

Я.М. ГУМНИЦЬКИЙ, В.В. САБАДАШ

ТЕРМОДИНАМІКА, СТАТИКА І КІНЕТИКА СОРБЦІЇ НА ПРИРОДНИХ СОРБЕНТАХ

Досліджено вилучення іонів амонію з розчинів амоній хлориду природним цеолітом – клиноптилолітом Сокирицького родовища з водних розчинів в ізотермічних умовах. Процес адсорбції здійснювали в ізотермічних умовах для температур 288 К, 293 К і 303 К. Досліджено адсорбційну ємність цеоліту щодо іонів амонію в статичних та динамічних умовах в залежності від температури та маси адсорбентів. Експериментальні дані було інтерпретовано ізотермам Ленгмюра та Фрейндліха. Обчислено константи ізотерм та приведено рівняння адсорбційної рівноваги в системі «цеоліт – розчин амоній хлориду». Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра: $a^*=0,07*65,28^*C/(1-65,28^*C)$. Коефіцієнт детермінації експериментальних результатів становив $R^2=0,9963$. Рівняння ізотерми Фрейндліха: $a^*=0,29^*C^{1,49}$. Коефіцієнт детермінації експериментальних результатів для даної ізотерми становив $R^2=0,9436$. Кінетику адсорбції досліджено в динамічних умовах у апараті з мішалкою за числа обертів $n=200$ об/хв. Коефіцієнт детермінації для експериментальних результатів кінетики адсорбції становив $R^2=0,9044$, що вказує на хорошу відповідність експериментальних даним результатам теоретичних обчислень. Розраховано коефіцієнт ефективної дифузії іонів амонію в порах сорбента $D^*=2,91714\cdot 10^{-11}$ м²/с. Значення коефіцієнту дифузії вказує на те, що процес проходить у внутрішньодифузійній області. Досліджено вплив температури на адсорбцію іонів амонію природним цеолітом. Розраховано теплоту адсорбції та зміни термодинамічних параметрів процесу адсорбції. Було обчислено ізобарно-ізотермічний потенціал ΔG_0 , зміну ентальпії $\Delta H_0=-0,101$ кДж/моль та зміну ентропії $\Delta S_0=-0,034$ кДж/моль·К за відповідних значень температури. Зміна стандартної вільної енергії Гіббса ΔG_0 змінювалася від -5,08 кДж / моль до -6,72 кДж / моль. Було встановлено значення константи рівноваги K_c процесу для заданого температурного діапазону. Представлено графічну залежність константи рівноваги процесу від температури процесу адсорбції. Результати термодинамічного аналізу адсорбційної системи вказали на спонтанну та екзотермічну природу процесу.

Ключові слова: адсорбція, термодинаміка, амоній, стічні води.

