

ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ENVIRONMENTAL PROTECTION

УДК 544.726

Применимость модели Фрейндлиха для описания адсорбции ионов меди модифицированными диатомитами

Борисков Д.Е., Кузьмин А.А., Комарова Н.А., Давыдова М.А.

Аннотация. Исследованы адсорбционные процессы на поверхности модифицированных диатомитов Ахматовского месторождения Пензенской области. Построены изотермы адсорбции Фрейндлиха, получены количественные характеристики величин адсорбции ионов меди на поверхности модифицированных и немодифицированных сорбентов, а также значения эмпирических коэффициентов, позволяющие оценить степень пригодности указанной модели для описания адсорбционных процессов.

Ключевые слова: сорбент, очистка, сточные воды.

Для цитирования: Борисков Д.Е., Кузьмин А.А., Комарова Н.А., Давыдова М.А. Применимость модели Фрейндлиха для описания адсорбции ионов меди модифицированными диатомитами // Инновационная техника и технология. 2020. № 1 (22). С. 55–60.

Applicability of the Freundlich model for describing the adsorption of copper ions by modified diatomites

Boriskov D.E., Kuzmin A.A., Komarova N.A., Davydova M.A.

Abstract. Adsorption processes on the surface of modified diatomites of the Akhmatovsky Deposit in the Penza region were studied. Freundlich adsorption isotherms are constructed, quantitative characteristics of the values of adsorption of copper ions on the surface of modified and unmodified sorbents are obtained, as well as the values of empirical coefficients that allow us to assess the degree of suitability of this model for describing adsorption processes.

Keywords: diatomite, modification, sorbent, purification, waste water.

For citation: Boriskov D.E., Kuzmin A.A., Komarova N.A., Davydova M.A. Applicability of the Freundlich model for describing the adsorption of copper ions by modified diatomites. Innovative Machinery and Technology. 2020. No.1 (22). pp. 55–60. (In Russ.).

Введение

Наиболее распространённым поверхностным явлением является адсорбция. Ею принято называть явление изменения концентрации вещества в поверхностном слое, по сравнению с объёмной фазой. Одним из видов является адсорбция на границе твёрдое тело-жидкость и как разновидность адсорбция из растворов [1]. К сожалению, не существует единой теории, которая достаточно корректно и полно описывала бы адсорбционные процессы. Поэтому для каждого типа поверхностных явлений существует своя модель, наиболее применимая в

каждом конкретном случае. Для определения количественной адсорбции на поверхности твёрдое тело – раствор чаще всего используют модели Ленгмюра и Фрейндлиха [1, 2].

Целью работы являлось изучение сорбционной активности диатомитов, модифицированных различными способами по отношению к тяжелым металлам на примере ионов меди и возможности применения модели Фрейндлиха к указанным процессам. Поэтому были поставлены задачи: провести модификацию диатомита различными способами, построить изотермы адсорбции по модели Фрейндлиха, проанализировать полученные

результаты. Актуальность этой задачи в связи с загрязнением вод тяжелыми металлами весьма высока [7].

Объекты и методы исследований

В качестве объекта исследований был выбран диатомит Ахматовского месторождения Пензенской области. В работе [5, 6] приведены основные характеристики диатомита Ахматовского месторождения, а именно химический состав, свойства и основная методика исследований. Модифицирование проводилось тремя способами: термическим, щелочным и кислотным. При термическом воздействии на измельченный материал при температуре 440-460 °С в течение 3 часов в муфельной печи, происходит смена окраски диатомита с светло-серого на буро-оранжевый.

При кислотной и щелочной активации измельченный материал обрабатывали 1N HCl (кислотная активация) и 1N NaOH (щелочная активация) с

трехразовой повторностью, перемешивали механической мешалкой с мешалкой с частотой 800 оборотов/мин. в течение 1 часа и 24 часов соответственно. По истечению времени образцы промывались дистиллированной водой до нейтрального значения pH, просушивались при комнатной температуре до полного высыхания [3–6, 8].

