

УДК 544.723.21

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Д. Эльбар^{1,2}, Х. Рехали², А. Гиеден²

¹Научно-технический исследовательский центр засушливых регионов Бискры
им. Омара Эль-Бернауи (CRSTRA), E-mail: elbarjenette@gmail.com, Алжир

²Университет Бискры, Алжир

Изучено извлечение металлического никеля путем адсорбции на активированном угле, полученном из природных отходов (скорлупы абрикосовой косточки), где адсорбция контролируется химическим процессом, обусловленным рядом факторов. Эффективность адсорбции оценивалась после карбонизации сырья и последующей активации. Характеристика материала после физико-химической обработки показала возможность его улучшения. Методом ИК-спектроскопии установлено, что полученный продукт богат углеродом и кислородом и является достаточно функционализированным. Активированный уголь способен эффективно адсорбировать никель, тогда обратимая реакция обеспечивает эффективное извлечение полезного компонента. Кинетическая адсорбция зависит от активированного угля, в то время как при химическом равновесии играют роль производственные условия. Кинетическое исследование оптимальной адсорбции металлического никеля с помощью моделей Ленгмюра и Фрейндлиха выявило зависимость между адсорбируемым металлическим никелем и используемым адсорбентом (активированным углем), которая позволяет получить наиболее высокую адсорбцию.

Сульфат никеля, активированный уголь, лимонная кислота, кинетическая адсорбция, модель Ленгмюра, модель Фрейндлиха

DOI: 10.15372/FTPRPI20220117

В природе никель встречается в довольно низких концентрациях. Он входит в состав многих сплавов, используется в обрабатывающей промышленности и при производстве энергии. Активированный уголь с давних пор применяется в качестве адсорбента преимущественно в производственной отрасли для удаления всех неуглеродных примесей и поверхностного окисления. Его получают из различных материалов, содержащих углерод карбонизированного растительного, животного или минерального происхождения, а затем активируют в виде порошка или гранул [1 – 4].

Активированный уголь производится из аморфного углеродистого материала, обладающего высокой пористостью и адсорбционной способностью, которая определяется объемом пор и функциональными группами, обогащен кислородом и имеет широкую область применения,

чаще всего используется для очистки воды, в том числе и шахтной [5–7]. Он показал хорошую способность к адсорбции ионов тяжелых металлов [8]. Анализ активированных углей как адсорбента ионов металлов показывает, что их химические и физические характеристики играют важную роль [9]. Адсорбция ионной пары на активированном угле обусловлена физическим взаимодействием. Под воздействием сил Ван-дер-Ваальса распределение электронов молекул адсорбируемого вещества и молекул твердой поверхности (активированного угля) претерпевает некоторое искажение во взаимной близости, однако электроны сохраняют свою связь с исходными ядрами. Химической реакции между ионной парой и поверхностью углерода не происходит, но ионная пара металла присутствует на поверхности активированного угля вследствие физической адсорбции.

Цель настоящей работы — получение активированного угля из скорлупы абрикосовой косточки путем химического воздействия лимонной кислотой с последующим его использованием для извлечения ионов никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение активированного угля: скорлупу абрикосовых косточек промывают дистиллированной водой, сушат в печи при 105 °С в течение 24 ч, затем карбонизируют при 600 °С в муфельной печи в течение 120 мин, после размягчения измельчают и просеивают. Полученный древесный уголь подвергают химической активации в соответствии со следующими стадиями: сначала его пропитывают раствором натуральной лимонной кислоты (из лимонного сока) ($C_6H_8O_7$) при массовом соотношении 1 : 1. Обработанный кислотой уголь переносят в колонку для элюирования, цель промывки кислотой — устранение образования накипи на угле путем открытия микропор, характерных для активированного угля. Эта стадия важна для обеспечения способности атомов углерода извлекать дополнительный никель, а также для увеличения воздействия на поверхность, что повысит общую эффективность элюирования никеля и дальнейшую биотехнологическую очистку. Смесь нагревают в печи при 105 °С в течение 24 ч, после охлаждения раствор фильтруют простым фильтрованием. Активированный таким образом уголь промывают несколько раз дистиллированной водой для удаления активатора, показатель pH должен быть равен 7, затем материал высушивают при 105 °С в сушильном шкафу и прокаливают в муфельной печи при 500 °С в течение 60 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики адсорбента активированного угля и исходного материала. Из табл. 1 видно, что физико-химические свойства скорлупы абрикосовых косточек ослабляются под влиянием карбонизации и химической активации, доминирующую роль играет pH водной среды. Такие параметры, как поверхностная пористость, распределение размеров пор и химический потенциал поверхности активированного угля сильно влияют на его способность адсорбировать ионы металлов, что подтверждено многочисленными исследованиями. Перечисленные особенности зависят от способа получения, а именно от физической или химической активации и условий (температуры, времени и т. д.). Известно, что на стадии карбонизации происходит выделение летучих компонентов водорода и кислорода с образованием углей желаемой пористости, при этом из-за уменьшения объемной плотности увеличивается пористость [10, 11]. Повышение температуры позволяет снизить содержание примесей (TDS) в активированном угле (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1. Физико-химический анализ активированного угля из скорлупы абрикосовой косточки

