

## КІНЕТИЧНІ МОДЕЛІ ІЗОТЕРМ СОРБЦІЇ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Мільович С.С., Ченчак М.

Кафедра екології та охорони навколишнього середовища  
e-mail: [stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua](mailto:stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua)

Загострення екологічної проблеми щодо видалення іонів важких металів зі стічних та природних вод є прямим наслідком зростання індустріалізації та урбанізації. Динаміка цих процесів збільшує присутність іонів важких металів у навколишньому середовищі. В даний час різноманітні методи, такі як мембранні, електричні, хімічні, фітохімічні, іонообмінні та адсорбційні, широко застосовуються для очищення води. Серед них адсорбція та іонний обмін особливо цінуються за їх комерційну привабливість завдяки низьким експлуатаційним витратам, високій ефективності, простоті та екологічності, низькому енергоспоживанню та відсутності вторинного забруднення, що відповідає принципам сталого розвитку [1, 2].

Залежно від сили взаємодії між адсорбатом і адсорбентом адсорбцію поділяють на два типи, а саме фізичну адсорбцію та хімічну адсорбцію. Фізична сорбція характеризується низькою ентальпією та включає слабші сили, такі як сили Ван-дер-Ваальса, сили Лондона та полярні взаємодії. Хемосорбція відбувається, коли адсорбат і адсорбент взаємодіють з утворенням хімічних зв'язків. Хемосорбція призводить до утворення моношару адсорбату на адсорбенті, тоді як фізична сорбція призводить до утворення кількох шарів адсорбату на адсорбенті. Протягом останніх кількох десятиліть були розроблені різні моделі ізотерм адсорбції, щоб узагальнити взаємозв'язок термодинамічної рівноваги між адсорбатом і адсорбентом при постійних температурах. За кількістю параметрів моделі адсорбції поділяють на однопараметричні, двопараметричні, трипараметричні та моделі з більшою кількістю параметрів. Ізотермічна модель зазвичай використовується для дослідження механізмів адсорбції, адсорбційної здатності та властивостей адсорбенту в дослідженнях сорбції важких металів. Однак через обмеження моделі не всі ізотерми можуть відповідати експериментальним даним і описувати процес адсорбції важких металів адекватно і з прийнятними похибками. Вцілому, відомо понад 40 моделей ізотерм адсорбції [3, 4].

Ізотерми адсорбції мають велике значення для розробки, оптимізації промислових процесів адсорбції. В системі адсорбції весь процес від початку адсорбції до рівноваги визначається різними факторами, такими як рН розчину, температура, сила адсорбції, початкова концентрація адсорбату та природа адсорбенту [2].

Видалення іонів металів за допомогою сорбентів мають складний механізм, на який впливають термодинамічні, кінетичні та поверхневі фактори взаємодії. Процес сорбції може включати гідроліз і гідратацію іонів металів, іонний обмін, утворення комплексів і поверхневу взаємодію, утворення осадів, тощо [1]. Тому підбір моделі є непростим завданням.

Модель Генрі (однопараметрична) рідко використовується в дослідженнях адсорбції важких металів через її простоту та надто ідеалізовані припущення. Крім того, рівняння Генрі застосовне лише при низьких концентраціях металу, що робить його погано прогнозованою ізотермічною моделлю [2].

Серед двопараметричних моделей ізотерма Ленгмюра є однією з найпоширеніших ізотермою адсорбції важких металів через її простоту та однорідну одношарову адсорбцію. Модель Фрейндліха, на відміну від моделі Ленгмюра, не обмежується моношаровою адсорбцією і може також застосовуватися до багатошарової адсорбції. Модель Фрейндліха описує моношарову адсорбцію, коли хемосорбція є основним механізмом адсорбції; та багатошарову адсорбцію, коли фізична адсорбція є основним механізмом. Ще одну двопараметричну модель (Дубініна-Радускевича) використовують, зазвичай, для розрізнення фізичної та хімічної адсорбції важких металів. Модель Тьомкіна передбачає, що адсорбція є багатошаровим процесом, та придатна для опису адсорбції за виключенням високих і низьких концентрацій адсорбату в рідкій фазі [2, 5].

Моделі Сіпса, Тота та Редліча-Патерсона можуть забезпечити кращі прогнози для рівноважних даних, ніж модель Ленгмюра, оскільки це трипараметричні моделі, які поєднують моделі Ленгмюра та Фрейндліха та є більш гнучкими в оцінках параметрів. Модель БЕТ рідко використовують для опису сорбції важких металів, але модель має широке застосування для визначення характеристик сорбентів [5].

Сорбцію важких металів добре описує і модель Еловича [6]. При переважанні іонного обміну, автори пропонують кінетичну модель ізотерми іонного обміну, як для гомо- так і для гетеровалентного обміну [5,7].

У більшості випадків механізми адсорбції є невідомими або змішаними, тому ізотерми є корисним інструментом для дослідження механізмів адсорбції, та моделювання рівноважних даних. Підгонка даних рівноваги за різними теоретичними моделями ізотерм дає можливість обрати оптимальну модель, оцінюючи статистичні параметри [5].

Вибір найкращої моделі адсорбції вимагає деяких основних критеріїв. Головний критерій для вибору оптимальної моделі полягає в узгодженості функції ізотерми з експериментальними даними. Другий критерій – обрана модель ізотерми повинна бути термодинамічно здійсненою. Що передбачає:

- ізотермічна модель повинна бути лінійною, коли концентрація прямує до нуля,
- має бути кінцева ємність при найвищій концентрації,
- нахил має бути позитивним для всіх концентрацій.

Третім критерієм для вибору найкращої моделі ізотерми є зручність використання, що означає, що в ідеальних ситуаціях ізотерма має бути придатною для всіх розрахунків, таких як обчислення величини адсорбції від концентрації та навпаки.

При адсорбції важких металів для визначення оптимальної моделі ізотерми найчастіше використовують лінійний регресійний аналіз. Серед переваг методу є простота розрахунків, проте параметри моделі, отримані за допомогою нелінійної регресії, є більш точними. Оцінка параметрів за допомогою нелінійної регресії є дещо складною, що ускладнює її використання на практиці.

### Література

1. Tallat M., Jiawei Z., Ming L., Shiyang B., Jihong S. Comparison between synthetic and natural clinoptilolites for adsorptive removal of metal ions. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, 325, 129768. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2024.129768.
2. Xinyu C., Faysal H., Chengyu D., Jian L., Yiu Fai T., Shoffikul I., Yanbo Z. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. *Chemosphere*, 2022, 307(1), 135545. Doi:10.1016/j.chemosphere.2022.135545.
3. Al-Ghouti M. A., Da'ana D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393, 122383. Doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
4. Majd M.M -Kermani., V. K., Ghalandari V., Askari A., Sillanpää M. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020), *Science of The Total Environment*, 2022, 812, 151334. Doi:10.1016/j.scitotenv.2021.151334.
5. Jianlong Wang, Xuan Guo, Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere*, 2020, 258, 127279. Doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
6. Мільович С.С., Стерчо І.П. Кінетика сорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  на Сокириницькому клинотиліті. Модель Еловича. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*, 2023, 2 (50), С. 70-74. Doi: 10.24144/2414-0260.2023.2.70-74
7. Nagy, N.M., Kovács, E.M. & Kónya, J. Ion exchange isotherms in solid: electrolyte solution systems. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 308, 1017–1026. Doi:10.1007/s10967-015-4536-0.