

Научная статья
УДК 544.723.21
EDN: ZDJIFM
DOI: 10.21285/achb.894



Применение моделей кинетики для исследования скорости сорбции в системе ионы аммония – прокаленный сорбент

Т.Г. Короткова✉, А.М. Заколюкина, С.А. Бушумов

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар, Российская Федерация

Аннотация. Целью работы являлось проведение экспериментальных исследований в статических условиях кинетики сорбции по извлечению ионов аммония из водного раствора при дозе сорбента 5 г. Сорбент получен путем прокаливания золошлаковых отходов, накопленных на золоотвале по схеме гидрозолоудаления. Начальная концентрация ионов аммония в модельных растворах составляла 5, 20, 50 и 100 мг/дм³. Объем модельного раствора – 50 см³. Для каждой начальной концентрации получены кривые кинетики сорбции ионов аммония при времени сорбции 10, 30, 60, 90, 120, 150 и 180 мин. Обработка кинетических кривых проведена по уравнениям кинетики Лагергрена (псевдопервого порядка), Хо и Маккея (псевдовторого порядка), Морриса – Вебера (диффузионной) и Еловича. Показано, что все уравнения кинетики адекватно описывают экспериментальные данные. Приведена линейная корреляция уравнений. Для определения лимитирующей стадии в модели Морриса – Вебера использовано уравнение Бойда. Установлено, что лимитирующим механизмом сорбции ионов аммония прокаленным сорбентом является внешнедиффузионный. Модель Лагергрена наилучшим образом описывает экспериментальные данные по кинетике сорбции, коэффициент детерминации R² составил 0,9801–0,9949. Приведены графические кривые скорости сорбции от величины адсорбции и времени сорбции. Последние описываются следующими зависимостями: по модели Лагергрена – экспоненциальной и полиномиальной, по модели Хо и Маккея – полиномиальной, а по моделям Морриса – Вебера и Еловича – степенной зависимостью. Все зависимости характеризуют наибольшую скорость сорбции на начальном этапе сорбции, что согласуется с исследованиями ученых по сорбции загрязняющих веществ из водных растворов различными сорбентами.

Ключевые слова: золошлак, теплоэнергетика, аммоний ион, сорбент, модели кинетики сорбции

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МФИ-20.1/57 (грант Кубанского научного фонда, номер государственной регистрации 122101000007-2).

Для цитирования: Короткова Т.Г., Заколюкина А.М., Бушумов С.А. Применение моделей кинетики для исследования скорости сорбции в системе ионы аммония – прокаленный сорбент // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 1. С. 6–18. DOI: 10.21285/achb.894. EDN: ZDJIFM.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

Application of kinetic models to study the sorption rate in the ‘ammonium ions–calcined sorbent’ system

Tatyana G. Korotkova✉, Alina M. Zakolyukina, Svyatoslav A. Bushumov

Kuban State Technological University, Krasnodar, Russian Federation

Abstract. This study examines sorption kinetics for the extraction of ammonium ions from an aqueous solution under static conditions using 5 g of sorbent. The sorbent was obtained by calcining ash and slag waste accumulated in the ash dump following hydraulic ash removal. The initial concentrations of ammonium ions in the model solutions were 5, 20, 50 and 100 mg/dm³. The volume of the model solution was 50 cm³. For each initial concentration, the kinetic curves of the ammonium ion sorption at the sorption duration of 10, 30, 60, 90, 120, 150 and 180 min were obtained. The kinetic curves were processed using the Lagergren (pseudo-first order), Ho and McKay (pseudo-

© Короткова Т.Г., Заколюкина А.М., Бушумов С.А., 2024

second order), Morris-Weber (diffusion) and Elovich kinetic equations. It was demonstrated that all kinetic equations adequately describe the experimental data. The linear correlation of the equations was given. The Boyd equation was used to determine the limiting stage in the Morris-Weber model. It was established that the external diffusion mechanism is limiting for the sorption of ammonium ions by a calcined sorbent. The Lagergren model, with a coefficient of determination R^2 of 0.9801–0.9949, best described the experimental data on sorption kinetics. Sorption rate curves as a function of the adsorption value and sorption time were given. The latter are described by exponential and polynomial dependence according to the Lagergren model, polynomial dependence according to the Ho and McKay model and exponential dependence according to the Morris-Weber and Elovich models. The sorption rate was the highest at the initial stage of sorption for all dependencies, which is consistent with previous studies on the sorption of pollutants from aqueous solutions using various sorbents.

Keywords: ash slag, thermal power engineering, ammonium ion, sorbent, sorption kinetics models

Funding. Kuban Science Foundation supported the research (project MFI-20.1/57).

For citation: Korotkova T.G., Zakolyukina A.M., Bushumov S.A. Application of kinetic models to study the sorption rate in the 'ammonium ions-calcined sorbent' system. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):6-18. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.894. EDN: ZDJIFM.

ВВЕДЕНИЕ

Процессу сорбции ионов аммония из сточных вод различными сорбентами и природными цеолитами посвящено большое количество работ, в которых на модельных растворах в статических и динамических условиях изучена кинетика сорбции в широком диапазоне концентраций ионов аммония и доз сорбента [1–5].

Для описания кинетики сорбции разработаны термодинамически обоснованные и полуэмпирические модели кинетики и получены уравнения, связывающие величину адсорбции (сорбционную емкость) в текущий момент времени A_t с величиной адсорбции при равновесии A_e и временем сорбции t (например, уравнения псевдопервого (Лагергрена) и псевдвторого (Хо и Маккея) порядков), либо только со временем сорбции (например, уравнение внутримолекулярной диффузии Морриса – Вебера, уравнение Еловича). По полученным кривым можно провести оценку времени сорбции до достижения значения величины адсорбции A_t , близкой к равновесной A_e [6, 7].

Анализ кинетических моделей, используемых для удаления загрязнителей модифицированными и нативными сорбентами, приведен в обзорах [8, 9]. Практическое применение уравнений кинетики для извлечения ионов аммония из водного раствора рассмотрено в работах [1, 2, 7, 10–13]. После определения констант уравнения результаты экспериментальных данных в основном представлены графически в координатах $A_t = f(t)$.

Уравнение кинетики сорбции, записанное в дифференциальной форме (dA_t/dt), определяет скорость сорбции. Авторам статьи не удалось обнаружить публикации со сравнительной оценкой кривых скорости сорбции, полученных по различным моделям кинетики при одних и тех же исходных данных.

Целью работы являлось исследование кинетики сорбции ионов аммония прокаленным сорбентом на основе золошлаковых отходов теплоэнергетики при дозе сорбента 5 г и обработка экспериментальных данных двухпараметрическими уравнениями кинетики псевдопервого порядка (Лагергрена), псевдвторого порядка (Хо и Маккея), диффузионной (Морриса – Вебера) и Еловича, определение коэффициентов уравнений методом линеаризации и анализ расчетных кривых скорости сорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся прокаленный сорбент, полученный путем прокаливания в муфельной печи при температуре 600 °С золошлаковых отходов, накопленных на золоотвале Новочеркасской государственной районной электростанции (г. Новочеркасск, Россия). Физико-химические свойства прокаленного сорбента определены нами в работе [14].

Все эксперименты проводили в статических условиях при температуре 25 ± 2 °С. Концентрацию ионов аммония в растворах определяли в аккредитованной в национальной системе аккредитации аналитической лаборатории ООО «Аналитическая лаборатория Кубани» на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ (ООО «Экротхим», Россия).

Содержание ионов аммония в растворах X , мг/дм³, рассчитывали по выражению

$$X = \frac{C \times 50}{V}, \quad (1)$$

где C – содержание ионов аммония, найденное по градуировочной характеристике, мг/дм³ [15]; V – объем аликвоты раствора, отобранный на анализ, см³; 50 – объем спектрофотометрируемого раствора, см³.

$$C = \frac{D + 0,00233}{0,64269}, \quad (2)$$

где D – оптическая плотность по спектрофотометру ПЭ-5300ВИ.

Эффективность извлечения ионов аммония E , %, определяли путем отношения количества ионов аммония, поглощенных сорбентом, к количеству ионов аммония в исходном растворе, выраженному в процентах:

$$E = \frac{C_0 V - (V - v_p m) C}{C_0 V} \times 100 = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} + \frac{v_p m C}{C_0 V} \right) \times 100, \quad (3)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов аммония в растворе, мг/дм³; C – текущая концентрация ионов аммония в растворе после сорбции за определенный промежуток времени, мг/дм³; V – объем исходного раствора ($V = 0,05$ дм³); v_p – удельный поровый объем прокаленного сорбента ($v_p = 0,506 \times 10^{-3}$ дм³/г); m – масса сорбента, г.

