

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 546.562

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ИОНОВ МЕДИ(II) УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

© 2024 г. В. И. Дударев<sup>а</sup>, Е. Г. Филатова<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия

\*e-mail: efla@list.ru

Поступила в редакцию 11.03.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 25.03.2023 г.

Исследована адсорбция ионов меди(II) углеродными сорбентами АД-05-2 в интервале температур 293–333 К. При 293 К величина адсорбции составила 0.447 ммоль/г (28.4 мг/г), а при 333 К составила 0.531 ммоль/г (33.7 мг/г). Рост величины адсорбции с ростом температуры можно объяснить активированной адсорбцией ионов меди(II). Экспериментальные данные обработаны с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича. Определены константы этих уравнений. Показано, что адсорбцию ионов меди(II) на углеродных сорбентах АД-05-2 наилучшим образом описывает модель Ленгмюра. Рассчитаны термодинамические показатели адсорбции при 293 К:  $\Delta G^0 = -6.548$  кДж/моль,  $\Delta H^0 = -15.447$  кДж/моль и  $\Delta S^0 = -30$  Дж/моль К. Значения свободной энергии адсорбции, рассчитанные по модели Дубинина–Радушкевича, изменяются от 5.29 до 6.77 кДж/моль и указывают, что механизм адсорбции ионов меди(II) имеет комбинированную природу. Это возможно за счет поэтапного осуществления электростатического притяжения ионов меди(II) к поверхности сорбента и последующего донорно-акцепторного образования устойчивых хелатных соединений.

**Ключевые слова:** адсорбция, углеродные сорбенты АД-05-2, модели адсорбции, ионы меди(II)

**DOI:** 10.31857/S0044185624020036, **EDN:** NRFRKP

#### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что медь обладает хорошей реакционной способностью при взаимодействии с органическими и минеральными вещества в результате образования комплексных соединений, адсорбции, ионного обмена и других процессов [1]. Образующие вещества, содержащие медь, накапливаются в природе главным образом в водных объектах, нарушая тем самым деятельность экосистем многочисленных водоемов. В связи с этим ПДК на содержание ионов меди(II) в рыбохозяйственных водоемах составляет 0.001 мг/дм<sup>3</sup>. Известные в настоящее время методы очистки сточных вод от ионов меди(II), такие как флотация, гальвано- и электрокоагуляция, химическое осаждение и др., не позволяют очистить стоки до требуемых норм очистки. Для глубокого удаления загрязняющих компонентов необходима стадия доочистки. С этой целью на практике чаще всего используют сорбционные технологии, которые позволяют добиться допустимых концентраций и обеспечивают нужную эффективность очистки, а также полноту извлечения загрязняющих веществ.

Для удаления меди из водных растворов широко используют углеродные сорбенты [2–4] и другие ионообменные [5, 6] и пористые материалы [7–9]. Использование активных углей позволяет увеличить сорбционную емкость по меди от 14.2 мг/г [10] до 185.8 мг/г [11]. К важным характеристикам при выборе сорбентов относятся доступность сорбента, его стоимость, возможность утилизации и повторное использование. В связи с этим представляется целесообразным проводить поиск новых эффективных сорбентов, удовлетворяющих перечисленным требованиям.

Целью работы явилось исследование адсорбции ионов меди(II) углеродными сорбентами марки АД-05-2.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали углеродные сорбенты марки АД-05-2. В табл. 1 приведены основные характеристики исследуемых материалов.

Исследование адсорбционных свойств сорбентов по отношению к ионам тяжелых металлов

**Таблица 1.** Основные характеристики АД-05-2

Характеристика сорбента	Значение
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	512
Суммарная пористость, см <sup>3</sup> /г	0.73
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	0.50
Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	0.10
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	520

проводили на модельных растворах, приготовленных из CuSO<sub>4</sub>×5H<sub>2</sub>O квалификации “хч” и дистиллированной воды. Выбор исходной концентрации модельных растворов обоснован реальным составом производственных сточных вод гальванического производства, содержащих ионы тяжелых металлов [12]. Содержание ионов меди(II) в растворах определяли по стандартным методикам [13].

