

Леса России и хозяйство в них. 2021. № 3. С. 68–73.
Forests of Russia and economy in them. 2021. № 3. P. 68–73.

Научная статья

УДК 66.081

doi: 10.51318/FRET.2021.97.22.009

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ АКТИВНОГО УГЛЯ

Ильдар Касимович Гиндулин¹, Владимир Васильевич Юрченко²,
Алёна Павловна Лежнева³

^{1,2,3} Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

¹ tradeek@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3249-3228>

² yurchenkovv@m.usfeu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8290-3606>

³ navijoy@inbox.ru

Аннотация. Изучение термодинамических и кинетических характеристик позволяет более эффективно использовать углеродные адсорбенты в технологических процессах, чем поддерживается технология их использования на оптимальном уровне. В работе изучалась адсорбционная активность углеродных нанопористых материалов, рассчитывались кинетические характеристики процесса адсорбции, термодинамические характеристики (энергия Гиббса, энтальпия, константа адсорбции) адсорбции ионов меди на активных углях, полученных на установках (модульная пиролизная ретортная установка) и УВП (углевыжигательная печь). Установлено, что процесс идёт самопроизвольно, характер адсорбционного взаимодействия экзотермический. Адсорбционное равновесие достигается меньше чем за 15 мин.

Ключевые слова: активный уголь, термодинамика, энергия Гиббса, энтальпия, константа равновесия, сорбционная обменная емкость.

Scientific article

INVESTIGATION OF THE THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE EXTRACTION OF COPPER IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING ACTIVATED CARBON

Idar K. Gindullin¹, Vladimir V. Yurchenko², Alyona P. Lezhneva³

^{1,2,3} Ural state forestry engineering university, Yekaterinburg, Russia

¹ tradeek@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3249-3228>

² navijoy@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8290-3606>

³ navijoy@inbox.ru

Abstract. The study of thermodynamic and kinetic characteristics allows more efficient use of carbon adsorbents in technological processes. Thus, keeping their use at an optimal level. The adsorption activity of carbon nanoporous materials was studied, the kinetic characteristics of the adsorption process, thermodynamic characteristics (Gibbs energy, enthalpy, adsorption constant) of copper adsorption on activated carbons obtained

at MPRP and CK installations were calculated in this work. It was found that the process is spontaneous ($G < 0$). The nature of the adsorption behavior is exothermic. Adsorption equilibrium is achieved in less than 15 minutes.

Keywords: activated carbon, thermodynamics, Gibbs energy, enthalpy, equilibrium constant, sorption exchange capacity.

Введение

Углеродные нанопористые материалы находят широкое применение в промышленности благодаря тому, что обладают рядом полезных свойств: развитой удельной поверхностью, селективностью, химической инертностью [1–3]. На сегодняшний день высокие технологические параметры наблюдаются у активных углей.

Для более эффективного применения углеродных сорбентов необходимо изучить их сорбционные свойства, определить термодинамические характеристики процесса, такие как энергия Гиббса, энтальпия, константа равновесия [4–6].

В работе исследовали термодинамические характеристики сорбции ионов меди из водных растворов на активных углях. Были проанализированы адсорбционные закономерности при различных температурах.

Методика исследования

Для исследования адсорбционных характеристик брали 0,5 г сорбента, помещали в колбу вместимостью 250 мл, добавляли 100 мл модельного раствора с известной начальной концентрацией распределяемого вещества, закрывали пробкой и ставили на аппарате для встряхивания.

Для установления равновесия через каждые 3 мин снимали по одной пробе и проверяли конеч-

ную концентрацию. Опыт проводили до тех пор, пока конечная концентрация не станет постоянной.

Затем строили график зависимости изменения концентрации определяемого вещества от времени контакта фаз.

Для построения изотерм адсорбции использовали растворы с различными концентрациями от 0,09 до 0,47 ммоль/л. В каждый из растворов добавляли навеску адсорбента. Раствор с навеской ставили на аппарат для встряхивания и перемешивали в соответствии с установленной продолжительностью контакта (см. выше).

Равновесную концентрацию определяли на фотоколориметре по ГОСТ 4388-72 «Вода питьевая».

Адсорбцию рассчитывали по следующим формулам.

Рассчитывали $C_{извл}$ и коэффициент адсорбции Γ :

$$C_{извл} = C_{нач} - C_{рав},$$

где $C_{извл}$ – извлеченная концентрация раствора, моль/дм³;

$C_{нач}$ – начальная концентрация раствора, моль/дм³;

$C_{рав}$ – равновесная концентрация раствора, моль/дм³;

$$\Gamma = \frac{C_{извл} V_{р-ра}}{m_{адс}},$$

Γ – коэффициент адсорбции;

$V_{р-ра}$ – объем раствора, взятого для анализа, л;

$m_{адс}$ – масса угля, взятого для анализа, г.

