УДК 544.4/.723:661.183.2:035.67

**Л.М. Солдаткина, Е.В. Сагайдак**

# КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ

*Изучена кинетика адсорбции анионных (метилового оранжевого, кислотного оранжевого, конго красного) и катионных (метиленового голубого, кристаллического фиолетового) красителей из водных растворов на активных углях БАУ-А, Фильтрасорб 300, Аквасорб 2000. Установлено, что кинетические кривые адсорбции красителей могут иметь плавный или ступенчатый характер в зависимости от природы красителя и адсорбента. Рассмотрена возможность применения кинетических уравнений псевдопервого и псевдовторого порядка для описания процесса адсорбции.*

**Ключевые слова**: красители, активные угли, кинетика адсорбции.

**Введение.** Среди физико-химических методов очистки сточных вод, загрязненных органическими веществами, эффективным методом является адсорбция. Обычно при адсорбционном выделении таких органических веществ, как синтетические красители, применяют различные адсорбенты: активные угли (АУ) [1 – 4], угольно-минеральные [5, 6] и природные [6, 7] материалы, отходы [8 – 12]. Несмотря на то, что в Украине АУ производятся в ограниченном количестве [13], они пока остаются наиболее распространенными адсорбентами, поскольку обладают значительной удельной поверхностью и имеют высокое сродство к органическим веществам.

Для определения оптимальных условий адсорбционной очистки сточных вод важными являются кинетические исследования. Обычно экспериментально полученные кинетические закономерности адсорбции органических веществ анализируют, сопоставляя их с теоретическими кинетическими моделями.

В работах [1, 14 – 16] при изучении кинетики адсорбции органических веществ на АУ была подробно рассмотрена роль внешнего и внутреннего массопереноса и предложены критериальные уравнения для определения коэффициентов массопереноса. Эти уравнения авторы использовали для построения теоретических кинетических кривых, которые сопоставляли с экспериментально полученными кинетическими кривыми адсорбции таких органических веществ, как фенол, *п*-нитроанилин, алифатические спирты.

Кинетика адсорбции анионных красителей (прямого чисто-голубого, конго красного, метилового оранжевого) изучена в [5] на угольно-

© Л.М.СОЛДАТКИНА, Е.В.САГАЙДАК, 2010

минеральном сорбенте (УМС). На основе анализа кинетических кривых в координатах относительной адсорбции от квадратного корня времени адсорбции сделан вывод о внутридиффузионном характере кинетики адсорбции анионных красителей на УМС. Рассчитаны коэффициенты диффузии этих красителей в поры адсорбента и установлено хорошее согласие полученных значений с величиной коэффициента внутренней диффузии красителей в зерна синтетических ионитов.

В [12] описаны экспериментально полученные кинетические кривые адсорбции катионных красителей (катионного синего 2К, катионного красно-фиолетового, катионного синего О, катионного розового 2С) гидролизным лигнином с помощью кинетических уравнений формальной кинетики. Выявлено, что применимость кинетического уравнения третьего порядка составляет 87,5%.

В [4, 9, 11] показаны кинетические закономерности адсорбции анионных и катионных красителей на адсорбентах различной природы с помощью достаточно простых кинетических уравнений псевдопервого (модель Лагергрена) и псевдовторого порядка. К сожалению, имеющиеся в литературе сведения по применению этих кинетических моделей для описания адсорбции красителей на АУ малочисленны и противоречивы [4, 11].

Цель настоящей работы – исследование кинетики адсорбции анионных и катионных красителей из водных растворов на гранулированных активных углях марок БАУ-А, Фильтрасорб 300, Аквасорб 2000 и анализ полученных экспериментальных данных с помощью кинетических моделей адсорбции псевдопервого и псевдовторого порядка.

Адсорбтивами служили анионные красители: метиловый оранжевый (МО), кислотный оранжевый (КО), конго красный (КК); катионные красители: метиленовый голубой (МГ) и кристаллический фиолетовый (КФ).

