



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 66.081.32; 66.087.4

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12023

### Сорбция ионов двухвалентных металлов из водных растворов на активированном угле с его последующим электрофлотационным выделением

Алёна Дмитриевна Стоянова<sup>1✉</sup>, Анастасия Юрьевна Чечерина<sup>1</sup>,  
Арина Витальевна Иванова<sup>1</sup>, Анастасия Михайловна Гайдукова<sup>1</sup>,  
Татьяна Владимировна Конькова<sup>1</sup>, Виктор Михайлович Мухин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, milyutina\_alena\_rhtu@mail.ru<sup>✉</sup>

<sup>2</sup>АО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь, Россия

**Аннотация.** В настоящее время существует большое количество методов очистки сточных вод от ионов металлов. Одним из ведущих методов является сорбционный процесс. Преимуществом сорбционной очистки является возможность извлечения веществ из многокомпонентных смесей и высокая эффективность при небольших концентрациях загрязнений сточных вод.

Целью данной работы являлось исследование сорбционной способности активированного угля марки «ОУ-Б» по отношению к ионам металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ). Ставились следующие задачи: установление оптимальных параметров для проведения сорбции в статическом режиме, аппроксимация полученных данных линейными формами кинетических и адсорбционных уравнений, а также способность отделения частиц угля от водного раствора методом электрофлотации.

Для изучения закономерностей использовались следующие методы исследования: низкотемпературная адсорбция азота, атомно-абсорбционная спектроскопия, нефелометрия.

Экспериментально были установлены оптимальные параметры для проведения сорбции в статическом режиме (масса навески угля, время процесса, начальная концентрация ионов металлов). Максимальная степень извлечения ионов металлов в процессе сорбции достигалась при соотношении угля к водному раствору 1:133 за 60 минут процесса и равна 82% для  $\text{Cu}^{2+}$ , 73% для  $\text{Zn}^{2+}$  и 63% для  $\text{Mn}^{2+}$ .

Полученные результаты сорбции были проанализированы с помощью кинетических моделей Зельдовича-Чена-Клейтона, псевдопервого, псевдвторого порядков и адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Дубинина-Радушкевича, Флори-Хиггинса. Анализ показал, что сорбция  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  на угле ОУ-Б проходит по механизму физической адсорбции, которая описывается сорбционными моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и кинетической моделью Зельдовича-Чена-Клейтона.

Непростой с технологической точки зрения задачей является разделение отработанных сорбентов и водной фазы вследствие малых размеров частиц угля. В статье показана перспективность применения электрофлотации для извлечения угля ОУ-Б из водных растворов: степень извлечения частиц угля достигала 97-99% при добавлении в раствор катионного или неионогенного ПАВ.

**Ключевые слова:** сорбция, активированный уголь, медь(II), цинк(II), марганец(II), электрофлотация, водные растворы.

**Для цитирования:** Стоянова А.Д., Чечерина А.Ю., Иванова А.В., Гайдукова А.М., Конькова Т.В., Мухин В.М. Сорбция ионов двухвалентных металлов из водных растворов на активированном угле с его последующим электрофлотационным выделением // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 1. С. 101-110. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12023>



Original article

## Sorption of divalent metal ions from aqueous solutions on activated carbon with its further separation through electroflotation

Alyona D. Stoyanova<sup>1✉</sup>, Anastasia Yu. Checherina<sup>1</sup>, Arina V. Ivanova<sup>1</sup>,  
Anastasia M. Gaidukova<sup>1</sup>, Tatiana V. Konkova<sup>1</sup>, Viktor M. Mukhin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mendeleev Russian Chemical-Technological University, Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes, Moscow, Russia, milyutina\_alena\_rhtu@mail.ru<sup>✉</sup>

<sup>2</sup>ENPO “Neorganika”, Elektrostal, Russia

**Abstract.** Currently, there are multiple methods for wastewater treatment from metal ions. One of the leading methods is the sorption process. The advantage of sorption purification is its ability to extract substances from multi-component mixtures and its high efficiency with low concentrations of wastewater contamination.

The purpose of this work was to study the sorption capacity of the “OU-B” activated carbon in relation to metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ). The following tasks were set: establishing optimal parameters for sorption in a static mode, approximating the obtained data by linear forms of kinetic and adsorption equations, as well as obtaining the ability to separate coal particles from aqueous solutions by electroflotation.

To study the patterns, we used the following research methods: low-temperature nitrogen adsorption, atomic absorption spectrometry, and nephelometry.

