

**ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЙНОГО ПОГЛИНАННЯ ІОНІВ МІДІ ЗІ СТИЧНИХ ВОД ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ****Конанець Р.**

здобувач третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти  
Львівського державного університету безпеки життєдіяльності  
Львів, Україна

**Степова К.**

доцент кафедри екологічної безпеки, к.т.н.  
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,  
Львів, Україна

**KINETICS OF COPPER IONS ADSORPTION FROM WASTEWATER BY NATURAL SORBENTS****Konanets R.**

recipient of the third (educational and scientific) level of higher education,  
Lviv State University of Life Safety,  
Lviv, Ukraine

**Stepova K.**

Assistant professor of Environmental Safety Department,  
Lviv State University of Life Safety,  
Lviv, Ukraine

**АНОТАЦІЯ**

Вміст важких металів у відвальних породах вугільних шахт та підтериконових водах у багато разів перевищує гранично допустимі концентрації. Технологія адсорбції та іонного обміну є більш ефективним способом видалення завдяки компактності, простоті та високій ефективності. Серед відомих адсорбентів особливе місце займають природні мінерали, зокрема цеоліти та глинисті мінерали. Їх важливою перевагою є доступність, екологічність. Метою даної роботи було дослідження кінетики процесу адсорбційного поглинання іонів міді сорбентами на основі природних мінералів, а саме клиноптилоліту та глауконіту. Кінетику сорбції аналізували за допомогою чотирьох відомих моделей: моделі Бойда, внутрішньодифузійного розподілу, моделі псевдопершого та псевдодругого порядку. Виявилось, що термічна та мікрохвильова обробка сприяє покращенню адсорбційних характеристик природних зразків.

**ABSTRACT**

The content of heavy metals in coal mine waste heaps and subsurface waters exceeds the maximum permissible concentrations by many times. The technology of adsorption and ion exchange is a more efficient method of removal due to its compactness, simplicity and high efficiency. Among the known adsorbents, a special place is held by natural minerals, in particular zeolites and clay minerals. Their important advantage is their availability and sustainability. The aim of this work was to characterise the kinetics of the adsorption of copper ions by sorbents based on natural minerals, namely clinoptilolite and glauconite. The kinetics of sorption was analysed using four well-known models: Boyd's model, intradiffusion distribution, pseudo-first and pseudo-second order models. It was found that thermal and microwave treatment improves the adsorption characteristics of natural samples.

**Ключові слова:** адсорбція, кінетика, важкі метали, мідь, стічні води, природні сорбенти.

**Keywords:** adsorption, kinetics, heavy metals, copper, wastewater, natural sorbents.

**Вступ**

У зв'язку зі зростанням людської діяльності та розвитком промисловості в усьому світі з промислових стічних вод утворюються різні сполуки, які можуть завдати значної шкоди різним організмам і навколишньому середовищу [1]. Важкі метали, у порівнянні з органічними забруднювачами, є дуже шкідливими сполуками через їхню нездатність до біологічного розкладання та накопичення в живих тканинах. Ці стійкі матеріали також можуть потрапляти в харчовий ланцюг через воду або пов'язані з нею екосистеми [2]. Мідь є необхідним елементом для людського організму і відіграє вирішальну роль у синтезі ферментів, розвитку кісток і формуванні

тканин [3], але вона також вважається високотоксичним металом [4].

Як показав цілий ряд досліджень українських науковців [5-7] відвальних порід вугільних шахт Львівсько-Волинського вугільного басейну, а також підтериконових вод у цьому ж районі, вміст важких металів у багато разів перевищує гранично допустимі концентрації. Зокрема, у відвальній породі вугільної шахти «Червоноградська» за середнім значенням перевищення ГДК виявлено для Pb, Ni та Co [5], а у відвалах шахти "Надія" були встановлені значні перевищення вмісту іонів міді [8]. Результати дослідження Нововолинського гірничо-промислового району показали, що поширення ко-

бальту (Co), міді (Cu), нікелю (Ni) з породних відвалів у довкілля є найвищим для шахти № 4 (не діюча) [9].