Температура, °C	Влаго- содержание, %	Золь- ность, %	pH	Проводи- мость, мкСм	Солесо- содержание, ppm	TDS, ppm	Возможная плотность, г/см ³	Порис- тость, %
25	6.50	2.17	5.16	961	446	606	—	—
600	6.30	2.05	5.98	905	434	535	0.7876	13.2991
500	6.05	1.69	6.90	863	403	488	0.5109	27.1195

Влияние количества активированного угля на процесс адсорбции. На рис. 1 показано изменение эффективности удаления никеля в зависимости от количества адсорбента (активированного угля) 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 г. Испытания проводились при начальной концентрации сульфата никеля 6 г/л и в нейтральной среде при pH 7. После перемешивания в течение 120 мин образцы отфильтровывались для измерения остаточных концентраций никеля при помощи УФ/ВИД-спектрофотометра при длине волны 720 нм. По мере увеличения количества активированного угля отмечалось повышение эффективности адсорбции ионов никеля. На скорость адсорбции изменение количества добавляемого в раствор угля влияло незначительно. Можно сделать вывод, что площадь поверхности активированного угля играет важную роль в процессе адсорбции, поскольку чем больше количество используемого угля, тем больше площадь поверхности. В то же время увеличение удельной поверхности создает возможность для возникновения активных центров адсорбции. Эффективность адсорбции может быть обоснована увеличением массы адсорбента. Полученные результаты идентичны описанным в [12, 13].

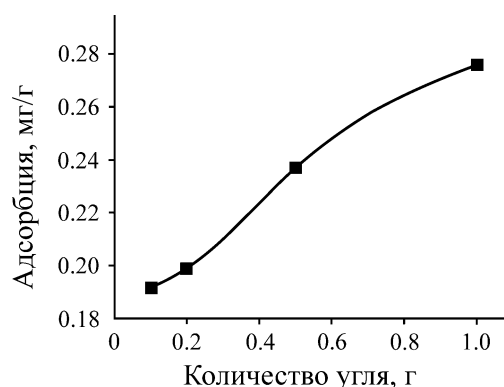


Рис. 1. Влияние количества активированного угля на адсорбцию никеля из раствора сульфата никеля с концентрацией 6 г/л

В ходе эксперимента получены различные количества адсорбированных ионов никеля в зависимости от длительности контакта 30, 45, 60, 90 и 120 мин при начальной концентрации сульфата никеля 2, 4 и 6 г/л, дозировке гранулированного активированного угля 1 г и pH 7.05 (рис. 2). Образцы отфильтровывались, и измерялись остаточные концентрации никеля с помощью УФ/ВИД-спектрофотометра при длине волны 720 нм. Далее изучалась кинетика адсорбции никеля на активированном угле с целью определения времени установления равновесия при контакте компонентов раствора [14]. Несмотря на то, что адсорбция на активированном угле является одним из общепринятых способов, используемых при извлечении металлов из выщелачивающих растворов, она не получила широкого применения для обработки растворов в процессе рекуперации [15, 16].