The optimal parameters for sorption in a static mode (sample size of coal, process time, initial concentration of metal ions) were established experimentally. The maximum degree of extraction of metal ions in the course of sorption was achieved with a 1:133 ratio of coal to aqueous solution during 60 minutes and was 82% for  $\text{Cu}^{2+}$ , 73% for  $\text{Zn}^{2+}$ , and 63% for  $\text{Mn}^{2+}$ .

The obtained sorption results were analysed using the kinetic models of Zeldovich-Chen-Clayton of pseudo-first and pseudo-second order and adsorption models of Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, and Flory-Higgins. The analysis showed that the sorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , and  $\text{Mn}^{2+}$  on OU-B carbon occurred according to the mechanism of physical adsorption, which was described by the sorption models of Langmuir and Freundlich and the Zeldovich-Chen-Clayton kinetic model.

The separation of used sorbents and the aqueous phase was a difficult task from a technological point of view due to the small size of carbon particles. The article showed the prospects of using electroflotation for extracting OU-B carbon from aqueous solutions: the degree of extraction of coal particles reached 97-99% when cationic or non-ionic SAS were added to the solution.

**Keywords:** sorption, activated carbon, copper(II), zinc(II), manganese(II), electroflotation, aqueous solutions.

**For citation:** Stoyanova A.D., Checherina A.Yu., Ivanova A.V., Gaidukova A.M., Konkova T.V., Mukhin V.M. Sorption of divalent metal ions from aqueous solutions on activated carbon with its further separation through electroflotation. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(1): 101-110. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12023>

### Введение

Вода – основной источник жизни, который необходимо беречь ради будущего поколения. По прогнозам Всемирной организации здравоохранения, более трех миллиардов человек всего населения Земли не будет иметь доступ к чистым источникам воды уже к 2025 году. Треть населения планеты на данный момент испытывает нехватку в водных ресурсах, и в дальнейшем такая тенденция будет только расти [1].

Согласно статистическим данным, именно гальваническая промышленность

считается основным источником образования сточных вод, которые содержат высокие концентрации таких элементов, как марганец, медь, цинк и другие металлы.

Среди известных способов очистки малоконцентрированных сточных вод, в том числе гальванических стоков, одним из перспективных методов является сорбция. Метод набирает все большую популярность вследствие высокой эффективности извлечения металлов и отсутствия дополнительных загрязнителей по сравнению с другими методами [2-7].



В настоящее время актуальной задачей является поиск эффективных активированных углей, обладающих высокой адсорбционной способностью по отношению к двухвалентным ионам металлов. Так в статье [8] были проведены исследования сорбционного извлечения  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  из водных растворов на активированном угле (ОАО «Ирбитский химфарм завод»), в течение 1 часа при соотношении угля к раствору 1:50. Однако степень извлечения ионов металлов не превышала 20%.

Исследования на активированном угле БАУ-А показали, что уголь очищает водные растворы от  $\text{Cu}^{2+}$  по механизму простой физической адсорбции, которая описывается уравнением Ленгмюра. Сорбционная способность БАУ-А увеличивалась от 0.9 до 2.5 мг/г при повышении pH в диапазоне 4-6.7 [9].

Непростой с технологической точки зрения задачей является разделение отработанных порошковых углей и водной фазы [10] вследствие того, что размеры частиц таких сорбентов достигают значений 5-10 мкм и их извлечение классическими методами (седиментация, фильтрация) затруднено. В качестве альтернативного метода для извлечения порошковых углей предложен метод электрофлотации [11].

В процессе электрофлотации происходит разделение твердой и жидкой фазы исследуемого раствора за счет образования флотокомплексов «частица загрязнения – пузырек газа  $\text{O}_2/\text{H}_2$ », которые всплывают на поверхность жидкости и образуют пенный слой [11].

Эффективность электрофлотационного метода очистки воды обусловлена тем, что он позволяет удалять из воды загрязнения, которые невозможно удалить другими методами, такими как фильтрация или коагуляция. Кроме того, данный метод является экологически безопасным, так как не требует использования химических реагентов, которые могут

негативно влиять на окружающую среду [12].

Ранее авторами [13] было изучено влияние флокулянтов на процесс электрофлотационного извлечения порошкового активированного угля ОУ-А. Было установлено, что наиболее эффективно частицы угля ОУ-А извлекаются в присутствии неионогенного флокулянта Superfloc N-300 ( $\alpha=91-94$  % в кислой, нейтральной и слабощелочной среде, в течение 10 мин).

