

УДК 544.723.21

Черкас Н.А., студент 22-ПБ-ТБ1
Короткова Т.Г., профессор
Демин В.И., доцент
Кубанский государственный технологический университет

Cherkas N.A., student 22-PB-TB1
Korotkova T.G., professor
Demin V.I., associate professor
Kuban State Technological University

ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ЛЕНГМЮРА И ТЕМКИНА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД СОРБЕНТАМИ

APPLICATION OF LANGMUIR AND TEMKIN ADSORPTION ISOTHERMS TO DESCRIBE THE EFFICIENCY OF WASTEWATER TREATMENT WITH SORBENTS

Сорбционный метод очистки сточных вод широко применяется как в нашей стране, так и за рубежом. В связи с ограниченными запасами природных сорбентов и цеолитов используются отходы производства, модифицированные различными способами. Модифицированные сорбенты исследуют на модельных растворах и реальных сточных водах, изменяя pH раствора, его температуру, концентрацию загрязняющего вещества и дозу сорбента. Полученные экспериментальные данные по статике сорбции обрабатывают изотермами адсорбции. Целью таких исследований является определение максимальной эффективности очистки и дозы сорбента, способного поглотить предельное количество загрязняющего вещества, определяемое сорбционной емкостью.

Большой популярностью среди изотерм адсорбции пользуются изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха, характеризующие мономолекулярную и полимолекулярную адсорбцию, соответственно. Однако анализ, проведенный в работе [1], показал, что использование этих изотерм для расчета эффективности очистки растворов от поллютантов, приводит к результату, согласно которому чем меньше концентрация сорбтива в растворе, тем выше эффективность извлечения, что не всегда совпадает с экспериментальными данными [2, 3]. В качестве примера на рисунке 1 приведена зависимость изменения эффективности очистки от начальной концентрации ионов аммония в растворе [2], а на рисунке 2 – зависимость изменения эффективности очистки от начальной концентрации фосфатов в растворе [3]. С ростом начальной концентрации поллютанта C_0 , мг/дм³, в

растворе эффективность очистки $E, \%$, сначала возрастает, затем падает. В обоих случаях лучшее описание статики сорбции по зависимости равновесного значения сорбционной емкости $A_e, \text{ мг/г}$, от равновесного значения сорбтива в растворе $C_e, \text{ мг/дм}^3$, получено по изотерме Ленгмюра.

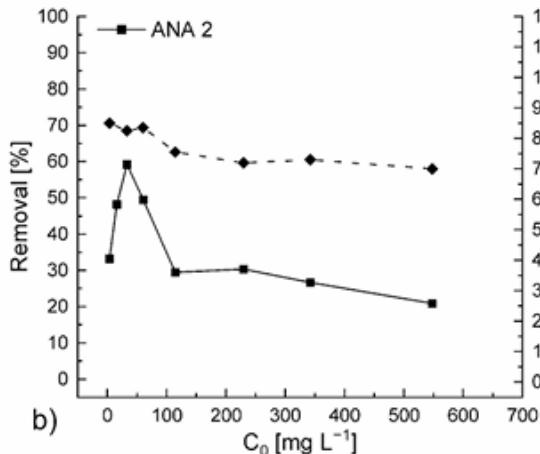


Рисунок 1 – [2, с. 13]

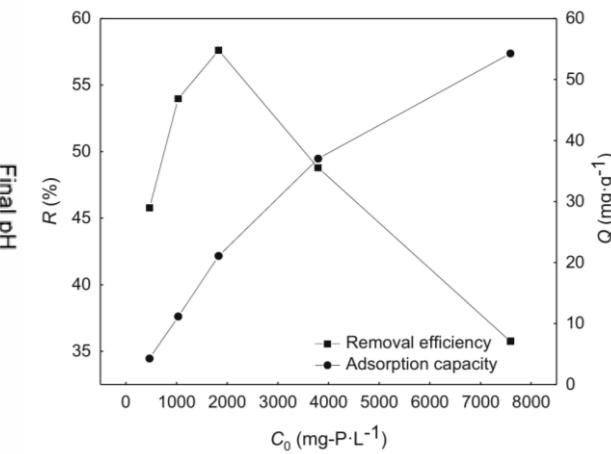


Рисунок 2 – [3, с. 356]

Рассмотрим применение изотерм адсорбции Ленгмюра и Темкина при описании экспериментальных данных в координатах $E = f(C_0)$.

В работе [3] приведена экспериментальная равновесная зависимость сорбционной емкости от концентрации фосфатов в растворе. Экспериментальные значения сорбционной емкости вычислены по уравнению (1) при массе сорбента $m = 2,5 \text{ г}$ и объеме раствора $V = 50 \text{ см}^3$.

$$A_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}. \quad (1)$$

Образец промышленных фосфорсодержащих сточных вод разбавлялся в пропорции 1, 1/2, 1/4, 1/8 и 1/16 до различных начальных концентраций $C_0, \text{ мг/дм}^3$, для процесса адсорбции.