До основних методів видалення потенційно токсичних речовин належать осадження, кристалізація, адсорбція та іонний обмін. Технологія адсорбції та іонного обміну є більш ефективним способом видалення завдяки своїм перевагам, а саме компактності, простоті та високій ефективності в порівнянні з іншими методами. Серед відомих адсорбентів особливе місце займають природні мінерали, зокрема цеоліти та глинисті мінерали. Їх важливою перевагою є їх доступність, екологічність та відносна ефективність при видаленні металів з водних розчинів. По суті, пошук нових ефективних матеріалів, які можна використовувати для адсорбції та іонного обміну, став центром досліджень.

Метою даної роботи було дослідження кінетики процесу адсорбційного поглинання іонів міді сорбентами на основі природних мінералів, а саме кліноптилоліту та глауконіту.

### Матеріали та методи дослідження

#### Підготовка зразків до аналізу

В якості сорбційних матеріалів використовували природний кліноптилоліт (рН водної витяжки - 7,75; насипна густина - 947 кг/м<sup>3</sup>) та глауконіт (рН водної витяжки - 8,6; насипна густина - 1049,85 кг/м<sup>3</sup>). Зразки були попередньо промиті, зважені та висушені при 80 °C до постійної ваги. Після висушування зразки просіювали. Для дослідження було обрано фракцію частинок розміром 0,8-1,2 мм.

#### Методика модифікування

Для покращення адсорбційних властивостей природні зразки попередньо обробляли: прожарюванням при 550 °C протягом 3 годин або мікрохвильовою обробкою протягом 10 хвилин при 790 Вт.

Для сорбційних досліджень були обрані такі природні та попередньо оброблені сорбенти:

- 1) Cl\_nat – природний кліноптилоліт;
- 2) Cl\_thermo – прожарений кліноптилоліт;
- 3) Cl\_MW – НВЧ-опромінений кліноптилоліт;
- 4) G\_nat – природний глауконіт;
- 5) G\_thermo – прожарений глауконіт;
- 6) G\_MW – НВЧ-опромінений глауконіт.

#### Визначення концентрації важких металів

Концентрацію іонів купруму визначали методом прямої потенціометрії за допомогою іономіра AI-125 з відповідними електродами.

Кінетичні моделі, що використовувалися у дослідженні

Кінетику сорбції аналізували за допомогою чотирьох відомих моделей: моделі Бойда [10], Морріса-Вебера [10], моделі псевдопершого (PFO) [11] та псевдодругого порядку (PSO) [12].

Модель Морріса-Вебера [10] представлена рівнянням:

$$q = k_{ip} \cdot t^{0.5} + C_i \quad (1)$$

де  $k_{ip}$  - константа швидкості, мг/г.хв<sup>0.5</sup>;  $C_i$  - концентрація на рівні граничного шару  $i$ , мг/г. Якщо  $C_i < 0$ , то лімітуючою стадією є внутрішньочастин-

кова дифузія; якщо  $C_i > 0$ , то процес адсорбції є досить складним і включає більше однієї дифузійної стадії.

Для визначення лімітуючої стадії процесу пропонується використовувати модель Бойда [10], яка виражається таким чином:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp(-B_t), \quad (2)$$

де  $B_t$  є функцією  $F$ , тобто  $F = \frac{q_t}{q_e}$ , де  $q_t$  і  $q_e$  - кількість адсорбованої речовини на частинці в момент часу  $t$  і в стані рівноваги, відповідно. У випадку  $F > 0.85$ ,  $B_t$  виражається рівнянням:

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (3)$$

На основі графіка  $B_t=f(t)$  робиться висновок про лімітуючий фактор.