Величину адсорбции (сорбционную емкость) прокаленного сорбента A , мг/г, по отношению к ионам

аммония рассчитывали по уравнению с учетом порового объема сорбента:

$$A = \frac{C_0V - [C(V - v_p m)]}{m} = \frac{(C_0 - C)V}{m} + C v_p. \quad (4)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние начальной концентрации ионов аммония в растворе и продолжительности сорбции на эффективность извлечения ионов аммония. Выполнены экспериментальные исследования для начальной концентрации C_0 ионов аммония в модельных растворах 5, 20, 50 и 100 мг/дм³. Для каждой концентрации приготовлено по 7 модельных растворов и проведена статическая сорбция в течение 10, 30, 60, 90, 150 и 180 мин. Доза сорбента во всех исследованиях принята равной 5 г, объем модельного раствора 50 см³. В экспериментах использована коническая колба вместимостью 100 см³, в которую помещали магнитный цилиндрический

мешалник. Колбу с раствором устанавливали на магнитную мешалку ММ 2А (Laboratori Pstroje, Чехия). Частота вращения перемешивающего устройства принята равной 200 об/мин, водородный показатель рН = 7. Данные параметры являются рациональными и получены нами в работе [15]. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Концентрация ионов аммония в растворе после сорбции C , мг/дм³, определена по выражению (1) с учетом выражения (2). Эффективность извлечения ионов аммония E , %, из водного раствора вычислена по уравнению (3), величина адсорбции A , мг/г, – по уравнению (4).

Зависимость эффективности извлечения ионов аммония E , %, от продолжительности сорбции t , мин, при различных начальных значениях концентраций ионов аммония в растворе C_0 5, 20, 50 и 100 мг/дм³ приведены на рис. 1. При небольших начальных концентрациях

Таблица 1. Влияние начальной концентрации ионов аммония в растворе на эффективность извлечения и величину адсорбции

Table 1. Effect of the initial concentration of ammonium ions in solution on the extraction efficiency and adsorption value

Время контакта t , мин	Масса сорбента m , г	Оптическая плотность раствора D	Аликвота раствора, взятая на анализ V , см ³	Концентрация ионов аммония в растворе после сорбции C , мг/дм ³	Величина адсорбции A , мг/г	Эффективность извлечения ионов аммония E , %
Начальная концентрация ионов аммония в растворе 5 мг/дм ³						
10	5,0000	0,264	5,0	4,144	0,0107	21,314
30	5,0003	0,154	5,0	2,432	0,0269	53,813
60	5,0003	0,145	10,0	1,146	0,0391	78,236
90	5,0001	0,064	10,0	0,516	0,0451	90,202
120	4,9994	0,049	10,0	0,399	0,0462	92,417
150	4,9998	0,040	10,0	0,329	0,0469	93,747
180	5,0009	0,036	10,0	0,298	0,0472	94,338
Начальная концентрация ионов аммония в растворе 20 мг/дм ³						
10	4,9993	0,222	1,0	17,452	0,0343	17,153
30	4,9989	0,110	1,0	8,739	0,1171	58,515
60	4,9988	0,268	5,0	4,206	0,1601	80,033
90	5,0019	0,089	5,0	1,421	0,1864	93,254
120	5,0003	0,045	5,0	0,736	0,1930	96,504
150	4,9987	0,036	5,0	0,596	0,1944	97,169
180	5,0001	0,032	5,0	0,534	0,1949	97,464
Начальная концентрация ионов аммония в растворе 50 мг/дм ³						
10	5,0001	0,300		47,041	0,0534	10,678
30	4,9984	0,226		35,527	0,1628	32,540
60	4,9981	0,124		19,656	0,3135	62,676
90	5,0011	0,088	0,5	14,055	0,3665	73,313
120	5,0014	0,069		11,099	0,3945	78,926
150	4,9985	0,059		9,543	0,4095	81,880
180	4,9991	0,058		9,387	0,4110	82,176
Начальная концентрация ионов аммония в растворе 100 мг/дм ³						
10	4,9986	0,361		94,221	0,1055	10,545
30	5,0011	0,270		70,622	0,3294	32,952
60	4,9985	0,199		52,210	0,5045	50,431
90	5,0014	0,149	0,3	39,244	0,6272	62,742
120	4,9992	0,125		33,020	0,6866	68,650
150	4,9988	0,116		30,686	0,7088	70,866
180	4,9985	0,115		30,427	0,7113	71,112

ионов аммония C_0 эффективность извлечения ионов аммония E является достаточно высокой. Наибольшая E по окончании процесса сорбции, равная 97,464%, получена при начальной концентрации ионов аммония в растворе 20 мг/дм³. При начальных концентрациях 50 и 100 мг/дм³ E снижается и составляет 82,176 и 71,112% соответственно. Аналогичный вывод получен нами при экспериментальном исследовании аналогичных модельных растворов при дозе прокаленного сорбента 1 г [15] и при дозе 2 г [16].

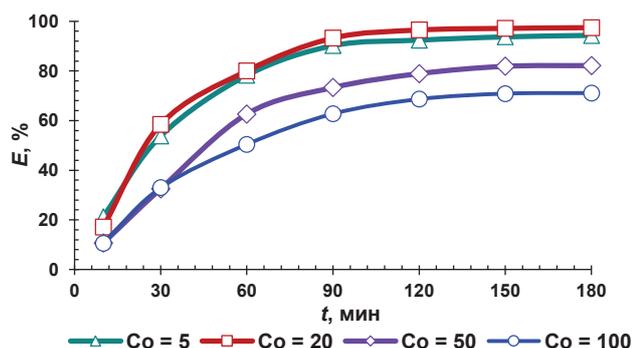


Рис. 1. Зависимость эффективности извлечения от продолжительности сорбции при различных начальных значениях концентраций ионов аммония в растворе (доза сорбента 5 г на 50 см³ раствора, pH = 7, температура 25±2 °С, частота вращения перемешивающего устройства 200 об/мин)

Fig. 1. Relationship between extraction efficiency and sorption duration at different initial values of ammonium ion concentrations in solution (sorbent dose 5 g per 50 mL solution, pH = 7, temperature 25±2 °C, mixing device rotation speed 200 rpm)

Обработка экспериментальных данных (см. табл. 1) проведена на основе двухпараметрических кинетических моделей адсорбции псевдопервого порядка, псевдвторого порядка, диффузионной и Еловича.

Модели кинетики. Модель псевдопервого порядка (Лагергрена) описывает внешнедиффузионную (пленочную) кинетику взаимодействия ионов компонента около частицы сорбента. Уравнение скорости сорбции псевдопервого порядка имеет вид

$$\frac{dA_t}{dt} = k_1(A_e - A_t), \quad (5)$$

где A_e , A_t – значение величины адсорбции при равновесии и в момент времени t , мг/г; k_1 – константа скорости сорбции псевдопервого порядка, 1/мин; t – время сорбции, мин.

Интегрирование уравнения (5) в пределах от 0 до A_t и от 0 до t позволяет получить кинетическое уравнение псевдопервого порядка

$$A_t = A_e(1 - e^{-k_1 t}). \quad (6)$$

Линеаризация уравнения (6) имеет вид:

$$\ln(A_e - A_t) = \ln A_e - k_1 t. \quad (7)$$

Линейная зависимость строится в координатах

$$\ln(A_e - A_t) = f(t). \quad (8)$$

Характерной особенностью уравнения (7) является наличие параметра A_e в левой и правой частях уравнения. A_e определяли методом постепенного приближения следующим образом. Задавались значением A_e и рассчитывали $\ln(A_e - A_t)$. Строили график в координатах $\ln(A_e - A_t)$ от t . Методом наименьших квадратов рассчитывали коэффициенты уравнения прямой $y = ax + b$, где $b = \ln(A_e)$ – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат. Проверяли сходимость значений $\ln(A_e)$ (\ln от заданного A_e) и полученного (значение b). Снова задавались значением A_e и т.д. до достижения сходимости между $\ln(A_e)$ и b с высокой точностью. Относительная погрешность не превышает 0,006%.

На рис. 2 приведена линейная корреляция уравнения псевдопервого порядка при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5, 20, 50 и 100 мг/дм³. Коэффициент детерминации R^2 является достаточно высоким (0,9801–0,9949), что указывает на внешнедиффузионную адсорбцию.

В модели псевдвторого порядка (Хо и Маккея) учитывается вклад внешней пленочной диффузии и внутренней диффузии ионов в частице сорбента.