Я.М. ГУМНИЦЬКИЙ, В.В. САБАДАШ

ТЕРМОДИНАМІКА, СТАТИКА І КІНЕТИКА СОРБЦІЇ НА ПРИРОДНИХ СОРБЕНТАХ

Исследован процесс извлечения ионов аммония из растворов аммоний хлорида природным цеолитом - клиноптилолитом Сокирицького месторождения из водных растворов в изотермических условиях. Процесс адсорбции осуществляли в изотермических условиях для температур 288 К, 293 К и 303 К. Исследована адсорбционная емкость цеолита относительно ионов аммония в статических и динамических условиях в зависимости от температуры и массы адсорбента. Экспериментальные данные были интерпретированы изотермам Ленгмюра и Фрейндлиха. Вычислены константы изотерм и приведены уравнения адсорбционного равновесия в системе «цеолит - раствор аммония хлорида». Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра: $a^* = 0,07*65,28^*C/(1-65,28^*C)$. Коэффициент детерминации экспериментальных результатов составил $R^2 = 0,9963$. Уравнение изотермы Фрейндлиха: $a^* = 0,29^*C^{1,49}$. Коэффициент детерминации экспериментальных результатов для данной изотермы составил $R^2 = 0,9436$. Кинетика адсорбции исследована в динамических условиях в аппарате с мешалкой при числе оборотов $n = 200$ об/мин. Коэффициент детерминации для экспериментальных результатов кинетики адсорбции составил $R^2 = 0,9044$, что указывает на хорошее соответствие экспериментальных данных результатам теоретических исчислений. Рассчитан коэффициент эффективной диффузии ионов аммония в порах сорбента $D^* = 2,91714\cdot 10^{-11}$ м² / с. Значение коэффициента диффузии указывает на то, что процесс проходит во внутридиффузионной области. Исследовано влияние температуры на адсорбцию ионов аммония природным цеолитом. Рассчитаны теплота адсорбции и термодинамические параметры процесса адсорбции. Были вычислены изобарно-изотермический потенциал ΔG_0 , изменение энтальпии $\Delta H_0 = -0,101$ кДж / моль и изменение энтропии $\Delta S_0 = -0,034$ кДж / моль·К при соответствующих значений температуры. Изменение стандартной свободной энергии Гиббса ΔG_0 менялась от -5,08 кДж / моль в -6,72 кДж / моль. Было установлено значение константы равновесия K_c процесса для заданного температурного диапазона. Представлена графическая зависимость константы равновесия процесса от температуры процесса адсорбции. Результаты термодинамического анализа адсорбционной системы указали на спонтанную и экзотермическую природу процесса.

Ключевые слова: адсорбция, термодинаміка, аммоний, сточные воды.

J.A.M. GUMNITSKY, V.V. SABADASH

THERMODYNAMICS, STATIC AND KINETICS OF SORPTION ON NATURAL SORBENTS

The removal of ammonium ions from solutions of ammonium chloride by natural zeolite - clinoptilolite of Sokiritsya deposit from aqueous solutions under isothermal conditions has been investigated. The adsorption process was carried out in isothermal conditions for temperatures of 288 K, 293 K and 303 K. The adsorption capacity of zeolite in relation to ammonium ions was studied in static and dynamic conditions, depending on the temperature and mass of adsorbents. Experimental data were interpreted to the isotherms of Langmuir and Freundlich. The constants of isotherms were calculated and the equation of adsorption equilibrium of the system «zeolite- a solution of ammonium chloride» was given. The equation for the Langmuir adsorption isotherm: $a^*=0,07*65,28^*C/(1-65,28^*C)$. The determination coefficient of the experimental results was $R^2 = 0,9963$. Freundlich's isothermal equation: $a^* = 0,29^*C^{1,49}$. The determination coefficient of the experimental results for this isotherm was $R^2 = 0,9436$. The kinetics of adsorption has been studied under dynamic conditions in an apparatus with a stirrer at revolutions of $n = 200$ rpm. The determination coefficient for the experimental results of adsorption kinetics was $R^2 = 0,9044$, which indicates that the experimental results of theoretical calculations were well-matched. The coefficient of effective diffusion of ammonium ions in pores of the sorbent $D^* = 2,91714\cdot 10^{-11}$ m²/s were calculated. The value of the diffusion coefficient indicates that the process takes place in the intradiffusion region. The influence of temperature on the adsorption of ammonium ions by natural zeolite has been investigated. The heat of adsorption and changes in the thermodynamic parameters of the adsorption process were calculated. The isobaric isothermal potential ΔG_0 , enthalpy change $\Delta H_0 = -0,101$ kJ / mol and entropy change $\Delta S_0 = -0,034$ kJ / mole · K for the corresponding temperature values were calculated. The change in the standard Gibbs free energy ΔG_0 varied from -5,08 kJ / mol to -6,72 kJ / mole. The value of the equilibrium constants K_c of the process for the given temperature range was established. Graphical dependence of the constant of the equilibrium of the process on the temperature of the adsorption process was presented. The results of the thermodynamic analysis of the adsorption system indicated the spontaneous and exothermic nature of the process.

