

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ  
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ  
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»  
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

# ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

---

---

## ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

---

---

### CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК  
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

**3 (71)**

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 2020 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2020

Н. С. МУРЗАКАСЫМОВА<sup>1</sup>, Н. А. БЕКТЕНОВ<sup>1</sup>, М. А. ГАВРИЛЕНКО<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный педагогический университет им. Абая,  
Алматы, Республика Казахстан;

<sup>2</sup>Научно-исследовательский технический университет, Томск, Россия

## СОРБЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ: ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

**Аннотация.** Редкоземельные металлы (РЗМ) привлекли значительное внимание благодаря их уникальным свойствам и их использованию в спектре промышленного применения.

Редкоземельные металлы широко используются в химическом машиностроении, атомной промышленности, металлургии, медицине, электронике и компьютерных технологиях благодаря своим уникальным свойствам. Для удовлетворения постоянно растущих потребностей в этих металлах очень важна утилизация продуктов, содержащих редкоземельные металлы, а также их извлечение из сточных вод.

Есть много методов для восстановления редкоземельных металлов, таких как осадки, фильтрация, экстракция растворителем, но эти методы не являются экономически привлекательными.

Методы адсорбции привлекли более широкое внимание из-за своей простоты, высокой эффективности и низкой стоимости.

В статье представлена недавно опубликованная литература, касающаяся удаления редкоземельных металлов различными низкокзатратными адсорбентами.

**Ключевые слова:** сорбция, адсорбция, техногенные извлечение, модифицирование, изотерма, емкость сорбентов.

Редкоземельная группа состоит из семнадцати металлов и разделена на две категории (редкие и редкоземельные металлы). К первым относятся церий (Ce), лантан (La), неодим (Nd), празеодим (Pr), самарий (Sm) и последние включают гадолиний (Gd), европий (Eu), тербий (Tb), диспрозий (Dy), тулий (Tm), иттербий (Yb), лютеций (Lu), иттрий (Y), гольмий (Ho) и эрбий (Er) [1].

Редкоземельные металлы (РМ) принадлежат к нескольким применяемым группам, которые вносят вклад в важные сектора, такие как люминесцентные лампы, аккумуляторы, лазеры, супермагниты и высокотемпературная сверхпроводимость, хранение информации, сохранение и транспортировка энергии, из-за их разнообразных химических, электрических, металлургических, магнитных, оптических, и каталитических свойств [2].

Китай, (США) и Австралия являются ведущими производителями РЗМ, на долю Китая приходится 90% мирового производства [3].

Кроме того, радиоактивные отходы водной ядерной промышленности состоят из различных токсичных загрязнителей, в том числе долгоживущих радиотоксичных трехвалентных актинидов [4]. Трехвалентные актиниды имеют высокую радиотоксичность и их нелегко использовать в лабораторных условиях. [5].

В последние годы РЗМ высокой чистоты и их соединения привлекли значительное внимание [6,7]. Есть много методов, которые применяются для того, чтобы отделить, очистить и сконцентрировать РЗМ, такие как сорбция, экстракция, химическое осаждение и ионный обмен [8]. Среди них сорбция признана как один из наиболее перспективных методов, благодаря своей простоте, высокой эффективности и доступности [2,9–25]. Существуют различные сорбирующие материалы (природные и модифицированные), используемые для удаления РЗМ из водных растворов, таких как гранулированный гибридный [26] карбонизированные полидопаминовые наночастицы [27], модифицированные красные глины [12], функционализированные цистеином магнитные частицы на основе хитозана [11], частицы силикагеля, модифицированные группами дигликольаминовой кислоты [9], морские отложения [28] и биополимерные микрокапсулы [29]. Но после детального просмотра литературы была опубликована только старая обзорная статья об использовании биосорбентов для сорбции РЗМ [30].

Основная цель литературного обзора - представить недавний прогресс в сорбции РЗМ различными сорбентами. Для этого только недавние исследования широко обсуждались с точки зрения сорбции. Емкость, изотерма, кинетические модели и термодинамические аспекты.

**Равновесное моделирование.** Для того, чтобы установить модель для удаления редкоземельных металлов из водных сред, имеют важное значение изотерма, кинетика, десорбция и термодинамические исследования (таблица 1). Изотерма с модели сорбции широко используется для предоставления информации о количестве адсорбированного иона определенным адсорбентом и о взаимодействии сорбентов и сорбата [36]. В статье [37] изучали использование двух, трех, четырех и пяти параметров изотерм моделей и пришли к выводу, что из параметров модели изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха лучше всего подходят. Изотерма Ленгмюра предполагает, что все связывающие сайты имеют одинаковое сродство к сорбату, что приводит к образованию монослой сорбированных молекул (насыщение адсорбента). Изотерма Фрейндлиха описывает сорбцию на гетерогенных поверхностях, которые обеспечивают сайты сорбции различной эффективности, а также с помощью в этой изотермической модели сорбент не будет насыщенным. Кинетическое исследование является полезным инструментом для поиска оптимальных условий полномасштабный адсорбционный процесс [38]. Кинетическое моделирование раскрывает механизм адсорбции и потенциальных шагов регулирования скорости, таких, как масса транспортные или химические реакционные процессы [38,39].

Стоит отметить, что вышеуказанные модели включают в себе все этапы сорбции (то есть диффузия в пленке, сорбция и диффузия внутри частиц); причина, почему они называются псевдомоделями. Таким образом, они не в состоянии идентифицировать сорбционный механизм [40]. Для этого многие исследователи используют диффузию модели для интерпретации кинетических данных, такие, как модель Вебера-Морриса [41] (или модель внутрисас-

Таблица 1 – Изотермы, кинетика и термодинамические уравнения

Выражение	Форма уравнения	Графика	Параметры
1	2	3	4
Нелинейный Ленгмюр [31]	$q_e = q_m \frac{b_l C_e}{1 + b_l C_e}$	–	$q_m$ (мг/г): адсорбционная емкость насыщенного моно-слоя $b_l$ (л/мг): постоянная, связанная с энергией сорбции и константой равновесия
Линейный Ленгмюр-1	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{b_l q_m}$	$\frac{C_e}{q_e} VS. C_e$	
Линейный Ленгмюр-2	$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{b_l q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} VS. \frac{1}{C_e}$	
Линейный Ленгмюр-3	$q_e = q_m - \left( \frac{1}{b_l} \right) \frac{q_e}{C_e}$	$q_e VS. \frac{q_e}{C_e}$	
Линейный Ленгмюр-4	$\frac{q_e}{C_e} = b_l q_m - b_l q_e$	$\frac{q_e}{C_e} VS. q_e$	
Нелинейный Фрейндлих [32]	$q_e = K_F C_e^{1/n}$		$K_F$ : константа, связанная с адсорбционной емкостью или сорбционным равновесием $n$ : постоянная, связанная с интенсивностью адсорбции или степенью благоприятности адсорбция
Линейный Фрейндлих	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e VS. \ln C_e$	
Нелинейная кинетика псевдо-первого порядка	$q_t = q_e (1 - \exp^{-K_1 t})$	–	$q_t$ (мг/г): количество, адсорбированное в момент времени $t$ (мин) $k_1$ (мин <sup>-1</sup> ): константа скорости псевдо-первого порядка
Линейная кинетика псевдо-первого порядка [33]	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$	$\ln(q_e - q_t) VS. t$	
Нелинейная кинетика псевдо-второго порядка [34]	$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}$	–	$q_t$ (мг/г): количество, адсорбированное в момент времени $t$ (мин) $k_2$ (г/мг мин): константа скорости псевдо-второго порядка
Линейная кинетика псевдо-второго порядка [35]	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t} VS. t$	

<i>Продолжение таблицы 1</i>			
1	2	3	4
Гиббс	$\Delta G^0 = -RT \ln b_L^a$ <p style="text-align: center;">Or</p> $\Delta G^0 = -RT \ln \left( \frac{q_e^b}{C_e} \right)$ $\Delta G^0 = -RT \ln K^e$ $\Delta G^0 = -RT \ln K_0^d$	–	Изменение свободной энергии
Вант Хофф	$\ln(b_L) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$ <p style="text-align: center;">Or</p> $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$ $\ln(K) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$ $\ln(K_0) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$	$\ln(b_L) \text{ VS. } \frac{1}{T}$ <p style="text-align: center;">Or</p> $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) \text{ VS. } \frac{1}{T}$ <p style="text-align: center;">Or</p> $\ln(K) \text{ VS. } \frac{1}{T}$ $\ln(K_0) \text{ VS. } \frac{1}{T}$	Изменение энтальпии Изменение энтропии
Клаузиус Клапейрон	$\Delta H^0$ $= \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \left( \frac{\ln C_{e1}}{\ln C_{e2}} \right)$	–	Изменение энтальпии