Уравнение скорости сорбции псевдвторого порядка имеет вид

$$\frac{dA_t}{dt} = k_2(A_e - A_t)^2, \quad (9)$$

где A_e , A_t – значение величины адсорбции при равновесии и в момент времени t , мг/г; k_2 – константа скорости сорбции псевдвторого порядка, г/(мг×мин); t – время сорбции, мин.

Интегрирование уравнения (9) в пределах от 0 до A_t и от 0 до t позволяет получить кинетическое уравнение псевдвторого порядка

$$\frac{1}{A_e - A_t} = \frac{1}{A_e} + k_2 t. \quad (10)$$

Наиболее распространенной формой записи уравнения (10) является преобразованное уравнение

$$A_t = \frac{A_e^2 k_2 t}{A_e k_2 t + 1}. \quad (11)$$

Линеаризация уравнения (11) имеет вид

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{t}{A_e}. \quad (12)$$

Величина $k_2 A_e^2$ в уравнении (12) характеризует начальную скорость сорбции.

Линейная зависимость строится в координатах

$$\frac{t}{A_t} = f(t). \quad (13)$$

На рис. 3 приведена линейная корреляция уравнения псевдвторого порядка при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5, 20, 50 и 100 мг/дм³. Коэффициент детерминации R^2 также является высоким (0,9272–0,9889), что указывает на значительное преобладание внешнедиффузионного массообмена над внутридиффузионным.

Диффузионная модель (Морриса – Вебера) применяется для определения лимитирующей стадии процесса адсорбции. Кинетическое уравнение Морриса – Вебера имеет вид

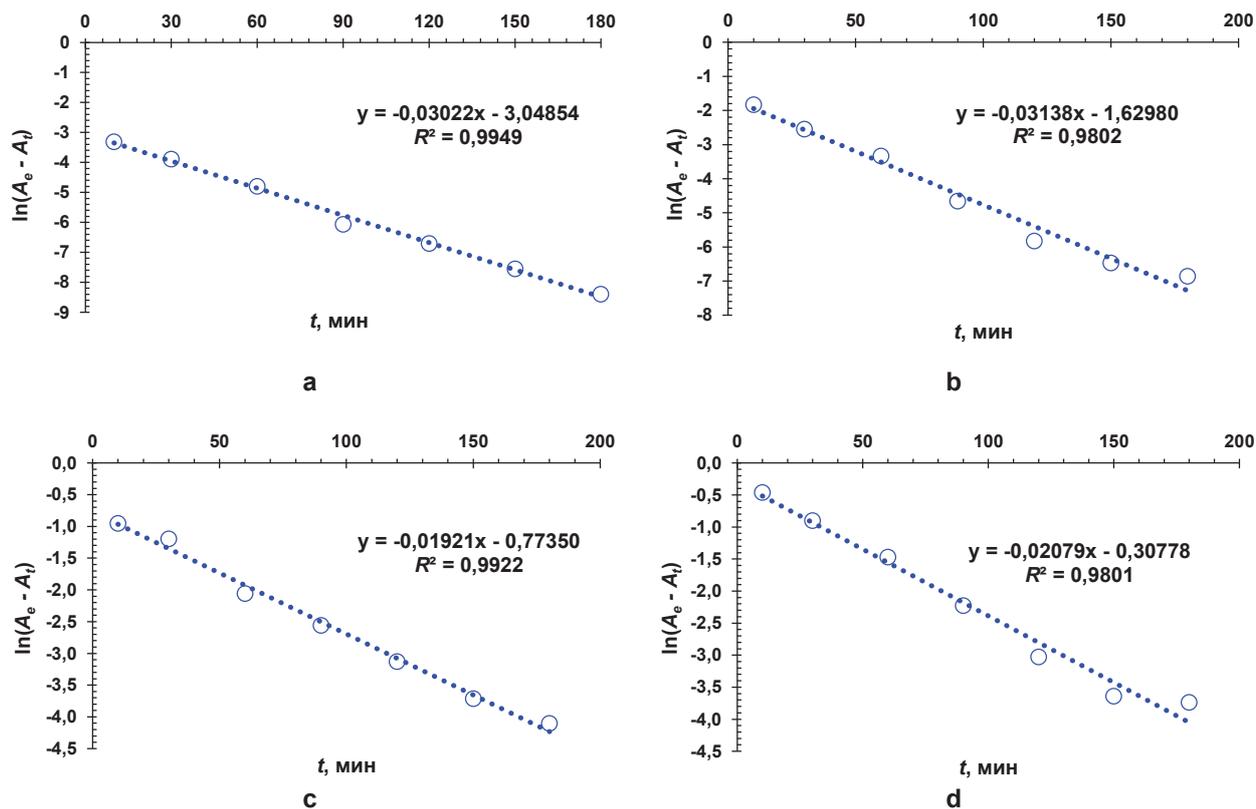


Рис. 2. Линейная корреляция уравнения псевдопервого порядка при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5 (а), 20 (b), 50 (с) и 100 (d) мг/дм³

Fig. 2. Linear correlation of the pseudo first order equation at initial concentration of ammonium ions in solution of 5 (a), 20 (b), 50 (c) and 100 (d) mg/L

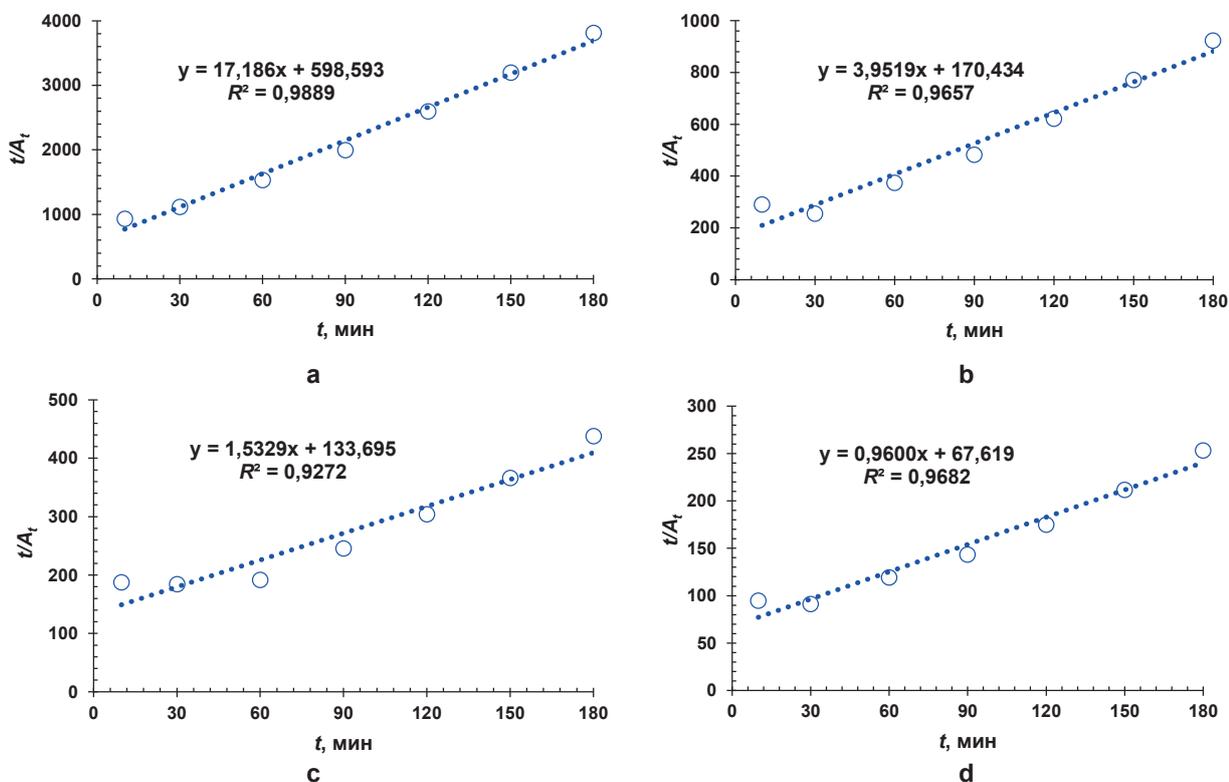


Рис. 3. Линейная корреляция уравнения псевдovторого порядка при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5 (а), 20 (b), 50 (с) и 100 (d) мг/дм³

Fig. 3. Linear correlation of the pseudo second order equation at initial concentration of ammonium ions in solution of 5 (a), 20 (b), 50 (c) and 100 (d) mg/L

$$A_t = k_p \sqrt{t} + C, \quad (14)$$

где k_p – константа скорости диффузии, мг/(г×мин^{1/2}); t – время сорбции, мин; C – константа, связанная с толщиной пограничного слоя.