Keywords: adsorption, thermodynamics, ammonium, waste.

Вступ. Надходження амонію у навколишнє середовище може стати серйозною загрозою для водних об'єктів. Мета даного дослідження полягає в дослідженні поглинання NH_4^+ з водних розчинів природним цеолітом. На процес адсорбції мають вплив ряд факторів, зокрема температура [1,2]. Тому важливим моментом є дослідження термодинаміки процесу адсорбції.

В попередніх публікаціях представлено експериментальні дослідження адсорбції іонів важких металів у статичних умовах. Встановлено теоретичні передумови механізму сорбційного вилучення іонів амонію з досліджуваного розчину природним цеолітом. Обґрунтовано термодинаміку адсорбції амонію на силікагелі та Al_2O_3 [4,5]. Розраховано термодинамічні параметри адсорбційних систем. Встановлено, що адсорбція хлориду амонію на природному цеоліті є екзотермічним і спонтанним процесом [6]. Представлено розрахунки термодинамічних параметрів, включаючи зміну ентальпії (ΔH_0), ентропії (ΔS_0) та стандартної вільної енергії Гіббса (ΔG_0) [7].

Мета роботи дослідити вплив температури ізотерми адсорбції NH_4^+ в статичних та динамічних умовах. Розрахувати теплоту адсорбції та зміни термодинамічних параметрів процесу адсорбції.

Основний матеріал. Для досліджень застосовували природний цеоліт Сокирницького родовища з середнім розміром зерен 2-3 мм. Модельний розчин амоній хлориду. Початкова концентрація розчину становила ($C = 0.1-1$ г/л). Концентрацію NH_4^+ в розчинах визначали за фотометричним методом. Кінетику адсорбції амонію досліджували в апараті з мішалкою активаторного типу. На контролері мішалки встановлювали задану частоту обертання $v=200$ об/хв. Через кожні 50хв з контейнера відбирали пробу розчину, який аналізували на вміст йонів NH_4^+ на фотоелектроколориметрі за відомою методикою [3,8].

Сорбція сполук амонію в статичних умовах на клиноптилоліті Сокирницького родовища

Для визначення адсорбційної ємності сорбентів щодо амонію проводили експериментальні дослідження відповідно до [3].

Рівняння Ленгмюра матиме вигляд:

$$a^* = 0,07 \cdot \frac{65,28C}{1 + 65,28C}$$

Рівняння Фрейндліха матиме вигляд:

$$a^* = 0,29C^{1,49}$$

Таким чином, адсорбція амонію на цеоліті йде за механізмом мономолекулярної адсорбції і добре описується обидвома типами ізотерм.

Експериментальне дослідження кінетики адсорбції NH_4^+ . Проведені дослідження показали, що процес адсорбції проходить у внутрішньодифузійній області, про що свідчить встановлення рівноваги процесу до досягнення рівноважного значення a_{∞} . Експериментальні дані представлені на рис. 3.

За математичною моделлю [4,5] розраховуємо коефіцієнт внутрішньої дифузії $D^*=2,91714 \cdot 10^{-11}$ м²/с.

Термодинаміка адсорбції іонів амонію

Щоб визначити закономірності взаємодії водного розчину хлориду амонію з поверхнею сорбента, нами обчислено зміну стандартної енергії Гібса [6,9].

$$\Delta G_0^{298} = \Delta H_0^{298} - T \Delta S_0^{298} \quad \frac{kJ}{mol \cdot K} \quad (3.1)$$

де ΔG_0^{298} - зміна енергії Гіббса, Дж/(моль);

ΔS_0^{298} - зміна ентропії, Дж/(моль·К);

ΔH_0^{298} - зміна ентальпії, Дж/(моль);

T – абсолютна температура, К.