Адсорбционную способность исследуемых сорбентов изучали статическим методом. В работе использован метод переменных навесок (0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.75 и 1 г) и неизменных концентраций (40 мг/дм<sup>3</sup>). Исследуемые растворы готовили объемом 0.1 дм<sup>3</sup>. Величину адсорбции (A, ммоль/г) вычисляли по формуле:

$$A = \frac{C_0 - C_{равн.}}{m} \times V, \quad (1)$$

где C<sub>0</sub> и C<sub>равн.</sub> – исходная и равновесная концентрации металла в растворе, ммоль/дм<sup>3</sup>; V – объем раствора, дм<sup>3</sup>; m – масса сорбента, г.

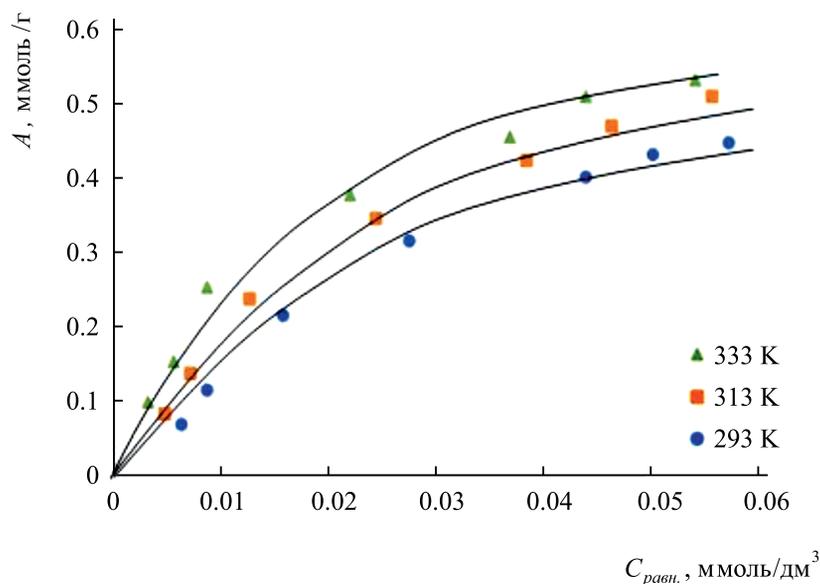
Кислотность модельных растворов контролировали с помощью рН-метра “рН-340”. Температуру поддерживали с помощью термостата UTU-4, исследования проводили при температуре 293, 313 и 333 К. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки. Условия перемешивания во всех опытах выдерживали постоянными.

Механизм адсорбции ионов меди(II) исследован методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры сняты на спектрометре Specord IR-75 “Varian 3100 FT-IR”.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оценку адсорбционной способности углеродных сорбентов АД-05-2 по отношению к ионам меди(II) проводили на основании анализа изотерм адсорбции. Время установления адсорбционного равновесия, отвечающее постоянству концентрации меди(II) в растворе, составило 3 часа. Полученные изотермы представлены на рис. 1.

Как видно из представленных данных (рис. 1), адсорбция ионов увеличивается с ростом температуры. При 293 К величина адсорбции ионов меди(II) составила 0.447 ммоль/г (28.4 мг/г), а при 333 К составила 0.531 ммоль/г (33.7 мг/г). Известно, что процесс адсорбции является экзотермическим [14]. Рост величины адсорбции с ростом температуры можно объяснить активацией процесса адсорбции ионов меди(II).



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции ионов меди(II) при разных температурах.