точной диффузии) и модель Бойда [42]. Исследования сорбции необходимы для восстановления РЗМ, и они также предоставят информацию о механизме сорбции. Дистиллированная вода может сорбировать РЗМ, которые не сильно связаны (ограничены) на поверхность сорбентов, они физически сорбируются и поэтому легко высвобождаются в водный раствор [43]. Как правило, РЗМ при низких значениях pH находятся в ионной форме с положительным зарядом, а при более высоких значениях pH начинают осаждаться в виде гидроксида (предел, от которого металл образует металл-(ОН)<sub>3</sub>, зависит от РЗМ) [5]. Исходя из того, что РЗМ имеют положительный заряд при низких значениях pH, использование HCl и HNO<sub>3</sub>, растворов направлены на увеличение концентрации протонов. H<sup>+</sup> может извлечь легче положительно заряженные РЗМ, что приводит к сорбции сорбированных РЗМ по ионообменному механизму [44–47]. ЭДТА является распространенным хелатором, который может извлекать РЗМ, которые сорбируются на сорбентах путем комплексообразования [48,49]. Термодинамический параметр предоставляет дополнительную информацию о природных энергетических изменениях, связанных с процессом сорбции. Наиболее распространенные уравнения, которые связаны с такими термодинамическими параметрами, как изменение свободной энергии ( $\Delta G^0$ ), энтальпии ( $\Delta H^0$ ) и энтропии ( $\Delta S^0$ ) [50]. Объемы и термодинамические результаты приведены в таблице 2.

**Сорбция РЗМ различными адсорбентами**

**Сорбция  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ .** Способность гранулированных привитых гидрогелевых композитов, кожуры грейпфрута, модифицированные биоидрогели, растительные и животные материалы для адсорбции  $\text{Ce}^{3+}$ , было исследовано несколькими исследователями [26,51–53]. Патентные эксперименты и максимальная сорбционная емкость были найдены при pH 4–7 [26], 5 [51,52] и 6 [52,53]. Сорбционное равновесие было достигнуто в 40 [26], 60 [51,53], 80 [53], 240 [52] и 360 мин [52]. Кинетические исследования показали, что внутрочастичная диффузия и пленочная диффузия влияют на процесс сорбции [53]. ИК-Фурье-анализ показал, что карбоксил и гидроксил участвовал в процессе адсорбции [51]. После пяти адсорбционно-десорбционных циклов средняя эффективность десорбции поддерживается на уровне 95%, что говорит о хорошей возможности повторного использования привитых гранул гидрогелевых композитов [26].

Окисленные многослойные углеродные нанотрубки были использованы для изучения поглощения  $\text{Dy}^{3+}$  из водных сред [54]. Максимальная сорбционная емкость найдена при pH 5-6. Эксперименты по сорбции проводились путем изменения раствора pH и при pH 1,5 было обнаружено, что удаление составляет приблизительно 70%, в то время как при pH 5,0 сорбции не наблюдалась.

Магнитный нано-гидроксиапатит использован в качестве нового сорбента для поглощения  $\text{Nd}^{3+}$  [70]. Оптимальная сорбция при pH 5,0. Основными механизмами были химическая сорбция и ионный обмен. Исследования проводились с использованием растворов HCl и NaOH. Концентрация 0,5 моль / л обеспечивает самый высокий процент сорбции (98%). После трех циклов адсорбции-десорбции существенных изменений нет о сорбированном  $\text{Nd}^{3+}$ .

Сорбция  $\text{Nd}^{3+}$  на мочевины на основе диоксида кремния -формальдегид ( $\text{SiO}_2/\text{УФ}$ ), пропитанная фосфорорганическим экстрагирующим композиционным материалом, была также протестирована А.Насер и соавт. [61]. Равновесие достигнуто в 120 мин. Обнаружено, что сорбция увеличивается при pH от 1 до 6. Повышение температуры от 25 до 50 °C привело к улучшению возможность удаления.

Кальций альгинат (ALG) и гибрид альгината кальция с поли глутаминовой кислотой гели (ALG-PGA) были удовлетворительно исследованы на адсорбцию  $\text{Nd}^{3+}$  [69]. По сравнению с ALG, адсорбент ALG-PGA оказался сильнее и показана более высокая адсорбционная способность ( $\text{ALG-}q_{\text{max}} = 194,73$  мг / г,  $\text{ALG-PGA-}q_{\text{max}} = 238$  мг / г). Кинетические эксперименты выявили равновесное время для обоих сорбентов и это было достигнуто за 6 ч.

Исследования проводились с использованием 0,01-2 моль/л HCl и результаты показали, что 0,1 моль / л достаточно для сорбции 99%  $\text{Nd}^{3+}$  в пределах 20 мин.

Альгинатное сырье в сочетании с двумя различными источниками кремнезема (тетраметилортосиликат-ТМОС и коммерческий порошок кремнезема М600) для производства микросфер альгинат-ТМОС и альгинат-диоксид кремния М600 исследовали на предмет удаления  $\text{Nd}^{3+}$  [77]. Максимальная адсорбция наблюдается при рН 5-6 и абсолютное адсорбированное количество  $\text{Nd}^{3+}$  имеет следующую последовательность: альгинат-М600 (влажный), N-альгинат-М600 (сухой) N альгинат-ТМОС. Одним из возможных объяснений является то, что доля органического (функционального) материала выше в микросферах альгинат-М600. Стоит отметить, что в альгинате-М600 более высокая масса. Соотношение состоит из кварцевого материала. На основании доли функциональных альгинатного материала, относительное адсорбированное количество  $\text{Nd}^{3+}$  было выше для альгинат-ТМОС, вероятно, из-за более высокой удельной площади альгината- ТМОС ( $216,1 \text{ м}^2 / \text{г}$ ) по сравнению с микросферами альгинат-диоксид кремния М600 ( $4,6 \text{ м}^2 / \text{г}$ ), соответственно. По сравнению с мокрыми микрошариками, высушенная на воздухе микросферы альгинат-диоксид кремния М600 имели более низкую адсорбционную способность к тому, что во время сухого процесса микросферы сокращаются, таким образом, ингибирован процесс адсорбции,

**Адсорбция  $\text{La}^{3+}$ .** Поглощение  $\text{La}^{3+}$  гидроксипатитом из водного раствора проверено Гранадос-Корреа и соавт. [63]. Адсорбция оказалась быстрой и равновесие достигнуто в течение 20-30 мин. Изотерм исследование показал многопользовательскую и кооперативную адсорбцию.

Биосорбенты, полученные от животных (панцирь крабов, панцирь креветок, рыба, яичная скорлупа) от растения (опилки ниима, кукурузный стиль, ананасовая корона, апельсиновой кожуры) материалы были использованы для удаления  $\text{La}^{3+}$  [64, 65]. Максимальную адсорбцию оценивали при оптимальных условиях, таких, как рН-6, и время контакта 3 ч (растительные материалы) и 4 ч (животные материалы).

Максимальная адсорбция была найдена при  $50^\circ \text{C}$ . По изотермическим исследованиям показана однородность и гетерогенный адсорбционный характер рыбьей чешуи и опилок. Анализ ИК-Фурье показал, что в процессе адсорбции приняли участие функциональные группы, такие как амид, амины, алкины.

Кожура грейпфрута использована в качестве нового биосорбента для дезактивации  $\text{La}^{3+}$  из воды [51]. По лабораторными данными оптимальная адсорбция получена при рН 5,0. Равновесие было достигнуто в течение 60 мин. ИК-спектры показывают, что карбоксил и гидроксильные функциональные группы участвуют в процессе удаления.

Бирунги и Чирвой также исследовали удаление  $\text{La}^{3+}$  пресноводными водорослями (*Stichococcus bacillaris*, *Desmodesmus multivariabilis*, *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus acuminatus*, *Chloroidium saccharophilum* и *Chlamydomonas reinhardtii*) [67]. *Desmodesmus multivariabilis* дал высокую адсорбционную способность и высокое сродство. В случае *Desmodesmus multiva-*

riabili, 0,1 M HNO<sub>3</sub> показал самое высокое восстановление до 99,63%, в то время как *Stichococcus bacillaris* представлен самым низким.