Продифференцируем уравнение (14):

$$dA_t = d(C) + \sqrt{t}d(k_p) + \frac{k_p}{2\sqrt{t}}d(t). \quad (15)$$

При постоянных значениях k_p и C дифференциальное уравнение скорости сорбции диффузионной модели имеет вид

$$\frac{dA_t}{dt} = \frac{k_p}{2\sqrt{t}}. \quad (16)$$

Для определения лимитирующей стадии воспользуемся уравнением Бойда при $n = 1$ [6]:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) e^{-B_t t}, \quad (17)$$

где F характеризует степень завершенности процесса; B_t – параметр Бойда.

$$F = \frac{A_t}{A_e}. \quad (18)$$

Приравняв правые части уравнений (17) и (18) и прологарифмировав обе части, найдем B_t :

$$B_t = -\ln \left[\frac{\pi^2}{6} (1 - F) \right] = -\ln \left(1 - \frac{A_t}{A_e} \right) - 0,4977. \quad (19)$$

Линейная зависимость уравнения Морриса – Вебера (14) строится в координатах

$$A_t = f(\sqrt{t}). \quad (20)$$

На рис. 4 приведена линейная корреляция уравнения диффузионной модели при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5, 20, 50 и 100 мг/дм³.

Аппроксимация экспериментальных данных выражена двумя линейными функциями, что соответствует двум стадиям диффузии ионов аммония. Линейная функция с большим углом наклона отвечает первому участку и характеризует внешнюю диффузию, с меньшим углом наклона – второму участку. Внутренней диффузии отвечают кинетические параметры, характеризующиеся углом наклона второго участка. Отрезок, отсекаемый прямой линией на оси ординат, пропорционален толщине пленки около частицы адсорбента. Коэффициенты детерминации R^2 являются достаточно высокими и для внешнего массообмена превышают аналогичные для внутреннего массообмена для каждой начальной концентрации ионов аммония в растворе.

Для определения лимитирующей зависимости по уравнению (19) определены параметры Бойда B_t и построены зависимости $B_t = f(t)$ (рис. 5).

Приведенные на рис. 5 экспериментальные данные могут быть описаны линейными зависимостями (табл. 2). Прямые не проходят через начало координат, что свиде-

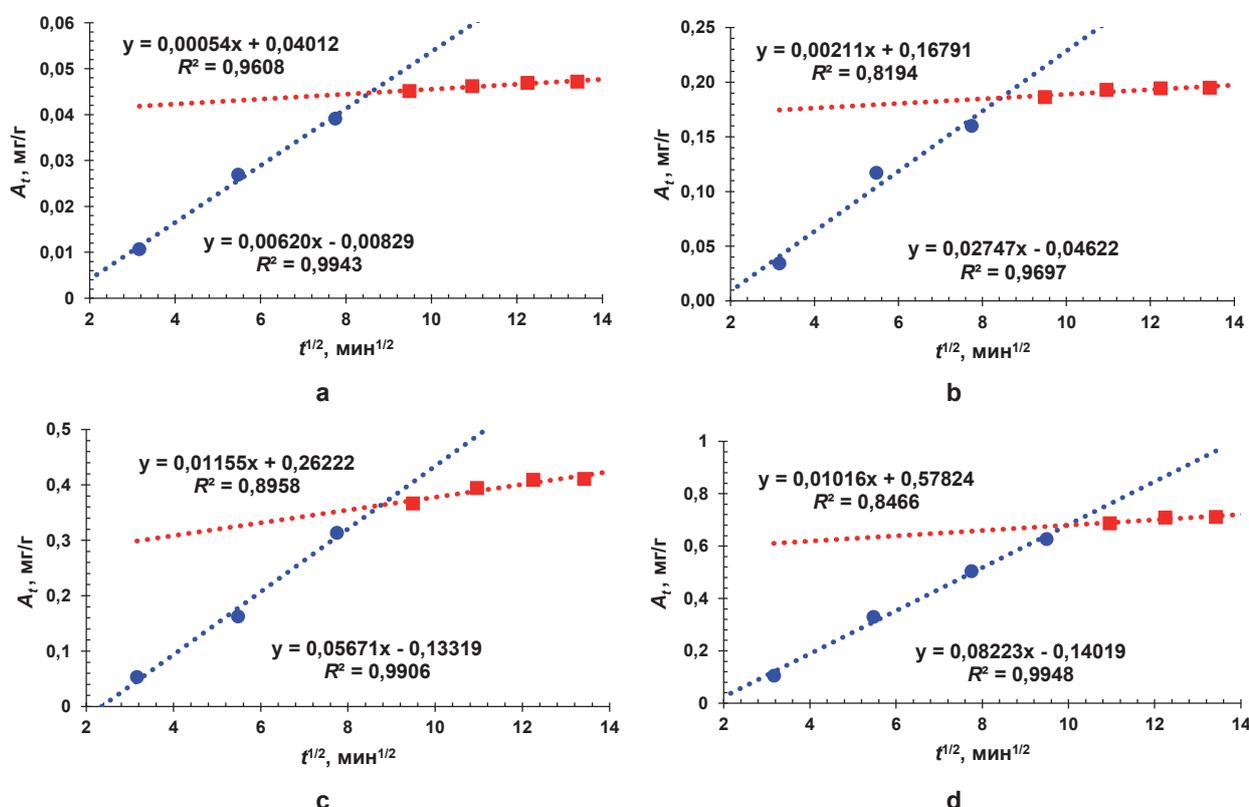


Рис. 4. Линейная корреляция уравнения Морриса – Вебера при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5 (а), 20 (б), 50 (с) и 100 (д) мг/дм³

Fig. 4. Linear correlation of the Morris-Weber equation at initial concentration of ammonium ions in solution of 5 (a), 20 (b), 50 (c) and 100 (d) mg/L

Таблица 2. Уравнения зависимости $B_t = f(t)$

Table 2. Dependency equations $B_t = f(t)$

Начальная концентрация ионов аммония в растворе C_0 , мг/дм ³	Уравнения	Коэффициент детерминации R^2
5	$B_t = 0,0344t - 0,6563$	0,9957
20	$B_t = 0,0415t - 0,9220$	0,9907
50	$B_t = 0,0365t - 1,1105$	0,9392
100	$B_t = 0,0368t - 1,1287$	0,9339

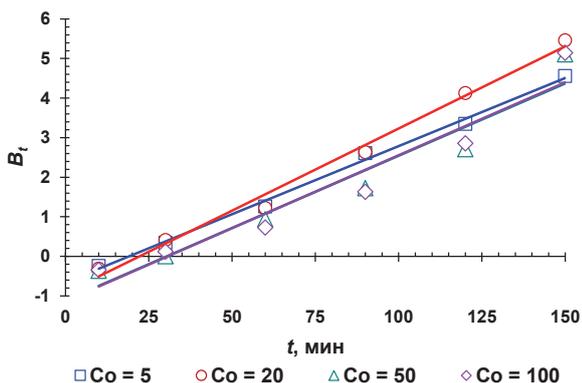


Рис. 5. Зависимость параметра Бойда от времени сорбции

Fig. 5. Boyd parameter versus sorption time

тельствует о лимитировании внешнедиффузионного массопереноса. В целом механизм переноса определяется внешней и внутренней диффузией, но лимитирующей стадией является внешний массообмен. Аналогичные выводы получены при извлечении ионов аммония из водных растворов активированным щелочью анальцимом [7], природными и модифицированными египетскими каолинитами [17].

Модель Еловича является эмпирической. В основу модели положена неоднородность поверхности и возрастание энергии активации со временем сорбции. Уравнение скорости сорбции по модели Еловича имеет вид

$$\frac{dA_t}{dt} = \alpha e^{-\beta A_t}, \quad (21)$$

где A_t – значение сорбционной емкости в момент времени t , мг/г; t – время сорбции, мин; α , β – константы модели Еловича. Величина α характеризует начальную скорость процесса сорбции, мг/(г×мин); β – константа десорбции, г/мг.

Интегрирование уравнения (21) в пределах от 0 до A_t и от 0 до t позволяет получить кинетическое уравнение

$$A_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t). \quad (22)$$

$$A_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta t) = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t). \quad (23)$$

Уравнение (23) является наиболее часто применяемой формой модели Еловича, упрощенной Ченом и Клейтоном [18], оно записано в предположении, что произведение $\alpha\beta t \gg 1$. В нашем исследовании данное соотношение соблюдается. Применение упрощенного уравнения Еловича для описания кинетики органических загрязнителей на адсорбентах

рассмотрено в обзоре [6] и в работах [19, 20] для извлечения фосфатов [19] и ионов аммония [20] из воды биоуглем, полученным методом пиролиза из сельскохозяйственных отходов.