Влияние концентраций поверхностно-активных веществ (ПАВ) и ионов двухвалентных металлов ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) на эффективность процесса электрофлотационного извлечения углеродного наноматериала было изучено в статье [14]. Исследования показали, что наиболее эффективно наноматериал извлекался в присутствии 100 мг/дм<sup>3</sup> ПАВ, 10 мг/дм<sup>3</sup>  $\text{Co}^{2+}$  или 100 мг/дм<sup>3</sup>  $\text{Ni}^{2+}$ .

На основании вышеописанных и ранее проведенных исследований, была поставлена цель исследовать сорбционную способность порошкового активированного угля по отношению к ионам металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) и возможность отделения частиц угля от водного раствора методом электрофлотации.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был использован порошковый активированный уголь марки «ОУ-Б», предоставленный компанией АО «ЭНПО «Неорганика» (г. Электросталь, ГОСТ 4453–74).

Для определения текстурных характеристик сорбента, проводили предварительную активацию навески угля ОУ-Б при 200°C и остаточном давлении 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. в течение 4 ч. Далее измеряли изотермы адсорбции-десорбции азота на объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome) при температуре 77 К. Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) образцов рассчитывали методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), объем микропор ( $V_{микро}$ ) – по уравнению Дубинина-

Радушкевича (ДР). Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор  $V_{\Sigma}$  определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0.95, средний диаметр мезопор ( $D_{\text{мезо}}$ ) – методом Баррета-Джойнера-Халеды (БДХ) по десорбционной ветви изотермы [15].

Для проведения сорбционных исследований в статических условиях готовились модельные водные растворы, содержащие ионы двухвалентных металлов ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) концентрацией 10-500 мг/дм<sup>3</sup>. Для приготовления растворов использовались реактивы  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{MnCl}_2$  марок «чда». В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода.

В каждом эксперименте объем модельного раствора составлял 40 см<sup>3</sup>, pH среды доводили до значения 3-3.5 с помощью 1 М раствора HCl с использованием магнитной мешалки (20±2°C). Точность значений контролировали иономером И-160 МИ. При постоянном перемешивании (160 об/мин) добавляли рассчитанную навеску активированного угля (0.1-0.5 г) и осуществляли контакт фаз в течение 5-105 минут в зависимости от эксперимента. По истечению времени сорбционного процесса брали пробу, отфильтровывали на бумажном фильтре марки «Синяя лента» и отправляли на анализ.

Определение концентрации ионов металлов растворах проводилось на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Величину адсорбции ионов металлов  $q$  (мг/г) рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{(C_0 - C_1) \cdot V}{m},$$

эффективность извлечения ионов металлов из водных растворов оценивали степенью извлечения  $\alpha$  по формуле:

$$\alpha = \frac{(C_0 - C_1)}{C_0} \times 100\%,$$

где  $C_0$  и  $C_1$  – исходная и равновесная концентрация ионов металла, мг/дм<sup>3</sup>;

$V$  – объем анализируемого раствора, дм<sup>3</sup>;  
 $m$  – масса навески угля, г.

Адсорбционное равновесие сорбции двухвалентных ионов анализировали с помощью адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Дубинина-Радушкевича, Флори-Хиггинса [16]. Анализ полученных кинетических кривых сорбции проводили с помощью моделей псевдопервого, псевдвторого порядков, а также модели Зельдовича-Чена-Клейтона [16].

Процесс электрофлотационного извлечения отработанного активированного угля ОУ-Б проводили в непроточном электрофлотаторе с нерастворимыми анодом (ОРТА) и катодом (сетка из нержавеющей стали) [17, 18]. Для исследований готовились водные суспензии отработанного активированного угля ОУ-Б, стабилизированные поверхностно активными веществами (ПАВ) различной природы: катионный ПАВ – Катинол; анионный ПАВ – NaDDS; неионогенный ПАВ – Triton X-100.

Для проведения электрофлотации в колбах объемом 500 мл готовились модельные растворы следующего состава: навеска отработанного угля ОУ-Б (0.3 г); ПАВ (0.1 г/дм<sup>3</sup>); фоновая соль  $\text{NaNO}_3$  (1 г/дм<sup>3</sup>); дистиллированная вода.

Электрофлотацию проводили при pH 10, при постоянной объемной плотности тока 0.4 А/дм<sup>3</sup>. В течении процесса и по истечению 30 минут электрофлотации осуществлялся отбор проб для определения остаточной содержание частиц угля в исследуемом растворе. Мерой содержания частиц ОУ-Б являлась мутность, определяемая нефелометрическим методом на портативном мутномере HANNA HI98703-02.