Окисленные многослойные углеродные нанотрубки были исследованы на удаление La<sup>3+</sup> [54]. Максимальная адсорбция обнаружена при pH 5–6 и оптимальной адсорбционной дозировка составила 1 г / л. Исследования десорбции проводились путем изменения значения pH и максимальная десорбция была получена при pH 1,5 (приблизительно 65%) в то время как при pH 5,0 извлечения металла не наблюдалось.

Пакетные эксперименты адсорбции применялись для изучения поглощения La<sup>3+</sup> из гранулированных привитых гидрогелевых композитов (различные соотношения акриловая кислота / аттапульгит) [26]. Максимальная адсорбционная емкость наблюдалась при соотношении акриловая кислота / аттапульгит составил 20: 1. Кинетические исследования показали, что 40 мин и при pH 3–7 было достаточно для уравнивания.

Таблица 2 – Перечень моделей для изотерм адсорбции и кинетики адсорбции РЗМ на различных материалах

Адсорбенты	РЗМ	Изо-терма модели	Кинети-ческий модели	Макси-мальная адсорбция емкость (мг/г)	Лите-рату-ра
1	2	3	4	5	6
Кожура грейпфрута	Ce <sup>3+</sup>	L	Ps2	159,30	[51]
Гранулированные привитые гидрогелевые композиты	Ce <sup>3+</sup>	L	Ps2	169,49-243,9	[26]
Раковина краба	Ce <sup>3+</sup>	L	–	90,9	[52]
Панцирь креветок	Ce <sup>3+</sup>	F	–	1000	[52]
Рыбья чешуя	Ce <sup>3+</sup>	L	–	200	[52]
Яичная скорлупа	Ce <sup>3+</sup>	L	–	166,6	[52]
Кукурузный стиль	Ce <sup>3+</sup>	L	–	250	[52]
Ананасовая корона	Ce <sup>3+</sup>	L	–	142,8	[52]
апельсиновая корка	Ce <sup>3+</sup>	L	–	71,4	[52]
Ниим опилок	Ce <sup>3+</sup>	L	–	200	[52]
Биогидрогель, модифициро-ванный спорополленином	Ce <sup>3+</sup>	L	Ps2	333,3	[53]
Биогидрогель, модифициро-ванный ксиланом	Ce <sup>3+</sup>	F	Ps2	200	[53]
ЭДТА-β-циклодекстрин	Ce <sup>3+</sup>	L	Ps2	50,16	[2]
Окисленные многослойные углеродные нанотрубки	Dy <sup>3+</sup>	F	Ps2	78,12	[54]
Солод потраченный рулетками	Eu <sup>3+</sup>	L	Ps2	156	[55]
Активированный уголь	Eu <sup>3+</sup>	L	E	86	[55]
Сырые кактусовые волокна	Eu <sup>3+</sup>	L	Ps1	0,16 <sup>a</sup>	[56]

Продолжение таблицы 2					
1	2	3	4	5	6
Модифицированные кактусовые волокна (фосфорилированные)	Eu <sup>3+</sup>	L	Ps1	0,045 <sup>a</sup>	[56]
Модифицированные кактусовые волокна (с покрытием MnO <sub>2</sub> )	Eu <sup>3+</sup>	L	Ps1	0,46 <sup>a</sup>	[56]
Крабовые раковины	Eu <sup>3+</sup>	L	Ps2	3,238	[57]
Хитозан наночастиц	Eu <sup>3+</sup>	L	Ps2	114,9	[57]
Графен оксид	Eu <sup>3+</sup>	L	Ps2	142,8	[58]
Сульфированный оксид графена	Eu <sup>3+</sup>	L	Ps2	125,0	[58]
SBA-15 мезопористые кремнеземы, функционализированные N-пропил салицилальдимином	Eu <sup>3+</sup>	L, F	Ps2	5,1	[59]
SBA-15 мезопористые кремнеземы, функционализированные этилендиаминпропилсалицилальдимином	Eu <sup>3+</sup>	L	Ps2	15,6	[59]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ циклодекстриновый магнитный композит (pH = 3,5)	Eu <sup>3+</sup>	L	Ps2	5,03×10 <sup>-5b</sup> (моль/г)	[60]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ циклодекстриновый магнитный композит (pH = 5,0)	Eu <sup>3+</sup>	L	Ps2	8,35×10 <sup>-5b</sup> (моль/г)	[60]
SiO <sub>2</sub>	Eu <sup>3+</sup>	–	–	0,12 <sup>e</sup>	[61]
SiO <sub>2</sub> / UF композитный материал	Eu <sup>3+</sup>	–	–	0,23 <sup>e</sup>	[61]
SiO <sub>2</sub> /UF пропитанный фосфор-органическим экстрагентом	Eu <sup>3+</sup>	–	Ps2	3,1 <sup>e</sup>	[61]
ЭДТА-β-циклодекстрин	Eu <sup>3+</sup>	L	Ps2	55,62	[2]
Костный порошок	Eu <sup>3+</sup>	L	–	12,7	[62]
гидроксиапатит	Eu <sup>3+</sup>	F	Ps2	0,25 <sup>d</sup>	[63]
гидроксиапатит	La <sup>3+</sup>	F	Ps2	0,94 <sup>d</sup>	[63]
Раковина краба	La <sup>3+</sup>	F	–	90,9	[64]
Панцирь креветок	La <sup>3+</sup>	F	–	200	[64]
Яичная скорлупа	La <sup>3+</sup>	F	–	100	[64]
Кукурузный стиль	La <sup>3+</sup>	F	–	76,9	[64]
Ананасовая корона	La <sup>3+</sup>	F	–	100	[64]
апельсиновая корка	La <sup>3+</sup>	F	–	125	[64]
Рыбья чешуя	La <sup>3+</sup>	L	Ps1	250	[65]
Ниим опилок	La <sup>3+</sup>	F	Ps1	16606	[65]
Кожура грейпфрута	La <sup>3+</sup>	L	Ps2	171,20	[51]
<i>Pleurotus ostreatus</i> плодовые тела	La <sup>3+</sup>	L	–	54,54	[66]
Окисленные многослойные углеродные нанотрубки	La <sup>3+</sup>	F	Ps2	99,01	[54]
<i>Stichococcus bacillaris</i>	La <sup>3+</sup>	L	Ps2	51,02	[67]
<i>Desmodesmus multivariabilis</i>	La <sup>3+</sup>	L	Ps2	100	[67]

Продолжение таблицы 2					
1	2	3	4	5	6
<i>Chlorella vulgaris</i>	La <sup>3+</sup>	L	Ps2	74,60	[67]
<i>Scenedesmus acuminatus</i>	La <sup>3+</sup>	L	Ps2	111,1	[67]
<i>Chloroidium saccharophilum</i>	La <sup>3+</sup>	L	Ps2	129,87	[67]
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	La <sup>3+</sup>	L	Ps2	142,86	[67]
Гранулированные привитые гидрогелевые композиты	La <sup>3+</sup>	L	Ps2	256,41-333,33	[26]
ЭДТА-β-циклодекстрин	La <sup>3+</sup>	L	Ps2	47,78	[2]
Костный порошок	La <sup>3+</sup>	L	–	8,70	[62]
Поверхностно-модифицированные наночастицы мезопористого кремнезема (двух ступенчатые) (MNSP-N-1)	Gd <sup>3+</sup>	L	Ps2	56,22	[68]
Поверхностно-модифицированные наночастицы мезопористого кремнезема (одна ступенчатые) (MNSP-N-2)	Gd <sup>3+</sup>	L	Ps2	85,38	[68]
Кальций альгинат	Nd <sup>3+</sup>	L	Ps2	194,73	[69]
Кальций альгинат-поли-глутаминовая кислота гибридные гели	Nd <sup>3+</sup>	L	Ps2	238,00	[69]
SiO <sub>2</sub>	Nd <sup>3+</sup>	–	–	0,1 <sup>e</sup>	[61]
SiO <sub>2</sub> / UF композитный материал	Nd <sup>3+</sup>	–	–	0,18 <sup>e</sup>	[61]
SiO <sub>2</sub> / UF пропитанный фосфор-органическим экстрагентом	Nd <sup>3+</sup>	–	Ps2	2,8 <sup>e</sup>	[61]
Костный порошок	Nd <sup>3+</sup>	L	–	10,9	[62]
Магнитный нано-гидроксиапатит	Nd <sup>3+</sup>	L	Ps2	323	[70]
Магнитный нано-гидроксиапатит	Sm <sup>3+</sup>	L	Ps2	370	[70]
Активированные биочары из волокон кактуса (pH = 3,0)	Sm <sup>3+</sup>	L	Ps1	90	[71]
Активированные биочары из волокон кактуса (pH = 6,5)	Sm <sup>3+</sup>	L	Ps1	350	[71]
Зеленые водоросли ( <i>Ulva lactuca</i> )	Pr <sup>3+</sup>	L, J, RP, S, T, K, RPZ, FS, H, KC, B	–	69,75	[72]
<i>Free Sargassum wightii</i> (бурые водоросли)	Pr <sup>3+</sup>	L, F, S	Ps1	131,4	[73]
Полисульфон иммобилизован <i>Sargassum Wightii</i>	Pr <sup>3+</sup>	L, F, S	Ps2	111,2	[73]
<i>Free Turbinaria conoides</i> (бурые водоросли)	Pr <sup>3+</sup>	L, F, S	Ps1	146,4	[73]
Турбинария коноиды, иммобилизованные полисульфоном	Pr <sup>3+</sup>	L, F, S	Ps2	119,5	[73]
Раковина краба	Pr <sup>3+</sup>	L	Ps1	66,60	[74]