Результаты и их обсуждение

По экспериментальным данным исходных и равновесных концентраций ионов меди на образцах диатомитов были получены изотермы адсорбции, которые путем логарифмирования были приведены к линейному виду $\ln A = \ln K + 1/n \cdot \ln C$ и графически были найдены эмпирические константы уравнения Фрейндлиха. Константа равновесия, а именно $1/n$ была рассчитана с помощью тангенса наклона прямой с осью ординат, а значения K найдена из пересечения прямой с осью ординат [1].

Графический метод позволяет найти необхо-

Таблица 1 – Адсорбция на диатомите ионов меди Cu^{+2} , масса адсорбента = 0,002 кг, $V_p - p_a = 0,1$ л

Тип модификации	C_0 (мг/л)	$C_{равн}$ (мг/л)	A (мг/кг)	1/n	k	Уравнение Фрейндлиха	Коэффициент аппроксимации R^2
«Щелочной» «ОН» 1 час	0,067	0,012	0,129	0,87	5,08	$A = 5,08 \cdot C^{0,87}$	0,98
	0,275	0,009	0,095				
	5	0,303	2,134				
	10	0,756	4,730				
	25	2,92	15,318				
	50	7,588	35,158				
«Кислотный» «Н» 1 час	0,067	0,010	0,829	0,43	6,03	$A = 6,03 \cdot C^{0,43}$	1
	0,275	0,009	0,807				
	5	0,005	0,639				
	10	0,008	0,752				
	25	2,52	8,973				
	50	20,292	22,002				
«Термический» «Т» 1 час	0,067	0,021	0,792	0,42	6,03	$A = 6,03 \cdot C^{0,42}$	1
	0,275	0,015	0,687				
	5	0,616	3,271				
	10	4,442	7,501				
	25	22,6	14,855				
	50	46,092	20,039				
«Природный» «N» 1 час	0,067	0,009	0,995	0,3	6,03	$A = 6,03 \cdot C^{0,3}$	1
	0,275	0,167	2,391				
	5	0,078	1,903				
	10	1,532	4,649				
	25	13,12	8,853				
	50	49,251	13,166				
112,7	132,55	17,719					

Продолжение табл. 1

Тип модификации	C ₀ (мг/л)	C _{равн} (мг/л)	A (мг/кг)	1/n	k	Уравнение Фрейндлиха	Коэффициент аппроксимации R ²
«Щелочной» «ОН» 24 часа	0,067	0,001	0,253	0,49	1747,89	$A = 1747,89 \cdot C^{0,49}$	0,76
	0,275	0,000	0,017				
	5	0,007	0,643				
	10	0,024	1,020				
	25	0,428	4,929				
	50	1,46	8,992				
	112,7	5,17	16,708				
«Кислотный» «Н» 24 час	0,067	0,000	0,093	0,45	2951,74	$A = 29574 \cdot C^{0,45}$	0,68
	0,275	0,000	0,127				
	5	0,000	0,065				
	10	0,001	0,365				
	25	0,238	4,188				
	50	1,44	9,415				
	112,7	1,66	10,037				
«Термический» «Т» 24 час	0,067	0,000	0,031	0,35	968,87	$A = 968,87 \cdot C^{0,35}$	0,9
	0,275	0,000	0,274				
	5	0,000	0,453				
	10	0,045	2,324				
	25	8,81	14,734				
	50	8,81	14,734				
	112,7	24,59	21,103				
«Природный» «N» 24 час	0,067	0,000	0,019	0,41	1413,08	$A = 1413,08 \cdot C^{0,41}$	0,95
	0,275	0,000	0,178				
	5	0,002	0,511				
	10	0,030	1,710				
	25	0,75	6,443				
	50	5,93	15,041				
	112,7	22,14	25,814				

димые константы и использовать их в уравнении Фрейндлиха для определения количества адсорбированной меди из раствора после адсорбции при равновесных условиях.