Эффективность электрофлотационного процесса извлечения активированного угля оценивали степенью извлечения  $\alpha$  (%) по формуле:

$$\alpha_{\text{ЭФ}} = \frac{(M_{\text{исх}} - M_{\text{кон}})}{M_{\text{исх}}} \times 100\%,$$

Таблица 1. Характеристики активированного угля марки «ОУ-Б»

Table 1. Properties of the OU-B activated carbon

Технические характеристики			
рН водной вытяжки	Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	Массовая доля, %, не более:	
		Зола общей	Железа в перерасчете на Fe <sup>3+</sup>
4-6	210	6	0.2
Текстурные характеристики			
S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>мезо</sub> , нм
825	0.65	0.41	3.8

Таблица 2. Влияние массы навески угля ОУ-Б на сорбционное извлечение ионов двухвалентных металлов

Table 2. Influence of the sample size of OU-B carbon on the sorption extraction of divalent metal ions

m (ОУ-Б), г	Т:Ж	α (Me <sup>2+</sup> ), %		
		Mn	Zn	Cu
0.05	1:800	45.8	57.5	61.1
0.1	1:400	51.0	62.4	66.0
0.2	1:200	54.4	68.6	72.2
0.3	1:133	62.3	73.3	82.2
0.4	1:100	63.5	74.2	82.8
0.5	1:80	63.8	74.5	83.4

Условия экспериментов: рН = 3, C(Me<sup>2+</sup>) = 100 мг/дм<sup>3</sup>, V<sub>р-ра</sub> = 40 см<sup>3</sup>, τ = 90 мин

где M<sub>исх</sub>, M<sub>кон</sub> – соответственно исходная и конечная мутность водного раствора, NTU.

### Обсуждение результатов

Активированный уголь ОУ-Б представляет собой тонкодисперсный порошок, технические и текстурные характеристики которого приведены в таблице 1.

Полученная изотерма адсорбции-десорбции азота на образцах частиц угля ОУ-Б при температуре 77 К относится ко II типу по классификации БДДТ (Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера), по которой можно предположить, что сорбция на угле ОУ-Б будет проходить по механизму полимолекулярной адсорбции. Результаты исследования текстурных характеристик угля ОУ-Б позволили определить, что данный уголь обладает большой удельной поверхностью с преимущественно микропористой структурой.

Были проведены исследования сорбционного процесса извлечения ионов двухвалентных металлов (Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) в зависимости от соотношения угля

к раствору Т:Ж (таблица 2). Эксперименты проводились при рН 3 в течении 1.5 часов, объем раствора составлял 40 см<sup>3</sup> с начальной концентрацией металла 100 мг/дм<sup>3</sup>.

В ходе экспериментов было установлено, что при повышении массы навески угля с 0.05 г до 0.3 г ОУ-Б степень извлечения металлов увеличивается, а величина сорбции уменьшается с 49 до 5 мг/г вне зависимости от металла. При увеличении навески угля с 0.3 до 0.5 г значения степеней сорбционного извлечения ионов металлов практически не меняется: для Cu<sup>2+</sup> – 82-83%; Zn<sup>2+</sup> – 73-74%; Mn<sup>2+</sup> – 62-63%. Таким образом можно сделать вывод, что увеличение навески до 0.5 г нецелесообразно. Рекомендуемое соотношение угля к водному раствору составляет 1:133.

Далее были получены кинетические данные (рис.1), необходимые для определения оптимального времени, при котором устанавливается сорбционное равновесие. Исследования проводились при учете результатов предыдущих экспериментов: рН 3, начальная концентрация

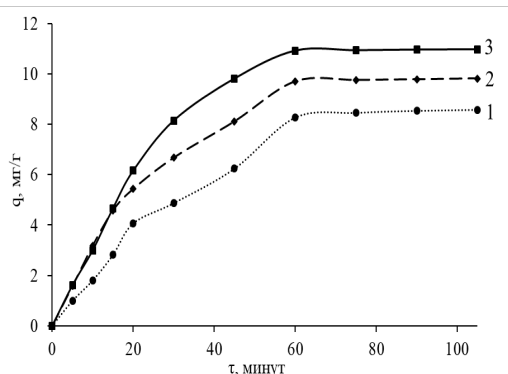


Рис. 1. Кинетическая зависимость сорбции ионов двухвалентных металлов на активированном угле ОУ-Б: 1 –  $Mn^{2+}$ ; 2 –  $Zn^{2+}$ ; 3 –  $Cu^{2+}$ . Условия эксперимента:  $pH=3$ ,  $C(Me^{2+})=100$  мг/дм<sup>3</sup>,  $V_{p-pa}=40$  см<sup>3</sup>,  $m(OU-B)=0.3$  г

Fig. 1. Kinetic dependence of sorption of divalent metal ions on the OU-B activated carbon: 1 –  $Mn^{2+}$ ; 2 –  $Zn^{2+}$ ; 3 –  $Cu^{2+}$ .