Окончание таблицы 2					
1	2	3	4	5	6
Апельсиновая корка	Pr <sup>3+</sup>	L	Ps2	58,80	[74]
Лизин-функционализированный мезопористый материал (Fmoc-SBA-15)	Sc <sup>3+</sup>	F	Ps2	30,51	[75]
Модифицированный NaOH <i>Pleurotus ostreatus</i>	Y <sup>3+</sup>	L	Ps2	45,45	[76]
<p>L – Ленгмюра; F – Фрейндлих; S – Sips; J – Джованович; RP – Редлих-Петерсон; Т – Тос; К – Хан; РПЗ – Радке-Prausnitz; FS – Fritz-Schlunder; Н – Хилл; КС – Koble-Корриган; В – Baudu; FS – Fritz-Schlunder; Ps1 – псевдо-кинетическая модель первого порядка; Ps2 – псевдо-кинетическая модель второго порядка; E-Elovich.</p> <p><sup>a</sup>Q<sub>max</sub> в (моль/кг), полученных из периодических исследований.</p> <p><sup>b</sup>Q<sub>max</sub> в (моль/г), полученных из изотермических исследований.</p> <p><sup>c</sup>Q<sub>e</sub> (exp) в мэкв/г, полученное из периодических исследований.</p> <p><sup>d</sup>Q<sub>e</sub> (exp) в мг/г, полученное в результате кинетических исследований.</p>					

Пять адсорбционно-десорбционных циклов проводили с использованием 0,5 моль / л HCl в качестве десорбционного элюента. В пяти циклах средняя эффективность десорбции поддерживалась на уровне 95%. Более того, отмечается, что после 2 и 3-го цикла адсорбционная емкость был увеличен, указывая, что во время процесса регенерации новые активные адсорбционные сайты могли быть созданы. Наоборот, после 3-го цикла, поглощающая способность была немного уменьшена. *Pleurotus ostreatus basidiocarps* были также исследованы для удаления La<sup>3+</sup> [66]. Оптимальные условия адсорбции возникали при pH 6 - 8, дозировка адсорбента 0,5 г / л, 6,8 и температура 40° С. Десорбционные эксперименты показали, что 0,1 М раствора HNO<sub>3</sub> было достаточно для достижения 96,89% десорбции ионов La<sup>3+</sup>.

**Адсорбция Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup> и Gd<sup>3+</sup>.** Удаление Pr<sup>3+</sup> из водных растворов бурыми водорослями (свободные и иммобилизованные с использованием полисульфоновые матрицы) [73], зеленые водоросли [72] и другие биоотходы (апельсиновая кожура и крабовая оболочка) [74] были тщательно изучены. Во всех случаях было установлено, что pH играет значительную роль. Роль в процессе адсорбции и оптимальной адсорбции при pH 5,0. ИК-Фурье выявил значительные изменения в спиртах и кетонах функциональные группы в раковине краба и апельсиновой кожуре, соответственно, с указанием убедительные доказательства участия этих групп в сорбции Pr<sup>3+</sup> [74]. Что касается времени контакта, было установлено, что 240 мин для иммобилизованных биомассы морских водорослей и 90 мин для бесплатных биомасс морских водорослей, были достаточно для достижения равновесия [73]. Процент десорбции 99,1% было достигнуто с помощью 0,1 моль / л HCl для всех морских водорослей (бесплатно и иммобилизован), что говорит о хорошей возможности повторного использования адсорбентов. Тем не менее, при воздействии кислой среды потеря биомассы для свободных морских водорослей наблюдалось, когда иммобилизованные водоросли были стабильны и даже

после десять циклов (потеря массы составила 3,7% в конце 10 циклов) [73]. Варшини и др. [74] сообщили, что изученные биоматериалы (апельсиновая кожура и раковины крабов) выполнены удовлетворительно многократной до 7 циклов.

Из волокон кактуса были исследованы на предмет удаления  $\text{Sm}^{3+}$  [70,71]. Оптимальное удаление было отмечено при pH 5,5 [70] и 7 [71]. Система была уравновешена через 150 мин [70]. В результате повышение температуры с 20 до 50 °C повышается адсорбция [70]. ИК-Фурье измерения продемонстрировали формирование внутрисферных комплексов  $\text{Sm}^{3+}$  на поверхности биочара [71].

Хусейн и Десоки [76] исследовали использование модифицированного (с NaOH) *Pleurotus ostreatus* для адсорбции  $\text{Y}^{3+}$ . Оптимальная адсорбция было при pH 7,0, при 50° C, при 30-минутном контакте время и скорость перемешивания 175 об / мин. Высокий процент восстановления (94,89%) адсорбированного  $\text{Y}^{3+}$  достигали с помощью 0,1 моль/л HCl. Новый функционализированный лизином мезопористый материал (Fmoc-SBA-15) был изготовлен Ж.Ма и соавторами [75] и проверено на его способность удалять  $\text{Sc}^{3+}$ . Адсорбция  $\text{Sc}^{3+}$  была увеличена в течение первых 10 мин. до достижения равновесия.

Адсорбция  $\text{Gd}^{3+}$  мезопористым кремнеземом гибридных материалов была исследована Женг и соавт. [68]. Было обнаружено, что адсорбция является быстрой в первые 60 мин и равновесие было достигнуто в течение 2–4 ч. Среди испытанных адсорбентов, материал синтезирован одностадийным методом (напрямую модифицированный гибридный материал), сокращенно обозначенный как MSNP-N-2, показал самую высокую адсорбционную емкость. После 5 адсорбционно-десорбционных циклов можно предположить что MSNP-N-2 может быть перспективным адсорбентом с высокой химической стабильностью.

**Адсорбция  $\text{Eu}^{3+}$ .** Солод отработанных рулетов использовался в качестве перспективного адсорбента для удаления  $\text{Eu}^{3+}$  [55]. Максимальная адсорбция при pH 4,5. Однако адсорбция не исследовалась при более высоких значениях pH чем 4,5 во избежание осаждения металла  $\text{Eu}(\text{OH})_3$ . Удаление  $\text{Eu}^{3+}$  оказался быстрым, и 60 мин было достаточно достичь равновесия.

М. Продромой и А. Пашалидис [56] исследовали способность необработанных и обработанных волокон кактуса (фосфорилированные и покрытые  $\text{MnO}_2$ ) для адсорбции  $\text{Eu}^{3+}$ . Необработанный материал показал максимальную адсорбционную способность при pH 4,0, а модифицированный материалы показали лучшую производительность при pH 6,0. Высочайшая адсорбционная емкость наблюдалась у покрытых  $\text{MnO}_2$  волокон кактуса.

Удаление  $\text{Eu}^{3+}$  гидроксипатитом также исследовали Гранадос-Корреа 2013 г. [63]. Что касается времени контакта, 20–30 мин были достаточно, чтобы достичь равновесия.