Линейная зависимость уравнения Еловича (23) строится в координатах

$$A_t = f(\ln(t)). \quad (24)$$

На рис. 6 приведена линейная корреляция уравнения Еловича при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5, 20, 50 и 100 мг/дм³. Коэффициент детерминации R^2 также является высоким и составляет 0,9588–0,9885, что показывает наличие неоднородности поверхности сорбента и возрастание энергии активации со временем сорбции.

Константы уравнений Лагергрена, Хо и Маккея, Морриса – Вебера и Еловича, найденные методом линеаризации, приведены в табл. 3.

На рис. 7 нанесены экспериментальные данные и расчетные кинетические кривые зависимости величины адсорбции A_t , мг/г, от времени сорбции t , мин, для начальных концентраций ионов аммония 5, 20, 50 и 100 мг/дм³ по моделям Лагергрена, Хо и Маккея, Морриса – Вебера и Еловича. Анализ графических зависимостей показывает, что с ростом концентрации ионов аммония в начальном растворе C_0 величина адсорбции A возрастает до максимального значения при продолжительности контакта между ионами аммония и сорбентом, равной 180 мин. Все рассмотренные модели имеют коэффициент детерминации $R^2 > 0,9$. Модель Лагергрена наилучшим образом описывает экспериментальные данные по кинетике сорбции прокаленным сорбентом ионов аммония при дозе сорбента 5 г на 50 см³ раствора, что является подтверждением предположения о лимитирующей стадии внешнедиффузионного механизма. Аналогичный результат получен нами в работе [15] при дозе сорбента 1 г на 50 см³ раствора. Модель Еловича имеет немного низкие значения R^2 по отношению к другим моделям.

Скорость сорбции в системе прокаленный сорбент – ионы аммония на основе моделей кинетики. Вычислим скорость сорбции для моделей: Лагергрена – по уравнению (5), Хо и Маккея – по уравнению (9), Морриса – Вебера – по уравнению (16), Еловича – по уравнению (21). Результаты расчетов приведены на рис. 8–11 в виде графических зависимостей скорости сорбции r от времени сорбции t и скорости сорбции r от величины адсорбции A_t .

Вид графической формы кривой скорости сорбции r от величины адсорбции A_t вытекает из математической формы записи правой части уравнений (5), (9), (16), (21).

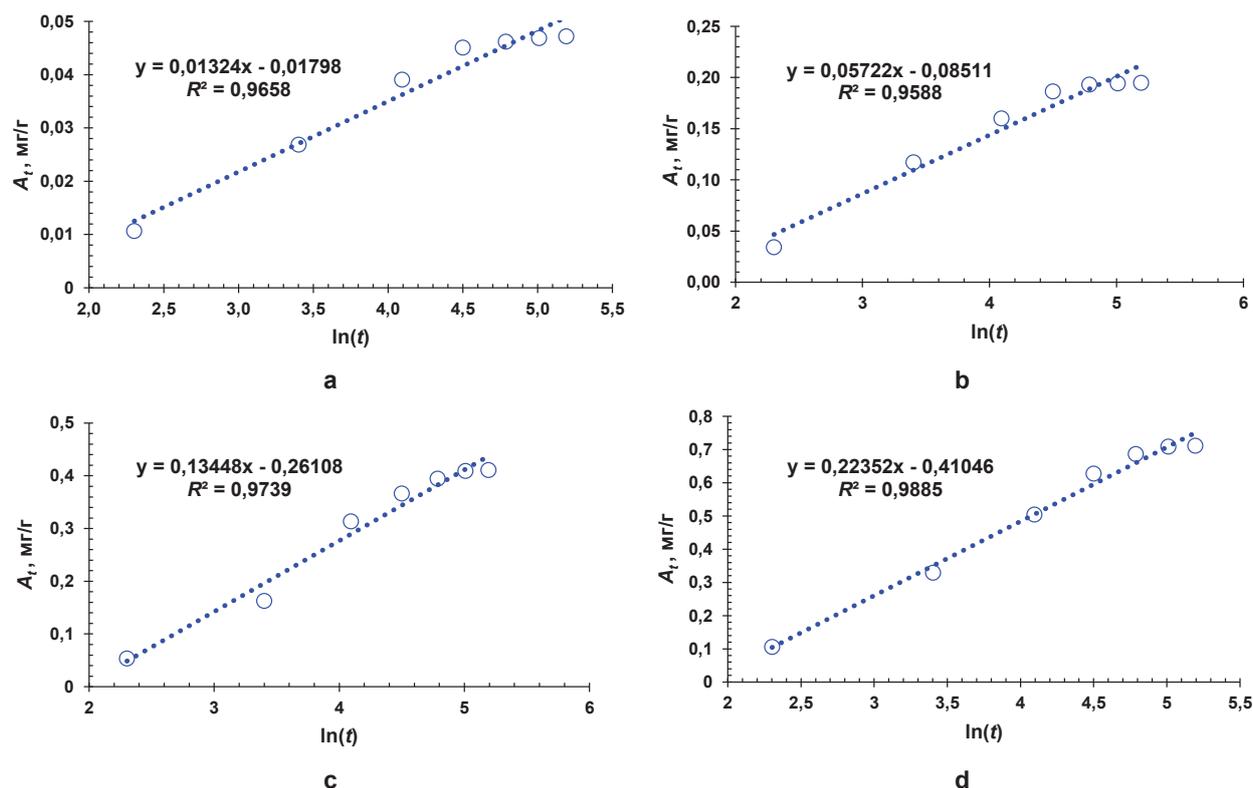


Рис. 6. Линейная корреляция уравнения Еловича при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5 (а), 20 (б), 50 (с) и 100 (д) мг/дм³

Fig. 6. Linear correlation of the Elovich equation at initial concentration of ammonium ions in solution 5 (a), 20 (b), 50 (c) and 100 (d) mg/L

Таблица 3. Константы двухпараметрических кинетических моделей адсорбции

Table 3. Constants of two-parameter kinetic adsorption models

C ₀ , мг/дм ³	A _e , мг/г	k ₁ , мин ⁻¹	R ²	A _e , мг/г	k ₂ , г/(мг×мин)	R ²
	Константы модели Лагергрена			Константы модели Хо и Маккея		
5	0,04743	0,03022	0,9949	0,05819	0,49342	0,9889
20	0,19595	0,03138	0,9802	0,25304	0,09163	0,9657
50	0,46139	0,01921	0,9922	0,65235	0,01758	0,9272
100	0,73508	0,02079	0,9801	1,04164	0,01363	0,9682
C ₀ , мг/дм ³	k _{p2} /k _{p2} , мг/(г×мин ^{-1/2})	C ₁ /C ₂ , мг/г	R ₁ ² /R ₂ ²	α, мг/(г×мин)	β, г/мг	R ²
	Константы модели Морриса – Вебера			Константы модели Еловича		
5	0,00620/0,00054	-0,00829/0,04012	0,9943/0,9608	0,00340	75,5287	0,9658
20	0,02747/0,00211	-0,04622/0,16791	0,9697/0,8194	0,01293	17,4760	0,9588
50	0,05671/0,01155	-0,13319/0,26222	0,9906/0,8958	0,01930	7,4361	0,9739
100	0,08223/0,01016	-0,14019/0,57824	0,9948/0,8466	0,03563	4,4738	0,9885

Примечание. C₀ – начальная концентрация ионов аммония в растворе; A_e – величина адсорбции при равновесии; k₁, k₂ – константы скорости адсорбции моделей Лагергрена и Хо и Маккея; k_{p1}, k_{p2} – константы скорости диффузии для первого (1) и второго (2) участков; C₁, C₂ – параметры модели Морриса – Вебера для первого (1) и второго (2) участков; α, β – параметры модели Еловича; R² – коэффициент детерминации; доза сорбента 5 г на 50 см³ модельного раствора; pH = 7, температура 25±2 °С, частота вращения перемешивающего устройства 200 об/мин.