Основные сведения о сорбционных свойствах материала и характере адсорбции на нем определенных веществ могут быть получены из изотерм адсорбции, характеризующих зависимость сорбционной способности от концентрации (или давления) сорбируемого компонента при постоянной температуре.

Фрейндлих предположил, что масса адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящаяся на единицу массы адсорбента, должна быть пропорциональна равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для твердого вещества, адсорбируемого из раствора), возведенной в какую-то степень. Другими словами, чем выше давление и чем больше концентрация растворенного вещества, тем больше вещества будет адсорбироваться на поверхности, однако пропор-

циональность должна носить не прямой, а экспоненциальный характер. Это положение выражается эмпирическим уравнением Фрейндлиха [1, 2]. В области промежуточных равновесных концентраций (на небольших участках изменения концентрации адсорбата) зависимость адсорбции от концентрации часто может быть описана уравнением Фрейндлиха, в основе которого лежит допущение, что изотерма адсорбции является параболой:

$$A = K \cdot C^{1/n} \quad (1)$$

где K и 1/n – константы.

Или ее линейный вариант

$$\ln A = \ln K + 1/n \cdot \ln C \quad (2)$$

Уравнение изотермы модели Фрейндлиха (1) используется для описания адсорбции на гетерогенной поверхности. Так как адсорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, то в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных центров с максимальной энергией. Здесь K – константа равновесия уравнения Фрейндлиха, относящаяся к адсорб-