Модель PFO [11] описується рівнянням

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q), \quad (4)$$

де  $q = q(t)$  - концентрація речовини в сорбенті в момент часу  $t$ ,  $q_e$  - рівноважна концентрація в сорбенті,  $k_1$  - константа для моделі PFO. Початковою умовою, що описує відсутність речовини в сорбенті в початковий момент часу, є  $q(0) = 0$ . В інтегральній формі модель PFO може бути записана як

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}), \quad (5)$$

або зведена до лінеаризованої форми

$$\ln(q_e - q) = -k_1 t + \ln q_e. \quad (6)$$

Лінеаризоване рівняння (6) використовується для знаходження коефіцієнта  $k_1$  з експериментальних даних. Це робиться шляхом побудови лінії тренду для залежності  $\ln(q_e - q)$  від  $t$ . Але для цього необхідно знайти рівноважну концентрацію в адсорбенті  $q_e$ , яку часто приймають за максимальну концентрацію речовини в ньому, або знаходять методом проб і помилок. Тому доцільніше використовувати залежність (5) замість (6), а невідомі параметри  $k_1$  і  $q_e$  знаходити шляхом знаходження розв'язку, мінімізуючи суму квадратів різниць експериментальних і розрахункових значень концентрації речовини в сорбенті  $q$  згідно з (5).

Модель PSO [12] також дуже часто використовується для опису кінетики сорбції. Вона описується рівнянням

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2, \quad (7)$$

де  $k_2$  - константа моделі PSO.

Враховуючи початкову умову, в інтегрованому вигляді модель PSO має вигляд:

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}, \quad (8)$$

або в лінеаризованому вигляді

$$\frac{t}{q} = \left( \frac{1}{q_e} \right) t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (9)$$

У випадку моделі PSO, на відміну від моделі PFO, значення коефіцієнтів лінійного зв'язку між  $t/q$  і  $t$  можна знайти з експериментальних даних.

Тому з лінеаризованого рівняння (9) обчислюємо  $q_e$  та  $k_2$  за експериментальними даними, попередньо знайшовши коефіцієнти лінії тренду, і використовуємо їх у моделі PSO (7).

#### Результати дослідження

На рис.1 наведено графічні залежності моделі Бойда (рис. 1а) і Морріса-Вебера (рис. 1б).