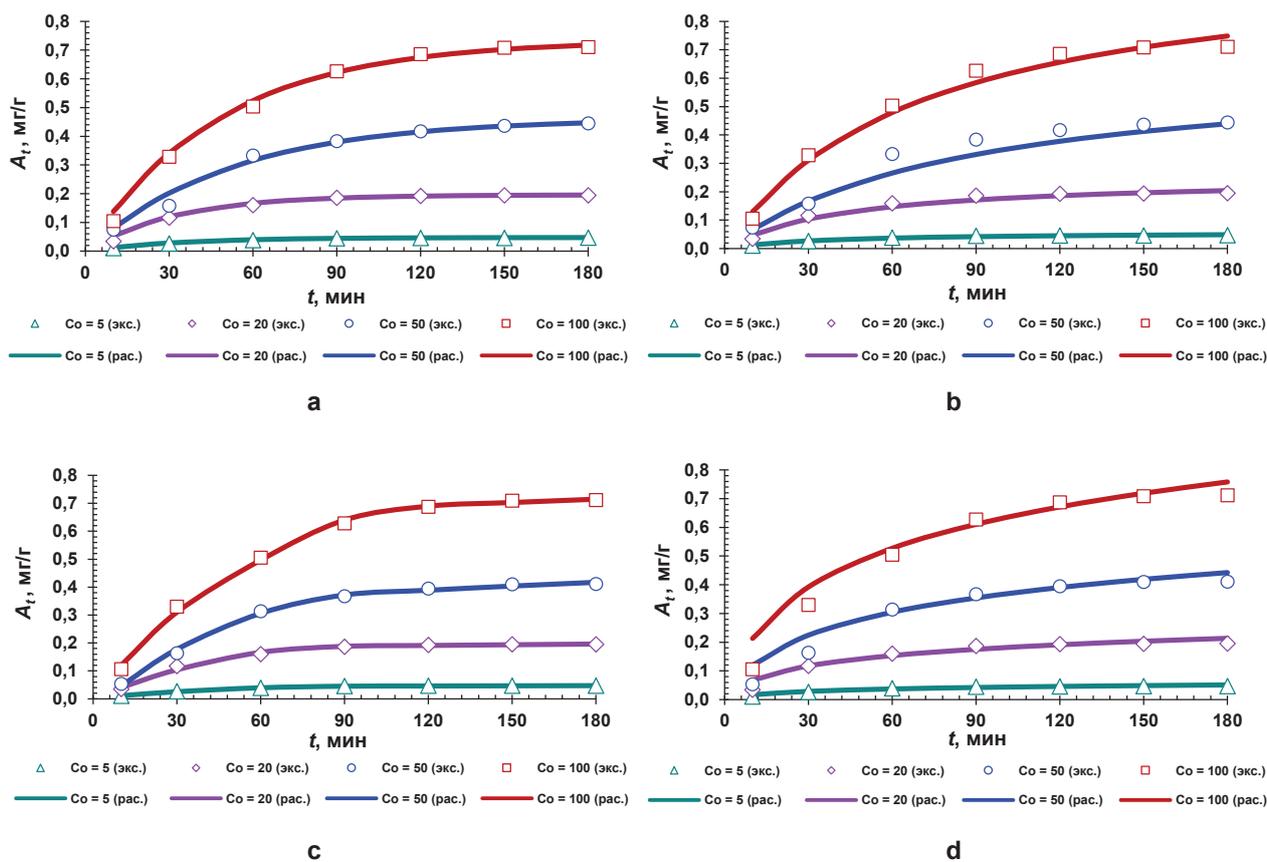


Рис. 7. Зависимость величины адсорбции от времени сорбции для различных значений начальной концентрации ионов аммония в растворе при дозе сорбента 5 г на 50 см³ раствора (pH = 7, температура 25±2 °С, частота вращения перемешивающего устройства 200 об/мин): а – модель Лагергрена; б – модель Хо и Маккея; с – модель Морриса – Вебера; d – модель Еловича

Fig. 7. Relationship between the adsorption value and the sorption time for different values of the initial concentration of ammonium ions in the solution at a sorbent dose of 5 g per 50 mL of solution (pH = 7, temperature 25±2 °C, stirring speed 200 rpm): a – Lagergren model; b – Ho and McKay model; c – Morris-Weber model; d – Elovich model

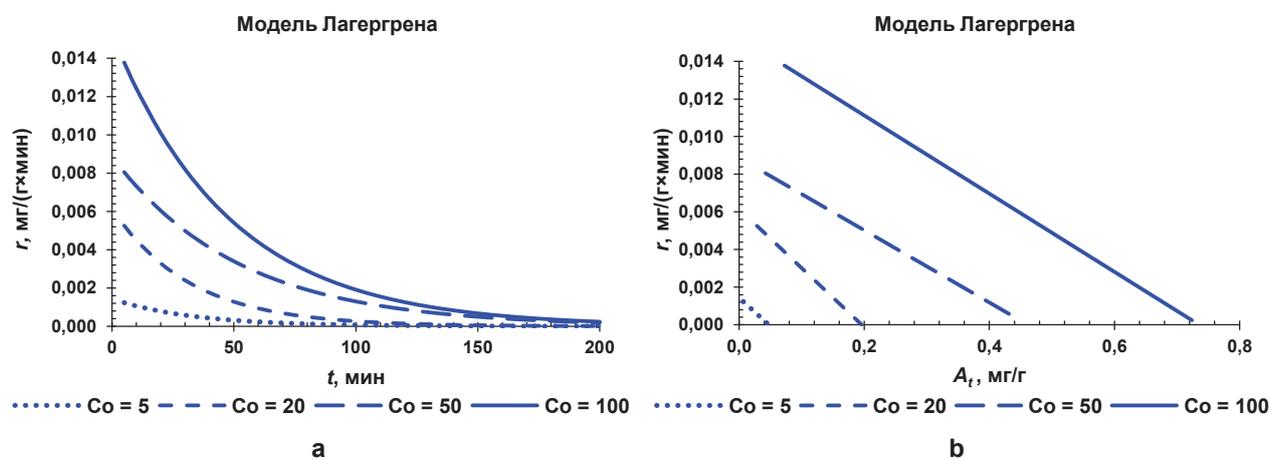


Рис. 8. Скорость сорбции по модели кинетики псевдопервого порядка при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5, 20, 50 и 100 мг/дм³

Fig. 8. Sorption rate according to the pseudo first order kinetics model at initial concentration of ammonium ions in solution of 5, 20, 50 and 100 mg/L

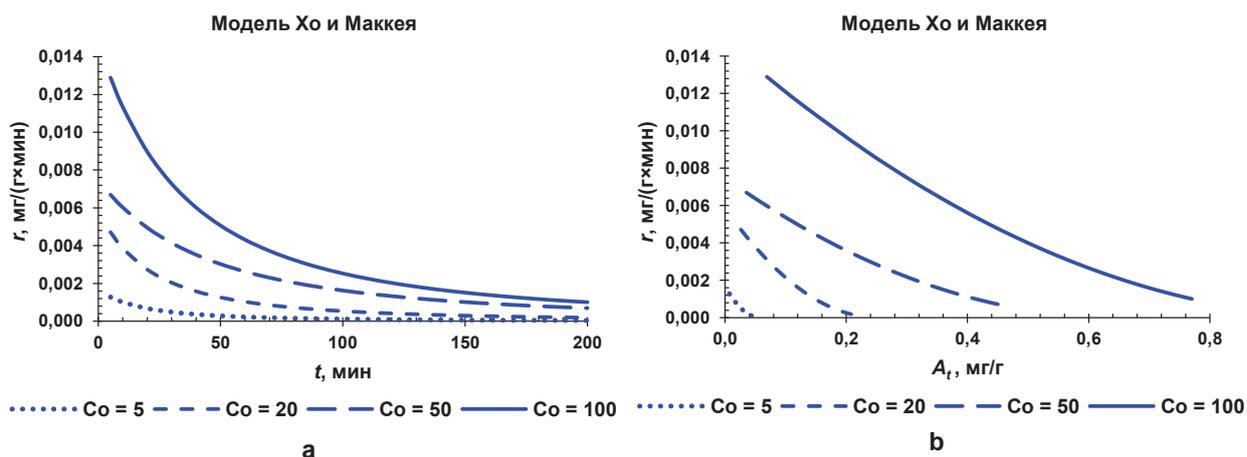


Рис. 9. Скорость сорбции по модели кинетики псевдвторого порядка при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5, 20, 50 и 100 мг/дм³

Fig. 9. Sorption rate according to the pseudo second order kinetics model at initial concentration of ammonium ions in solution of 5, 20, 50 and 100 mg/L