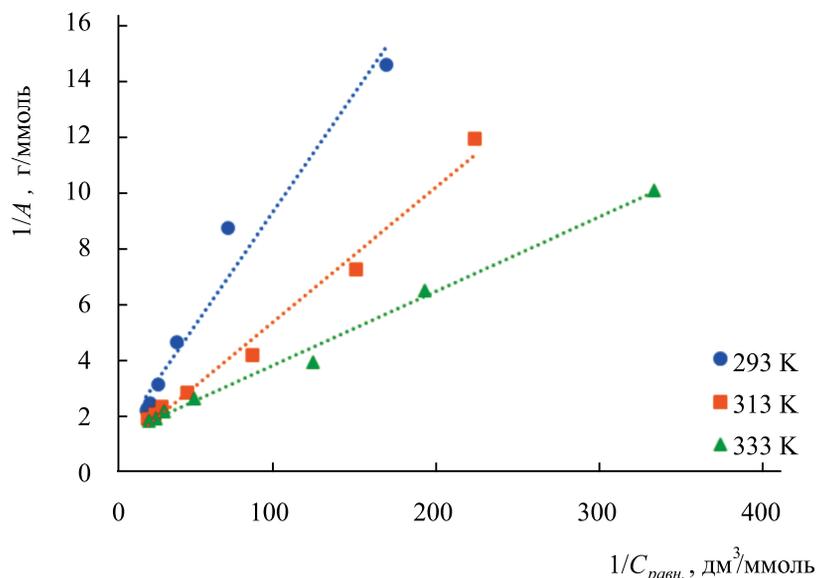


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов меди(II) в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра.

Известно, что равновесие в адсорбционной системе зависит от природы взаимодействия адсорбент–адсорбат [15]. Модели адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ, Дубинина–Радушкевича и др. описывают эти взаимодействия по-разному [16]. Поэтому целесообразным явилось выяснение возможности применимости упомянутых моделей при интерпретации полученных экспериментальных данных.

Так, уравнение изотермы Ленгмюра имеет вид

$$A = A_{\infty} \frac{K \times C_{\text{равн.}}}{1 + K \times C_{\text{равн.}}}, \quad (2)$$

где  $A$  – текущая величина адсорбции, ммоль/г;  $A_{\infty}$  – предельная величина адсорбции, ммоль/г;  $K$  – константа адсорбционного равновесия;  $C_{\text{равн.}}$  – равновесная концентрация ионов металла, ммоль/дм<sup>3</sup>.

Экспериментальные данные обработали с помощью уравнения Ленгмюра, приведенного в линейной форме (рис. 2):

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K} \times \frac{1}{C_{\text{равн.}}}. \quad (3)$$

Из графических линейных зависимостей (рис. 2) по величине отрезка прямой, пересекающей с осью ординат, определяли предельную величину адсорбции  $A_{\infty}$ , а по тангенсу угла наклона прямой – константу адсорбционного равновесия  $K$ , значения которых приведены в табл. 2.

Значения коэффициентов детерминации ( $R^2$ ) свидетельствуют (табл. 2), что модель Ленгмюра более адекватно описывает адсорбцию ионов меди(II) при более низкой температуре 293 К (табл. 2), что согласуется с активацией процесса адсорбции с ростом температуры. На основании полученных значений константы адсорбционного равновесия  $K$  (табл. 2) рассчитаны значения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^0 = -RT \ln K$ ).

Энтальпия  $\Delta H^0$  и константы адсорбционного равновесия  $K$  связаны между собой уравнением изобары Вант-Гоффа [17]. В дифференциальной форме уравнение записывают, как  $d \ln K / dT = \Delta H^0 / RT^2$ , где  $\Delta H^0$  – изменение энтальпии адсорбции. На практике чаще используют интегральную форму этого уравнения:  $\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + B$ , где  $B$  – постоянная

Таблица 2. Параметры модели Ленгмюра

$T$ , К	$A_{\infty}$ , ммоль/г	$A_{\infty}$ , мг/г	$K$	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$R^2$
293	0.800	50.8	14.70	–6.548	0.996
313	1.024	65.0	20.34	–7.840	0.991
333	1.192	75.7	31.65	–9.565	0.986