В качестве адсорбентов использовали активные угли: БАУ-А, Фильтрасорб 300 и Аквасорб 2000. БАУ-А (УПО "Сорбент", Россия) получен из древесины березы, а Фильтрасорб 300 ("Chemviron Carbon", Бельгия) и Аквасорб 2000 ("Jacobi Carbons AB", Швеция) – из специальных сортов битумизированного каменного угля.

Основные характеристики адсорбентов (удельная поверхность ($S_{уд}$), объем макропор ($V_{макропор}$), мезопор ($V_{мезопор}$), микропор ($V_{микропор}$), отношение объема макропор, мезопор и микропор к общему объему пор ($\frac{V_{макропор}}{V_{общ.пор}}$, $\frac{V_{мезопор}}{V_{общ.пор}}$ и $\frac{V_{микропор}}{V_{общ.пор}}$), насыпная масса (Δ), значение pH водной вытяжки ($pH_{водн.вытяжки}$)) представлены в табл.1 [17,18].

*Таблица 1. Основные характеристики активных углей*

| Показатель | Марка активного угля | | |
|---|---|---|---|
| | БАУ-А | Аквасорб 2000 | Фильтрасорб 300 |
| $S_{уд}$, м$^2$/г | 820 | 878 | 1000 |
| $V_{макропор}$, см$^3$/г | 0,64 | 0,03 | 0,40 |
| $V_{мезопор}$, см$^3$/г | 0,48 | 0,26 | 0,12 |
| $V_{микропор}$, см$^3$/г | 0,17 | 0,22 | 0,39 |
| $\frac{V_{макропор}}{V_{общ.пор}}$ | 0,50 | 0,06 | 0,44 |
| $\frac{V_{мезопор}}{V_{общ.пор}}$ | 0,37 | 0,51 | 0,13 |
| $\frac{V_{микропор}}{V_{общ.пор}}$ | 0,13 | 0,43 | 0,43 |
| $\Delta$, кг/м$^3$ | 240 | 440 | 460 |
| pH водн. вытяжки | 7,9 | 8,0 | 8,3 |

**Методика эксперимента.** Предварительно адсорбенты обеспыливали, подвергали трёхкратному кипячению, высушивали при 110°С в течение 24 ч и рассеивали для получения фракции с размером частиц 1 – 1,5 мм.

Адсорбцию красителей исследовали в статических условиях при встряхивании на вибраторе (скорость встряхивания – 115 кол/мин) по методике, изложенной в [19]. Концентрацию красителей в момент времени *t* определяли спектрофотометрически. Средняя ошибка определения адсорбции на основании данных трех параллельных измерений – 5%.

Для приготовления водных растворов использовали красители квалификации "ч.д.а" без дополнительной очистки. Исследовали водные растворы красителей с концентрацией $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ М. Фоновым электролитом служил 0,01 М NaCl. При таких условиях числа агрегации красителей МО и КО составили ~ 1,1, КФ и МГ ~2 [20], КК ~ 9 [1].

Опыты проводили при 20±1°С. Адсорбцию указанных красителей определяли при значениях pH исследуемых растворов, равных 6.

**Результаты и их обсуждение.** Проведенные эксперименты показали, что для всех исследованных красителей на БАУ-А кинетические кривые имеют обычный плавный характер (рис.1, *а*, 2, *а*). Адсорбционное равновесие на этом угле для анионных красителей и катионного красителя МГ наступает через 6, а для КФ – через 40 ч.