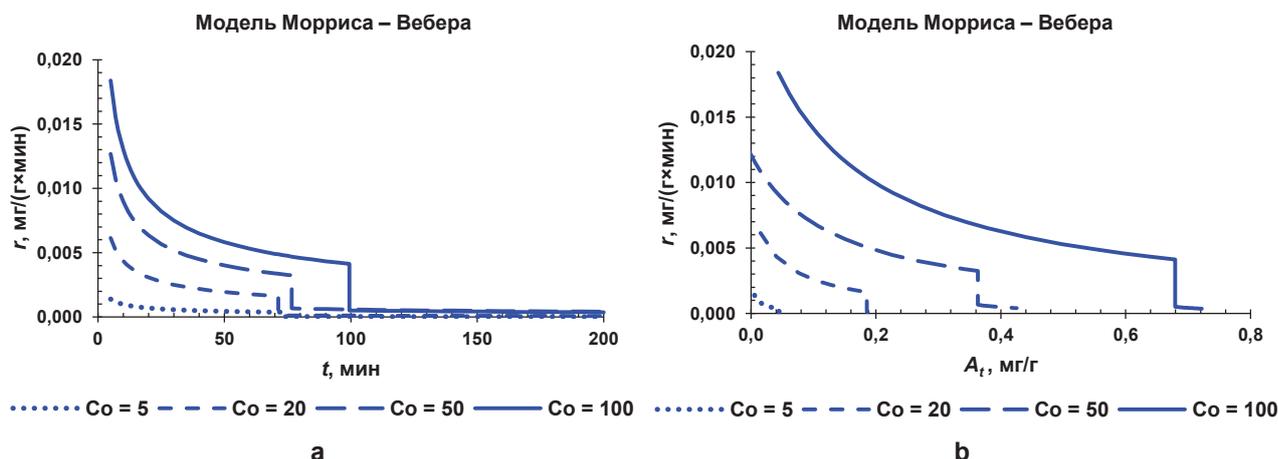


Рис. 10. Скорость сорбции по модели кинетики Морриса – Вебера при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5, 20, 50 и 100 мг/дм³

Fig. 10. Sorption rate according to the Morris-Weber kinetics model at initial concentration of ammonium ions in solution of 5, 20, 50 and 100 mg/L

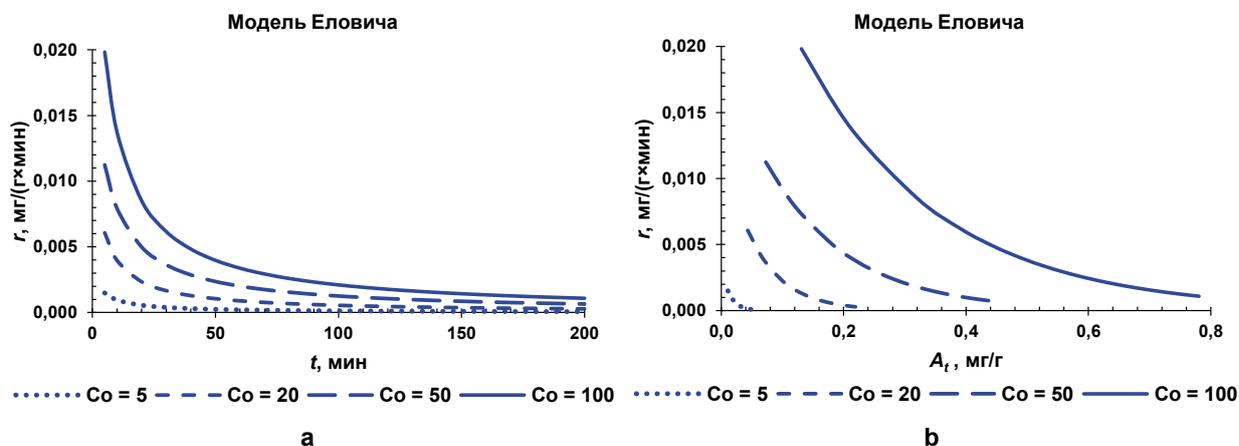


Рис. 11. Скорость сорбции по модели Еловича при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5, 20, 50 и 100 мг/дм³

Fig. 11. Sorption rate according to the Elovich model at initial concentration of ammonium ions in solution of 5, 20, 50 and 100 mg/L

На рис. 8, *b* кривые скорости по модели Лагергрена являются прямыми линиями, на рис. 9, *b* по модели Хо и Маккея – представляют собой квадратичные зависимости, на рис. 10, *b* по модели Морриса – Вебера – функцию от квадратного корня, а на рис. 11, *b* по модели Еловича – экспоненциальную зависимость. Для построения ступенчатых кривых по модели Морриса – Вебера (см. рис. 10) вычислено время сорбции, при котором величина адсорбции принадлежит и первому, и второму линейному уравнению (см. рис. 4), путем совместного решения двух линейных уравнений. Найденное время сорбции использовано при построении кривых на рис. 7, *c*.

На графические зависимости скорости сорбции от времени сорбции также влияет математическая форма записи правой части уравнений кинетики, но не является определяющей. По модели Лагергрена кривая скорости хорошо описывается экспоненциальной и полиномиальной зависимостями, по модели Хо и Маккея – полиномиальной зависимостью, а по моделям Морриса – Вебера и Еловича – степенной зависимостью. Модели Лагергрена и Хо и Маккея прогнозируют более низкие значения скорости сорбции по сравнению с моделями Морриса – Вебера и Еловича. Скорость сорбции как от времени сорбции, так и от величины адсорбции сни-

жается более резко по моделям Морриса – Вебера и Еловича, что можно объяснить учетом обеих стадий внешнего и внутреннего массообмена. Ионы аммония сорбируются на центры сорбции как с внешней стороны частицы сорбента, так и в ее поровом пространстве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа обработки экспериментальных данных статической сорбции по уравнениям кинетики Лагергрена, Хо и Маккея, Морриса – Вебера и Еловича установлено, что лимитирующим механизмом сорбции ионов аммония прокаленным сорбентом является внешнедиффузионный. Коэффициент детерминации R^2 по уравнению Лагергрена (псевдопервого порядка) составил 0,9801–0,9949.

Графические кривые скорости сорбции от времени сорбции описываются следующими зависимостями: по модели Лагергрена – экспоненциальной и полиномиальной, по модели Хо и Маккея – полиномиальной, а по моделям Морриса – Вебера и Еловича – степенной. Все зависимости характеризуют наибольшую скорость сорбции на начальном этапе сорбции, что не противоречит исследованиям ученых по сорбции загрязняющих веществ из водных растворов различными сорбентами.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Voopathy R., Karthikeyan S., Mandal A.B., Sekaran G. Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies // *Environmental Science and Pollution Research*. 2013. Vol. 20, no. 1. P. 533–542. DOI: 10.1007/s11356-012-0911-3.
2. Ghising R.B., Jha V.K. Characteristics of the ammonium ion adsorption from wastewater by the activated carbon obtained from waste tire // *Journal of Nepal Chemical Society*. 2022. Vol. 43, no. 1. P. 17–27. DOI: 10.3126/jncs.v43i1.46998.
3. Otal E., Vilches L.F., Luna Y., Poblete R., García-Maya J.M., Fernández-Pereira C. Ammonium ion adsorption and settleability improvement achieved in a synthetic zeolite-amended activated sludge // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2013. Vol. 21, no. 9. P. 1062–1068. DOI: 10.1016/S1004-9541(13)60566-2.
4. Кондрашова А.В., Кузьмина Р.И. Очистка сточных вод от ионов аммония адсорбционным методом // *Наука и бизнес: пути развития*. 2022. N 5. С. 135–138. EDN: PYHLGR.
5. Yuliani G., Liswanti W., Murida R., Mutiara S., Setiabudi A. Adsorption-desorption properties of ammonium ion on zeolite bottom ash in aqueous solution // *Proceedings of the 7th Mathematics, Science, and Computer Science Education International Seminar (Bandung, 12 October 2019)*. Bandung, 2019. DOI: 10.4108/eai.12-10-2019.2296462.
6. Wang J., Guo X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving method // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 390. P. 122156. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
7. 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. 1. P. 5. DOI: 10.3390/chemengineering7010005.
8. Ho Y.S., McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents // *Process Safety and Environmental Protection*. 1998. Vol. 76, no. 4. P. 332–340. DOI: 10.1205/095758298529696.
9. Musah M., Azeh Y., Mathew J.T., Umar M.T., Abdulhamid Z., Muhammad A.I. Adsorption kinetics and isotherm models: a review // *Caliphate Journal of Science & Technology*. 2022. Vol. 4, no. 1. P. 20–26. DOI: 10.4314/cajost.v4i1.3.
10. Zhang L.Y., Zhang H.Y., Guo W., Tian Y.L. Sorption characteristics and mechanisms of ammonium by coal by-products: slag, honeycomb-cinder and coal gangue // *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2013. Vol. 10. P. 1309–1318. DOI: 10.1007/s13762-012-0168-x.
11. Lv P., Meng R., Mao Z., Deng M. Hydrothermal synthesis of sodalite-type N-A-S-H from fly ash to remove ammonium and phosphorus from water // *Materials*. 2021. Vol. 14, no. 11. P. 2741. DOI: 10.3390/ma14112741.
12. Uğurlu M., Karaoğlu M.H. Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011. Vol. 139, no. 1-3. P. 173–178. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.10.039.
13. Ji X.D., Zhang M.L., Ke Y.Y., Song Y.C. Simultaneous immobilization of ammonium and phosphate from aqueous solution using zeolites synthesized from fly ashes // *Water Science & Technology*. 2013. Vol. 67, no. 6. P. 1324–1331. DOI: 10.2166/wst.2013.690.
14. Bushumov S.A., Korotkova T.G. Determination of physical and chemical properties of the modified sorbent from ash-and-slag waste accumulated on ash dumps by hydraulic ash removal // *Rasāyan Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13, no. 3. P. 1619–1626. DOI: 10.31788/RJC.2020.1335454.