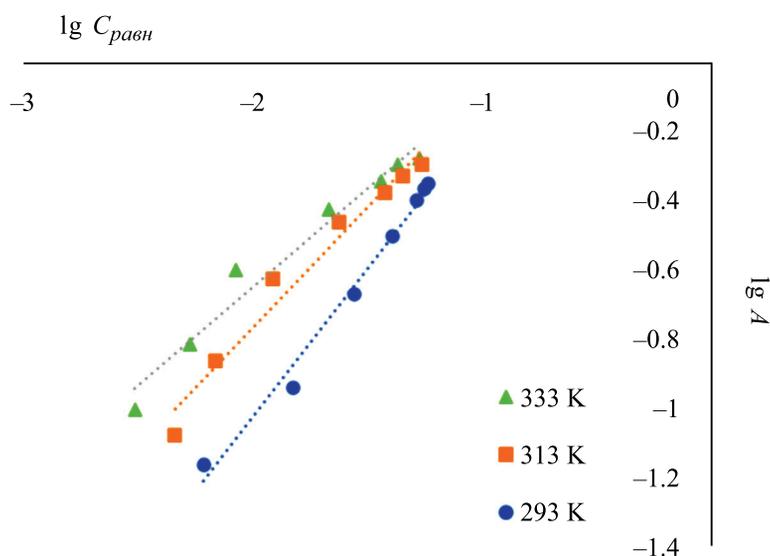


Рис. 3. Изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха.

интегрирования. Из графической зависимости  $\ln K = f(1/T)$  определили величину энтальпии адсорбции  $\Delta H^0 = -15.447$  кДж/моль. Отрицательное значение  $\Delta H^0$  подтверждает экзотермичность исследуемого процесса адсорбции.

Значение стандартной энтропии  $\Delta S^0$  адсорбции выразили из уравнения Гиббса–Гельмгольца  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ . Значение стандартной энтропии при этом составило  $-30$  Дж/моль К.

Известно, что в области средних заполнений неоднородной поверхности сорбента широко используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$A = K_{\phi} \times C_{\text{равн.}}^{1/n}, \quad (4)$$

где  $A$  – величина адсорбции, ммоль/г;  $C_{\text{равн.}}$  – равновесная концентрация ионов металла, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $K_{\phi}$  и  $n$  – постоянные.

Чаще используют уравнение Фрейндлиха в логарифмической форме:

$$\lg A = \lg K_{\phi} + 1/n \cdot \lg C_{\text{равн.}} \quad (5)$$

Для исследуемых сорбентов построены линейные зависимости логарифмической фор-

мы уравнения Фрейндлиха (рис. 3), из которых определены постоянные  $K_{\phi}$  и  $n$  (табл. 3).

Адсорбционные центры по модели Фрейндлиха обладают различными величинами энергии, и в первую очередь происходит заполнение активных адсорбционных центров с максимальной энергией. Константы  $K_{\phi}$  и  $n$  позволяют проводить сравнение адсорбционной способности исследуемых сорбентов при разной температуре. При концентрации ионов меди(II) в растворе 1 моль/л величина адсорбции этих ионов будет равна постоянной  $K_{\phi}$ , а параметр  $n$  указывает на интенсивность взаимодействия адсорбент–адсорбат.

Значения коэффициентов детерминации ( $R^2$ ) свидетельствуют, что модель Ленгмюра наилучшим образом описывает процесс адсорбции ионов меди(II) (табл. 3).

Осуществлен анализ ИК-спектров исходного сорбента АД-05-2 и сорбента АД-05-2-Си после адсорбции меди(II) (рис. 4).

Полученные ИК-спектры углеродных сорбентов АД-05-2 и АД-05-2-Си (рис. 4) показывают полосы поглощения характеристик углеродных материалов, которые согласуются

Таблица 3. Параметры модели Фрейндлиха

T, К	$K_{\phi}$	$n$	R
293	0.496	1.16	0.987
313	0.417	1.44	0.983
333	0.308	1.76	0.981