Стан рівноваги термодинамічної системи обумовлено співвідношенням ентропійного та ентальпійного факторів. При значенні температури $T = dH / dS$ система буде перебувати у стані рівноваги [10].

Оскільки ентропія є функцією стану системи, її зміна в результаті хімічної реакції дорівнює різниці в ентропії утворення продуктів реакції $\Delta S_{\text{п.р.}}$ та вихідних речовин $\Delta S_{\text{вих.}}$:

$$\Delta S_0^{298} = \sum \Delta S_0^{298}{}_{\text{п.р.}} - \sum \Delta S_0^{298}{}_{\text{вих.}}, \quad \frac{kJ}{\text{моль} \cdot K} \quad (3.2)$$

Згідно закону Гесса тепловий ефект реакції може бути визначено:

$$\Delta H_0^{298} = \sum \Delta H_0^{298}{}_{\text{р.}} - \sum \Delta H_0^{298}{}_{\text{с.}}, \quad \frac{kJ}{\text{моль}} \quad (3.3)$$

У стандартних умовах ($T = 298$ К) зміна енергії Гіббса також залежить від співвідношення ентальпійного та ентропійного факторів [10].

Термодинамічні параметри, такі як зміни стандартної вільної енергії (ΔG_0), ентальпії (ΔH_0) та ентропії (ΔS_0), були розраховані з використанням наступних рівнянь [11,12]:

$$K_c = \frac{a^* \rho_{\text{адс}}}{C} \quad (3.4)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (3.5)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.6)$$

де K_c - константа рівноваги;

a^* – кількість адсорбату на адсорбенті на 1 г цеоліту розчину при рівновазі (г/г_{адс.});

$\rho_{\text{адс}}$ – густина адсорбента, кг/м³;

C – рівноважна концентрація іонів амонію в розчині (г / дм³);

T – температура розчину (К);

R – універсальна газова константа $R = 8,314$ Дж / моль К.

Проведено дослідження щодо адсорбції іонів амонію на природному цеоліті за різних температур. Адсорбційна здатність сорбента щодо іонів амонію зменшується з підвищенням температури. Ізотерми адсорбції за різних температур; 288, 293 і 303 К наведено на рис. 4.

Для обчислення значення термодинамічних параметрів іонообмінного процесу визначали рівноважну концентрацію іонів амонію в досліджуваному розчині за різних температур: 15, 20 та 25 °С. Константу рівноваги представляли як відношення кількості ком-

поненту в сорбенті та у адсорбаті, згідно закону діючих мас.

Обговорення результатів. ΔH_0 та ΔS_0 були розраховані графічно з залежності $\ln K_C = f(1/T)$ (рис. 5). $\Delta H_0 / R = \text{tg}\alpha$, а $\Delta S_0 / R$ відповідає значенню $\ln K_C$ при

$T \rightarrow \infty$.

Розрахункові значення параметрів K_C , ΔG_0 , ΔH_0 та ΔS_0 представлені у таблиці 1.