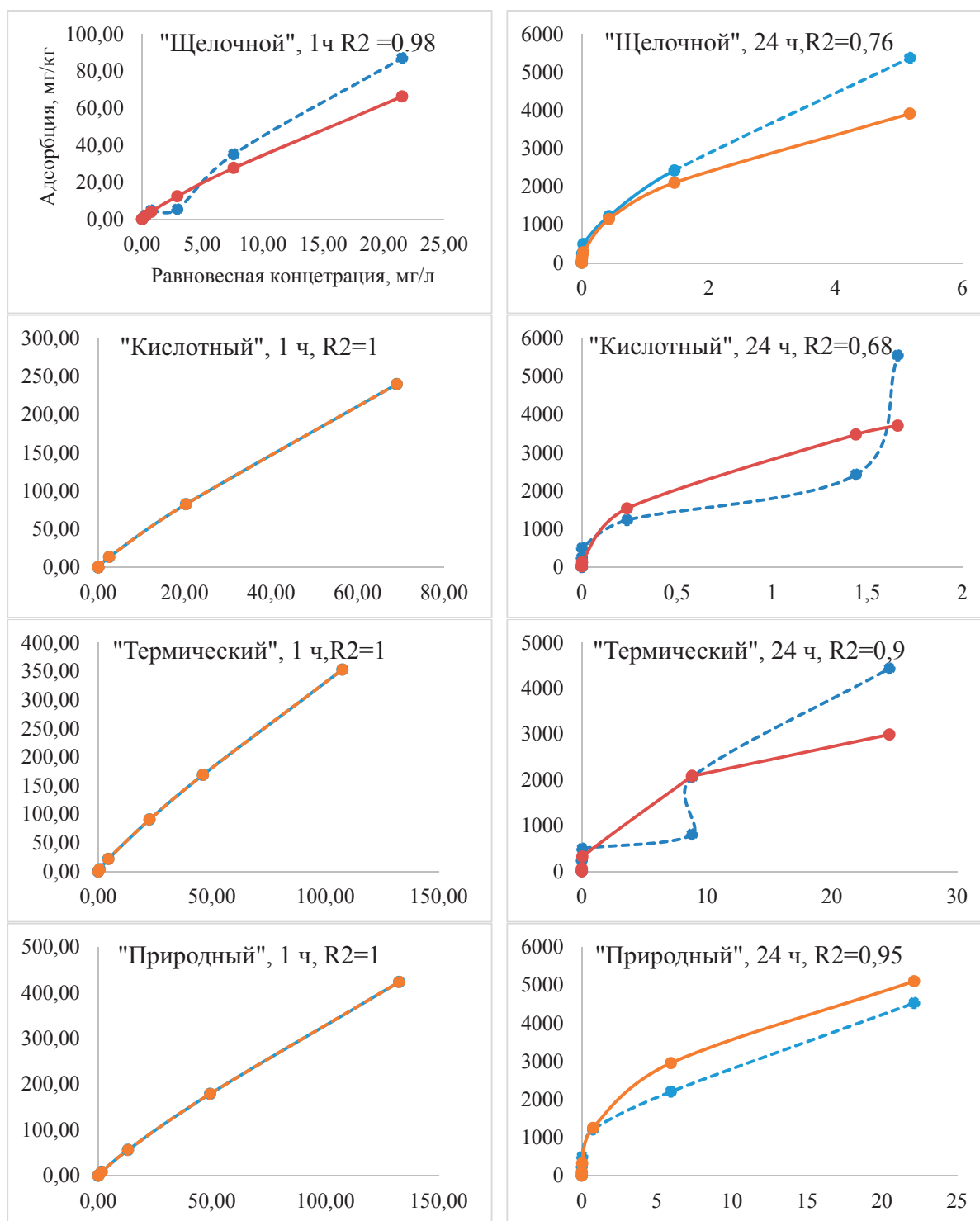


Рис. 1. Оценка применимости модели Фрейндлиха к адсорбции ионов меди из водных растворов на модифицированных и немодифицированных диатомидах.

(Синий пунктир - изотермы по экспериментальным данным, красным – теоретические изотермы, построенные по константам Фрейндлиха. По оси X – равновесная концентрация, мг/кг, по оси Y – величина адсорбции мг/л)

ционной емкости; $1/n$ – параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия адсорбент – адсорбат. Константа K по своему физическому смыслу – значение адсорбции при равновесной концентрации адсорбата, равной единице (при $C = 1$, $A = K$). Эта константа для различных адсорбционных систем изменяется в широких пределах [1, 2].

Показатель колеблется в пределах 0,1 – 1, чаще (0,2–0,7) и зависит от температуры и природы

адсорбата, характеризует степень отклонения изотермы адсорбции от прямой линии [10, 11].

Модель Фрейндлиха, также описывающая мономолекулярную реже полимолекулярную сорбцию с учетом неоднородности поверхности, которая характеризуется наличием неодинаковых адсорбционных центров, обладающих различным сродством к адсорбируемым веществам [7-9]. Таким образом, эта эмпирическая модель может быть применена к

неидеальной сорбции на гетерогенных поверхностях или многослойной сорбции.

Применимость модели Фрейндлиха к описанию процессов адсорбции можно оценить по величине коэффициента аппроксимации R_2 при построении функции в координатах уравнения Фрейндлиха, $\ln A = f(\ln C_{\text{равн}})$, порог достоверности 0,95 (табл. 1). Значения коэффициента аппроксимации указывают на применимость модели Фрейндлиха к оценке адсорбции ионов меди (II) из водных растворов как природным, так и модифицированными диатомитами на относительно коротком временном интервале (1 час). По всей видимости, кратковременная адсорбция мало зависит от дополнительной модификации адсорбента и определяется, в основном, его нативным сорбционным потенциалом. При относительно большем времени адсорбции (24 часа) модель Фрейндлиха достоверно применима к описанию сорбционных процессов лишь для природного диатомита, не подвергнутого иным модификациям. По нашему мнению, длительная адсорбция подразумевает предельное насыщение адсорбента и, как следствие, выполнение изотермы адсорбции. Пологий участок изотермы в принципе нельзя описать на основе модели Фрейндлиха. С этой точки зрения величины коэффици-

ента аппроксимации по модели Фрейндлиха при длительной адсорбции указывают на полное прохождение сорбционных процессов на модифицированных диатомитах, тогда как природный диатомит продолжает адсорбировать ионы меди из раствора, что указывает на эффективность модификации в целях повышения скорости адсорбции. Тем не менее, данные заключения требуют дополнительной проверки и исследования.