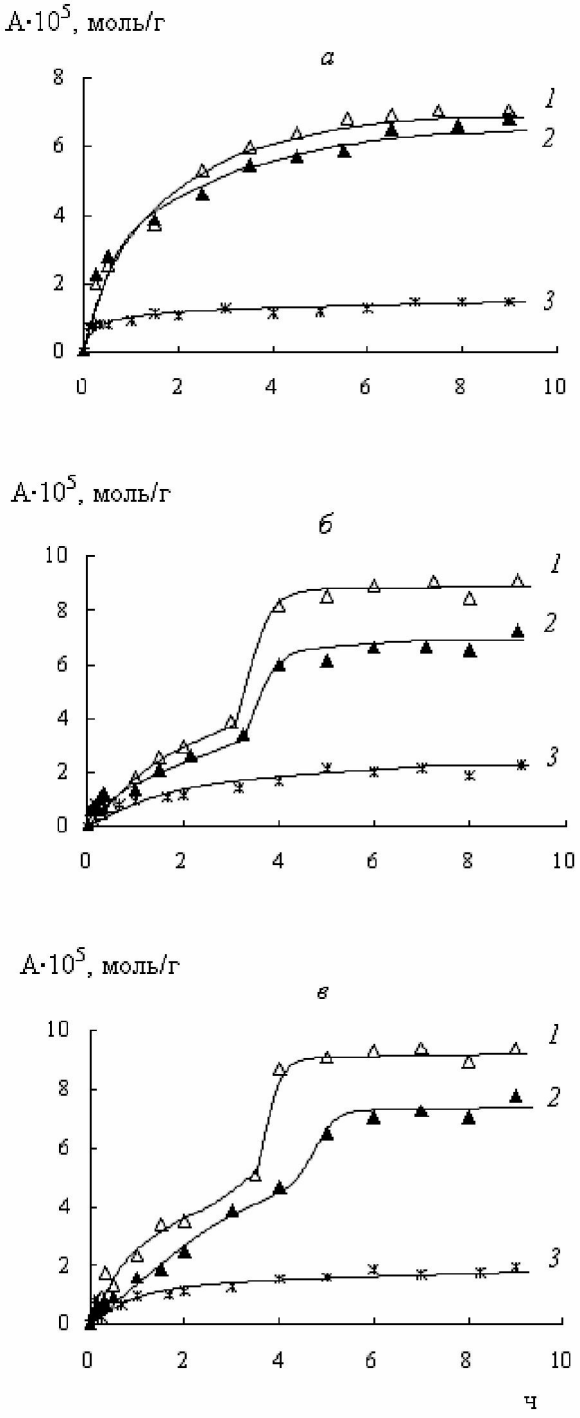


*Рис.1. Кинетика адсорбции анионных красителей на активных углях БАУ-А (а), Фильтрасорб 300 (б), Аквасорб 2000 (в): МО (1), КО (2) и КК (3)*

Кинетические кривые адсорбции красителя КК на всех исследованных АУ имеют практически одинаковый вид: плавный ход и небольшие значения адсорбции (см. рис.1).

Кинетические кривые адсорбции красителей МО, КО (см. рис.1, *б*, *в*) и МГ (см. рис. 2, *б*, *в*) на АУ Фильтрасорб 300 и Аквасорб 2000 характеризуются ступенчатым характером. Независимо от природы красителя на первом участке ступенчатой кинетической кривой адсорбция продолжается ~ 3 ч, на втором участке в течение последующих ~ 1 – 2 ч величина адсорбции красителей резко возрастает (в ~ 2 раза), а затем наступает адсорбционное равновесие.

Ступенчатый характер кинетических кривых адсорбции наблюдался для фракционированных полимеров на АУ [21]. Сопоставление рассмотренных ранее литературных данных и данных, полученных нами, позволяет сделать вывод: ступенчатый характер кинетических кривых адсорбции является следствием того, что адсорбция больших ионов красителей происходит на микропористых углях Фильтрасорб 300 и Аквасорб 2000. На первом этапе адсорбции существенную роль играет массоперенос на границе раздела фаз и взаимодействие красителей с поверхностью угля, а на втором – внутренняя диффузия красителя в доступные по размерам поры адсорбента, позволяющая красителю вновь адсорбироваться на внешней поверхности адсорбента.