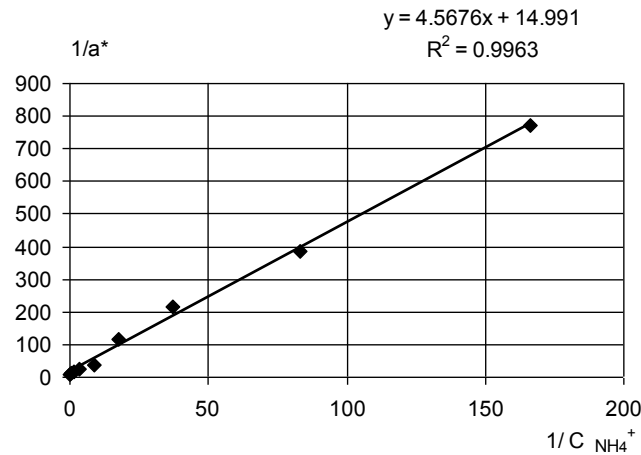


Рисунок 1 – Інтерпретація експериментальних даних ізотермі Ленгмюра

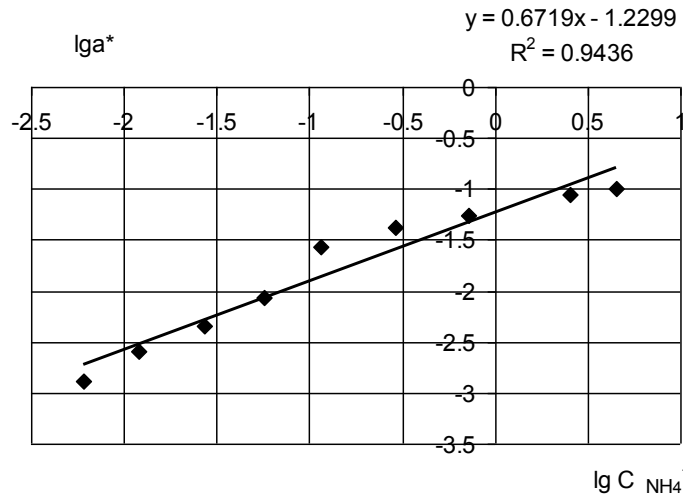


Рисунок 2 – Інтерпретація експериментальних даних ізотермі Фрейндліха

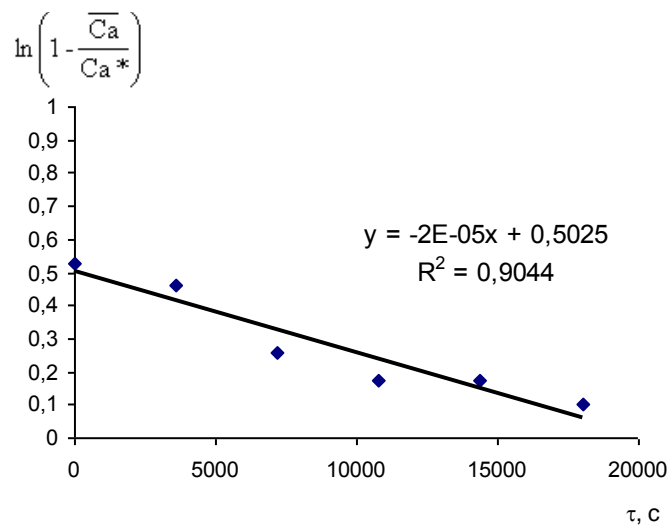
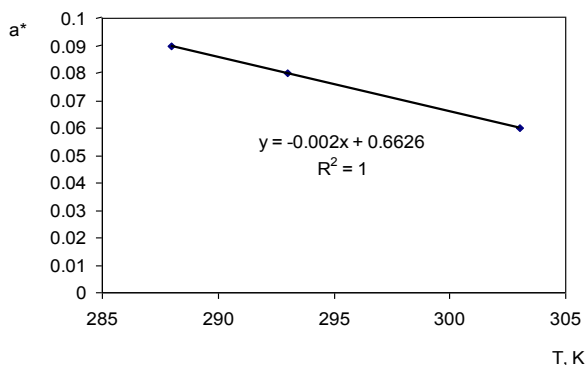
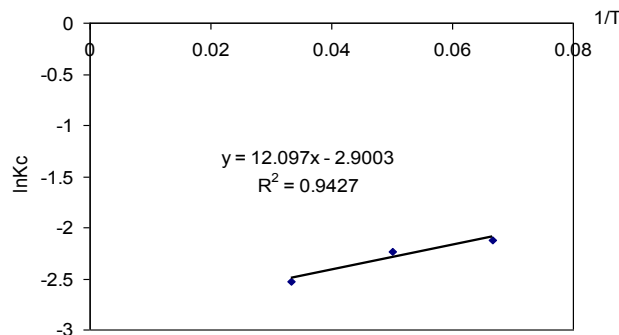