Выводы

На основе полученных результатов (табл.1, рис.1) можно сделать вывод, что модифицированные диатомит подчиняется степенной зависимости адсорбции по Фрейндлиху по отношению к ионам меди лишь при незначительном времени контактирования (1 час).

При относительно большом времени адсорбции (24 часа) модель Фрейндлиха достоверно применима к описанию сорбционных процессов лишь для природного диатомита, тогда как при модифицировании поверхности включаются в действие другие механизмы, например, полимолекулярной адсорбции, увеличении адсорбционной емкости за счет открытия дополнительных микро и нанопор.

Список литературы

- [1] Евстратова К.И., Купина И.А., Малахова Е.Е. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 487с.
- [2] Freundlich, Herbert «Über die Adsorption in Lösungen». Zeitschrift für Physikalische Chemie. 57U(1): 385–470. doi:10.1515/zpch-1907-5723
- [3] Бузаева М. В., Климов Е. С., Кириллов А. И. Физико-химические свойства природных сорбентов Ульяновской области // Баш. хим. ж.. 2010. №4. С.37-40
- [4] Модифицирование природных минеральных систем для очистки воды от радионуклидов / Е.П. Ключков, В.И. Павленко, П.В. Матюхин, А.В. Ястребинская // Современные проблемы науки и образования. 2012. №6. С. 32-35.
- [5] Борисков Д.Е., Блинохватов А.А. Диатомиты Пензенской области и их использование в качестве универсальных сорбентов при очистке воды для нужд пищевой промышленности // Инновационная техника и технология. Пенза, Изд-во «Фролов Дмитрий Иванович» 2018. № 1(14), С. 47-49
- [6] Борисков Д.Е., Кузьмин А.А., Комарова Н.А., Давыдова М.А. Влияние типа модификации диатомита на его сорбционную способность // Инновационная техника и технология. 2019. № 3 (20). С. 68–74.
- [7] Климов, Е.С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М.В. Бузаева. - Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.
- [8] Кондрашова А. В. Химическое модифицирование природного сорбента // Научно-методический электронный журнал «Концепт». 2014. Т. 26. С. 286–290. URL: <http://e-koncept.ru/2014/64358.htm>.
- [9] Физико-химические и адсорбционно-структурные свойства диатомита, модифицированного соединениями алюминия / Дацко Т.Я., Зеленцов В.И., Дворникова Е.Е. // Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 59–68.
- [10] Тарасевич Ю.И. Адсорбция и адсорбенты -Москва: Наука, 1987 – 329 с.
- [11] С. А. Модифицирование биогенного кремнезема и пути его использования: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: 03.00.16 / Казань, 2004, 23 с.

References

- [1] Evstratova K.I., Kupina I.A., Malahova E.E. Fizicheskaya himiya. M.: Vysshaya shkola, 1990. 487 p.
- [2] Freundlich Herbert «Über die Adsorption in Lösungen». Zeitschrift für Physikalische Chemie. 57U(1): 385–470. doi:10.1515/zpch-1907-5723