**Тип адсорбции.** Изучены наночастиц хитозана и раковин крабов за их адсорбционные свойства для удаления  $\text{Eu}^{3+}$  из воды [57]. Адсорбция была

быстрой в первые 15 мин, и равновесие достиг в 60 мин. Кинетические данные показали, что внутримолекулярная диффузия не единственный шаг, ограничивающий скорость. Было обнаружено, что pH влияет на емкость удаления и оптимальная адсорбция была достигнута при pH 3,0. Адсорбционная способность наночастиц хитозана составляла намного выше, чем емкость частиц крабовых раковин, что указывает на превосходство и пригодность наночастиц хитозана в процессе адсорбции.

Яо и соавт. [58] исследовали использование сульфированного оксида графена и необработанный оксид графена для адсорбции  $\text{Eu}^{3+}$ . Необработанный оксид графена показал лучшую поглощающую способность благодаря наличию большего количества кислорода функциональной группы. Изoeлектрическая точка необработанного оксида графена и сульфированный графен оксид составили 2,06 и 1,87 соответственно максимальная адсорбция была получена при pH 9,0, возможно, из-за осадков  $\text{Eu}^{3+}$  в виде  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  (s). Адсорбция  $\text{Eu}^{3+}$  на сырье оксид графена и сульфированный оксид графена могут быть адекватно установлены двумя внутренними сферическими поверхностными комплексами, такими как  $\text{SO Eu}^{2+}$  и  $(\text{SO})_2\text{Eu}(\text{OH})_2$ .

Таблица 3 – Список термодинамических параметров для адсорбции РЗМ на разных материалах

Адсорбент	РЗМ	T	$\Delta G^0$ (кДж/ моль)	$\Delta H^0$ (кДж/ моль)	$\Delta S^0$ (кДж/ моль К)	Ссылки
1	2	3	4	5	6	7
Биогидрогель, модифицированный спорополленином	$\text{Ce}^{3+}$	293	-0,1	17,48	0,060	[53]
		303	-0,7			
		313	-1,3			
Биогидрогель, модифицированный ксиланом	$\text{Ce}^{3+}$	293	-0,93	18,72	0,067	[53]
		303	-1,58			
		313	-2,25			
Кожура грейпфрута	$\text{Ce}^{3+}$	293	-19,32	39,09	0,199	[51]
		303	-21,32			
		313	-23,31			
		323	-25,30			
Сырые кактусовые волокна	$\text{Eu}^{3+}$	283	-28,5	39,7	0,237	[56]
		298	-31,1			
		313	-32,0			
		323	-33,0			
		333	-34,4			
Модифицированные кактусовые волокна (фосфорилированные)	$\text{Eu}^{3+}$	283	-31,8	80,9	0,397	[56]
		298	-38,2			
		313	-40,5			
		323	-42,5			
		333	-44,5			

Продолжение таблицы 3						
1	2	3	4	5	6	7
Модифицированные кактусовые волокна (с покрытием MnO <sub>2</sub> )	Eu <sup>3+</sup>	283	-22,7	73,6	0,342	[56]
		298	-29,5			
		313	-32,3			
		323	-35,4			
		333	-38,4			
SBA-15 мезопористые кремнеземы, функционализированные N-пропил салицилальдимином	Eu <sup>3+</sup>	298	-6,5	40,4	0,157	[59]
SBA-15 мезопористые кремнеземы, функционализированные этилендиаминпропилсалицилальдимином	Eu <sup>3+</sup>	298	-8,0	34,5	0,143	[59]
Сульфированный оксид графена	Eu <sup>3+</sup>	293	-23,34	3,733	0,096	[58]
		303	-25,29			
		313	-26,26			
Оксид графена	Eu <sup>3+</sup>	293	-27,53	33,21	0,200	[58]
		303	-27,66			
		313	-29,82			
SiO <sub>2</sub> / UF пропитанный фосфорорганическим экстрагентом	Eu <sup>3+</sup>	298	-1,22	46,89	0,162	[61]
		303	-2,49			
		313	-3,93			
		323	-4,90			
Гидроксиапатит	Eu <sup>3+</sup>	293	-15,2	34,1	0,17	[63]
		303	-16,9			
		313	-18,5			
		323	-20,2			
Гидроксиапатит	La <sup>3+</sup>	293	-16,2	5,9	0,08	[63]
		303	-17,0			
		313	-17,8			
		323	-18,5			
Рыбья чешуя	La <sup>3+</sup>	293	-24,17	13,04	0,038	[65]
		303	-24,55			
		313	-24,93			
		323	-25,31			
Ниим опилок	La <sup>3+</sup>	293	-25,47	13,75	0,040	[65]
		303	-25,87			
		313	-26,27			
		323	-26,67			
Кожура грейпфрута	La <sup>3+</sup>	293	-19,88	36,57	0,193	[51]
		303	-21,81			
		313	-23,74			
		323	-25,66			

Окончание таблицы 3						
1	2	3	4	5	6	7
<i>Pleurotus ostreatus</i> плодовые тела	La <sup>3+</sup>	293	-11,56	6,65	0,039	[66]
		303	-12,00			
		313	-12,44			
		323	-12,75			
		333	-13,14			
SiO <sub>2</sub> /UF пропитанный фосфор-органическим экстрагентом	Nd <sup>3+</sup>	298	-1,14	38,27	0,141	[61]
		303	-1,47			
		313	-2,45			
		323	-4,45			
Магнитный нано-гидроксиапатит	Nd <sup>3+</sup>	293, 15	-21,8	87,7	0,374	[70]
		298, 15	-23,6			
		303, 15	-25,5			
		313, 15	-29,2			
		323, 15	-33,0			
Магнитный нано-гидроксиапатит	Sm <sup>3+</sup>	293, 15	-20,1	81,7	0,343	[70]
		298, 15	-21,8			
		303, 15	-23,6			
		313, 15	-27,0			
		323, 15	-30,5			
Модифицированный NaOH <i>Pleurotus ostreatus</i>	Y <sup>3+</sup>	293	-11,94	7,18	0,040	[76]
		303	-12,35			
		313	-12,75			
		323	-13,07			
		333	-13,56			

Использование Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ циклодекстрин магнитного композита для его способности удалять Eu<sup>3+</sup> была также исследована Гуо и соавт.[60]. Магнитный композит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ циклодекстрин показал более высокую адсорбционную способность, чем Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Механизм адсорбции при низких значениях pH был комплексобразованием поверхности внутренней сферы. Данные показали, что 180 мин было достаточно для достижения равновесия.

SBA-15 мезопористые кремнеземы, функционализированные N-пропилом салицилальдимин (SBA/SA) и этилендиаминпропилсалицилальдимин (SBA / EnSA) были исследованы для адсорбции Eu<sup>3+</sup> [59]. Были проведены исследования и результаты показали, что оптимальная адсорбция произошла при pH 4. Увеличение ионной силы (0–1 моль / л KNO<sub>3</sub>) не влияет на адсорбционную емкость Eu<sup>3+</sup>. На основании вышеизложенного и с сильным влия-

нием pH в адсорбционной эффективности, доминирующим механизмом, как утверждается, внутрисферное комплексообразование с химическим природой. Исследования повторного использования были выполнены адсорбции - десорбции циклы через 0,1 моль/л  $\text{HNO}_3$  и результаты показали, что адсорбенты можно использовать, как минимум, в течение девяти циклов.

Композитный мочевиноформальдегидный ( $\text{SiO}_2/\text{UF}$ ) на основе диоксида кремния и  $\text{SiO}_2/\text{UF}$ , пропитанный фосфорорганическим экстрагентом, исследовали для удаления  $\text{Eu}^{3+}$  из водных растворов [61]. Метод пропитки для повышения адсорбционной способности. Максимальное удаление было найдено при pH 6 и 120 мин было достаточно для достижения равновесия. Повышение температуры от 25 до 50°C вызвало прироста эффективности.казалось, что процесс сорбции контролируется внутривещными диффузиями.

**Многокомпонентные адсорбционные исследования.** Модифицированные (формы H и Na) полимерные смолы (гидрогели) сокращенная форма как МПСН и МПСNa, так и кремнеземный композит (SC), были приготовлены для адсорбции  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  [78]. Одним из возможных объяснений является то, что наличие кремнезема дает большие пустые каналы, которые могут способствовать движению РЗМ, опять же, кремнезем также предоставляет активные функциональные группы. Во всех сорбентах впервые адсорбция быстро увеличивалась до достижения равновесия через 3 ч. По поглощению металла оба сорбента следуют порядку:  $\text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Eu}^{3+}$  и эти результаты соответствуют электропористости, которая уменьшается от  $\text{La}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{3+}$ .