$Me^{2+}$  100 мг/дм<sup>3</sup>: объем раствора 40 см<sup>3</sup>, масса ОУ-Б 0.3 г.

Проведенные исследования в статических условиях показали, что сорбционное равновесие достигается после 60 минут процесса для всех ионов металлов. При дальнейшем увеличении времени до 105 мин существенного изменения величины адсорбции не наблюдалось, а степень извлечения исследуемых металлов после 1 часа сорбционного процесса практически не изменяются:  $\alpha(Cu^{2+})=82\%$ ;  $\alpha(Zn^{2+})=73\%$ ;  $\alpha(Mn^{2+})=63\%$ .

Кинетические экспериментальные данные (рисунок 1) были аппроксимированы линейными формами кинетических моделей Зельдовича-Чена-Клейтона, псевдопервого и псевдвторого порядков [14]. Полученные математическими расчетами константы и коэффициенты детерминации приведены в таблице 3.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что процесс сорбции ионов двухвалентных металлов можно описать моделью Зельдовича-Чена-Клейтона, в которой учитывается процесс десорбции сорбата с поверхности сорбента. Таким образом, с увеличением степени

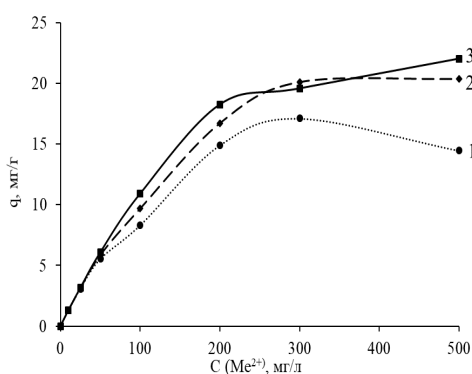


Рисунок 2 – Влияние начальной концентрации  $Me^{2+}$  в водном растворе на сорбцию на активированном угле ОУ-Б:

1 –  $Mn^{2+}$ ; 2 –  $Zn^{2+}$ ; 3 –  $Cu^{2+}$ . Условия эксперимента:  $pH=3$ ,  $\tau=60$  мин,  $V_{p-pa}=40$  см<sup>3</sup>,  $m(OU-B)=0.3$  г

Fig. 2. Influence of the initial concentration of  $Me^{2+}$  in an aqueous solution on sorption on OU-B activated carbon:

1 –  $Mn^{2+}$ ; 2 –  $Zn^{2+}$ ; 3 –  $Cu^{2+}$ .

заполнения поверхности активированного угля часть ионов металлов может десорбироваться и освобождать сорбционные центры для последующей сорбции. Кроме того, по соотношению константы десорбции  $\beta$  и начальной скорости адсорбции  $k_Z$  в модели Зельдовича-Чена-Клейтона ( $\beta/k_Z < 100$ ) можно предполагать, что процесс сорбции физический.

Экспериментальные данные по влиянию начальной концентрации  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  на их сорбционное извлечение из водных растворов на активированном угле ОУ-Б представлены на рисунке 2.

Было установлено, что величина сорбции  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  с ростом их концентрации с 10 до 300 мг/дм<sup>3</sup> увеличивается (рис. 2). Максимальная сорбционная способность активированного угля ОУ-Б фиксируется при концентрации  $Me^{2+}$  300 мг/дм<sup>3</sup>. При дальнейшем увеличении начальной концентрации ионов металлов сорбционная емкость остается на уровне 20-22 мг/дм<sup>3</sup> для  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ , а для  $Mn^{2+}$  падает с 17 до 14 мг/дм<sup>3</sup>. Это может быть связано с образованием ионных ассоциатов, сорбция которых в микропорах сорбента затруднена.

Таблица 3. Параметры кинетических моделей адсорбции ионов двухвалентных металлов на поверхности активированного угля ОУ-Б

Table 3. Parameters of kinetic models of adsorption of divalent metal ions on the surface of the OU-B activated carbon

