

УДК 628.356

**І.Б. Засідко<sup>1</sup>, М.С. Полутренко<sup>2</sup>, О.М. Мандрик<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Державне агентство водних ресурсів України<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу**РІВНЯННЯ ЛЕНГМЮРА В ДОСЛІДЖЕННЯХ АДСОРБЦІЇ ЦЕОЛІТОМ ЙОНІВ КУПРУМУ ТА МАНГАНУ**

*Досліджено процес адсорбції іонів купруму та мангану природним сорбентом (цеолітом). Отримана залежність адсорбційної здатності цеоліту від концентрації адсорбованих іонів при постійній температурі. Кількісно процес фізичної мономолекулярної адсорбції іонів купруму та мангану описується рівнянням Ленгмюра. Виведено рівняння ізотерм адсорбції цеолітом іонів купруму та мангану, що дає можливість розрахувати питому адсорбційну здатність цеоліту для будь-якої їх концентрації.*

*Ключові слова:* ізотерми адсорбції; цеоліт; питома адсорбційна здатність

**И.Б. Засидко<sup>1</sup>, М.С. Полутренко<sup>2</sup>, О.М. Мандрык<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Государственное агентство водных ресурсов Украины<sup>2</sup> Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа**УРАВНЕНИЕ ЛЭНГМЮРА В ИССЛЕДОВАНИЯХ АДСОРБЦИИ ЦЕОЛИТОМ ИОНОВ КУПРУМА И МАНГАНА**

*Исследован процесс адсорбции на границе раздела двух фаз адсорбент-жидкость, используя соотношение массы поглощенного вещества к массе адсорбента. Установлена зависимость равновесного значения адсорбции от концентрации адсорбированного вещества  $a = f(C)$  при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ). Количественно процесс физической мономолекулярной адсорбции ионов меди и марганца соответствует уравнению Ленгмюра. Рассчитаны уравнения изотерм адсорбции цеолитом ионов меди и марганца, которые дадут возможность рассчитать удельную адсорбционную способность цеолита для какой-либо концентрации этих ионов.*

*Ключевые слова:* изотермы адсорбции; цеолит; удельная адсорбционная способность.

**I.B. Zasidko<sup>1</sup>, M.S. Polutrenko<sup>2</sup>, O.M. Mandryk<sup>2</sup>**<sup>1</sup> State Agency of Water Resources of Ukraine<sup>2</sup> Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas**LANGMUIR'S EQUATION IN THE STUDIES OF ADSORPTION BY THE ZEOLITE OF THE COENZYME AND MANGAN IONS**

*The adsorption of copper and manganese ions by a natural sorbent (zeolite) has been studied. The dependence of the adsorption capacity of the zeolite on the concentration of adsorbed ions at a constant temperature is obtained. Quantitatively, the process of physical monomolecular adsorption of copper and manganese ions is described by the Langmuir equation. The equations of isotherms of adsorption by zeolite of copper and manganese ions are derived, which makes it possible to calculate the specific adsorption capacity of the zeolite for any concentration thereof.*

*Keywords:* adsorption isotherms; zeolite; Specific adsorption capacity

**Вступ**

Важкі метали, зокрема купрум і манган, при недостатньому очищенні стічних вод, потрапляють в ґрунтові води і далі в природні водні об'єкти. Акумуляція цих сполук в організмі негативно позначається на життєво важливих функціях гідробіонтів, в результаті виникає реальна загроза для питного та рибогосподарського водопостачання. В процесах очищення стічних вод від іонів важких металів серед широкого спектру адсорбентів особливе місце займають природні сорбенти (цеоліти), які при відносно невеликих затратах забезпечують високу адсорбційну здатність [1]. Основною характеристикою цеоліту є катіонообмінні властивості та висока ємність, тобто відношення сумарного об'єму пор до загального об'єму адсорбенту, його питома поверхня, визначена за водою, становить 59 м<sup>2</sup>/г [2,3]. Між адсорбційною здатністю цеоліту та концентрацією адсорбованої речовини при постійній температурі існує залежність  $a = f(C)$ , яку описує рівняння ізотерми адсорбції [4-6].