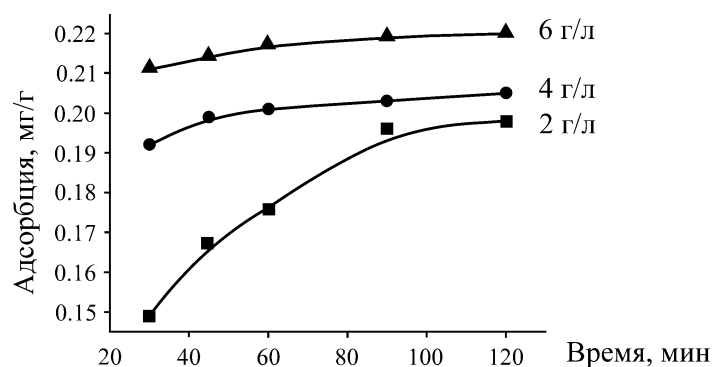


Рис. 2. Влияние продолжительности перемешивания растворов сульфата никеля различной концентрации на адсорбцию никеля на активированном угле

В целом выделяются две стадии. На первой адсорбция быстрая и неустойчивая. Эта стадия пригодна для описания переноса адсорбата из жидкой фазы на поверхность материала. Данный процесс, протекающий в течение первых минут реакции, характеризуется тем, что в начале адсорбции количество активных участков на поверхности адсорбирующего материала значительно больше, чем спустя определенное время [17]. На второй стадии процесс стабилизируется через 60 мин, когда достигается устойчивое состояние, при котором молекула диффундирует во внутреннюю часть пор адсорбента активированного угля, а остальное неадсорбированное количество вещества указывает на насыщение поверхности адсорбента, в котором все адсорбционные участки заняты металлическим никелем, как в исследовании [12].

Для определения механизма сохранения исходных концентраций ($C_0 = 2, 4, 6$ г/л) и получения изотермы выполнены эксперименты по адсорбции металлического никеля на активированном угле. На рис. 3 показана изотерма адсорбции L -типа по Гилесу, характеризующаяся высоким сродством между исследованными ионами никеля и активированным углем, где количество ионов никеля, адсорбированных при равновесном состоянии, зависит от массы адсорбента. Процент извлечения никеля повышается с увеличением массы адсорбента, поскольку рост массы адсорбента увеличивает удельную поверхность и, следовательно, количество доступных адсорбционных участков [18].

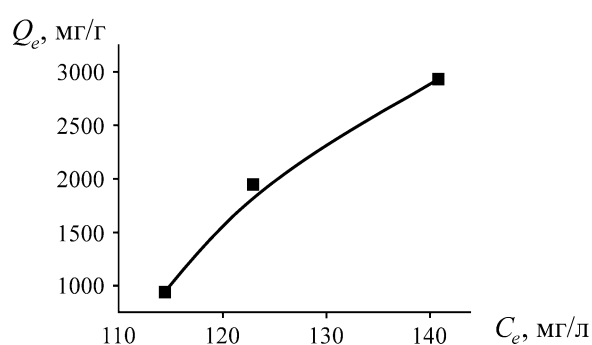


Рис. 3. Изотермическая адсорбция металлического никеля на активированном угле

Согласно смоделированной изотерме адсорбции, видно, что при низкой концентрации в растворе вогнутость кривой обращена вниз, что отражает уменьшение свободных участков по мере улучшения адсорбции. Это явление возникает, когда силы притяжения между адсорбированными молекулами слабы. Изотермы L -типа можно описать с помощью моделей Ленгмюра и Фрейндлиха.

Результаты, полученные в ходе эксперимента при построении изотерм, описаны с помощью линейного уравнения Фрейндлиха [17]:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e.$$

Здесь Q_e — концентрация никеля, адсорбированного на активированном угле, мг/г; C_e — концентрация никеля в растворе, мг/л; K_F , n — константы изотермы Фрейндлиха для адсорбата и адсорбента. Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 4.

ТАБЛИЦА 2. Константы изотермы Фрейндлиха и коэффициенты корреляции для адсорбции металлического никеля на активированном угле при разных концентрациях

C_0	C_e	$\ln C_e$	Q_e	$\ln Q_e$	$\ln K_F$	$1/n$	K_F	n	$R^2 Fr$
2	114.411	4.73979	942.7945	6.848848	17.413	5.150	$2.85 \cdot 10^3$	0.194	0.960
4	122.958	4.81184	1938.5210	7.569680					
6	140.815	4.94744	2929.5930	7.982618					