Для анализа полученных кинетических кривых адсорбции красителей на АУ были применены две кинетические модели [9]: псевдопервого (модель Лагергрена) и псевдовторого порядка.

Интегральные уравнения кинетических моделей псевдопервого и псевдовторого порядка соответственно имеют вид:

$$\ln(A_{\text{равн}} - A) = \ln A_{\text{равн}} - \mathrm{k}_1 t\,, \qquad (1)$$

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{\mathrm{k}_2 A^2_{\text{равн}}} + \frac{1}{A_{\text{равн}}} t\,, \qquad (2)$$

ãäå $A$ – адсорбция в момент времени $t$; $A_{\text{равн}}$ – равновесная адсорбция; $\mathrm{k}_1$ – константа скорости адсорбции для модели псевдопервого порядка, $\mathrm{k}_2$ – то же для модели псевдовторого порядка.

Установлено, что кинетические кривые адсорбции КФ на активных углях Фильтрасорб 300 и Аквасорб 2000 описываются кинетическим уравнением псевдопервого порядка. Значения равновесной адсорбции, теоретически рассчитанные по уравнению псевдопервого порядка, близки к экспериментально найденным (табл. 2). При этом значения величин достоверности аппроксимации ($R^2$) для линейной формы кинетического уравнения достаточно высокие.

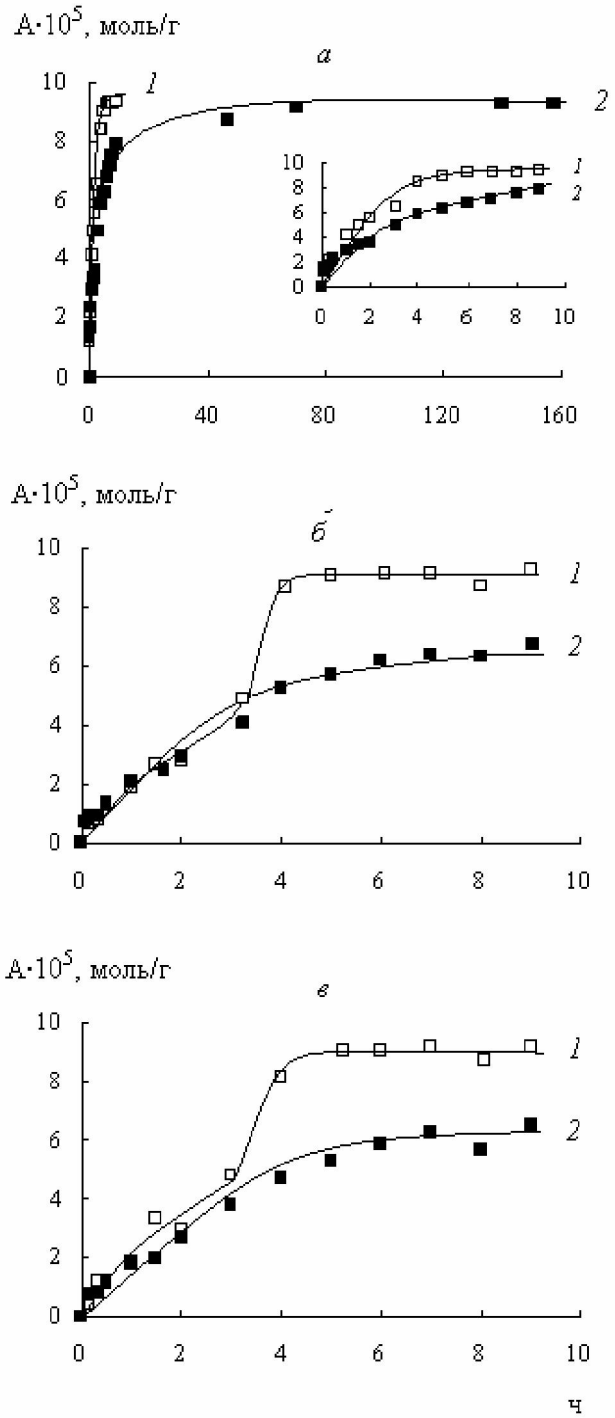


*Рис.2. Кинетика адсорбции катионных красителей на активных углях БАУ-А (а), Фильтрасорб 300 (б), Аквасорб 2000 (в): МГ (1), КФ (2)*