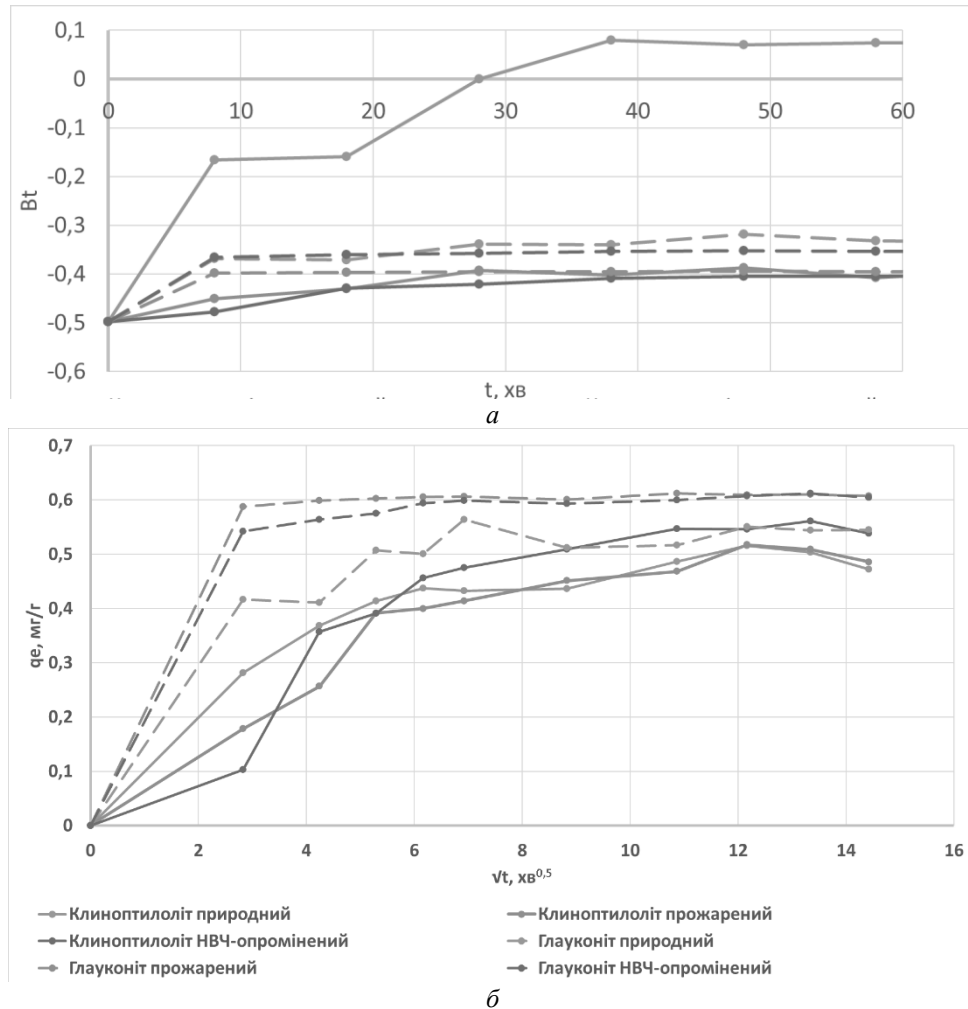


Рисунок 1. Графічне зображення кінетичних моделей сорбції  $\text{Cu}^{2+}$  а) Бойда, б) Морріса-Вебера

Очевидною є нелінійність залежності  $Bt$  від  $t$ , що свідчить про накладання зовнішньої та внутрішньої дифузії. Отже, як і у випадку сорбції свинцю розрахувати коефіцієнт внутрішньої дифузії за моделлю Бойда неможливо.

Графік залежності  $q_e$  від  $t^{0.5}$  за моделлю Морріса-Вебера не є прямою лінією, що підтверджує висновок отриманий з моделі Бойда. Наявність декількох лінійних ділянок свідчить про наявність ряду процесів, які накладаються один на другий. Однак, як і у попередньому випадку, всі графіки проходять через початок координат, а отже, процес на початковій стадії може лімітуватись внутріш-

ньою дифузиею. Цікавим є факт зростання коефіцієнту  $C$  у зразків глауконіту після обробки. Це може свідчити про вплив фактору поверхневої адсорбції на цих зразках та сповільнення масопередачі від зовнішньої поверхні поглинача всередину зерна. Проте оброблення клиноптилоліту навпаки сприяє прискоренню масоперенесення від зовнішньої поверхні до внутрішньої. Поступова лінеаризація графіків з плином часу є підтвердженням виходу на завершальну стадію поглинання, де швидкість процесу лімітується виключно внутрішньою дифузиею.

Кінетичні параметри, визначені за дослідженими моделями, а також коефіцієнти детермінації  $R^2$  наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Параметри моделей кінетики адсорбції міді						
Показник	K <sub>nat</sub>	K <sub>thermo</sub>	K <sub>MW</sub>	G <sub>nat</sub>	G <sub>thermo</sub>	G <sub>MW</sub>
Модель псевдо-першого порядку						
q <sub>e</sub>	0,474	0,460	0,532	0,524	0,604	0,595
k <sub>1</sub>	0,067	0,046	0,047	0,158	60,0	0,295
R <sup>2</sup>	0,91	0,83	0,97	0,95	1,0	0,99
Модель псевдо-другого порядку						
q <sub>e</sub>	0,531	0,558	0,599	0,553	0,610	1,036
k <sub>2</sub>	0,464	0,391	0,444	0,991	1,017	2,855
R <sup>2</sup>	0,98	0,91	0,98	1,0	1,0	1,0
Модель Морріса-Вебера						
k	0,029	0,032	0,035	0,025	0,023	0,025
C	0,169	0,112	0,138	0,271	0,376	0,349
R <sup>2</sup>	0,82	0,93	0,92	0,61	0,93	0,93

Коефіцієнти детермінації (R<sup>2</sup>) моделі псевдо-другого порядку прямують до одиниці. Для опису дифузійних процесів при адсорбції використовують рівняння псевдодругого порядку. Як видно з табл. 1 мікрохвильове опромінення суттєво впливає на збільшення адсорбційної ємності глауконіту і відповідно пізнішому насиченню зразка у порівнянні з природним або прожареним. Клиноптилолітові зразки також проявляють кращі адсорбційні характеристики після оброблення, однак вихід на насичення відбувається одночасно з природним зразком, що свідчить про швидшу взаємодію адсорбента з іонами міді.