В результате полученных данных строили изотерму адсорбции (рис. 1) в координатах $C_{равн}$ (Γ).

Далее рассчитывали энергию Гиббса по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G = -RT \log K,$$

где ΔG – энергия Гиббса, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – температура, К;

K – константа адсорбции.

Далее строили зависимость в координатах $\Delta G - T$, определялось уравнение прямой вида $y = ax + b$, где $a = \Delta S$, $b = \Delta H$ (рис. 2).

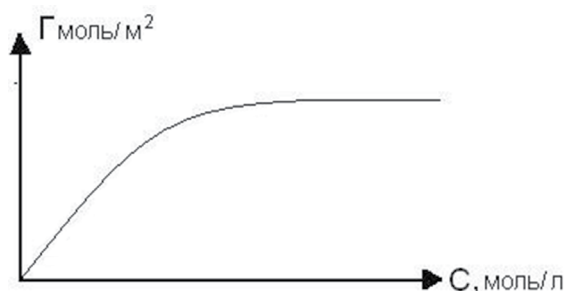


Рис. 1. Изотерма адсорбции Лэнгмюра
Fig. 1. Langmuir adsorption isotherm

Результаты и их обсуждение

Для анализа брали активный уголь, различного качества: 1 – образец угля, полученный на установке МПРУ (модульная пиролизная ретортная установка), 2 – образец угля, полученный на установке УВП (углевыжигательная печь).

Одним из показателей, определяющих эффективность работы оборудования, является скорость процесса. Поэтому была определена зависимость адсорбции меди на активном угле от продолжительности контакта фаз. На рис. 3 показана зависимость удельного количества сорбированной меди от продолжительности его контакта с углем.

Установлено, что адсорбционное равновесие достигается спустя 12 мин для угля 1-го образца и 15 мин для угля 2-го образца – процесс выходит на постоянные значения емкости углей. Это говорит о том, что в системе наступило время сорбционного равновесия.

Одним из показателей, влияющих на сорбционные свойства угля, является температура. Поэтому были определены зависи-

мости адсорбции меди от равновесной концентрации исследуемого раствора при различных температурах, которые показаны на рис. 4–5.

Для образцов угля № 1 и № 2 наблюдается S-образный характер изотермы адсорбции, что может свидетельствовать о полимолекулярной адсорбции. Для определения констант адсорбции обрабатывали полученные зависимости с помощью теории адсорбции Ленгмюра. Для исследования результатов адсорбции изотерму разделили на 2 участка. Первый участок соответствует первой стадии процесса, второй участок – второй стадии процесса (рис. 6, 7).

Для 2-го образца угля было выявлено повышение емкости угля при увеличении температуры. По нашему мнению, такое поведение связано с тем, что процесс адсорбции в данном случае лимитируется диффузионной областью.

Для получения более полных характеристик процесса строили изотермы Вант-Гоффа и из них определяли ΔH , ΔG (таблица).

Рассчитаны изменения энтальпии при всех адсорбци-

онных процессах. Данные показывают на экзотермический характер процесса ($\Delta H > 0$). Рассчитанные значения энергии Гиббса для всех образцов угля в процессе сорбции также меньше нуля, что свидетельствует о самопроизвольном характере протекания процесса.

В адсорбционном процессе можно выделить, кроме собственно адсорбции, стадию переноса вещества – диффузии молекул адсорбтива. Установление адсорбционного равновесия в непосредственной близости к поверхности адсорбента требует незначительного времени по сравнению с таковым в процессе диффузии. Поэтому для кинетического подхода механизм диффузии имеет большое значение.

Адсорбция на углях идет по следующим стадиям:

- 1) диффузия сорбата к поверхности адсорбента;
- 2) диффузия сорбата внутри поверхностного слоя к поверхности адсорбента;
- 3) диффузия сорбата внутри поры к адсорбционному центру.

Внутри поры сорбат может перемещаться, потому что имеется избыточная поверхностная

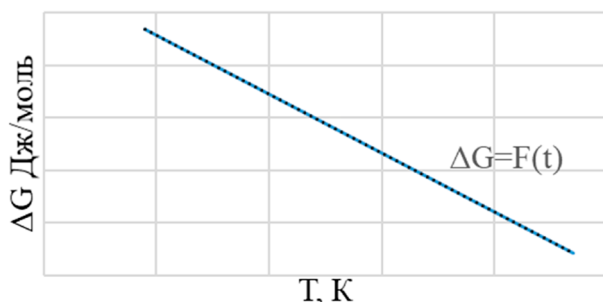


Рис. 2. Изотерма Вант-Гоффа
Fig. 2. Vant-Hoff isotherm

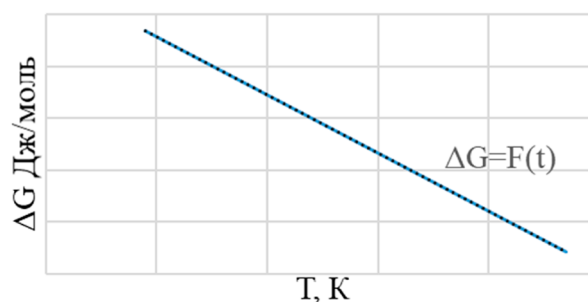


Рис. 3. Зависимость величины адсорбции от времени контакта фаз
Fig. 3. Dependence of the adsorption value on the contact time of the phases