Удаление  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  с помощью EDTA- $\beta$ -циклодекстрина также исследовано Жауо и соавт [2]. Оптимальная адсорбция наблюдалась при pH 4 и равновесие достигается в течение 240 мин. На основании изотермических исследований, процесс удаления оказывается однородной адсорбционной поверхностью. В одиночной системе адсорбция происходит в следующем порядке:  $\text{Eu}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{La}^{3+}$ , тогда как в многокомпонентной системе это выглядит так:  $\text{Eu}^{3+} \gg \text{Ce}^{3+} > \text{La}^{3+}$ , что свидетельствует о селективности в отношении  $\text{Eu}^{3+}$ . После 5 адсорбции циклы десорбции с использованием 1М  $\text{HNO}_3$ , эффективность регенерации сохраняется на уровне 88,6%, 93,7% и 91,3% для  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  соответственно. Костный порошок также был проверен на его способность адсорбировать  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$  из водного раствора [62]. Результаты адсорбции были проанализированы с помощью моделей изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха-Петерсона. На основании  $R^2$  данные следовали в следующем порядке:  $\text{L} > \text{R} > \text{P} > \text{F}$ . В соответствии с максимумом адсорбционная емкость:  $\text{Eu}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{La}^{3+}$ .

**Термодинамические исследования. Общая информация.** Как правило, явление адсорбции является спонтанными и экзотермически процесс с уменьшением энтропии [79]. Однако, в некоторых случаях адсорбционно-биосорбционные работы, в которых энтальпия и энтропия положительно предполагает эндотермичность и увеличивающуюся случайность в твердое вещество / раствор системной поверхности в процессе адсорбции [80]. Одно

из возможных объяснений эндотермичности с точки зрения энтальпия адсорбции заключается в том, что когда ионы или молекулы адсорбируются, они теряют часть своей гидратной оболочки. Этот процесс обезвоживания потребляет энергию, которая превышает экзотермичность ионов, прикрепленных к поверхности [43]. Более того, положительные значения  $\Delta S^0$  можно объяснить следующим образом: в процессе адсорбции металлов одномолекулярный ион вытесняется и в результате возрастает энтропия [81].

Величина  $\Delta H^0$  также может дать представление о типе сорбции. Тепло, выделяемое при физической адсорбции, имеет тот же порядок как теплоту конденсации, т.е. 2,1–20,9 кДж/моль [82-83]. Электростатические аттракционы могут быть в пределах 30–70 кДж / моль.

**Энтальпия – энтропийная компенсация.** Во всех вышеупомянутых адсорбционных исследованиях авторы без объяснения причин используют один способ (таблица 1) для оценки термодинамических параметров. Термодинамические параметры, полученные из рассмотренных работ, приведены в таблице 3. Во всех случаях общая точка зрения заключается в том, что  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  получены из того же уравнения (1).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1)$$

$$\Delta S^0 = -\left(-\frac{\Delta G^0}{T}\right) - \left(-\frac{\Delta H^0}{T}\right) \quad (2)$$

На основании уравнения (2), график зависимости  $\Delta H^0$  от  $\Delta S^0$  (рисунок), сильная линейная наблюдалась в связи ( $R^2 > 0,914$ ), которая известна как энтальпия- энтропийная компенсация [80,84–86].

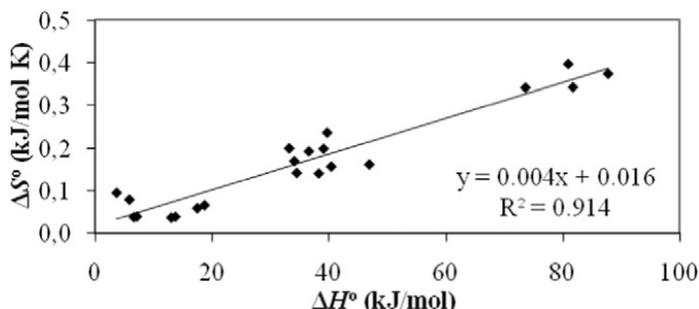


График компенсации энтальпии-энтропии для исследований адсорбентов редкоземельных металлов.

Это явление трудно объяснить, так как результаты пришли из различных исследований с различными экспериментальными условиями. Одним из возможных объяснений является то, что как  $\Delta H^0$ , так и  $\Delta S^0$  оцениваются из того же уравнения.

**Заключение.** Процесс адсорбции оказывается многообещающим, эффективным и экономичным способом восстановления редкоземельных

металлов. Обнаружено в процессе адсорбции влияние на время контакта, дозу адсорбента, начальную концентрацию, pH раствора и температуру. Среди проверенных изотермических и кинетических процессах были найдены модели Ленгмюра. Будущая работа должна быть ориентирована на применение адсорбентов на восстановление РЗМ из реальных сточных вод. Более того, периодические подходы к равновесию должны сопровождаться исследованиями колонок для лучшего понимания механизма и поведения между адсорбент и редкоземельный металл.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] G.A. Moldoveanu, V.G. Papangelakis. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals // I. Desorption mechanism, Hydrometallurgy. 2012. № 117. P. 71-78.
- [2] F. Zhao, E. Repo, Y. Meng, X. Wang, D. Yin, M. Sillanpää. An EDTA- $\beta$ -cyclodextrin material for the adsorption of rare earth elements and its application in preconcentration of rare earth elements in seawater // J. Colloid Interface Sci. 2016. № 465. P. 215-224.
- [3] U.S.G. Survey, Rare Earths // Mineral Commodity Summaries. 2014. P. 128-129.
- [4] C. Kedari, S. Das, S. Ghosh. Biosorption of long lived radionuclides using immobilized cells of *Saccharomyces cerevisiae* // World J. Microbiol. Biotechnol. 2001. № 17. P. 789-793.
- [5] V. Anagnostopoulos, B. Symeopoulos. Significance of age, temperature, and aeration of yeast cell culture for the biosorption of europium from aquatic systems, Desalin // Water Treat. 2014. P. 1-7 (DOD).
- [6] K. Li, Q. Gao, G. Yadavalli, X. Shen, H. Lei, B. Han, K. Xia, C. Zhou. Selective adsorption of  $Gd^{3+}$  on a magnetically retrievable imprinted chitosan/carbon nanotube composite with high capacity // ACS Appl. Mater. Interfaces 7. 2015. 21047-21055.
- [7] M. Tian, N. Song, D. Wang, W. Liao, L. Lin. Applications of the binary mixture of sec-octylphenoxyacetic acid and 8-hydroxyquinoline to the extraction of rare earth elements // Hydrometallurgy. 2012. № 111. P. 109-113.
- [8] Y. Zhu. A simple approach to fabricate granular adsorbent for adsorption of rare elements // Int. J. Biol. Macromol. 2015. № 72. P. 410-420.
- [9] T. Ogata. Adsorption behavior of rare earth elements on silica gel modified with diglycol amic acid // Hydrometallurgy. 2015. № 152. P. 178-182.
- [10] T. Ogata, H. Narita, M. Hoshino, Y. Kon, Y. Watanabe. Selective recovery of heavy rare earth elements from apatite with an adsorbent bearing immobilized tridentate amido ligands // Sep. Purif. Technol. 2016. № 159. P. 157-160.
- [11] A.A. Galhoum, M.G. Mafhouz, S.T. Abdel-Rehem, N.A. Goma, A.A. Atia, T. Vincent, E. Guibal. Cysteine-functionalized chitosan magnetic nano-based particles for the recovery of light and heavy rare earth metals: uptake kinetics and sorption isotherms // Nanomaterials. 2015. № 5. P. 154-179.
- [12] A. Gładysz-Płaska, M. Majdan. Adsorption of La, Eu and Lu on raw and modified red clay // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. № 301. P. 33-40.
- [13] E. Kamio, M. Matsumoto, F. Valenzuela, K. Kondo. Sorption behavior of Ga (III) and In (III) into a microcapsule containing long-chain alkylphosphonic acid monoester // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. № 44. P. 2266-2272.
- [14] R. Kala, V. Biju, T.P. Rao. Synthesis, characterization, and analytical applications of erbium (III) ion imprinted polymer particles prepared via  $\gamma$ -irradiation with different functional and crosslinking monomers // Anal. Chim. Acta. 2005. № 549. P. 51-58.
- [15] S. Daniel, P.E. Babu, T.P. Rao. Preconcentrative separation of palladium(II) using palladium (II) ion-imprinted polymer particles formed with different quinoline derivatives and evaluation of binding parameters based on adsorption isotherm models // Talanta. 2005. № 65. P. 441-452.