Отже, очевидним є позитивний вплив термічної та мікрохвильової обробки на адсорбційні параметри природних зразків.

#### Висновки

Природні мінерали клиноптилоліт та глауконіт проявляють сорбційну здатність до іонів міді, яка суттєво покращується внаслідок обробки. Мікрохвильове опромінення суттєво впливає на збільшення адсорбційної ємності глауконіту. Клиноптилолітові зразки також проявляють кращі адсорбційні характеристики після оброблення, однак вихід на насичення відбувається одночасно з природним зразком, що свідчить про швидшу взаємодію адсорбента з іонами міді.

При сорбції відбувається накладання декількох процесів, а саме зовнішньої та внутрішньої дифузій. На глауконітових зразках є помітним вплив фактору поверхневої адсорбції та сповільнення масопередачі від зовнішньої поверхні поглинач всередину зерна. Проте оброблення клиноптилоліту навпаки сприяє прискоренню масоперенесення від зовнішньої поверхні до внутрішньої.

#### Література

1. Karimi-Shamsabadi, M., Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2016) Comparative study on the increased photoactivity of coupled and supported manganese-silver oxides onto a natural zeolite nano-particles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 418–419, 103–114. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.03.034>.
2. Das, P., Maya, K., Padmalal, D. (2022) Hydrogeochemistry of the Indian thermal springs: Current status. *Earth-Science Reviews*. 224, 103890. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103890>.

3. Krstić, V., Urošević, T., Pešovski, B. (2018) A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. *Chem. Eng. Sci.*, 192, 273–287. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.07.022>

4. Carolin, C.F., Kumar, P.S., Saravanan, A., Joshiba, G.J., Naushad, M. (2017) Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review. *J. Environ. Chem. Eng.*, 5, 2782–2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>.

5. Босак П.В. Екологічна безпека стічних вод природних відвалів вугільних шахт Нововолинського гірничопромислового району: дис. ... канд. тех. наук : 21.06.01 – екологічна безпека. Львів. 2021. 218 с.

6. Попович В.В. Фітомеліорація затухаючих териконів Львівсько-Волинського вугільного басейну: дис. ... канд. с.-г. наук : 06.03.01 – Лісові культури та фітомеліорація. Львів. 2011. 233 с.

7. Волощишин А. І. Екологічний стан природно-технічних геосистем ліквідованих шахт Львівсько-Волинського вугільного басейну. дис. ... доктора філософії : 101 – Екологія. Львів. 2023. 303с.

8. Popovych, V., Voloshchychyn, A., Tyndyk, O., Menshykova, O., Shuplat, T., Bosak, P. (2022) Monitoring of Heavy Metals Migration into Edaphic Horizons of Coal Mine Dumps. *Ecologia Balkanica*. 14.2, 63–74.

9. Босак, П. В., Стокалюк, О. В. (2022) Моделювання поширення забруднюючих речовин у доквілля з породних відвалів вугільних шахт Нововолинського гірничопромислового району Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. 26, 5–13. <https://doi.org/10.32447/20784643.26.2022.01>

10. Zhu, W., Liu, J., Li, M. (2014) Fundamental Studies of Novel Zwitterionic Hybrid Membranes: Kinetic Model and Mechanism Insights into Strontium Removal. *The Scientific World Journal*, 2014, 485820. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/485820>.

11. Lagergren, S. (1898) About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1–39.

12. Ho, Y.S. & McKay, G. (1999) Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*, 34, 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).