15. 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. N 2. С. 291–303. DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-2-291-303. EDN: CHSYDA.

16. Korotkova T.G., Zakolyukina A.M., Bushumov S.A. Study of the efficiency of water treatment from ammonium ions by a calcined sorbent from ash-and-slag waste // Theoretical and Applied Ecology. 2023. Vol. 4. P. 99–109. DOI: 10.25750/1995-4301-2023-4-099-109. EDN: VCQLNQ.

17. El-Shafey O.I., Fathy N.A., El-Nabarawy T.A. Sorption of ammonium ions onto natural and modified egyptian kaolinities: kinetic and equilibrium studies // Advances in Physical Chemistry. 2014. P. 935854. DOI: 10.1155/2014/935854.

1. Boopathy R., Karthikeyan S., Mandal A.B., Sekaran G. Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Environmental Science and Pollution Research*. 2013;20(1):533-542. DOI: 10.1007/s11356-012-0911-3.

2. Ghising R.B., Jha V.K. Characteristics of the ammonium ion adsorption from wastewater by the activated carbon obtained from waste tire. *Journal of Nepal Chemical Society*. 2022;43(1):17-27. DOI: 10.3126/jncs.v43i1.46998.

3. Otal E., Vilches L.F., Luna Y., Poblete R., García-Maya J.M., Fernández-Pereira C. Ammonium ion adsorption and settleability improvement achieved in a synthetic zeolite-amended activated sludge. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2013;21(9):1062-1068. DOI: 10.1016/S1004-9541(13)60566-2.

4. Kondrashova A.V., Kuzmina R.I. Wastewater treatment from ammonium ions by adsorption method. *Nauka i biznes: puti razvitiya = Science and Business: Ways of Development*. 2022;5:135-138. (In Russian). EDN: PYHLGR.

5. Yuliani G., Liswanti W., Murida R., Mutiara S., Setiabudi A. Adsorption-desorption properties of ammonium ion on zeolite bottom ash in aqueous solution. *Proceedings of the 7th Mathematics, Science, and Computer Science Education International Seminar*. 12 October 2019, Bandung. Bandung; 2019. DOI: 10.4108/eai.12-10-2019.2296462.

6. Wang J., Guo X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving method. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;390:122156. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.

7. 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;7(1):5. DOI: 10.3390/chemengineering7010005.

8. Ho Y.S., McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*. 1998;76(4):332-340. DOI: 10.1205/095758298529696.

9. Musah M., Azeh Y., Mathew J.T., Umar M.T., Abdulhamid Z., Muhammad A.I. Adsorption kinetics and isotherm models: a review. *Caliphate Journal of Science & Technology*. 2022;4(1):20-26. DOI: 10.4314/cajost.v4i1.3.

10. Zhang L.Y., Zhang H.Y., Guo W., Tian Y.L. Sorption

18. Chien S.H., Clayton W.R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils // Soil Science Society of America Journal. 1980. Vol. 44, no. 2. P. 265–268. DOI: 10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x.

19. Yao Y., Gao B., Inyang M., Zimmerman A.R., Cao X., Pullammanappallil P., et al. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings // Journal of Hazardous Materials. 2011. Vol. 190, no. 1-3. P. 501–507. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.083.

20. Gao F., Xue Y., Deng P., Cheng X., Yang K. Removal of aqueous ammonium by biochars derived from agricultural residuals at different pyrolysis temperatures // Chemical Speciation and Bioavailability. 2015. Vol. 27, no. 2, P. 92–97. DOI: 10.1080/09542299.2015.1087162.

REFERENCES

characteristics and mechanisms of ammonium by coal by-products: slag, honeycomb-cinder and coal gangue. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2013;10:1309-1318. DOI: 10.1007/s13762-012-0168-x.

11. Lv P., Meng R., Mao Z., Deng M. Hydrothermal synthesis of sodalite-type N-A-S-H from fly ash to remove ammonium and phosphorus from water. *Materials*. 2021;14(11):2741. DOI: 10.3390/ma14112741.

12. Uğurlu M., Karaoğlu M.H. Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011;139(1-3):173-178. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.10.039.

13. Ji X.D., Zhang M.L., Ke Y.Y., Song Y.C. Simultaneous immobilization of ammonium and phosphate from aqueous solution using zeolites synthesized from fly ashes. *Water Science & Technology*. 2013;67(6):1324-1331. DOI: 10.2166/wst.2013.690.

14. Bushumov S.A., Korotkova T.G. Determination of physical and chemical properties of the modified sorbent from ash-and-slag waste accumulated on ash dumps by hydraulic ash removal. *Rasāyan Journal of Chemistry*. 2020;13(3):1619-1626. DOI: 10.31788/RJC.2020.1335454.

15. 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. *Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):291-303. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-2-291-303. EDN: CHSYDA.

16. Korotkova T.G., Zakolyukina A.M., Bushumov S.A. Study of the efficiency of water treatment from ammonium ions by a calcined sorbent from ash-and-slag waste. *Theoretical and Applied Ecology*. 2023;4:99-109. DOI: 10.25750/1995-4301-2023-4-099-109. EDN: VCQLNQ.

17. El-Shafey O.I., Fathy N.A., El-Nabarawy T.A. Sorption of ammonium ions onto natural and modified egyptian kaolinities: kinetic and equilibrium studies. *Advances in Physical Chemistry*. 2014:935854. DOI: 10.1155/2014/935854.

18. Chien S.H., Clayton W.R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and

sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*. 1980;44(2):265-268. DOI: 10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x.

19. Yao Y., Gao B., Inyang M., Zimmerman A.R., Cao X., Pullammanappallil P., et al. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. *Journal of Hazardous*

Materials. 2011;190(1-3):501-507. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.083.

20. Gao F., Xue Y., Deng P., Cheng X., Yang K. Removal of aqueous ammonium by biochars derived from agricultural residuals at different pyrolysis temperatures. *Chemical Speciation and Bioavailability*. 2015;27(2):92-97. DOI: 10.1080/09542299.2015.1087162.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Короткова Татьяна Германовна,

Д.т.н., доцент, профессор,
Кубанский государственный
технологический университет,
350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2,
Российская Федерация,
✉ korotkova1964@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9278-871X>

Заколюкина Алина Маратовна,

младший научный сотрудник,
Кубанский государственный
технологический университет,
350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2,
Российская Федерация,
✉ Zakolyukina_AM@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9879-531X>

Бушумов Святослав Андреевич,

младший научный сотрудник,
Кубанский государственный
технологический университет,
350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2,
Российская Федерация,
✉ bushumov@list.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7227-0614>

Вклад авторов

Т.Г. Короткова – постановка задачи, разработка концепции исследования, обсуждение результатов.

А.М. Заколюкина – проведение экспериментов, обработка полученных данных, обсуждение результатов, написание текста статьи.

С.А. Бушумов – разработка методологии исследований, проведение экспериментов, обсуждение результатов, написание текста статьи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 30.10.2023.
Одобрена после рецензирования 24.01.2024.
Принята к публикации 29.02.2024.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Tatyana G. Korotkova,

Dr. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Professor,
Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
✉ korotkova1964@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9278-871X>

Alina M. Zakolyukina,

Junior Researcher,
Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
✉ Zakolyukina_AM@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9879-531X>

Svyatoslav A. Bushumov,

Junior Researcher,
Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
✉ bushumov@list.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7227-0614>

Contribution of the authors

Tatyana G. Korotkova – problem formulation, research concept development, discussion the results.

Alina M. Zakolyukina – conducting experiments, processing the data obtained, discussing the results, writing the manuscript.

Svyatoslav A. Bushumov – research methodology development, conducting experiments, discussion of the results, writing the manuscript.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 30.10.2023.
Approved after reviewing 24.01.2024.
Accepted for publication 29.02.2024.