Константы изотермы Ленгмюра найдены методом линеаризации экспериментальных данных путем построения линейной зависимости в координатах $C_e / A_e = C_e / A_{\max} + 1/(k_L \cdot A_{\max})$, где A_{\max} – предельное (максимальное) значение сорбционной емкости; k_L – константа Ленгмюра. Исследователями получены следующие значения констант изотермы Ленгмюра: $A_{\max} = 84,436 \text{ мг/г}$; $k_L = 3,7996 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/\text{мг}$. Расчетная зависимость приведена уравнением (2). Экспериментальные данные и расчетная кривая сорбционной емкости приведены на рисунке 3.

$$A_e = A_{\max} \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} = 84,436 \frac{3,7996 \cdot 10^{-4} \cdot C_e}{1 + 3,7996 \cdot 10^{-4} \cdot C_e}. \quad (2)$$

Авторами проведена обработка экспериментальных данных, приведенных на рисунке 3, изотермой Темкина. Методом линеаризации (рисунок 4) определены константы изотермы Темкина.

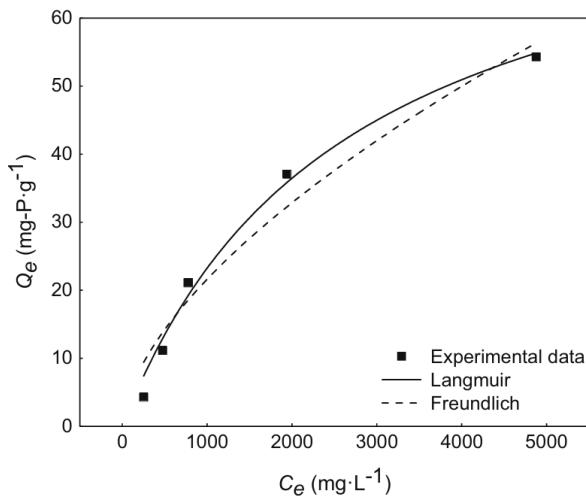


Рисунок 3 – [3, с. 357]

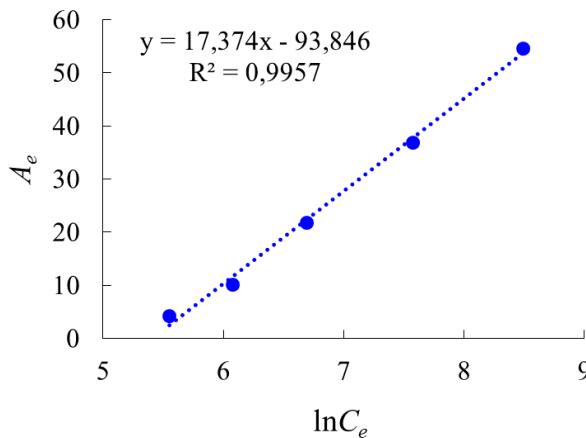


Рисунок 4 – Линеаризация изотермы Темкина

Получено уравнение для расчета равновесной сорбционной емкости

$$A_e = \frac{RT}{B_T} \ln(k_T C_e) = \frac{8,314 \cdot (273 + 25)}{142,602} \ln(0,00451 C_e), \quad (3)$$

где B_T – константа Темкина, Дж·г/(моль·мг); k_T – константа Темкина, дм³/мг; $R = 8,314$ – газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

На рисунке 5 приведено сравнение экспериментальных и расчетных данных по изотермам Ленгмюра и Темкина. Особенностью данной диаграммы является представление оси абсцисс в логарифмической системе координат. В этом случае изотерма Темкина изображается линейной зависимостью, а изотерма Ленгмюра – вогнутой относительно оси абсцисс.

Построим зависимость эффективности очистки E , %, от начальной концентрации фосфатов C_0 , мг/дм³, следующим образом. Будем задаваться равновесной концентрацией сорбтива в растворе C_e , мг/дм³, и вычислять равновесную сорбционную емкость A_e , мг/г, по уравнению изотермы адсорбции (уравнения (2) и (3)). Из уравнения (1) определим концентрацию C_0 , мг/дм³. Эффективность очистки E , %, вычислим по известному выражению (4).

$$E = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100. \quad (4)$$

Сравнение экспериментальных и расчетных данных приведено на рисунке 6, где ось абсцисс представлена в логарифмической системе координат. Качественное согласование с экспериментальными данными дает изотерма Темкина.