Модель псевдопервого порядка			
Ион	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$q_e, \text{мг/г}$	$R^2$
$\text{Cu}^{2+}$	0.06	10.19	0.640
$\text{Zn}^{2+}$	0.05	8.76	0.669
$\text{Mn}^{2+}$	0.04	9.15	0.702
Модель псевдвторого порядка			
Ион	$k_2, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$q_e, \text{мг/г}$	$R^2$
$\text{Cu}^{2+}$	0.003	14.0	0.924
$\text{Zn}^{2+}$	0.004	12.1	0.947
$\text{Mn}^{2+}$	0.002	12.2	0.838
Модель Зельдовича-Чена-Клейтона			
Ион	$\beta, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$k_Z, \text{мг} \cdot \text{мин} \cdot \text{г}^{-1}$	$R^2$
$\text{Cu}^{2+}$	0.29	1.02	0.967
$\text{Zn}^{2+}$	0.34	0.96	0.982
$\text{Mn}^{2+}$	0.35	0.62	0.967

Анализируя экспериментальные данные исследования сорбционного равновесия можно заключить, что независимо от сорбируемого иона наиболее адекватными моделями для описания сорбционного равновесия являются модели Ленгмюра и Фрейндлиха (таблица 4). Коэффициент детерминации  $R^2$  для этих моделей составляет 0.92 и выше. Предполагается, что активированный уголь имеет энергетически неоднородную поверхность. Сорбционные центры энергетически не равнозначны друг другу за счет дефектов на поверхности угля, которые возникают в процессе его получения.

Наименее адекватной моделью можно считать модель Дубинина-Радушкевича. В связи с тем, что процесс сорбции протекает в растворах, возможно диффузионное торможение в микропорах угля и соответственно отсутствием объемного характера заполнения пористого пространства.

Электрофлотационное извлечение угля проводилось в модельных растворах в присутствии поверхностно-активных веществ, введение которых позволяет повысить устойчивость образуемых флото-

комплексов и значительно увеличить эффективность и интенсивность процесса [19]

По проведенным ранее исследованиям [11] было установлено, что при увеличении концентрации фоновой соли электропроводность раствора возрастает, соответственно повышается степень извлечения порошковых активированных углей, поэтому модельные растворы для электрофлотационных исследований содержали  $1 \text{ г/дм}^3 \text{ NaNO}_3$ .

Экспериментальные исследования процесса электрофлотационного извлечения отработанных частиц ОУ-Б проводили из водных растворов, стабилизированных ПАВ анионной, катионной и неионогенной природы. Результаты экспериментов представлены в таблице 5.

Полученные результаты позволяют установить, что на процесс извлечения угля влияет и природа ПАВ, и природа сорбата, который ранее был сорбирован на частицах угля ОУ-Б. Установлено, что если на угле были сорбированы  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$ , то электрофлотационный процесс будет протекать эффективно в присутствии неионогенного или катионного ПАВ (97-98%). Предварительная сорбция

Таблица 4. Параметры равновесных моделей сорбции ионов двухвалентных металлов на поверхности активированного угля ОУ-Б

Table 4. Parameters of equilibrium models of sorption of divalent metal ions on the surface of the OU-B activated carbon

Модель Ленгмюра			
Ион	$K_L$ , дм <sup>3</sup> /мг	$q_\infty$ , мг/г	$R^2$
Cu <sup>2+</sup>	-11.345	0.123	0.925
Zn <sup>2+</sup>	-10.5	0.147	0.932
Mn <sup>2+</sup>	-10.161	0.289	0.965
Модель Фрейндлиха			
Ион	$K_F$ , мг/г	$n_F$ , мг/дм <sup>3</sup>	$R^2$
Cu <sup>2+</sup>	3.065	2.624	0.974
Zn <sup>2+</sup>	2.642	2.562	0.984
Mn <sup>2+</sup>	2.182	2.659	0.954
Модель Темкина			
Ион	$f_T$ , мг <sup>2</sup> /Дж·г	$K_{Lo}$ , дм <sup>3</sup> /мг	$R^2$
Cu <sup>2+</sup>	0.331	3.649	0.948
Zn <sup>2+</sup>	0.346	2.940	0.915
Mn <sup>2+</sup>	0.421	2.389	0.888
Модель Дубинина-Радускевича			
Ион	$E$ , кДж/моль	$q_\infty$ , мг/г	$R^2$
Cu <sup>2+</sup>	7618.825	11.854	0.588
Zn <sup>2+</sup>	6926.631	11.340	0.598
Mn <sup>2+</sup>	3960.154	11.606	0.674
Модель Флори-Хиггинса			
Ион	$K_{FH}$ , дм <sup>3</sup> /мг	$n_{FH}$	$R^2$
Cu <sup>2+</sup>	0.0006	1.341	0.975
Zn <sup>2+</sup>	0.0007	1.374	0.944
Mn <sup>2+</sup>	0.0006	1.666	0.939

Таблица 5. Зависимость степени извлечения отработанного угля ОУ-Б из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы

Table 5. Dependence of the degree of extraction of used OU-B carbon from aqueous solutions in the presence of SAS of various natures

Показатель	Степень извлечения угля ОУ-Б $\alpha_{эф}$ , %								
	Triton X-100			NaDDS			Катинол		
	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
$\alpha_5$ , %	18	46	58	18	6	29	67	58	72
$\alpha_{30}$ , %	51	98	99	55	9	30	97	99	97
Условия экспериментов: pH= 10; $V_{p-ра}$ =500 см <sup>3</sup> ; $i_v$ =0.4 А/дм <sup>3</sup> ; C(ПАВ) = 100 мг/дм <sup>3</sup> ; C (NaNO <sub>3</sub> ) = 1 г/дм <sup>3</sup> ; m (ОУ-Б) = 0.3 г									

Mn<sup>2+</sup> на угле позволяет достигать высоких значений степени извлечения угля (97%) только в растворе катионного ПАВ, тогда как в присутствии неионогенного ПАВ по истечению 30 минут электрофлотации степень извлечения угля не превышает 55%. Стоит также отметить, что присутствие анионного ПАВ в водном растворе снижает эффективность

электрофлотационного процесса вне зависимости от природы сорбата.

### Заключение

Проведенные исследования позволили установить, что активированный уголь ОУ-Б является эффективным микропористым сорбентом для удаления Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> из водных растворов в статическом





режиме. Экспериментально показано, что максимальная степень извлечения ионов металлов в процессе сорбции достигается при соотношении угля к водному раствору 1:133 достигается за 60 минут процесса и равна 63-82% в зависимости от иона металла. Сорбционная емкость угля достигала 17-20 мг/дм<sup>3</sup>.

Сорбция Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> на угле ОУ-Б проходит по механизму физической адсорбции, которая описывается сорбционными моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и кинетической моделью Зельдовича-Чена-Клейтона.

### Список литературы/References

1. Connor R. The United Nations world water development report 2015: water for a sustainable world. France, UNESCO publishing, 2015; 1: 139.
2. Radhakrishnan K., Sethuramana L., Panjanathana R., Natarajana A., Solaiappanb V., Thilagaraja W.R. Biosorption of heavy metals from actual electroplating wastewater using encapsulated Moringa oleifera beads in fixed bed column. *Desalination and Water Treatment*. 2016; 57(8): 3572-3587.
3. Chirkst D.Je., Cheremisina O.V., Ivanov M.V., Chistjakov A.A., Zhadovskij I.T. Issledovanie kinetiki sorbcii kationov nikelja piroljuzitsoderzhashhim sorbentom. *Zapiski Gornogo instituta*. 2006; 169: 213-218. (In Russ.)
4. Kaljukova E.N. Kolichestvennyye harakteristiki processa sorbcii kationov nikelja (II) i marganca (II) na prirodnom sorbente opoke. *Bashkirskij himicheskij zhurnal*. 2009; 16(3): 54-58. (In Russ.)
5. Кас Je.M. Kinetika sorbcii tjazhelyh metallov iz poverhnostnoj vody na prirodnom i modifitsirovannom polijetileniminom klinoptolite Holinskogo mestorozhdenija. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2016; 16(1): 36-43. (In Russ.)
6. Akpomie K.G., Dawodu F.A. Efficient abstraction of nickel (II) and manganese (II) ions from solution onto an alkaline-modified montmorillonite. *Journal of Taibah University for Science*. 2014; 8(4): 343-356.
7. Kurdjumov V.R., Timofeev K.L., Mal'cev G.I., Lebed' A.B. Sorbcionnoe izvlechenie ionov

Для эффективной очистки водных растворов от частиц отработанного активированного угля ОУ-Б возможно использование метода электрофлотации. Степень извлечения частиц угля повышается до 97-99% при добавлении в раствор катионного или неионогенного ПАВ.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

nikelja (II) i marganca (II) iz vodnyh rastvorov. *Zapiski gornogo instituta*. 2020; 242: 209-217. (In Russ.)

8. Ryabinina E.I., Zotova E.E., Ponomareva N.I., Andreeva N.A. Sorption activity of apple pulp in relation to zinc, copper and nickel ions. *Applied information aspects of medicine*. 2015; 18(2): 78-82.

9. Linnikov O.D., Rodina I.V., Baklanova I.V., Suntsov A.Yu. Sorption of ions Cu(II) by activated carbon BAU-A. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2018; 18(4): 554-562. (In Russ.)