**Метою дослідження** є визначення питомої адсорбційної здатності цеоліту Сокирницького родовища по відношенню до іонів купруму та мангану, побудова ізотерм адсорбції та розрахунок їх рівнянь.

**Методика визначення ізотерм адсорбції.**

Дослідження адсорбції цеолітом іонів купруму та мангану проводили за статистичних умов при температурі  $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$  для розчинів з концентрацією 0,05 мг/дм<sup>3</sup>, 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, 1 мг/дм<sup>3</sup>, 5 мг/дм<sup>3</sup> та 10 мг/дм<sup>3</sup>, використовуючи цеоліт різного фракційного складу: вихідний сорбент, фракція з

діаметром зерен від 0,125 мм до 0,5 мм, яка є основою природного сорбенту, фракції з діаметром зерен від 0,5 мм до 1 мм і більше 1 мм.

Питому адсорбційну здатність  $a$  (мг/г<sub>адс</sub>) розраховували за формулою:

$$a = \frac{[(C_0) - C]}{m} \times W, \quad (1)$$

де  $C_0$  - початкова концентрація йонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Mn}^{2+}$  в розчині, мг/дм<sup>3</sup>;

$C$  - концентрація йонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Mn}^{2+}$  в розчині після контакту з цеолітом, мг/дм<sup>3</sup>;

$W$  - об'єм розчину, дм<sup>3</sup>;

$m$  - наважка цеоліту, г [4].

**Результати дослідження та обговорення.** Для опису експериментальних даних побудовані ізотерми адсорбції для йонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Mn}^{2+}$  фракцією цеоліту з розмірами зерен від 0,125 мм до 0,5 мм, рисунок 1.

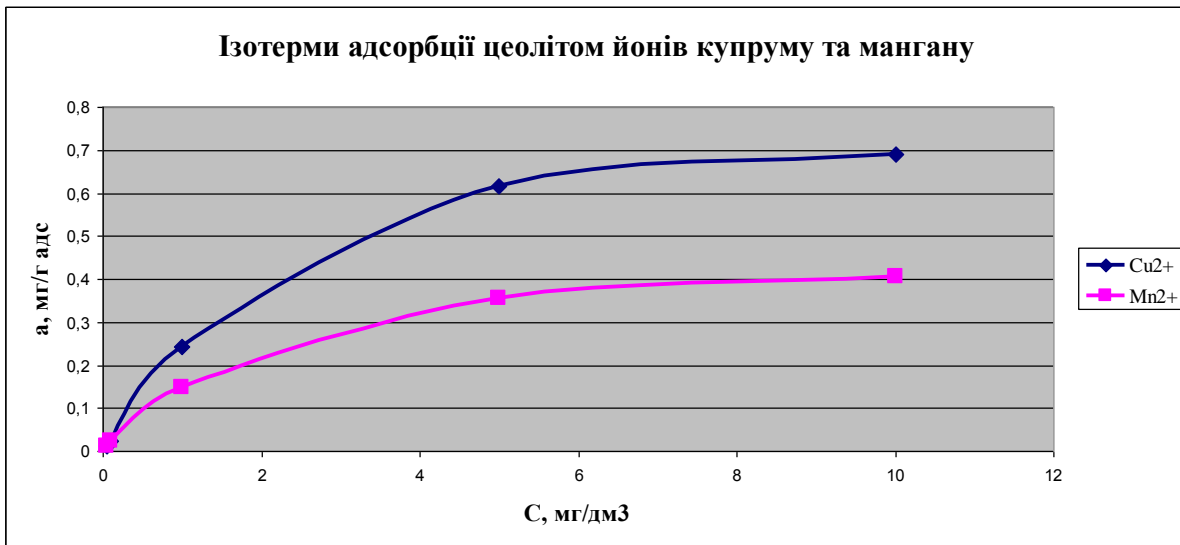


Рис. 1 – Ізотерми адсорбції цеолітом йонів купруму та мангану

Для встановлення залежності адсорбції йонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Mn}^{2+}$  від розмірів зерен цеоліту проведено визначення питомої адсорбційної здатності та побудову ізотерм адсорбції для фракцій різного діаметру, рисунок 2.