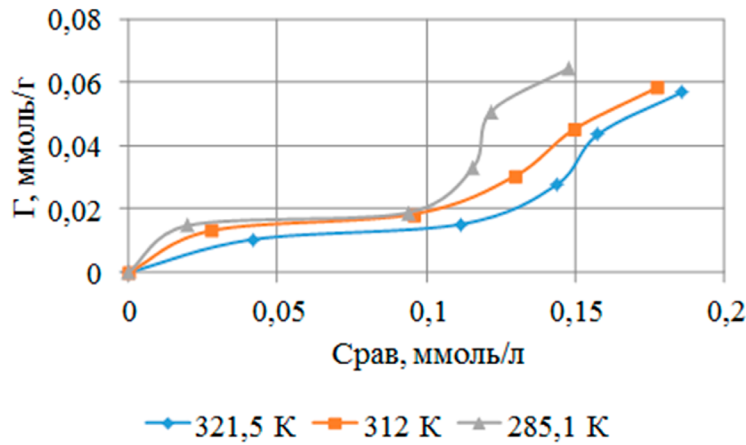


Рис. 4. Зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации при различных температурах для активного угля образца № 1
 Fig. 4. Dependence of the adsorption value on the equilibrium concentration at different temperatures for sample № 1, for activated carbon

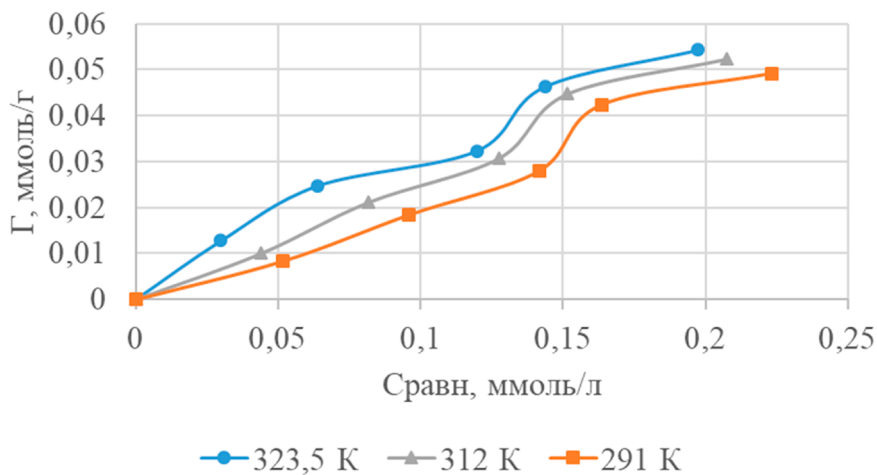


Рис. 5. Зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации при различных температурах для активного угля образца № 2
 Fig. 5. Dependence of the adsorption value on the equilibrium concentration at different temperatures for sample № 2, for activated carbon

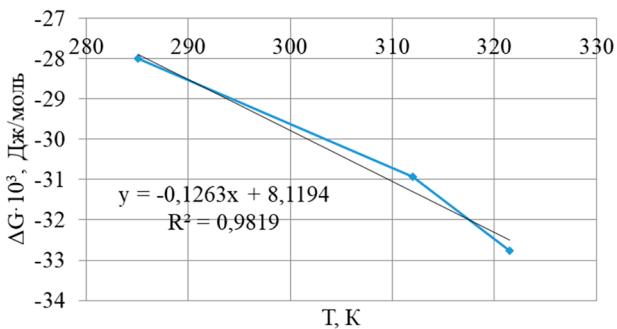


Рис. 6. Изотерма Вант-Гоффа для 1-го образца
 Fig. 6. Vant-Hoff isotherm for 1 sample

