

## ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

УДК 544.4/.725

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорБЦИИ ИОНОВ ЦЕЗИЯ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ

Д. А. Свешникова<sup>1</sup>, М. М. Гафуров<sup>2</sup>, А. Ш. Рамазанов<sup>1,3</sup>,  
К. Г. Кунжуева<sup>1</sup>, Д. Р. Атаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

<sup>2</sup>Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН

<sup>3</sup>Дагестанский государственный университет

Изучена кинетика адсорбции ионов цезия на различных активированных углях. Экспериментальные данные обработаны с использованием двух кинетических моделей: реакций псевдопервого и псевдovторого порядка. Показано, что для изученных систем применимы обе модели, с некоторым предпочтением модели псевдovторого порядка реакции. Для анализа зависимостей величин адсорбции исследуемых ионов от их концентрации в растворе опробованы изотермы Фрейндлиха и Ленгмюра. Обнаружено, что адсорбция ионов цезия на углях КМ-2, ОКМ-2, ФКМ-2 подчиняется изотерме Фрейндлиха, а на сульфоугле адсорбция цезия описывается как уравнением Фрейндлиха, так и уравнением Ленгмюра.

The kinetics of cesium sorption on different activated carbons has been studied. The experimental results have been analyzed by using two kinetic models: the pseudo-first and the pseudo-second order rate law. Studied systems have been found to follow both the pseudo-first and the pseudo-second order models with some preference to the pseudo-second order mechanism. The Langmuir and the Freundlich isotherms have been taken to analyze Cs<sup>+</sup> ions sorption dependence on their concentration in solution. It was found that cesium adsorption on activated carbons КМ-2, ОКМ-2, ФКМ-2 is subordinate to the Freundlich isotherm while Cs<sup>+</sup> sorption on sulfocoal is subject to be described by both the Freundlich and the Langmuir isotherms.

Ключевые слова: активированные угли; адсорбция; ионы цезия; кинетика; изотермы.

Keyword: activated carbons; adsorption; cesium ions; kinetics; isotherms.

Анализ состояния равновесия в системе сорбат/сорбент является фундаментальной задачей для оценки емкости и свойств сорбентов. Так как термодинамические данные могут лишь предсказать конечное состояние системы, то наряду с изучением изотерм адсорбции важным является и исследование кинетических закономерностей процесса сорбции.

На кинетику сорбции в гетерогенных системах влияют различные факторы. Анализ литературных данных показал, что во многих случаях адсорбция катионов на активированных углях описывается уравнением Лагергрена для реакций псевдопервого порядка [1–4]:

$$\lg(\Gamma_{\infty} - \Gamma) = \lg \Gamma_{\infty} - \frac{K_{ad}t}{2,303} ,$$

(1),

где  $\Gamma_{\infty}$  – максимальное значение величины сорбции (мг/г);  $\Gamma$  – величина адсорбции через время  $t$  от начала сорбции (мг/г);  $K_{ad}$  – константа скорости адсорбции (мин<sup>-1</sup>). Вместе с тем авторами работы [4], проанализировавшими свыше 70 сорбционных систем, показано, что для ряда систем на прямых  $\lg(\Gamma_{\infty} - \Gamma) - t$  наблюдается несколько линейных участков с разными наклонами. В работе [4] предложено использовать для описания кинетических закономерностей в системе жидкость/твердое тело модель псевдovторого порядка реакции. Уравнение скорости реакции псевдovторого порядка может быть представлено выражением:

$$\frac{t}{\Gamma} = \frac{1}{k\Gamma_{\infty}^2} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} t ,$$

$$(2),$$

где обозначения те же, что и в уравнении (1),  $k$  – константа скорости адсорбции (г/мг·мин). Из зависимостей  $\frac{t}{\Gamma} - t$ , представляющих прямые линии, могут быть определены значения  $\Gamma_{\infty}$  и  $k$ .

Авторами [4] проанализированы кинетические закономерности адсорбции в 11 различных системах сорбат/сорбент, первоначально известных из литературы как подчиняющиеся уравнению псевдопервого порядка. Однако было обнаружено, что для всех этих систем самый высокий коэффициент корреляции получен при использовании модели псевдодвухго порядка реакции.

Целью настоящей работы является сравнительное изучение кинетических закономерностей адсорбции ионов  $\text{Cs}^+$  на неполяризованных активированных углях в рамках моделей псевдопервого и псевдодвухго порядков.

В качестве сорбентов использованы сульфуголь, активированный уголь КМ-2, уголь

КМ-2, окисленный азотной кислотой, называемый в дальнейшем ОКМ-2, и уголь КМ-2, обработанный фосфорной кислотой (ФКМ-2).