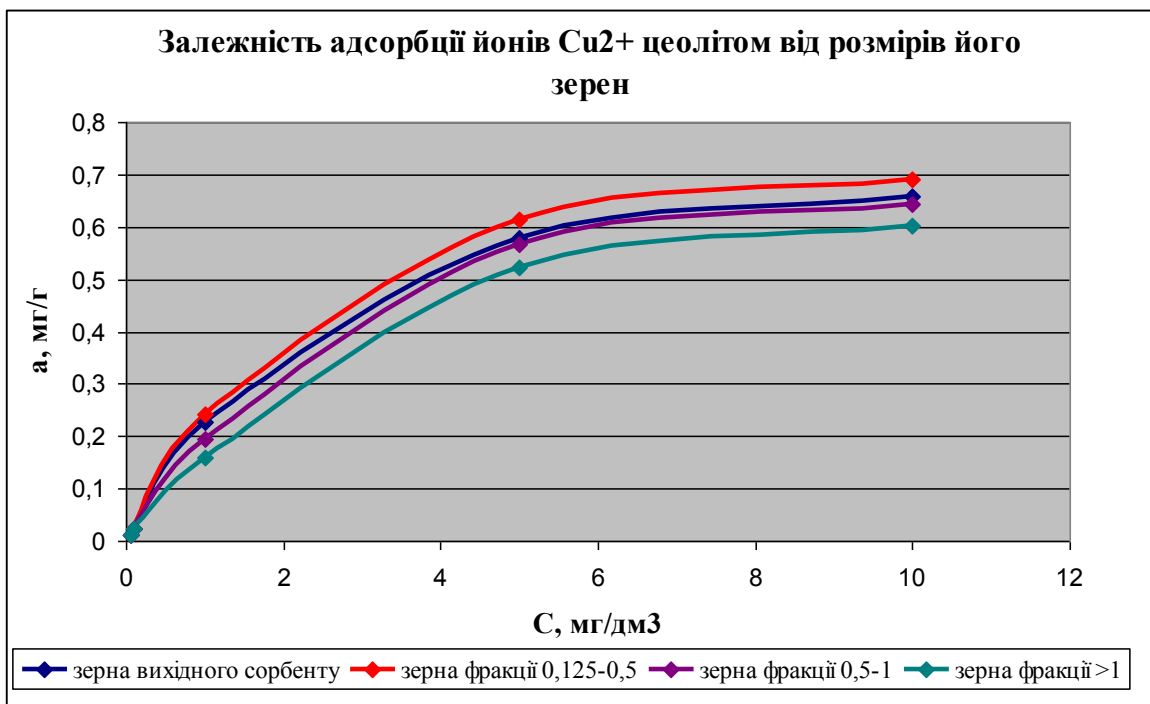


Рис. 2 – Залежність адсорбції йонів  $\text{Cu}^{2+}$  цеолітом від розмірів його зерен