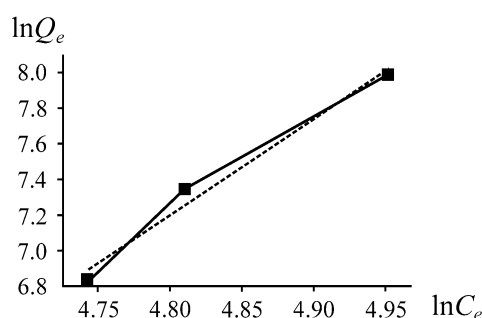


Рис. 4. Изотерма адсорбции никеля на активированном угле (модель Фрейндлиха)

Из результатов моделирования изотерм (табл. 3) видно, что определены константы Фрейндлиха K_F и n , связанные с адсорбционной способностью и аффинностью. Высокий коэффициент K_F указывает на эффективную адсорбцию, а значение n в пределах 1 – 10 является характеристикой хорошего сродства между адсорбатом и используемым адсорбентом, что коррелирует с результатами [18]. Если в модели Фрейндлиха $n > 1$, то адсорбция благоприятная и протекает на физическом уровне [10]. Выявлено, что адсорбция ионов никеля на активированном угле, полученном из скорлупы абрикосовой косточки, протекает достаточно эффективно, что подтверждается моделью Фрейндлиха. Результаты, полученные в ходе эксперимента при построении изотерм, моделировались с помощью линейного уравнения Ленгмюра [16]:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m b C_e}.$$

Результаты приведены в табл. 3 и на рис. 5.

ТАБЛИЦА 3. Константы изотермы Ленгмюра и коэффициенты корреляции для адсорбции металлического никеля на активированном угле при различных концентрациях

C_0	C_e	$1/C_e$	Q_e	$1/Q_e$	$1/Q_m$	$1/Q_m b$	$R^2 Ig$
2	114.411	0.00874	942.7945	0.00106	0.00017	0.312	0.974
4	122.958	0.00814	1938.521	0.00052			
6	140.815	0.00711	2929.593	0.00034			

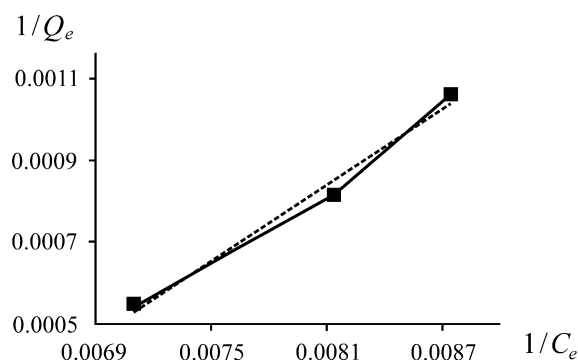


Рис. 5. Изотерма адсорбции никеля на активированном угле (модель Ленгмюра)

Оценка удельной поверхности адсорбента основана на измерениях адсорбционной способности адсорбента для данного растворенного вещества, молекула которого должна иметь оптимальную поверхность. Достаточно определить значение адсорбционной способности монослоя по изотерме адсорбции. Чтобы рассчитать удельные поверхности S_{Ni} , можно вывести Q_m из наклона и у-пересечения кривой $[1/Q_e = f(1/C_e)]$. Максимальное количество адсорбированного никеля позволяет вычислить площадь удельной поверхности образца, покрытого молекулами никеля S_{Ni} , используя уравнение $S_{Ni} = (Q_m A_m 6.02 \cdot 10^{23}) / M_{Ni}$. Приняты следующие условия: площадь поверхности молекулы сульфата никеля A_m составляет 1.30 нм^2 ; молярная масса $M \text{ NiSO}_4$ 154.75 г/моль ; константы изотермы Ленгмюра Q_{max} , b , коэффициенты корреляции R^2 и площадь поверхности, покрытой молекулами сульфата никеля (коэффициент покрытия), приведены в табл. 3 ($S_{Ni} = 30.04 \text{ м}^2/\text{г}$).

На основании результатов моделирования изотерм можно сделать вывод, что коэффициент корреляции близок к единице. Адсорбция никеля на активированном угле может быть описана моделью Ленгмюра [19]. Адсорбенты с высокой молярной массой имеют низкое значение Q_{max} , поэтому адсорбция происходит на более энергетически активных участках [20]. Для описания адсорбции никеля на активированном угле допустимо использовать модель Ленгмюра.