10. Ivanec M.G., Grinshpan D.D., Cygankova N.G., Nevar T.N., Makarevich S.E. Ochistka stochnyh vod razlichnogo sostava modifitsirovannymi ugol'nymi sorbentami. *Vesci nacyjanal'naj akadjemii navuk belarusi. Seryja himichnyh navuk*. 2011; 3: 70-75. (In Russ.)

11. Gaydukova A.M., Pokhvalitova A.A., Kon'kova T.V., Stoyanova A.D. The effect of salinity on the efficiency of wastewater treatment from iron (III) ions by electroflotosorption method. *ChemChemTech*. 2022; 65(12): 119-125.

12. Bjankina L.S., Vas'kova N.A., Hal'chenko I.G. Primenenie jelektrohimičeskogo metoda i modifitsirovannyh sorbentov dlja nejtralizacii himičeskogo zagrjaznenija stochnyh vod gal'vaničeskogo proizvodstva. *Nauchnye trudy Dal'rybvтуza*. 2011; 24: 20-24. (In Russ.)

13. Pokhvalitova A.A., Gaidukova A.M. Improving the efficiency of the electroflotation process of extracting the powder sorbent «OU-A» from a solution of sodium nitrate with the addition of flocculants. *Advances in chemistry and chemical technology*. 2021; 35(6): 141-143.



14. Milutina A.D., Gavrilova N.N., Kolesnikov V.A., Desyatov A.V. The influence of surfactants and hydroxides of nickel (II) and cobalt (II) on the efficiency of electroflotation extraction of carbon nanomaterials from aqueous solution. *Water: Chemistry and Biology*. 2017; 9: 78-83.

15. Gavrilova N.N., Nazarov V.V. Analiz poristoj struktury na osnove adsorbciionnyh dannyh: ucheb. posobie. Moskva, RHTU im. D. I. Mendeleeva, 2015, 132 p. (In Russ.)

16. Ali I., Kon'kova T., Kasianov V., Rysev A., Panglisch S., Mbianda X.Y., Habila M.A., Al Masoud N. Preparation and characterization of nano-structured modified montmorillonite for dioxidine antibacterial drug removal in water. *Journal of Molecular Liquids*. 2021; 331: 115770.

17. Kolesnikov A.V., Milyutina A.D., Desyatov A.V., Kolesnikov V.A. Electroflotation recovery of highly dispersed carbon materials from aqueous solutions of electrolyte. *Separation and Purification Technology*. 2019; 209: 73-78.

18. Kolesnikov V.A., Gaidukova A.M., Kolesnikov A.V., Gubin A.F., Vetlugin N.A. Electroflotation extraction of sparingly soluble rare-earth compounds in a multicomponent mixture from aqueous solutions containing chloride ions. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2020; 54(5): 856-862.

19. Meshalkin V.P., Kolesnikov V.A., Desyatov A.V., Milyutina A.D., Kolesnikov A.V. Physicochemical efficiency of electroflotation of finely divided carbon nanomaterial from aqueous solutions containing surfactants. *Doklady Chemistry*. 2017; 476(1): 219-222.

### Информация об авторах / Information about the authors

**А.Д. Стоянова** – доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, к.т.н., РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

**А.Ю. Чечерина** – аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

**А.В. Иванова** – магистрант 2 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

**А.М. Гайдукова** – доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, к.т.н., РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

**Т.В. Конькова** – профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, д.т.н., РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

**В.М. Мухин** – начальник лаборатории активных углей, эластичных сорбентов и катализаторов, д.т.н., АО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь, Россия

**A.D. Stoyanova** – associate professor of the department of technology of inorganic substances and electrochemical processes, candidate of technical sciences, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia, [milyutina\\_alena\\_rhtu@mail.ru](mailto:milyutina_alena_rhtu@mail.ru)

**A.Yu. Checherina** – postgraduate student of the department of technology of inorganic substances and electrochemical processes, candidate of technical sciences, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

**A.V. Ivanova** – master's student of 2 years of the department of technology of inorganic substances and electrochemical processes, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

**A.M. Gaydukova** – associate professor of the department of technology of inorganic substances and electrochemical processes, candidate of technical sciences, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

**T.V. Kon'kova** – professor of the department of technology of inorganic substances and electrochemical processes, PhD (technical sciences), Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

**V.M. Mukhin** – Head of the Laboratory of Active Coals, Elastic Sorbents and Catalysts, PhD (technical sciences), JSC «ENPO «Neorganika», Elektrostal, Russia

Статья поступила в редакцию 23.10.2023; одобрена после рецензирования 04.03.2024; принята к публикации 06.03.2024.

The article was submitted 23.10.2023; approved after reviewing 04.03.2024; accepted for publication 06.03.2024.