Рисунок 3 – Кінетика поглинання NH_4^+ з модельних розчинів

Рисунок 4 – Вплив температури на адсорбцію іонів NH_4^+ на цеолітіРисунок 5 – Залежність константи рівноваги (K_c) від температури процесу адсорбції

Таблиця 1 – Зміна термодинамічних параметрів процесу адсорбції з температурою

T, K	$1/T$	a^* , г/г.адс	K_c	$\ln K_c$	ΔG_0 , кДж/моль	ΔS_0 , кДж/моль·К	ΔH_0 , кДж/моль
288	0.06	0.09	0.11	-2.12	-5.08	-0.034	-0.101
293	0.05	0.08	0.106	-2.23	-5.45		
303	0.033	0.06	0.08	-2.52	-6.36		

Зміна стандартної вільної енергії ΔG_0 з негативними значеннями для -5.08, -5.45 та -6.72 кДж / моль у досліджуваному діапазоні температур свідчить про те, що процес адсорбції у вказаних умовах самовільний. Крім того, враховуючи те, що $-20 \text{ кДж/моль} < \Delta G_0 < 0 \text{ кДж/моль}$, процес адсорбції іонів амонію цеолітом проходить за механізмом фізичної адсорбції.

Висновки. Досліджено поглинання іонів амонію в статичних та динамічних умовах. Розраховани коефіцієнт дифузії іонів амонію в порах сорбенту. Враховуючи значення коефіцієнту дифузії можна зробити висновок, що процес адсорбції протікає у внутрішньободифузійній області. Результати досліджень впливу температури на процес адсорбції вказують, що процес є екзотермічним та спонтанним. Значення теплового ефекту та ізобарно-ізотермічного потенціалу процесу адсорбції іонів амонію природним цеолітом вказують на іонообмінний процес та фізичну адсорбцію.

Список літератури

1. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. / [H. Zheng, L. Han, H. Ma та ін.]. // Journal of hazardous materials. – 2008. – №158. – С. 577–584.
2. Arbuznikov A. Relationships between the structure of a zeolite and its adsorption properties / A. Arbuznikov, V. Vasilyev, A. Goursot. // Surface Science. – 1998. – №397. – С. 395–405.
3. Tomazović B. The properties of the NH_4 -clinoptilolite. Part 1 / B. Tomazović, T. Čeranić, G. Sijarić. // Zeolites. – 1996. – №16/4. – С. 301–308.
4. Water Sorption Purification from Ammonium Pollution / [M. Malovanyu, G. Sakalova, N. Chornomaz and others] // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7. – N. 3. – С. 355-358.
5. Строение и диффузионная подвижность внекаркасной подсистемы в гидратированных аммонийных формах цеолитов клиноптилолита и шабазита / Н.К. Мороз, Ю.В. Сереткин, И.С. Афанасьев, В.В. Бакакин // Журн. структур. химии. –2002,– Том 4. –

С. 642 – 648

6. Ammonia removal by use of clinoptilolite / S.E. Jorgensen, O. Libor, K. Lea Graber and K. Barkacs // Water Research. – 1976. – № 10. – p. 213-224.
7. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. / [H. Zheng, L. Han, H. Ma та ін.]. // Journal of hazardous materials. – 2008. – №158. – P. 577–584.
8. Гумницький Я.М. Внешнедиффузионная кинетика адсорбции ионов аммония в присутствии других ионов. /Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш, О.В. Мацуська//Восточно-европейский журнал передовых технологий.- 2013.-№2/6 (62).- С.30-34.
9. Tychengulova A. Molecular dynamics simulation of thermodynamic and transport properties of H-bonded low-temperature substances / A. Tychengulova, A. Aldiyarov, A. Drobyshev // Физика низких температур. - 2015. - Т. 41, № 6. – С. 582–587.
10. An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: kinetics, isotherms, and thermodynamics. / [A. Alshameri, C. Yan, Y. Al-Ani та ін.]. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2014. – №45(2). – С. 554–564.
11. Chattoray D. K. Thermodynamica of adsorption on interphases /D.K. Chattoray // PINSА. – 2001. – №6. – С. 663–685.
12. Sabadash V. Thermodynamics of (NH_4^+) cation adsorption under static conditions. / V. Sabadash, J. Gumnitsky, O. Lyuta, I. Pochapska// Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Volume 12, number 2. – P. 143–146.