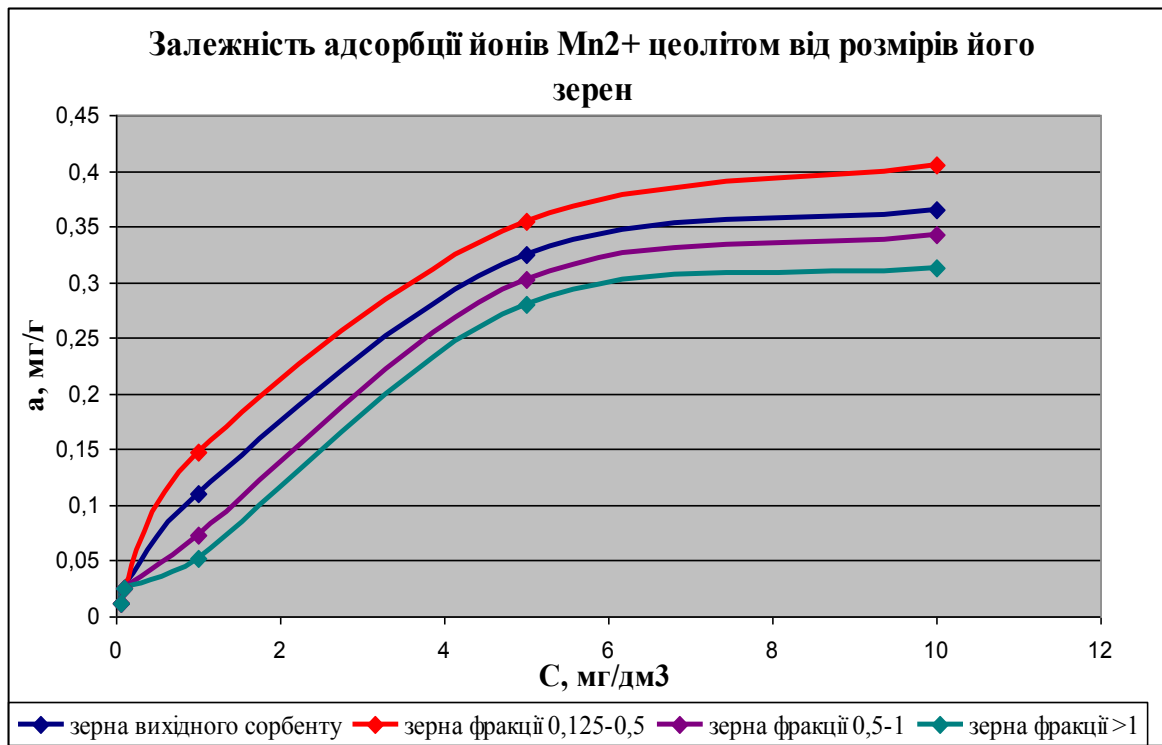


Рис 3 – Залежність адсорбції йонів  $Mn^{2+}$  цеолітом від розмірів його зерен

Отримані залежності підтверджують високу селективність цеоліту по відношенню до йонів купруму і значну селективність щодо йонів мангану. Аналіз сорбційної ємності цеоліту по відношенню до йонів купруму та мангану в залежно від розміру його зерен вказує на те, що найбільш ефективною є фракція зерен розміром 0,125-0,5 мм. Це пов'язано із збільшенням зовнішньої поверхні адсорбенту.

Ізотерми адсорбції як для  $Cu^{2+}$  так і для  $Mn^{2+}$  мають досить круту форму і це свідчить про те, що цеоліт має розвинену систему мікропор та ультрамікропор. У мікропористих адсорбентів спостерігається так званий ефект «сита», який полягає в тому, що адсорбуватися в мікропорах можуть тільки ті молекули, розмір яких менший або рівний радіусу пор [7].

За формою отримана ізотерма адсорбції відноситься до ізотерм I типу і описується теорією мономолекулярної адсорбції Ленгмюра:

- на поверхні адсорбенту утворюється моношар і адсорбовані молекули локалізовані, при цьому вони мають однакову енергію;
- адсорбція відбувається не на всій поверхні, а тільки на активних центрах, які мають некомпенсовані міжмолекулярні сили. Кожний активний центр утримує одну адсорбовану молекулу;
- адсорбційний процес перебуває в динамічній рівновазі зі зворотним процесом (десорбією);
- мономолекулярна адсорбція відбувається за рахунок фізичної адсорбції при невеликих тисках і температурах, а також внаслідок хемосорбції [8,9].

Ізотерми адсорбції йонів  $Cu^{2+}$  та  $Mn^{2+}$  вказують на те, що проходить процес перерозподілу компонентів системи між поверхневим шаром та об'ємною фазою. При цьому відбувається концентрування розчиненої речовини на межі поділу фаз. Рушійною силою у компонентів між об'ємом і поверхневим шаром є вирівнювання їх хімічних потенціалів в об'ємі та у поверхневому шарі.

Відповідно до структури цеоліту можуть утворитися комплексні солі  $M_2(Cu(SO_4)_2) \cdot 6H_2O$  та  $M_2(Mn(SO_4)_2) \cdot 6H_2O$ , де  $M_2$  – лужні метали (Na, K) [10].