- [3] Buzaeva M. V., Klimov E. S., Kirillov A. I. Fiziko-himicheskie svoystva prirodnyh sorbentov Ul'yanskoj oblasti // Bash. him. zh.. 2010. №4. pp.37-40
- [4] Modificirovanie prirodnyh mineral'nyh sistem dlya ochistki vody ot radionuklidov / E.P. Klochkov, V.I. Pavlenko, P.V. Matyuhin, A.V. Yastrebinskaya // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2012. №6. pp. 32-35.
- [5] Boriskov D.E., Blinohvatov A.A. Diatomity Penzenskoj oblasti i ih ispol'zovanie v kachestve universal'nyh sorbentov pri ochistke vody dlya nuzhd pishchevoj promyshlennosti // Innovacionnaya tekhnika i tekhnologiya. Penza, Izd-vo «Frolov Dmitrij Ivanovich» 2018. № 1(14), pp. 47-49
- [6] Boriskov D.E., Kuz'min A.A., Komarova N.A., Davydova M.A. Vliyanie tipa modifikacii diatomita na ego sorbcionnuyu sposobnost' // Innovacionnaya tekhnika i tekhnologiya. 2019. № 3 (20). pp. 68–74.
- [7] Klimov, E.S. Prirodnye sorbenty i kompleksy v ochistke stochnykh vod / E. S. Klimov, M.V. Buzaeva. - Ul'yanskovsk: UIGTU, 2011. 201 p.
- [8] Kondrashova A. V. Himicheskoe modificirovanie prirodnogo sorbenta // Nauchno-metodicheskij elektronnyj zhurnal «Koncept». 2014. T. 26. S. 286–290. URL: <http://e-koncept.ru/2014/64358.htm>.
- [9] Fiziko-himicheskie i adsorbicijno-strukturnye svoystva diatomita, modificirovannogo soedineniyami alyuminiya /Dacko T.Ya., Zelencov V.I., Dvornikova E.E. // Elektronnyaya obrabotka materialov, 2011, 47(6), pp. 59–68.
- [10] Tarasevich Yu.I. Adsorbicija i adsorbenty -Moskva: Nauka, 1987 – 329 p.
- [11] S. A. Modificirovanie biogennogo kremnezema i puti ego ispol'zovaniya: avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni kandidata himicheskix nauk: 03.00.16 / Kazan', 2004, 23 p.

Сведения об авторах

Information about the authors

<p>Борисков Дмитрий Евгеньевич кандидат сельскохозяйственных наук доцент кафедры «Биотехнология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет» 440039, г. Пенза, проезд Байдукова/ул. Гагарина, 1а/11 Тел.: +7(903) 323-56-29 E-mail: boriskovde@yandex.ru</p>	<p>Boriskov Dmitry Evgenevich PhD in Agricultural Sciences associate professor at the department of «Biotechnology and technosphere safety» Penza State Technological University Phone: +7(903) 323-56-29 E-mail: boriskovde@yandex.ru</p>
<p>Кузьмин Антон Алексеевич кандидат биологических наук доцент кафедры «Биотехнология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет» 440039, г. Пенза, проезд Байдукова/ул. Гагарина, 1а/11 Тел.: +7(927) 399-22-76 E-mail: kuzmin-puh@yandex.ru</p>	<p>Kuzmin Anton Alekseevich PhD in Biology associate professor at the department of «Biotechnology and technosphere safety» Penza State Technological University Phone: +7(927) 399-22-76 E-mail: kuzmin-puh@yandex.ru</p>
<p>Комарова Надежда Алексеевна студент кафедры «Биотехнология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет» 440039, г. Пенза, проезд Байдукова/ул. Гагарина, 1а/11 Тел.: +7(996) 961-59-15 E-mail: sss-potr@yandex.ru</p>	<p>Komarova Nadezhda Alekseevna student of the department «Biotechnology and technosphere safety» Penza State Technological University Phone: +7(996) 961-59-15 E-mail: sss-potr@yandex.ru</p>
<p>Давыдова Марина Андреевна студент кафедры «Биотехнология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет» 440039, г. Пенза, проезд Байдукова/ул. Гагарина, 1а/11 Тел.: +7(999) 610-68-15 E-mail: marinamarydavid@gmail.com</p>	<p>Davydova Marina Andreevna student of the department «Biotechnology and technosphere safety» Penza State Technological University Phone: +7(999) 610-68-15 E-mail: marinamarydavid@gmail.com</p>