Следовательно, при адсорбции КФ на АУ Фильтрасорб 300 и Аквасорб 2000 определяющим является диффузионный процесс.

*Таблица 2. Константы кинетических моделей адсорбции анионных и катионных красителей для кинетических кривых обычного вида*

| Краситель | $A_{равн}^{эксп} \cdot 10^5$, моль/г | Модель кинетики | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\ln(A_{равн} - A) = \ln A_{равн} - k_1 t$ | | $\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_{равн}^2} + \frac{t}{A_{равн}}$ | | | |
| | | $k_1$, ч$^{-1}$ | $A_{равн} \cdot 10^5$, моль/г | $R^2$ | $k_2 \cdot 10^{-3}$, г/моль·ч | $A_{равн} \cdot 10^5$, моль/г | $R^2$ |
| | БАУ-А | | | | | | |
| МО | 7,1 | 0,50 | 6,3 | 0,929 | 15,1 | 7,7 | 0,984 |
| КО | 6,5 | 0,38 | 4,5 | 0,986 | 26,9 | 6,4 | 0,941 |
| КК | 1,5 | 0,22 | 0,7 | 0,791 | 146,0 | 1,5 | 0,983 |
| МГ | 9,3 | 0,80 | 12,3 | 0,895 | 5,9 | 11,1 | 0,982 |
| КФ | 9,3 | 0,05 | 5,0 | 0,861 | 5,1 | 9,4 | 1 |
| | Фильтрасорб 300 | | | | | | |
| КК | 2,1 | 0,29 | 1,6 | 0,945 | 31,9 | 2,5 | 0,906 |
| КФ | 6,4 | 0,40 | 7,0 | 0,970 | 4,1 | 8,8 | 0,915 |
| Аквасорб 2000 | | | | | | | |
| КК | 1,7 | 0,50 | 1,3 | 0,938 | 49,8 | 2,0 | 0,964 |
| КФ | 6,3 | 0,40 | 7,0 | 0,955 | 4,7 | 8,0 | 0,883 |

Для всех исследованных красителей на БАУ-А теоретически рассчитанные значения равновесной адсорбции по уравнению псевдопервого порядка заметно отличаются от экспериментально найденных, что не позволяет применять эту модель (см. табл. 2). Значения равновесной адсорбции красителей, теоретически рассчитанные по уравнению псевдовторого порядка, близки к экспериментально найденным. В этом случае значения величин достоверности аппроксимации для линейной формы кинетического уравнения также достаточно высоки.

Кинетика адсорбции КК на всех исследованных адсорбентах хорошо описывается кинетической моделью псевдовторого порядка. Полученные результаты позволяют рассматривать адсорбцию красителей МО, КО, МГ и КФ на БАУ-А, а также КК на всех исследованных углях как хемосорбционный процесс.

Ступенчатые кинетические кривые адсорбции красителей не удалось описать ни одним из приведенных выше уравнений. Однако установлено (табл. 3), что для всех ступенчатых кинетических кривых первый участок можно описать с помощью уравнения псевдопервого порядка, а второй участок не описывается ни одним из приведенных выше кинетических уравнений.