ВЫВОДЫ

Активированный уголь, полученный из скорлупы абрикосовой косточки, обладает особой прочностью и устойчивостью, а его мелкопористая структура обеспечивает эффективную адсорбцию веществ из водных растворов. Свойства активированного угля также зависят от технологии производства. Изучена возможность использования скорлупы косточки абрикоса для получения активированного угля после обработки лимонной кислотой с физико-химическими параметрами, конкурирующими с углем промышленного производства. При помощи моделей Фрейндлиха и Ленгмюра подтверждено, что полученный активированный уголь обладает способностью удалять такой тяжелый металл, как никель. При условии успешного протекания адсорбции прогнозируемое извлечение никеля из раствора может составить более 60 %. Исследование применения скорлупы абрикосовой косточки как доступного источника неиспользованной биомассы, вероятно, вызовет интерес в различных промышленных отраслях, таких как горнодобывающий сектор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Gergova K., Petrov N., and Eser S.** Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis, *Carbon*, 1994, Vol. 32, No. 4. — P. 693–702.
2. **Rodriguez-Reinoso F., Molina-Sabio J. M., Perz-Lledo, and Prado-Burguete C.** A comparison of the porous texture of two CO₂ activated botanic materials, *Carbon*, 1985, Vol. 23, No. 1. — P. 19–24.
3. **Madrau S.** Caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, 1999. — P. 3–4.
4. **Yeddou Mezenner N., Bensaadi Z., Lagha H., and Bensmaili A.** Etude de l'adsorption d'une mixture de composés biorecalcitrants en milieu aqueux, *Larhyss J.*, 2012, No. 11. — P. 7–16.
5. **Bouchemal N., Merzougui Z., and Addoun F.** Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs à base de noyaux de datte, *J. Algerian Chemical Soc. (JSAC)*, 2011, Vol. 21, No. 1. — P. 1–14.
6. **Sedira N.** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, *Univ. Mohamed-Chérif Messaidia S/A*, 2012–2013. — 149 p.
7. **Nouri L. and Hamdaoui O.** Ultrasonication-assisted sorption of cadmium from aqueous phase by wheat bran, *J. Phys. Chem.*, 2007, A 111. — P. 8456–8463.
8. **Naiya T. K., Bhattacharya A. K., and Das S. K.** Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, Vol. 333, No. 1. — P. 14–26.
9. **Do D. D.** Adsorption analysis: equilibria and kinetics, London, Imperial College Press, 1998. — 913 p.
10. **Chaouch N.** Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées, *Diplôme de Doctorat, Université Hadj Lakhdar, Batna*, 2014.
11. **Gupta V. K., Nayak A., and Bhushan B.** A critical analysis on the efficiency of activated carbons from low-cost precursors for heavy metals remediation, *Environmental Sci. Technol.*, 2015, Vol. 45. — P. 613–668.
12. **Benamraoui F.** Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, *Diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas Setuf-1 Ufas, Algérie*, 2014.
13. **Bouchemal F. and Achour S.** Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre, *Larhyss J.*, 2007, No. 6. — P. 81–89.
14. **Baudu M., Guibaud G., Raveau D., and Lafrance P.** Prévision de l'adsorption de molécules organiques en solutions aqueuses en fonction de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs, *Water Quality Res. J. Canada*, 2001, Vol. 36, No. 4. — P. 631–657.
15. **Marsden J. and House I.** The chemistry of gold extraction, Ellis Horwood, Chichester, 1992. — 597 p.
16. **Gallagher N. P., Hendrix J. L., Milosavljevic E. B., Nelson J. H., and Solujic L.** Affinity of activated carbon towards some gold (I) complexes, *Hydrometallurgy*, 1990, Vol. 25. — P. 305–316.
17. **Errais E.** Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, *Diplôme de Docteur, Université de Strasbourg*, 2011.
18. **Ouattara D. Kra, N'Da Arsène Kouadio, Grah Patrick Atheba, Coulibaly B., A. N'guadi Blaise, Gbassi K. Gildas, and Trokourey A.** Modélisation des propriétés adsorbantes de charbons activés issus de deux variétés d'Acacia (auriculiformis et mangium), *Int. J. Innovation Scientific Res.*, 2015, Vol. 13, No. 2. — P. 550–551.
19. **Freundlich H. Z.** Adsorption in Solutions, *Phys. Chem.*, 1906, Vol. 57. — P. 384–410.
20. **Langmuir I.** Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1918, Vol. 40. — P. 1361–1403.

Поступила в редакцию 23/I 2021

После доработки 15/IV 2021

Принята к публикации 24/XII 2021