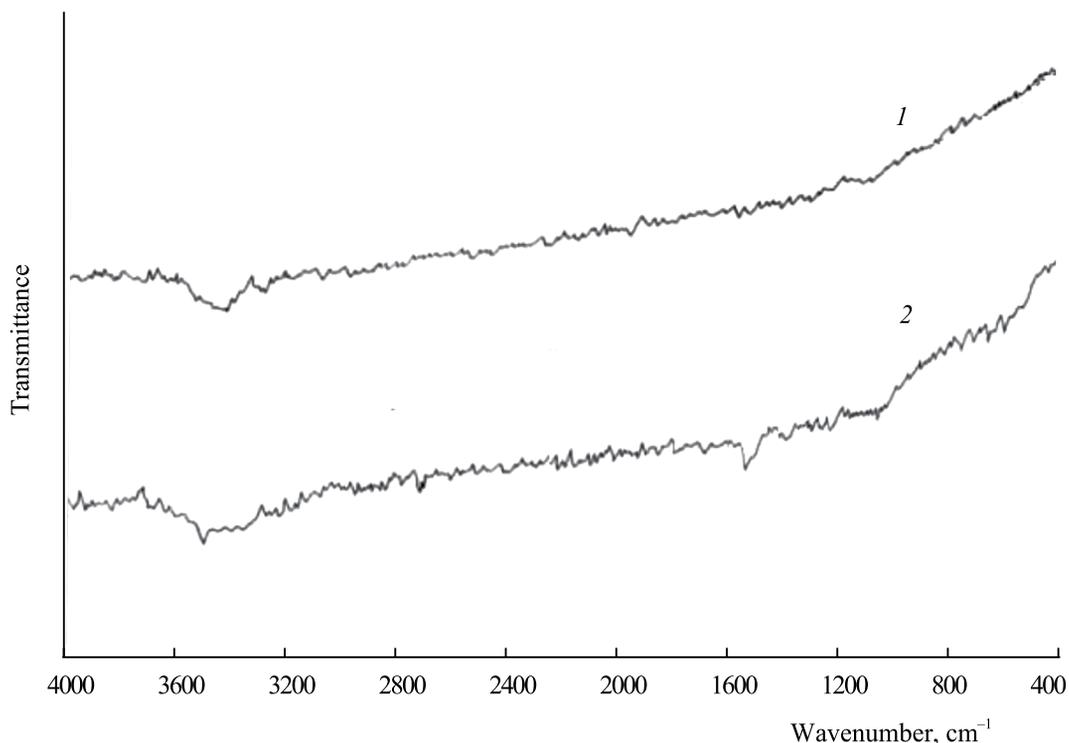


Рис. 4. ИК-спектры: 1 – исходный сорбент АД-05-2; 2 – сорбента АД-05-2-Сu после адсорбции меди(II).

с данными, опубликованными в литературе [18, 19]. В ИК-спектрах представленных образцов имеются широкие полосы в области 3400–3500  $\text{cm}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям связанных ОН-групп. Можно наблюдать изменение интенсивности характеристических полос в области 1590  $\text{cm}^{-1}$  на ИК-спектре, зарегистрированном после адсорбции меди(II). Указанную область можно отнести к волновым колебаниям связи C=N в структуре сорбента 1600  $\text{cm}^{-1}$  до адсорбции и 1590  $\text{cm}^{-1}$  после адсорбции.

Равновесные данные адсорбционного процесса были обработаны с помощью модели изотермы Дубинина–Радушкевича

$$A = A_m \times \exp(-k \times \varepsilon^2), \quad (6)$$

где  $k$  – константа ( $\text{моль}^2/\text{кДж}^2$ ), связанная с энергией адсорбции;  $\varepsilon$  – потенциал Поляни ( $\text{кДж/моль}$ ), отражающий изотермическую работу переноса одного моля ионов меди(II) из объема равновесного раствора к поверхности адсорбента и определяемый из выражения

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C), \quad (7)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\text{кДж/моль К}$ ;  $T$  – абсолютная температура,  $\text{К}$ .

Уравнение Дубинина–Радушкевича (7) в логарифмической форме:

$$\ln A = \ln A_m - k \times \varepsilon^2. \quad (8)$$

Используя уравнение адсорбции Дубинина–Радушкевича в линейной форме, построены зависимости  $\ln A = f(\varepsilon^2)$  (рис. 5).