- [16] C. Li, Z. Zhuang, F. Huang, Z. Wu, Y. Hong, Z. Lin. Recycling rare earth elements from industrial wastewater with flowerlike nano-Mg(OH)<sub>2</sub> // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. № 5. P. 9719-9725.
- [17] V. Diniz, B. Volesky. Biosorption of La, Eu and Yb using Sargassum biomass // *Water Res.* 2005. № 39. P. 239-247.
- [18] M.C. Palmieri, B. Volesky. Biosorption of lanthanum using Sargassum fluitans in batch system // *Hydrometallurgy*. 2002. № 67. P. 31-36.
- [19] S.K. Kazy, S.K. Das, P. Sar. Lanthanum biosorption by a *Pseudomonas* sp.: equilibrium studies and chemical characterization // *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 2006. № 33. P. 773-783.
- [20] X. Shuxia, S. ZHANG, C. Ke, H. Jinfeng. Biosorption of La<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> by *Agrobacterium* sp // *HN1, J. Rare Earths*. 2011. № 29. P. 265-270.
- [21] N. Awwad, H. Gad, M. Ahmad, H. Aly. Sorption of lanthanum and erbium from aqueous solution by activated carbon prepared from rice husk // *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. 2010. № 81. P. 593-599.
- [22] A. Vlachou, B. Symeopoulos. A comparative study of neodymium sorption by yeast cells // *Radiochim. Acta*. 2009. № 97. P. 437-441.
- [23] M.C. Palmieri, O. Garcia, P. Melnikov. Neodymium biosorption from acidic solutions in batch system // *Process Biochem.* 2000. № 36. P. 441-444.
- [24] C. Xiong, C. Xinyi. Enhanced adsorption behavior of Nd(III) onto D113-III resin from aqueous solution // *J. Rare Earths*. 2011. № 29. P. 979-985.
- [25] G.Z.K.I. Anastopoulos. Citrus Residues as Super-Adsorbents, in: D. Simmons (Ed.), *Citrus Fruits: Production, Consumption and Health Benefits* // Nova Science Publishers, USA. 2016. P. 119-134.
- [26] Y. Zhu, Y. Zheng, A. Wang. Preparation of granular hydrogel composite by the redox couple for efficient and fast adsorption of La(III) and Ce(III) // *J. Environ. Chem. Eng.* 2015. № 3. P. 1416-1425.
- [27] S. Xiaoqi, L. Huimin, S.M. Mahurin, L. Rui, H. Xisen, D. Sheng. Adsorption of rare earth ions using carbonized polydopamine nano carbon shells // *J. Rare Earths*. 2016. № 34. P. 77-82.
- [28] I. Liatsou, M. Efstathiou, I. Pashalidis. Adsorption of trivalent lanthanides by marine sediments // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. № 304. P. 41-45.
- [29] E. Delrish, A. Khanchi, M. Outokesh, A. Tayyebi. Study on the adsorption of samarium and gadolinium ions by a biopolymer microcapsules containing DEHPA/TOPO extract // *J. Appl. Chem. Res.* 2014. № 8. P. 61-69.
- [30] N. Das, D. Das. Recovery of rare earth metals through biosorption: an overview // *J. Rare Earths*. 2013. № 31. P. 933-943.
- [31] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // *J. Am. Chem. Soc.* 1918. № 40. P. 1361-1403.
- [32] H. Freundlich. Over the adsorption in solution // *J. Phys. Chem.* 1906. № 57. P. 385-470.
- [33] S. Lagergren. About the theory of so-called adsorption of soluble substances // *Handlingar.* 1898. № 24. P. 1-39.
- [34] G. Blanchard, M. Maunay, G. Martin. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites // *Water Res.* 1984. № 18. P. 1501-1507.
- [35] Y.-S. Ho, G. McKay. Pseudo-second order model for sorption processes // *Process Biochem.* 1999. № 34. P. 451-465.
- [36] K. Bharathi, S. Ramesh. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review // *Appl Water Sci.* 2013. № 3. P. 773-790.
- [37] S. Rangabhashiyam, N. Anu, M.G. Nandagopal, N. Selvaraju. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts // *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. № 2. P. 398-414.
- [38] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies // *J. Hazard. Mater.* 2009. № 162. P. 616-645.

- [39] D. Park, Y.-S. Yun, J.M. Park. The past, present, and future trends of biosorption // *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 2010. № 15. P. 86-102.
- [40] G. Crini, P.-M. Badot. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature // *Prog. Polym. Sci.* 2008. № 33. P. 399-447.
- [41] W.J.Weber, J.C. Morris. Kinetics of adsorption on carbon from solution // *J. Sanit. Eng. Div.* 1963. № 89. P. 31-60.
- [42] G. Boyd. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites // *II. Kinetics*, *J. Am. Chem. Soc.* 1947. № 69. P. 2836-2848.
- [43] I. Anastopoulos, I. Massas, C. Ehaliotis. Composting improves biosorption of Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by renewable lignocellulosic materials. Characteristics and mechanisms involved // *Chem. Eng. J.* 2013. № 231. P. 245-254.
- [44] N. Akhtar, M. Iqbal, S.I. Zafar, J. Iqbal. Biosorption characteristics of unicellular greenalga *Chlorella sorokiniana* immobilized in loofa sponge for removal of Cr (III) // *J. Environ. Sci.* 2008. № 20. P. 231-239.
- [45] W.W. Ngah. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated-rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms // *J. Environ. Sci.* 2008. № 20. P. 1168-1176.
- [46] A.E. Ofomaja. Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia* wood sawdust // *Bioresour. Technol.* 2008. № 99. P. 5411-5417.
- [47] Y. Zhang, W. Liu, M. Xu, F. Zheng, M. Zhao. Study of the mechanisms of Cu<sup>2+</sup> biosorption by ethanol/caustic-pretreated baker's yeast biomass // *J. Hazard. Mater.* 2010. № 178. P. 1085-1093.
- [48] L. Fang, C. Zhou, P. Cai, W. Chen, X. Rong, K. Dai, W. Liang, J.-D. Gu, Q. Huang. Binding characteristics of copper and cadmium by cyanobacterium *Spirulina platensis* // *J. Hazard. Mater.* 2011. № 190. P. 810-815.
- [49] Y. Li. Adsorption kinetics and desorption of Cu (II) and Zn (II) from aqueous solution onto humic acid // *J. Hazard. Mater.* 2010. № 178. P. 455-461.
- [50] M.J. Ahmed. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: review // *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. № 4. P. 89-99.
- [51] M. Torab-Mostaedi, M. Asadollahzadeh. Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by grapefruit peel: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies // *Res. Chem. Intermed.* 2015. № 41. P. 559-573.
- [52] J.S.C. Varshini. Screening of biowaste materials for the sorption of cerium(III) from aqueous environment // *Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.* 2014. № 5. P. 402-408.
- [53] J.S.C. Varshini, D. Das, N. Das, Recovery of cerium(III) from electronic industry effluent using novel biohydrogel: batch and column studies // *Der Pharm. Lett.* 2015. № 7. P. 166-179.
- [54] S.M.A. Koochaki-Mohammadpour. Adsorption isotherm, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of lanthanum and dysprosium on oxidizedmultiwalled carbon nanotubes // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2014. № 35. P. 244-254.
- [55] V. Anagnostopoulos. Sorption of europium by malt spent rootlets, a lowcost biosorbent: effect of pH, kinetics and equilibrium studies // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. № 295. P. 7-13.
- [56] M. Prodromou, I. Pashalidis. Europium adsorption by non-treated and chemically modified *Opuntia ficus indica* cactus fibres in aqueous solutions // *Desalin. Water Treat.* 2016. № 57. P. 5079-5088.
- [57] E.I. Cadogan, C.-H. Lee. Efficiencies of chitosan nanoparticles and crab shell particles in europium uptake from aqueous solutions through biosorption: synthesis and characterization // *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2014. № 95. P. 232-240.
- [58] T. Yao, Y. Xiao. Adsorption of Eu (III) on sulfonated graphene oxide: combined macroscopic and modeling techniques // *J. Mol. Liq.* 2016. № 215. P. 443-448.
- [59] L. Dolatyari. Adsorption characteristics of Eu (III) and Th (IV) ions onto modified mesoporous silica SBA-15 materials // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2015. P. 174-184 (DOI).
- [60] Z. Guo. Fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ cyclodextrin magnetic composite for the high-efficient removal of Eu (III) // *J. Mol. Liq.* 2015. № 206. P. 272-277.