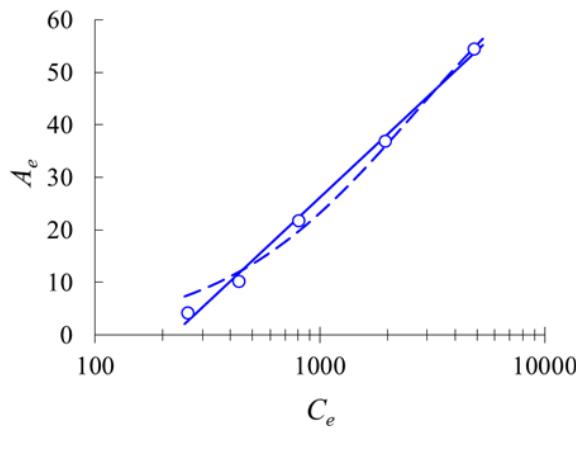


Рисунок 5 – Зависимость $A_e = f(C_e)$

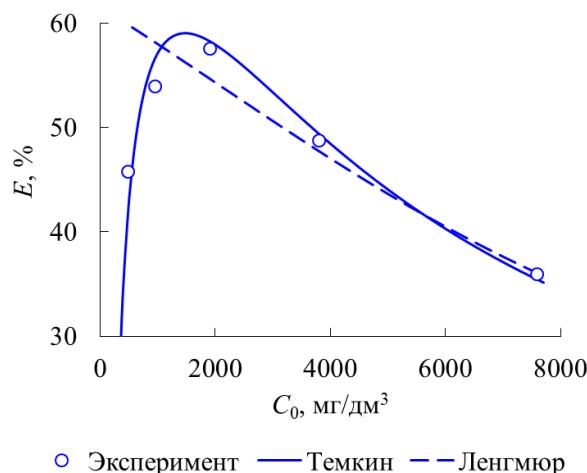


Рисунок 6 – Зависимость $E = f(C_0)$

Аналогичный вывод сделан при обработке экспериментальных данных по статике сорбции в системе ионы аммония – прокаленный сорбент [4]. Коэффициент детерминации является высоким при вычислении констант по обеим изотермам. Однако изотерма Ленгмюра прогнозирует рост эффективности очистки при снижении концентрации сорбтива в растворе, независимо от дозы сорбента, pH среды и объема анализируемой пробы, т.е. от условий протекания процесса сорбции. Изотерма Темкина качественно верно прогнозирует изменение эффективности очистки, включая восходящую и убывающую ветви кривой.

Список литературы

- Короткова Т.Г., Заколюкина А.М., Бушумов С.А. Удаление фосфатов из водных растворов с помощью статической сорбции на золошлаковом сорбенте. Анализ коэффициентов распределения на основе изотерм адсорбции // Журнал физической химии. 2024. Т.98. № 10. С. 97–109. DOI: 10.31857/S0044453724100153
- Runtti H., Sundhararasu E., Pesonen J., Tuomikoski S., Hu T., Lassi U., et al. Removal of ammonium ions from aqueous solutions using alkali-activated analcime as sorbent // ChemEngineering. 2023. Vol. 7, No. 5. [https://doi.org/10.3390/ chemengineering7010005](https://doi.org/10.3390/chemengineering7010005)
- Zhang K., Dyk L.V., He D., Deng J., Liu S., Zhao H. Synthesis of zeolite from fly ash and its adsorption of phosphorus in wastewater // Green

- Processing and Synthesis. 2021; 10: 349–360.
<https://doi.org/10.1515/gps-2021-0032>
4. Короткова Т.Г., Заколюкина А.М., Бушумов С.А. Исследование адсорбционного равновесия в системе ионы аммония—прокаленный сорбент из золошлаковых отходов теплоэнергетики // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. № 2. С. 291–303. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-291-303>

References

1. Korotkova T.G., Zakolyukina A.M., Bushumov S.A. Removal of phosphates from aqueous solutions using static sorption on an ash and slag sorbent. Analysis of distribution coefficients based on adsorption isotherms // Russian Journal of Physical Chemistry. 2024. Vol. 98. No. 10. pp. 97–109. DOI: 10.31857/S0044453724100153
2. Runtti H., Sundhararasu E., Pesonen J., Tuomikoski S., Hu T., Lassi U., et al. Removal of ammonium ions from aqueous solutions using alkali-activated analcime as sorbent // ChemEngineering. 2023. Vol. 7, No. 5. [https://doi.org/10.3390/ chemengineering7010005](https://doi.org/10.3390/chemengineering7010005)
3. Zhang K., Dyk L.V., He D., Deng J., Liu S., Zhao H. Synthesis of zeolite from fly ash and its adsorption of phosphorus in wastewater // Green Processing and Synthesis. 2021; 10: 349–360. <https://doi.org/10.1515/gps-2021-0032>
4. Korotkova T.G., Zakolyukina A.M., Bushumov S.A. Investigation of adsorption equilibrium in the system of ammonium ions and a calcined sorbent from ash and slag waste of thermal power plants // Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2023;13(2):291-303. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-291-303>