По наклону представленных прямых и отрезку, отсекаемому на оси ординат, определяли константы  $k$  и  $A_m$ . Модель Дубинина–Радушкевича указывает на природу адсорбции адсорбата на адсорбенте и может быть использована для расчета свободной энергии адсорбции:

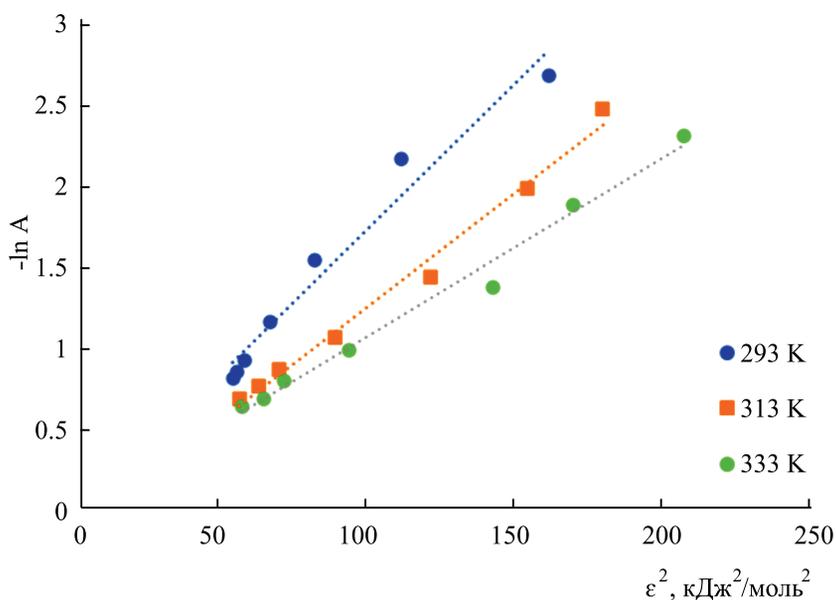
$$E = (-2k)^{-0.5} \quad (9)$$

Полученные результаты представлены в табл. 4.

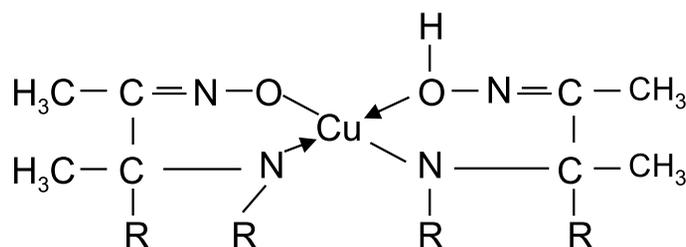
Известно, что если значение  $E$  лежит между 8 и 16  $\text{кДж/моль}$ , то адсорбционный процесс протекает по механизму хемосорбции. Если же значение  $E$  меньше 8  $\text{кДж/моль}$ , то процесс адсорбции носит физический характер. В нашем случае для исследуемых сорбентов АД-05-2 значения свободной энергии адсорбции изменяются от 5.29 до 6.77  $\text{кДж/моль}$  и указывают на то, что адсорбция ионов меди(II) имеет физическую природу.

**Таблица 4.** Параметры модели Дубинина–Радушкевича

$T, K$	$A_m, \text{ммоль/г}$	$k, \text{моль}^2/\text{кДж}^2$	$E, \text{кДж/моль}$	$R$
293	0.977	0.018	5.29	0.991
313	0.984	0.014	5.98	0.989
333	0.996	0.011	6.77	0.984



**Рис. 5.** Изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнения Дубинина–Радушкевича.



**Рис. 6.** Схема образования хелатных комплексов ионов меди(II) на поверхности углеродного сорбента (R–поверхность сорбента).

Однако такое объяснение механизма адсорбционного процесса противоречит результатам возрастания сорбционной емкости при повышении температуры. С нашей точки зрения, сорбция ионов меди(II) обусловлена наличием двух механизмов процесса [20]. На начальной стадии преобладает физический характер сорбции. Наличие делокализованных π-электронов, освобождающихся на краевых атомах разорванных боковых цепочек углерода и углеродных слоев, определяют его необычно высокую электронную проводимость, способствующую образованию равномерно заряженной поверхности, притягивающей катионы меди [21]. И далее протека-

ет донорно-акцепторное взаимодействие, что можно отнести к активированной адсорбции. Поскольку медь является сильным комплексообразователем [22], она способна образовывать устойчивые хелатные соединения с функционально-активными группировками сорбента. Такие кислород и азотсодержащие группировки преобладают на поверхности углеродных материалов, являющихся основой наших сорбентов [23]. Структура образующихся соединений исходя из брутто-формулы:  $(\text{C}-\text{R}-\text{O})_2-\text{Cu}$  может быть представлена в виде комплексного соединения (рис. 6).