- [61] A. Naser, G.S. El-deen. Elaboration of impregnated composite for sorption of europium and neodymium ions from aqueous solutions // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. № 32. P. 264-272.
- [62] M. Butnariu, P. Negrea, L. Lupa. Remediation of rare earth element pollutants by sorption process using organic natural sorbents // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2015. № 12. P. 11278-11287.
- [63] F. Granados-Correa, J. Vilchis-Granados. Adsorption behaviour of La (III) and Eu (III) ions from aqueous solutions by hydroxyapatite: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies // *J. Chem.* 2013. P. 1-9.
- [64] J.S.C. Varshini, N. Das. Relevant approach to assess the performance of Biowastematerials for the recovery of lanthanum(III) from aqueous medium // *Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.* 2014. № 5. P. 88-94.
- [65] D. Das. Recovery of lanthanum (III) from aqueous solution using biosorbents of plant and animal origin: batch and column studies // *Miner. Eng.* 2014. № 69. P. 40-56.
- [66] S.S. Hussien. Biosorption lanthanum pleurotus ostreatus basidiocarp // *Int. J. Biomed. Res.* 2014. № 2. P. 26-36.
- [67] Z. Birungi. The kinetics of uptake and recovery of lanthanum using freshwater algae as biosorbents: comparative analysis // *Bioresour. Technol.* 2014. № 160. P. 43-51.
- [68] X. Zheng. Design of mesoporous silica hybrid materials as sorbents for the selective recovery of rare earth metals // *J. Mater. Chem. A.* 2015. № 3. P. 10327-10335.
- [69] F.Wang, J. Zhao, X.Wei, F. Huo, W. Li, Q. Hu, H. Liu. Adsorption of rare earths (III) by calcium alginate-poly glutamic acid hybrid gels // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2014. № 89. P. 969-977.
- [70] C. Gok. Neodymium and samarium recovery by magnetic nano-hydroxyapatite // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2014. № 301. P. 641-651.
- [71] L. Hadjittofi, S. Charalambous, I. Pashalidis. Removal of trivalent samarium from aqueous solutions by activated biochar derived from cactus fibres // *J. Rare Earths.* 2016. № 34. P. 99-104.
- [72] K. Vijayaraghavan. Biosorption of lanthanide (praseodymium) using *Ulva lactuca*: mechanistic study and application of two, three, four and five parameter isotherm models // *J. Environ. Biotechnol. Res.* 2015. № 1. P. 10-17.
- [73] K. Vijayaraghavan. Entrapment of brown seaweeds (*Turbinaria conoides* and *Sargassum wightii*) in polysulfone matrices for the removal of praseodymium ions from aqueous solutions // *J. Rare Earths.* 2015. № 33. P. 1196-1203.
- [74] C.J.S. Varshini, D. Das, N. Das. Optimization of parameters for praseodymium(III) biosorption onto biowastematerials using response surface methodology: equilibrium, kinetic and regeneration studies // *Ecol. Eng.* 2015. № 81. P. 321-327.
- [75] J. Ma, Z.Wang, Y. Shi, Q. Li. Synthesis and characterization of lysine-modified SBA-15 and its selective adsorption of scandium from a solution of rare earth elements // *RSC Adv.* 2014. № 4. P. 41597-41604.
- [76] S.S. Hussien, O.A. Desouky. Biosorption studies on yttrium using low cost pretreated biomass of *Pleurotus ostreatus*, 4th International Conference on Radiation Sciences and Applications // *ESRA, Taba, Egypt.* 2014. P. 139-150.
- [77] J. Roosen. Shaping of alginate-silica hybrid materials into microspheres through vibrating-nozzle technology and their use for the recovery of neodymium from aqueous solutions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. № 54. P. 12836-12846.
- [78] E. Borai. Template polymerization synthesis of hydrogel and silica composite for sorption of some rare earth elements // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. № 456. P. 228-240.
- [79] R.C. Bansal, M. Goyal. *Activated Carbon Adsorption*, CRC press, Taylor & Francis // Boca Raton, FL, USA. 2005.
- [80] I. Anastopoulos. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? // *J. Mol. Liq.* 2016. № 218. P. 174-185.
- [81] S.K. Sharma. *Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications* // Scrivener-Wiley, USA. 2015.

[82] P. Saha, S. Chowdhury, in: M. Tadashi (Ed.). Insight into Adsorption Thermodynamics // InTech, China. 2011. P. 349-365.

[83] A. Babarinde, J.O. Babalola, J. Adegoke. Biosorption of Ni (II), Cr (III), and Co (II) from solutions using *Acalypha hispida* leaf: kinetics, equilibrium, and thermodynamics // J. Chem. 2013.

[84] I. Anastopoulos, G.Z. Kyzas. Agricultural peels for dye adsorption: a review of recent literature // J. Mol. Liq. 2014. № 200. P. 381-389.

[85] I. Anastopoulos, G.Z. Kyzas. Composts as biosorbents for decontamination of various pollutants: a review // Water Air Soil Pollut. 2015. № 226. P. 1-16.

[86] I. Anastopoulos, I. Massas, C. Ehaliotis. Use of residues and by-products of the oliveoil production chain for the removal of pollutants from environmental media: a review of batch biosorption approaches // J. Environ. Sci. Health A. 2015. № 50. P. 677-718.

### Резюме

*Н. С. Мурзакасымова, Н. А. Бектенов, М. А. Гавриленко*

#### СИРЕК ЖЕР МЕТАЛДАРЫНЫҢ СОРБЦИЯСЫ: ӘДЕБИЕТТІК ШОЛУ

Сирек жер металдары (СЖМ) өздерінің өнеркәсіптік қосымшалардың үлкен спектрлеріне қолданылуымен және қайталанбас қасиеттерімен ерекше назар аудартауда.

Олар түрлі салаларда кеңінен қолданылады, мысалы: атомдық энергетика, металлургияда, медицинада, машина жасауда, электроникада және компьютерлік өндірісте. Қазыргі таңда мағызды мәселенің бірі жерде сирек кездесетін металдарды қалпына келтіру.

СЖМ қалпына келтірудің көптеген әдістері бар, мысалы, тұнбаға түсіру, фильтрация, экстракция және т.б., бірақ бұл әдістер экономикалық жағынан тиімсіз.

Қол жетімді әдістер арасында адсорбция әдістері, бұл әдіс қарапайымдылығымен, жоғары тиімділігімен және арзан бағасымен көпшіліктің назарын аударды.

Бұл әдебиеттік шолуда, сирек кездесетін металдардың жойылуына қатысты жақында жарияланған әдебиеттер ұсынылған.

Және де, мақалада түрлі модельдер қолданылған (изотерма, кинетика), термодинамикалық зерттеулер және адсорбция процесіне әсер ететін басқа да факторлар (мысалы, рН ерітіндінің әсері, байланыс уақыты, температура және адсорбент мөлшері) туралы да айтылады.

**Түйінді сөздер:** сорбция, адсорбция, техногендік түзілімдер, экстракция, модификация, изотерма, сорбент сыйымдылығы.

### Summary

*N. S. Murzakassymova, N. A. Bektenov, M. A. Gavrilenko*

#### RARE-EARTH METAL SORPTION: LITERARY REVIEW

Rare earth metals (REM) have attracted considerable attention due to their unique properties and their use in huge range of industrial applications.

They are widely used in various sectors, such as nuclear energy, metallurgy, medicine, chemical engineering, electronics and computer manufacturing. As a result, the restoration of REMs is a significant problem that requires appropriate attention.

There are many methods for recovering REM, such as precipitation, filtration, solvent extraction, etc., but these methods are not economically attractive.

Among the available methods, adsorption methods have attracted wider attention because of their simplicity, high efficiency and low cost.

The article presents the recently published literature relating to the removal of rare earth metals, an aqueous solution of various low-cost adsorbents.

It is also discussed for this to best apply the model (isotherm, kinetics), thermodynamic studies and other factors that affect the adsorption process (for example, the effect of a solution pH, contact time, temperature).

**Key words:** sorption, adsorption, technogenic formations, extraction, modification, isotherm, sorbent capacity.