Исследование адсорбции ионов  $\text{Cs}^+$  в статическом режиме проводили в специальной ячейке, в которую помещалось определенное количество активированного угля и добавлялся раствор, содержащий изучаемые ионы, смесь перемешивалась с помощью магнитной мешалки.

Обработка угля КМ-2 азотной и фосфорной кислотами осуществлялась по методикам, приведенным в [5-7].

Исходные растворы готовили из солей  $\text{CsCl}$  на фоне боратного буфера, необходимого значения pH достигали добавлением  $\text{NaOH}$ . Адсорбцию катионов  $\text{Cs}^+$  оценивали по убыли их в растворе. Анализ содержания этих ионов до и после адсорбции проводили методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Количество адсорбированных ионов рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m1000} ,$$

где  $C_0$  и  $C_i$  – концентрации соответственно исходного раствора и раствора после адсорбции (мг/дм<sup>3</sup>);  $V$  – объем раствора в мл;  $m$  – масса сорбента (г). Растворы готовились на бидистиллированной воде.

Исследования показали [8], что оптимальным значением pH растворов, из которых велась сорбция ионов  $\text{Cs}^+$ , для всех исследуемых углей является  $\text{pH} \geq 11$ , что согласуется с величиной pH точки нулевого заряда ( $\text{pH}_{\text{тнз}}$ ) этих углей [9].

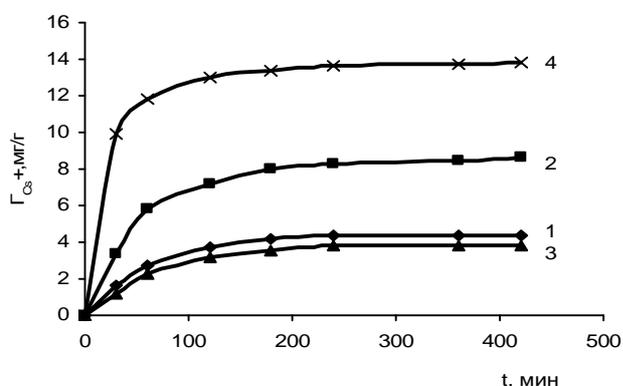


Рис. 1. Зависимость величин адсорбции ионов  $\text{Cs}^+$  от времени на углях: КМ-2 (1); ОКМ-2 (2); ФКМ-2 (3) и на сульфуголе (4)

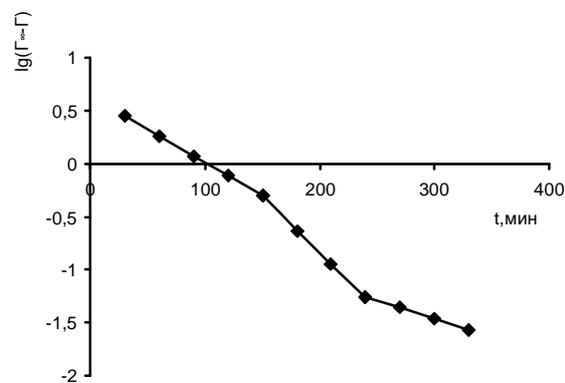


Рис. 2. Зависимость  $\lg(\Gamma_{\infty} - \Gamma)$  от времени на угле КМ-2

**Таблица 1.** Константы скорости адсорбции

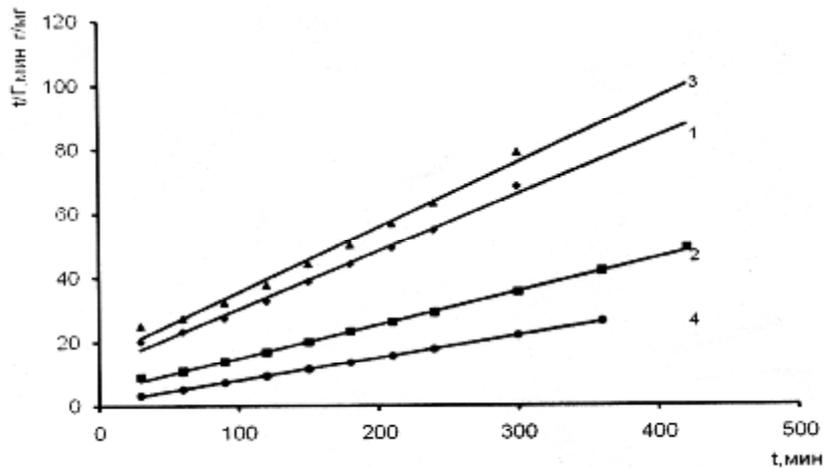
Уголь	$K_{ад}, \text{мин}^{-1}$		
	1-й участок	2-й участок	3-й участок
Сульфоуголь	$0.63 \cdot 10^{-2}$	$2.00 \cdot 10^{-2}$	-
КМ-2	$1.38 \cdot 10^{-2}$	$2.44 \cdot 10^{-2}$	$0.78 \cdot 10^{-2}$
ОКМ-2	$0.50 \cdot 10^{-2}$	$0.44 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-2}$

(пример такой зависимости дан на рис. 2).