Отримані ізотерма адсорбції описуються рівнянням Ленгмюра:

$$a^* = a_{\infty} \times \frac{bC}{1 + bC} \quad (2)$$

$a_{\infty}$  - гранична кількість поглинутої речовини адсорбентом, мг/г<sub>адс</sub>;

$a$  - кількість поглинутої речовини адсорбентом мг/г<sub>адс</sub>;

$b$  - константа;

$C$  - концентрація забруднюючої речовини, мг/дм<sup>3</sup>.

Для знаходження константи  $b$  використана лінійна форма рівняння Ленгмюра:

$$\frac{1}{a^*} = \frac{1}{a_\infty \times b} \times \frac{1}{c} + \frac{1}{a_\infty} \quad (3)$$

Побудовані графічні залежності у координатах  $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{c}\right)$  для йонів купруму та мангану,

що дасть можливість визначити  $a_\infty$  та описати ізотерму адсорбції рівнянням Ленгмюра, рисунок 4.

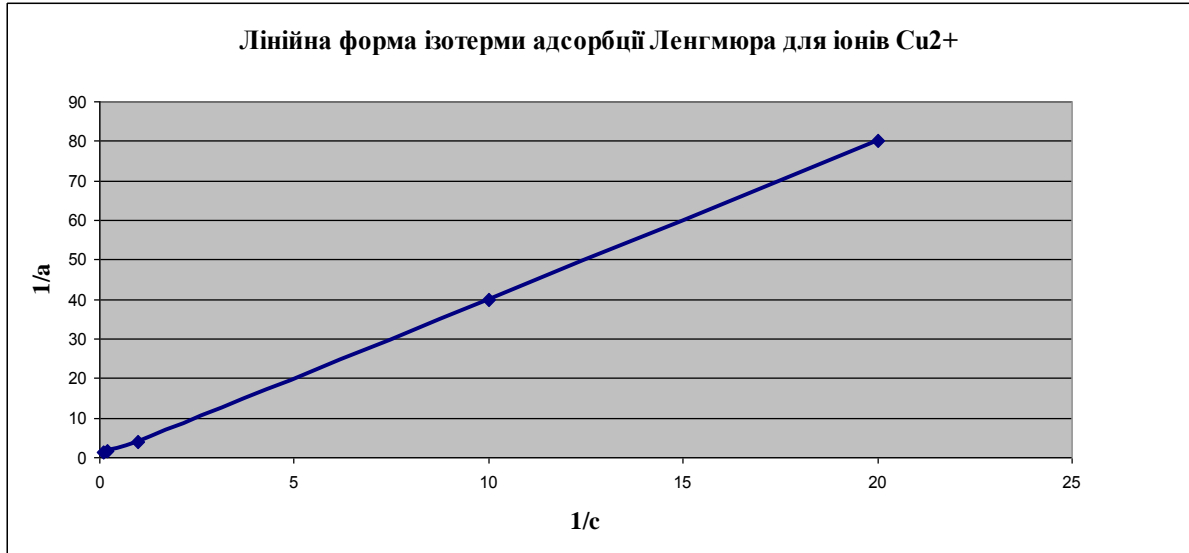


Рис. 4 - Залежність  $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{c}\right)$  для йонів Cu<sup>2+</sup>

З ізотерми адсорбції Cu<sup>2+</sup> визначаємо  $a_\infty$

$$\frac{1}{a_\infty} = \frac{1}{0,690} = 1.4492 \quad a_\infty = 0.690 \text{ мг/Галс}$$

$$\text{tg}c = 0.3793$$

$$b = \frac{1}{0,690} \times 0.3793 = 0.5497$$

Рівняння ізотерми адсорбції для іонів Cu<sup>2+</sup>:

$$a = 0.690 \times \frac{0.5497c}{1 + 0.5497c}$$

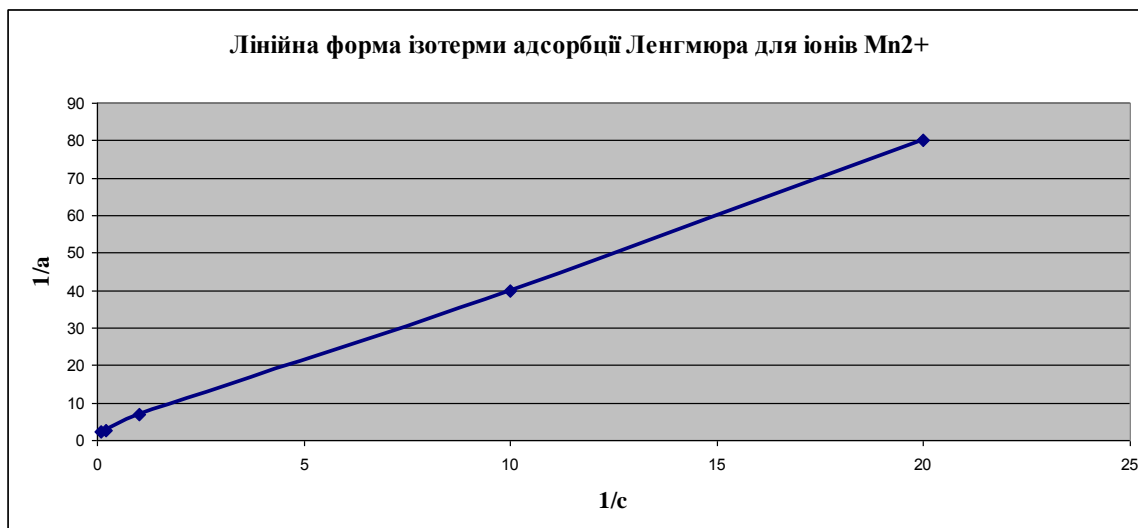


Рис. 5 - Залежність  $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{c}\right)$  для іонів Mn<sup>2+</sup>

З допомогою ізотерми адсорбції Mn<sup>2+</sup> визначасмо a<sub>∞</sub>:

$$\frac{1}{a_{\infty}} = \frac{1}{0.405} = 2.47 \quad a_{\infty} = 0.405$$

$$tg c = 0.3214$$

$$b = \frac{1}{0.405} \times 0.3214 = 0.7935$$

Рівняння ізотерми адсорбції для іонів Mn<sup>2+</sup>:

$$a = 0.405 \times \frac{0.7935c}{1 + 0.7935c}$$

#### Висновки:

1 Підтверджено високу селективність цеоліту по відношенню до іонів купруму і значну селективність щодо іонів мангану.

2 Встановлено максимальну адсорбцію іонів купруму та мангану в області низьких концентрацій, що свідчить про розвинену систему мікропор та ультра мікропор цеоліту.

3 Виведено рівняння ізотерм адсорбції іонів купруму та іонів мангану, що дає можливість розрахувати питому адсорбційну здатність цеоліту для будь-якої їх концентрації.

#### Список використаних джерел:

- 1 Scott M., Kathleen A., Prabir K. Handbook of zeolite science and technology, eds. CRC Press, 2003, p.16.
- 2 Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер.с англ. 2 изд. – М.: Мир, 1984. – с.306.
- 3 Киселев А.В. Поверхностные явления и адсорбция / А.В.Киселев, Я.И.Герасимов // Курс физической химии. – М.: Госхимиздат, 1963. – Т.1. – 624 с.
- 4 Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: Підручник / Гомонай В.І. – Вінниця: Нова книга, 2007 – 496 с.
- 5 Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов – М.: Химия, 1989. – 462 с.
- 6 Воловик Л.С. Колоїдна хімія / Л.С.Воловик, Є.І.Ковалевська, В.В. Манк та ін.; за ред. В.В. Манка. – Київ.: УДУХТ, 1999. – 238 с.
- 7 Дубинин М.М. Молекулярно-ситовые эффекты как следствие активированного характера физической адсорбции / М.М. Дубинин, К.М. Николаев, Н.С. Поляков // Труды III Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. – 1973. – с. 26-31.
- 8 Akyil. S. Preparation of composite adsorbents and their characteristics / S. Akyil, M. Eral // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2005. – P. 33-37.
- 9 Toth J. Calculation of the BET-compatible surface area from any type I isotherms measured above the critical temperature / J.Toth // Colloid Interface Sci. – 2000. – № 225. – P. 378-383.
- 10 Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т.2. М., Химия, 1973. – с.668.

Стаття надійшла до редакції 27.11.2017