**Выводы.** Показано, что кинетическое уравнение псевдопервого порядка применимо для описания кинетики адсорбции красителя КФ на АУ Фильтрасорб 300 и Аквасорб 2000, псевдовторого порядка – для красителей МО, КО, МГ, КФ на БАУ-А, а КК – на БАУ-А, Фильтрасорб 300 и Аквасорб 2000. Установлено, что кинетические кривые адсорбции МО, КО, МГ на АУ Фильтрасорб 300 и Аквасорб 2000 характеризуются ступенчатым характером. Для таких систем первоначальный участок кинетических кривых хорошо описывается кинетическим уравнением псевдопервого порядка.

**Резюме.** Вивчено кінетику адсорбції аніонних (метилового жовтогарячого, кислотного жовтогарячого, конго червоного) та катіонних (метиленового блакитного, кристалічного фіолетового) барвників із водних розчинів на активному вугіллі БАВ-А, Фільтрасорб 300, Аквасорб 2000. Встановлено, що кінетичні криві адсорбції барвників можуть мати плавний або ступінчатий характер залежно від природи барвника та адсорбенту. Розглянута можливість застосування кінетичних рівнянь псевдопершого та псевдодругого порядку для описання процесу адсорбції.

*Таблица 3. Константы кинетических моделей адсорбции красителей для ступенчатых кинетических кривых*

| Краситель | $A_{равн}^{эксп}\cdot 10^5$, $\frac{моль}{г}$ | Модель кинетики | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\ln(A_{равн}-A)=\ln A_{равн}-k_1 t$ | | | | | | $\frac{t}{A}=\frac{1}{k_2 A_{равн}^2}+\frac{t}{A_{равн}}$ | | | | | |
| | | первый участок | | | второй участок | | | первый участок | | | второй участок | | |
| | | $k_1$, ч$^{-1}$ | $A_{равн}\cdot 10^5$, $\frac{моль}{г}$ | $R^2$ | $k_1$, ч$^{-1}$ | $A_{равн}\cdot 10^5$, $\frac{моль}{г}$ | $R^2$ | $k_2\cdot 10^{-3}$, $\frac{г}{моль\cdot ч}$ | $A_{равн}\cdot 10^5$, $\frac{моль}{г}$ | $R^2$ | $k_2\cdot 10^{-3}$, $\frac{г}{моль\cdot ч}$ | $A_{равн}\cdot 10^5$, $\frac{моль}{г}$ | $R^2$ |
| | Фильтрасорб 300 | | | | | | | | | | | | |
| МО | 9,0 | 0,18 | 8,7 | 0,979 | 1,34 | 251,6 | 0,961 | 4,50 | 7,4 | 0,579 | 1,02 | 16,1 | 0,554 |
| КО | 6,8 | 0,18 | 6,2 | 0,981 | 0,55 | 10,6 | 0,725 | 3,02 | 3,8 | 0,848 | 1,42 | 12,1 | 0,690 |
| МГ | 9,1 | 0,17 | 8,6 | 0,956 | 1,50 | 143,7 | 0,978 | 4,50 | 7,4 | 0,579 | 1,02 | 16,1 | 0,554 |
| | Аквасорб 2000 | | | | | | | | | | | | |
| МО | 9,4 | 0,21 | 8,8 | 0,970 | 1,50 | 515,3 | 0,933 | 8,10 | 7,2 | 0,897 | 2,14 | 13,6 | 0,723 |
| КО | 7,1 | 0,23 | 6,9 | 0,965 | 0,89 | 55,4 | 0,868 | 11,28 | 5,1 | 0,714 | 0,86 | 14,9 | 0,818 |
| МГ | 9,1 | 0,18 | 8,7 | 0,979 | 2,42 | 8365,1 | 0,965 | 3,60 | 9,0 | 0,670 | 19,50 | 9,7 | 0,985 |

*L.M. Soldatkina, Ie.V. Sagaidak*

# ADSORPTION KINETICS OF WATER SOLUBLE DYES ON ACTIVATED CARBON

Summary

The kinetics of anionic (Methyl Orange, Acid Orange, Congo Red) and cationic (Methylene Blue, Crystal Violet) dyes adsorption on activated carbon BAC-A, Filtrasorb 300, Aquasorb 2000 from their aqueous solutions was studied. It is set that dyes adsorption kinetics curves can have smooth or step character depending on dye and adsorbent nature. The possibility of appliance of pseudo-first and pseudo-second order kinetic models for description of adsorption process was analyzed.