Константы скоростей адсорбции ионов цезия, рассчитанные на разных участках, приведены в табл. 1.

Экспериментальные данные были проанализированы также с использованием уравнения (2) реакций псевдоторого порядка. Результаты представлены на рис. 3 и в табл. 2.

В табл. 2 приведены также экспериментальные значения  $\Gamma_{\infty}$  и значения  $\Gamma_{\infty}$ , полученные из экспериментальных данных с использованием уравнения (1) для реакций псевдопервого порядка.



**Рис. 3.** Зависимость  $t/\Gamma$  от времени для ионов  $\text{Cs}^+$  на углях КМ-2 (1), ОКМ-2 (2), ФКМ-2 (3), сульфоугле (4)

**Таблица 2.** Кинетические параметры реакции псевдоторого порядка для сорбции цезия на неполяризованных АУ

АУ	$\Gamma_{\infty \text{ эксп}}, \text{мг/г}$	$\Gamma_{\infty \text{ 1пор}}, \text{мг/г}$	$\Gamma_{\infty \text{ 2пор}}, \text{мг/г}$	$k, \text{г/мг}\cdot\text{мин}$	$h, \text{мг/г}\cdot\text{мин}$	$R^2$
КМ-2	4.00	4.47	5.58	0.0026	0.082	0.9922
ОКМ-2	8.80	7.10	9.64	0.0024	0.22	0.9983
ФКМ-2	3.80	3.54	4.94	0.0027	0.066	0.9866
Сульфоуголь	13.9	7.59	14.35	0.0051	1.05	0.9998

Величина  $h = k\Gamma_{\infty}^2$  представляет собой скорость адсорбции в начальный период времени при  $t \rightarrow 0$ . Сравнение результатов использования для описания кинетики сорбции ионов  $\text{Cs}^+$  в исследуемых системах уравнений псевдопервого и псевдоторого порядка показывает, что применение уравнения (1) дает сложную картину зависимости  $\lg(\Gamma_{\infty} - \Gamma) - t$ , представляющую несколько линейных участков, в то время как использование уравнения (2) позволяет описать

кинетику сорбции одной прямой в координатах  $t/\Gamma - t$  с достаточно высокими коэффициентами корреляции  $R^2$  (см. табл. 2). Кроме того, сравнение экспериментальных величин  $\Gamma_\infty$  со значениями  $\Gamma_\infty$ , полученных при использовании моделей псевдопервого и псевдвторого порядков, свидетельствует о том, что в случае сульфугля и угля ОКМ-2 модель псевдвторого порядка дает лучшее совпадение с экспериментальными результатами, в то время как для углей КМ-2 и ФКМ-2 наибольшее совпадение наблюдается при использовании модели псевдопервого порядка.

Изучение зависимости адсорбции ионов  $Cs^+$  от их концентрации в растворе показало, что в изученном интервале концентраций ( $4 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$  М/дм<sup>3</sup>) адсорбция этих ионов подчиняется изотерме Фрейндлиха, описываемой эмпирическим уравнением:

$$\Gamma = KC C_p^{1/n} \quad (3),$$

где  $\Gamma$  – количество адсорбированного цезия,  $K, n$  – константы,  $C_p$  – равновесная концентрация исследуемых ионов.

Константы  $K$  и  $n$  в уравнении Фрейндлиха, рассчитанные из прямых  $\lg \Gamma - \lg C_p$ , приведены в табл. 3.

**Таблица 3.** Параметры уравнения Фрейнд-

АУ	$\lg K$	$n$	$R^2$
КМ-2	-3.06	1.17	0.996
ОКМ-2	-2.56	1.11	0.999
ФКМ-2	-2.83	1.15	0.985
Сульфуголь	-2.64	0.72	0.993

Предпринята попытка описать зависимость адсорбции исследуемых ионов от концентрации с помощью уравнения Лэнгмюра, линейное выражение которого может быть представлено уравнением:

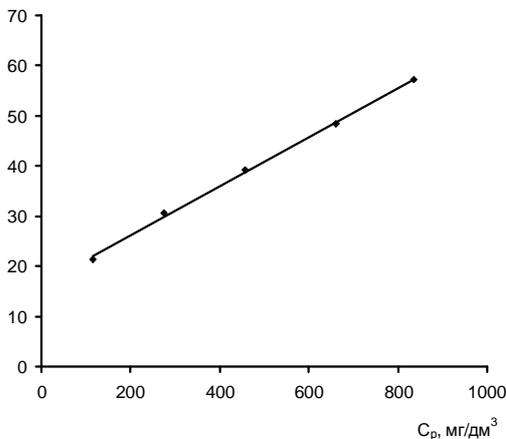
$$\frac{C_p}{\Gamma} = \frac{1}{K_a \Gamma_\infty} + \frac{C_p}{\Gamma_\infty} \quad (4),$$

где  $C_p$  – равновесная концентрация ионов в растворе (мг/дм<sup>3</sup>),  $\Gamma_\infty$  – максимальное значение величины сорбции (мг/г),  $K_a$  – константа сорбционного равновесия. Из зависимости  $C_p/\Gamma - C_p$ , представляющей прямую, могут быть определены значения  $\Gamma_\infty$  и  $K_a$ . Анализ экспериментальных зависимостей величин адсорбции ионов  $Cs^+$  от концентрации показал, что сорбция этих ионов на углях КМ-2, ОКМ-2 и ФКМ-2 не подчиняется уравнению изотермы Лэнгмюра. Адсорбция ионов  $Cs^+$  на сульфугле может быть описана как изотермой Фрейндлиха, так и изотермой Лэнгмюра (рис. 4). Причем, коэффициенты корреляции  $R^2$  в случае изотерм Фрейндлиха для  $Cs^+$  равны 0.993, а в случае изотерм Лэнгмюра  $R^2 = 0.999$ , что может служить подтверждением некоторого предпочтения использования изотермы Лэнгмюра для

описания зависимостей адсорбции ионов  $Cs^+$  от их концентрации в растворе на сульфугле.

Таким образом, экспериментальные данные по кинетике адсорбции ионов  $Cs^+$  на неполяризованных активированных углях были обработаны с использованием двух моделей: реакций псевдопервого и псевдвторого порядка. Анализ полученных результатов показывает, что для неполяризованных сорбентов применимы обе модели, с некоторым предпочтением модели псевдвторого порядка, что может указывать на то, что в общую скорость процесса вносит вклад как внутренняя диффузия, так и стадия химического взаимодействия ионов  $Cs^+$  с поверхностью сорбентов.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Госконтракты: № 16.552.11.7018 и № 14.740.11.0803) и Российского фонда



**с. 4.** Изотерма адсорбции Лэнгмюра ионов  $Cs^+$  на сульфугле

## ЛИТЕРАТУРА

1. Qadeer R., Hanif J. Kinetics of zirconium ions adsorption on activated charcoal from aqueous solutions // Carbon. 1994. Vol. 32. N 8. P. 1433-1439.
2. Shekinah P., Kadirvelu K., Kanmani P. et al. Adsorption of lead (II) from aqueous solution by activated carbon prepared from Eichhornia // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 2002. N 77. P. 458-464.
3. Qadeer R. Adsorption of ruthenium ions on activated charcoal: influence of temperature on the kinetics of the adsorption process // J. Zhejiang Univ. SCI. 2005. 6 B. N 5. P. 353-356.
4. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // Process Biochemistry. 1999. Vol. 37. P. 451-465.
5. Sorption and desorption of lithium ions from activated carbons / A. Seron, H. Benaddi, F. Beguin, E. Frackowiak, J.L. Bretelle, M.C. Thiry et al. // Carbon. 1996. Vol. 34. N 4. P. 481-487.
6. Frackowiak E. Electrochemical polarization of activated carbons for the reversible sorption of lithium ions // Fuel. 1998. Vol. 77. N 6. P. 571-575.
7. Noh J., Schwarz J. Effect of HNO<sub>3</sub> treatment of the surface acidity of activated carbons // Carbon. 1990. Vol. 28. N 5. P. 675-682.
8. Мирзаева К.Г., Свешникова Д.А. Закономерности адсорбции ионов рубидия и цезия на активированном угле КМ-2 // Материалы III Междунар. науч.-практ. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования в системе образования». Тамбов, 2005. Ч. 1. С. 43-45.
9. Адсорбция ионов цезия на активированных углях / Д.А. Свешникова, К.Г. Кунжуева, М.М. Гафуров, А.Ш. Рамазанов, Д.Р. Атаев // Изв. высш. учебн. заведений. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 9. С. 63-65.

Поступила в редакцию 20.10.2011 г.  
Принята к печати 26.03.2012 г.