Таким образом, при объяснении механизма адсорбционного процесса нужно рассматривать во взаимосвязи электростатический и донорно-акцепторный характер адсорбции.

### ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс адсорбции ионов меди(II) углеродными сорбентами АД-05-2 в интервале температур 293–333 К. При 333 К величина адсорбции составила 0.531 ммоль/г (33.7 мг/г).

2. Построены изотермы адсорбции ионов меди(II). Экспериментальные данные обработаны с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича. Определены константы этих уравнений. Показано, что адсорбцию ионов меди(II) на углеродных сорбентах АД-05-2 наилучшим образом описывает модель Ленгмюра. Рассчитаны термодинамические показатели адсорбции при 293 К:  $\Delta G^0 = -6.548$  кДж/моль,  $\Delta H^0 = -15.447$  кДж/моль и  $\Delta S^0 = -30$  Дж/моль К.

3. Значения свободной энергии адсорбции, рассчитанные по модели Дубинина–Радушкевича, указывают на то, что механизм адсорбции ионов меди(II) имеет комбинированную природу. Это возможно за счет поэтапного осуществления электростатического притяжения ионов меди(II) к поверхности сорбента и последующего донорно-акцепторного образования устойчивых хелатных соединений.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Förstner U., Proft U.* // Metal pollution in the aquatic. New York: Springer-Verlag, 1981. 486 P.
2. *Da'na E., Awad A.* // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2017. V. 5. № 4. P. 3091–3099.
3. *Romero L.C., Bonomo A., Gonzo E.E.* // Adsorption Science & Technology. 2004. V. 22. № 3. P. 237–243.
4. *Demiral H., Güngör C.* // Journal of cleaner production. 2016. V. 124. P. 103–113.
5. *Hoslett J., Massara T.M., Malamis S., Ahmad, D. et al.* // Science of The Total Environment. 2018. V. 639. P. 1268–1282.
6. *Филатова Е.Г.* // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. Т. 13. № 2. С. 97–109.
7. *Ibrahim R.K., Hayyan M., AlSaadi M.A. et al.* // Environmental Science and Pollution Research. 2016. V. 23. P. 13754–13788.
8. *Vengris T., Binkiene R., Sveikauskaite A. et al.* // Applied Clay Science. 2001. V. 18. P. 183–190.
9. *Proctor A., Toro-Vazquez J.F.* // Journal of the American Oil Chemists' Society. 1996. V. 73. № 12. P. 1627–1633.
10. *Da Z.L., Zhang Q.Q., Wu D.M. et al.* // Express Polymer Letters. 2007. V. 1. P. 698–703.
11. *Wani A., Muthuswamy E., Savithra G.H.L.* // Pharmaceutical research. 2012. V. 29. P. 2407–2418.
12. *Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.* Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.
13. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 502 с.
14. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия М.: Юрайт, 2013. 444 с.
15. *Смирнов А.Д.* Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
16. *Цивадзе А.Ю., Русанов А.И., Фомкин А.А. и др.* Физическая химия адсорбционных явлений. М.: Граница, 2011. 304 с.
17. *Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др.* Основы физической химии. Т. 1. М.: Лаборатория знаний, 2019. 348 с.
18. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Пер с англ. М.: Мир., 1991. 536 с.
19. *Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т.* Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.
20. *Леонов С.Б., Минеев Г.Г., Жучков И.А.* Гидрометаллургия. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2000. 264 с.
21. *Рандин О.И., Афонина Т.Ю., Дударев В.И. и др.* // Известия вузов. Цветная металлургия. 2008. № 4. С 22–25.
22. *Подчайнова В.М., Симонова Л.Н.* Медь. М.: Наука, 1990. 279 с.
23. *Леонов С.Б., Елишин В.В., Дударев В.И. и др.* Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2000. 268 с.