процесса десорбции, уменьшению констант скорости и адсорбционного равновесия. Сорбция ионов лантана (III) на предложенном сорбенте носит преимущественно физический характер.

### Список источников

1. Радужев А. В., Никитина В. А., Батуева Т. Д. Гидразиды  $\alpha$ -разветвлённых третичных карбоновых кислот как экстрагенты ионов редкоземельных металлов из сульфатных сред // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94, № 5. С. 590–595.
2. Эрлих Г. В., Лисичкин Г. В. Сорбция в химии редкоземельных элементов // Журнал общей химии. 2017. Т. 87, № 6. С. 1001–1027.
3. Химия привитых поверхностных соединений / Г. В. Лисичкин [и др.]. М.: Физматлит, 2003. 567 с.
4. Заболотных С. А., Горохов В. Ю. Силикагель, модифицированный этаноламином, как сорбент для ионов редкоземельных металлов // II Междунар. науч.-практ. конф. «Химия, экология и рациональное природопользование» (Магас, Россия, 29 ноября 2023 г.). 2023. С. 50–56.
5. Заболотных С. А., Батуева Т. Д., Чеканова Л. Г. Сорбция ионов Mo (VI) и Re (VII) на кремнезёме, модифицированном диметилгидразидом кислот Versatic // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 6. С. 829–840.
6. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
7. Glycine-functionalized silica as sorbent for cobalt (II) and nickel (II) recovery / J. Piatek [et al.] // Applied Surface Science. 2020. Vol. 530. P. 147299.

8. Термодинамическая модель ионообменных процессов на примере сорбции церия из сложносольевых растворов / О. В. Черемисина [и др.] // Зап. Горн. ин-та. 2019. Т. 237. С. 307–316.
9. Макаревич Н. А. Теоретические основы адсорбции. Архангельск: САФУ, 2015. 362 с.
10. Чиркст Д. Э., Лобачева О. Л., Джевага Н. В. Термодинамика образования гидроксидов и гидроксокомплексов лантана (III) и гольмия (III) // Журнал физической химии. 2011. Т. 85, № 11. С. 2011–2014.
11. Волков В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. СПб.: Лань, 2015. 672 с.

## References

1. Radushev A. V., Nikitina V. A., Batueva T. D. Gidrazidy  $\alpha$ -razvetvlyonnyh tretichnyh karbonovyh kislot kak ekstragenty ionov redkozemel'nyh metallov iz sul'fatnyh sred [ $\alpha$ -Branched tertiary carboxylic acid hydrazides as extractants of rare-earth metal ions from sulfate media]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2021, Vol. 94, No. 5, pp. 595–600. (In Russ.).
2. Ehrlich G. V., Lisichkin G. V. Sorbciya v himii redkozemel'nyh elementov [Sorption in the chemistry of rare earth elements]. *Zhurnal obshchej himii* [Russian Journal of General Chemistry], 2017, Vol. 87, No. 6, pp. 1220–1245. (In Russ.).
3. Lisichkin G. V., Fadeev A. Y., Serdan A. A., Nesterenko P. N., Mingalyov P. G., Furman D. B. *Khimiya privitykh poverkhnostnykh soyedineniy* [Chemistry of Surface Grafted Compounds]. Moscow, Fizmatlit, 2003, 567 p.
4. Zabolotnykh S. A., Gorokhov V. Yu. Silikagel', modificirovannyj etanolaminom, kak sorbent dlya ionov redkozemel'nyh metallov [Silica gel modified with ethanolamine as a sorbent for rare earth metal ions]. *II Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya «Himiya, ekologiya i racional'noe prirodopol'zovanie» (Magas, Rossiya, 29 noyabrya 2023 g.)* [II International Scientific and Practical Conference “Chemistry, Ecology and Environmental Management” (Magas, Russia, 29 November 2023)], 2023, pp. 50–56.
5. Zabolotnykh S. A., Batueva T. D., Chekanova L. G. Sorbciya ionov Mo (VI) i Re (VII) na kremnezyome, modificirovannom dimetilgidrazidami kislot Versatic [Adsorption of Mo (VI) and Re(VII) ions on silica modified with Versatic acid dimethyl hydrazides]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2022, Vol. 22, No. 6, pp. 829–840. (In Russ.).
6. Polyansky N. G., Gorbunov G. V., Polyanskaya N. L. *Metody issledovaniya ionitov* [Methods of Ionites Research]. Moscow, Khimiya, 1976, 208 p.
7. Piatek J., Bruin-Dickason C. N., Jaworski A., Chen J., Slabon A. Glycine-functionalized silica as sorbent for cobalt (II) and nickel (II) recovery. *Applied Surface Science*, 2020, Vol. 530, pp. 147299.
8. Cheremisina O. V., Schenk J., Cheremisina E. A., Ponomareva M. A. Termodinamicheskaya model' ionoobmennyyh processov na primere sorbtsii ceriya iz slozhnosolevyh rastvorov [Thermodynamic Model of Ion-Exchange Process as Exemplified by Cerium Sorption from Multisalt Solutions]. *Zapiski Gornogo instituta* [Notes of the Mining Institute], 2019, Vol. 237, pp. 307–316. (In Russ.).
9. Makarevich N. A. *Teoreticheskiye osnovy adsorbtsii* [Theoretical bases of adsorption]. Arkhangelsk, NArFU, 2015, 362 p.
10. Chirkst D. E., Lobacheva O. L., Dzhevaga N. V. Termodinamika obrazovaniya gidroksidov i gidroksokompleksov lantana (III) i gol'miya (III) [Thermodynamic properties of lanthanum (III) and holmium (III) hydroxo compounds]. *Zhurnal fizicheskoy himii* [Russian Journal of Physical Chemistry A], 2011, Vol. 85, No. 11, pp. 1872–1875. (In Russ.).
11. Volkov V. A. *Kolloidnaya khimiya. Poverkhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy* [Colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems]. Saint-Petersburg, Lan, 2015, 672 p.

## Информация об авторах

**С. А. Заболотных** — кандидат химических наук, научный сотрудник;

**В. Ю. Горохов** — кандидат химических наук, научный сотрудник;  
**Л. Г. Чеканова** — кандидат химических наук, заведующая лабораторией.

*Information about the authors*

**S. A. Zabolotnykh** — PhD (Chemistry), Researcher;

**V. Yu. Gorokhov** — PhD (Chemistry), Researcher;

**L. G. Chekanova** — PhD (Chemistry), Head of laboratory;

Статья поступила в редакцию 26.03.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.  
The article was submitted 26.03.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.