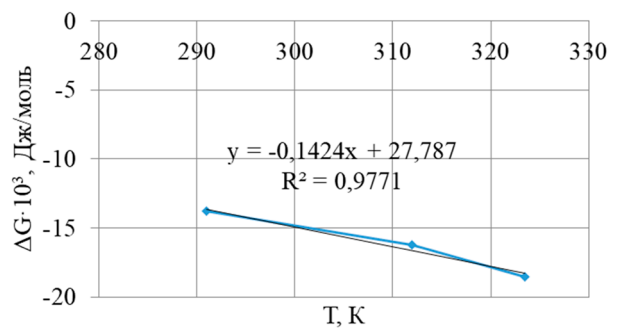


Рис. 7. Изотерма Вант-Гоффа для 2-го образца
 Fig. 7. Vant-Hoff isotherm for 1 sample

Расчетные термодинамические характеристики сорбции ионов меди на сорбенте, полученном из 1-го и 2-го образцов угля
Calculated thermodynamic characteristics of the sorption of copper ions on the sorbent obtained from the 1st and 2nd coal samples

T, K	K	ΔG , Дж	ΔH , Дж/моль
1-й образец			
285,1	135297	-27992,41	8119,4
312	140252	-30935,6	
321,5	194964	-32763,5	
2-й образец			
323,5	300,745	-13798,9	27787
312	502,687	-16236,2	
291	946,268	-18546,7	

энергия. Диффузия к поверхностному слою и в поверхностном слое – чисто диффузионные процессы. Скорее всего, с увеличением температуры эти процессы ускоряются. Они и являются в нашем случае лимитирующими (процесс идет в диффузионной области).

Выводы

В данной работе были изучены термодинамические харак-

теристики процесса извлечения меди из водных растворов на активных углях, полученных при различных технологических параметрах.

При анализе адсорбционного извлечения меди из водных растворов активными углями установлено, что процесс носит экзотермический характер ($\Delta H > 0$). Расчеты энергии Гиббса показывают, что процесс идет самопроизвольно ($\Delta G < 0$).

Время достижения адсорбционного равновесия не превышает 15 мин для обоих образцов углей.

По результатам данной работы углеродные нанопористые материалы можно рекомендовать для применения в процессах сорбционного извлечения тяжелых металлов из сточных вод, а также в процессах осветления.

Список источников

1. Юрьев Ю. Л. Тенденции развития технологии пиролиза древесины // Леса России и хоз-во в них. 2016. Вып. 3 (58). С. 58–63.
2. Юрьев Ю. Л. Получение и использование березового активного угля для доочистки питьевой воды // Изв. высш. учеб. завед. Лесн. жур. 2020. № 3 (375). С. 169–175.
3. Юрьев Ю. Л., Панова Т. М. Основные направления производства и переработки древесного угля // Химия и химическая технология переработки растительного сырья : матер. докл. Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 100-летию со дня рождения В. М. Резникова / Белорус. гос. технолог. ун-т. – 2018. – С. 20–22.
4. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л. : Химия, 1984. 216 с.
5. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М. : Химия, 1988. 464 с.
6. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода. Л. : Химия, 1990. 256 с.

References

1. Yuryev Yu. L. The development trends of technologies of pyrolysis of wood // Russian forests and economy in them. 2016. iss. 3 (58). P. 58–63.
2. Yuriev Yu. L. Production and Use of Birch Activated Carbon for Drinking Water Post-Treatment // Russian Forestry Journal. 2020. № 3. P. 169–175. DOI: 10.37482/0536-1036-2020-3-169-175.
3. Yuryev Y. L., Panova T. M. Main directions of production and processing of charcoal // Chemistry and chemical technology of vegetable raw materials processing : report materials. International scientific and technical conf., dedicated to the 100th anniversary of the birth of V. M. Reznikov / Belarusian state technological university. Minsk, 2018. P. 20–22.
4. Keenle H., Bader E. Active coals and their industrial application. Leningrad : Chemistry, 1984. 216 p.
5. Frolov Yu. G. Colloidal chemistry course. Surface phenomena and dispersed systems. Moscow : Chemistry, 1988. 464 p.
6. Adsorption of organic substances from water / A. M. Koganovsky, N. A. Klimenko, T. M. Levchenko, I. G. Rod. Leningrad : Chemistry, 1990. 256 p.

Информация об авторах

*И. К. Гиндулин – кандидат технических наук, доцент;
В. В. Юрченко – старший преподаватель;
А. П. Лежнева – магистр.*

Information about the authors

*I. K. Gindulin - candidate of technical sciences, associate professor;
V. V. Yurchenko - senior lecturer;
A. P. Lezhneva - undergraduate student.*

Статья поступила в редакцию 24.06.2021; принята к публикации 25.08.2021.

The article was submitted 24.06.2021; accepted for publication 25.08.2021.

Рецензент: Сафин Р. Р. – заведующий кафедрой «Архитектура и дизайн изделий из древесины», доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань.

Reviewer: Safin R. R. – Head of the Department «Architecture and design of wood products», Doctor of Technical Sciences, Professor, Kazan National Research Technological University, Kazan.