1. *Когановский А.М.* Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. – Киев: Наук. думка, 1983. – 240 с.
2. *Клименко Н.А., Когановский А.М.* // Химия и технология воды. – 1998. – **20**, № 1. – С. 32 – 41.
3. *Власенко Е.В., Годунов И.А., Лапин С.Н. и др.* // Вест. Моск. ун-та., Сер. Химия. – 2005. – **46**, № 4. – С. 231 – 235.
4. *Lorenc-Grabovska E., Gryglewicz G. //* Dyes and Pigments. – 2007. – **74**, N1. – P. 34 – 40.
5. *Руденко В.М., Тарасевич Ю.И., Иванова З.Г. //* Химия и технология воды. – 1993. – **15**, № 11/12. – С. 715 – 718.
6. *Тарасевич Ю.И.* // Там же. – 1998. – **20**, № 1. – С. 42 – 51.
7. *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды от растворенных органических веществ. – Киев: Наук. думка, 1981. – 208 с.
8. *Солодовник Т.В., Унрод В.И.* // Химия и технология воды. – 2003. – **25**, №4. – С. 342 – 349.
9. *Janos P., Buchtova H., Ryznarova M.* // Water Res. – 2003. – **37**, N20. – P. 4938 – 4944.
10. *Пат. 31913 Україна, МПК C02F 1/28* / Л.М. Солдаткіна, Є.В. Сагайдак, В.В. Менчук, І.В. Больбот. – Опубл. 25.04.2008, Бюл. № 8.
11. *Gupta V.K., Ali I., Mohan S., Mohan D.* // J. Colloid and Interface Sci. – 2003. – **265**. – P. 257 – 264.
12. *Никифоров А.Ф., Локай О.В., Верхановский В.Г., Пушкарев В.В. //* Химия и технология воды. – 1984. – **6**, №4. – С.304 – 307.
13. *Пащенко Л.В., Хазипов В.А., Галушко Л.Я. и др.* // Тези доп. наук.-практ. конф "Донбас 2020: наука і техніка – виробництву" (Донецьк, 5 – 6 лютого 2002). – Донецьк, 2002. – С. 596 – 600.

14. *Когановський О.М., Тимошенко М.М., Грищенко О.Ю. та ін .//* Укр. хім. журн. – 1977. – **43**, N7. – С. 693 – 697.
15. *Когановський О.М., Айзен А.М., Марутовський Р.М., Рода І.Г.//* Доп. АН УРСР, Сер. Б. – 1974. – **6**. – С.546 – 549.
16. *Когановський А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
17. *Махорин К.Е., Пищай И.Я.* // Химия и технология воды. – 1996. – **18**, №1. – С.74 – 82.
18. *Diban N., Ruiz G., Urtiaga A., Ortiz I. //* J. Food Eng.– 2007. – **78**, N 4. – P.1259 – 1266.
19. *Soldatkina L.M., Sagaidak Ie.V.* // Modern Physical Chemistry for Advanced Materials (MPS'07) (Kharkiv, June 26 – 30, 2007): Book of Abstracts. – Kharkiv, 2007. – P. 328 – 330.
20. *Беленький Л.И.* Теория крашения и опыт ее практического применения. – М.: ГНТИ лит-ры по легкой пром-сти, 1958. – 192 с.
21. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Адсорбция полимеров. – Киев: Наук. думка, 1972. – 195 с.

Нац. ун-т им. И. И. Мечникова,
г. Одесса, Украина

Поступила 30.03.2009



View publication stats