References (transliterated)

1. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. / [H. Zheng, L. Han, H. Ma та ін.]. // Journal of hazardous materials. – 2008. – №158. – С. 577–584.
2. Arbuznikov A. Relationships between the structure of a zeolite and its adsorption properties / A. Arbuznikov, V. Vasilyev, A. Goursot. // Surface Science. – 1998. – №397. – С. 395–405.
3. Tomazović B. The properties of the NH_4 -clinoptilolite. Part 1 / B. Tomazović, T. Čeranić, G. Sijarić. // Zeolites. – 1996. – №16/4. – P. 301–308.
4. Water Sorption Purification from Ammonium Pollution / [M. Malovanyu, G. Sakalova, N. Chornomaz and others] // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7. – N. 3. – P. 355-358.
5. Stroyniye i diffuzionnaya podvizhnost' vnekarkasnoy podsystemy vgidratirovannykh ammoniynykh formakh tseolitoiv klinoptilolita i

- shabazita / N.K. Moroz, YU.V. Seretkin, I.S. Afanas'yev, V.V. Bakakin // Zhurn. struktur. khimii. –2002,- Tom, -№ 4.-S. 642 – 648.
6. Ammonia removal by use of clinoptilolite / S.E. Jorgensen, O. Libor, K. Lea Graber and K. Barkacs // Water Research. – 1976. – № 10. – p. 213-224.
 7. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. / [H. Zheng, L. Han, H. Ma та ін.]. // Journal of hazardous materials. – 2008. – №158. – P. 577–584.
 8. Gumnit'skiy YA.M. Vneshnediffuzionnaya kinetika adsorbtsii ionov ammoniya v prisutstvii drugih ionov. /YA.M. Gumnit'skiy, V.V. Sabadash, O.V. Matsus'ka//Vostochno-yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy.- 2013.-№2/6 (62).- S.30-34.
 9. Tychengulova A. Molecular dynamics simulation of thermodynamic and transport properties of H-bonded low-temperature substances / A. Tychengulova, A. Aldiyarov, A. Drobyshev // Физика низких температур. - 2015. - Т. 41, № 6. - С. 582-587.
 10. An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: kinetics, isotherms, and thermodynamics. / [A. Alshameri, C. Yan, Y. Al-Ani та ін.]. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2014. – №45(2). – С. 554–564.
 11. Chatteray D. K. Thermodynamica of adsorption on interphases /D.K. Chatteray // PINSА. – 2001. – №6. – С. 663–685.
 12. abadash V. Thermodynamics of (NH₄⁺) cation adsorption under static conditions. / V. Sabadash, J. Gumnit'skiy, O. Lyuta, I. Pochapska// Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Volume 12, number 2. – P. 143–146.

Надійшла (received) 10.03.19.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Гумницький Ярослав Михайлович (Гумницький Ярослав Михайлович, Gumnit'skiy Jaroslav) – доктор технічних наук, професор кафедри екології та збалансованого природокористування. Національний університет «Львівська політехніка»; Львів, Україна; E-mail: jgumnit'skiy@ukr.net ORCID 0000 0003 0464 9782.

Сабадаш Віра Василівна (Сабадаш Вера Васильевна, Sabadash Vira) – кандидат технічних наук, доцент кафедри екології та збалансованого природокористування. Національний університет «Львівська політехніка»; Львів, Україна; Тел. 0972134381 E-mail: virasabadash@gmail.com ORCID 0000 0002 6091 4053.