

УДК 544.723:661.183.2:66.291.3:543.395

Л. М. Солдаткина, Е. В. Сагайдак

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии
ул. Дворянская, 2, Одесса 65026, Украина,
E-mail: soldatkina@onu.edu.ua

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ АДСОРБЦИИ КИСЛОТНОГО ОРАНЖЕВОГО И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ БАУ-А

Изучена адсорбция кислотного оранжевого, додецилсульфата натрия и их смесей из разбавленных водных растворов на активированном угле БАУ-А при различных значениях pH (3, 6, 10). Установлено, что при адсорбции смесей красителя и ПАВ наблюдается синергетический эффект, проявляющийся в увеличении адсорбции красителя. Показано, что краситель на адсорбцию ПАВ не оказывает влияния. Величина суммарной адсорбции извлекаемых компонентов и величина адсорбции каждого компонента зависят от состава смеси.

Ключевые слова: кислотный оранжевый, додецилсульфат натрия, адсорбция, активированный уголь.

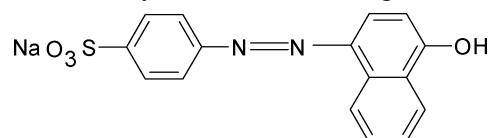
Большинство представленных в литературе работ по адсорбции красителей и ПАВ из водных растворов посвящено изучению их адсорбции из индивидуальных растворов на различных адсорбентах (активированных углях [1], силикагелях [2], гидроксидах алюминия и железа [3], глинистых минералах [4], промышленных отходах [5,6]). В последние годы появились немногочисленные сведения об адсорбции смесей ПАВ [7,8] и смесей красителей из водных растворов на твердых адсорбентах [9]. В тоже время, закономерности совместной адсорбции красителей и ПАВ из водных растворов до настоящего времени не исследовались.

Изучение адсорбции смесей красителей и ПАВ на границе раздела твердый адсорбент – водный раствор имеет важное значение для дальнейшей разработки современной теории адсорбции из растворов, а также для практического решения задач, связанных с проблемами обезвреживания промышленных сточных вод.

В данной работе изложены результаты исследований, направленных на выяснение влияния состава смеси кислотного оранжевого и додецилсульфата натрия, как на величину суммарной адсорбции извлекаемых компонентов, так и на величину адсорбции каждого компонента.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили кислотный оранжевый (КО)



и додецилсульфат натрия (ДДСН) квалификации х.ч. Суммарная концентрация компонентов смеси составляла $1,4 \cdot 10^{-4}$ М.

В качестве адсорбента выбран гранулированный активированный уголь БАУ-А с удельной поверхностью (по азоту) $820 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарным объемом пор $1,29 \text{ см}^3/\text{г}$ и размером частиц $1\text{--}1,5 \text{ мм}$. Активированный уголь предварительно подготавливали: обеспыливали на сите с отверстиями $0,25 \text{ мм}$ в течение 3 мин, подвергали трёхкратному кипячению по 15 мин в дистиллированной воде. Затем адсорбент высушивали при температуре 110°C в течение 24 ч и отсеивали для получения необходимой фракции.

Адсорбцию КО и ДДСН исследовали в статических условиях путем встряхивания $0,15 \text{ г}$ адсорбента со 100 см^3 исследуемых растворов на вибраторе при скорости встряхивания 115 кол/мин в течение 8 ч. Предварительно нами было найдено, что этого времени достаточно для установления в системе адсорбционного равновесия. Затем растворы декантировали, отбирали пробу и определяли равновесную концентрацию КО (спектрофотометрическим методом) и ДДСН (экстракционно-фотометрическим методом). Исследования показали, что выбранные методики анализа красителя и ПАВ можно применять для их количественного определения из водных растворов смесей, поскольку КО и ДДСН в смесях не оказывают влияния на светопоглощение друг друга в видимой области.

Величину удельной адсорбции извлекаемых веществ рассчитывали по уравнению

$$A = \frac{C_0 - C_p}{m} V, \quad (1)$$

где C_0 — начальная концентрация вещества до адсорбции; C_p — равновесная концентрация вещества после адсорбции; m — масса адсорбента; V — объём пробы. Средняя ошибка определения адсорбции на основании данных 2–3 параллельных измерений составляла 5%.

Опыты проводили при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. В качестве фонового электролита использовали $0,01 \text{ М NaCl}$. Адсорбцию КО и ДДСН определяли при значениях pH исследуемых растворов 3, 6, 10.

Результаты и их обсуждение

Анализ изотерм адсорбции КО и ДДСН из их индивидуальных растворов на активированном угле БАУ-А, представленных на рис. 1, показал, что изотермы адсорбции красителя имеют менее резкий подъем, чем изотермы адсорбции ПАВ. Установлено, что адсорбция КО уменьшается при изменении pH раствора от 3 до 10, а адсорбция ДДСН при pH 3 и 10 практически одинакова, однако снижается при pH 6.

Эффекты взаимного влияния красителя и ПАВ в смеси изучали с помощью диаграмм «состав смеси — свойство» [10], а именно «состав смеси — адсорбция».

Для выяснения влияния состава смеси красителя и ПАВ на процесс адсорбции были сопоставлены значения адсорбции исследованных реальных систем и идеальных гипотетических систем, в которых энергия и энтропия каждого компонента зависят от его природы и температуры раствора, но не зависят от присутствия других компонентов.

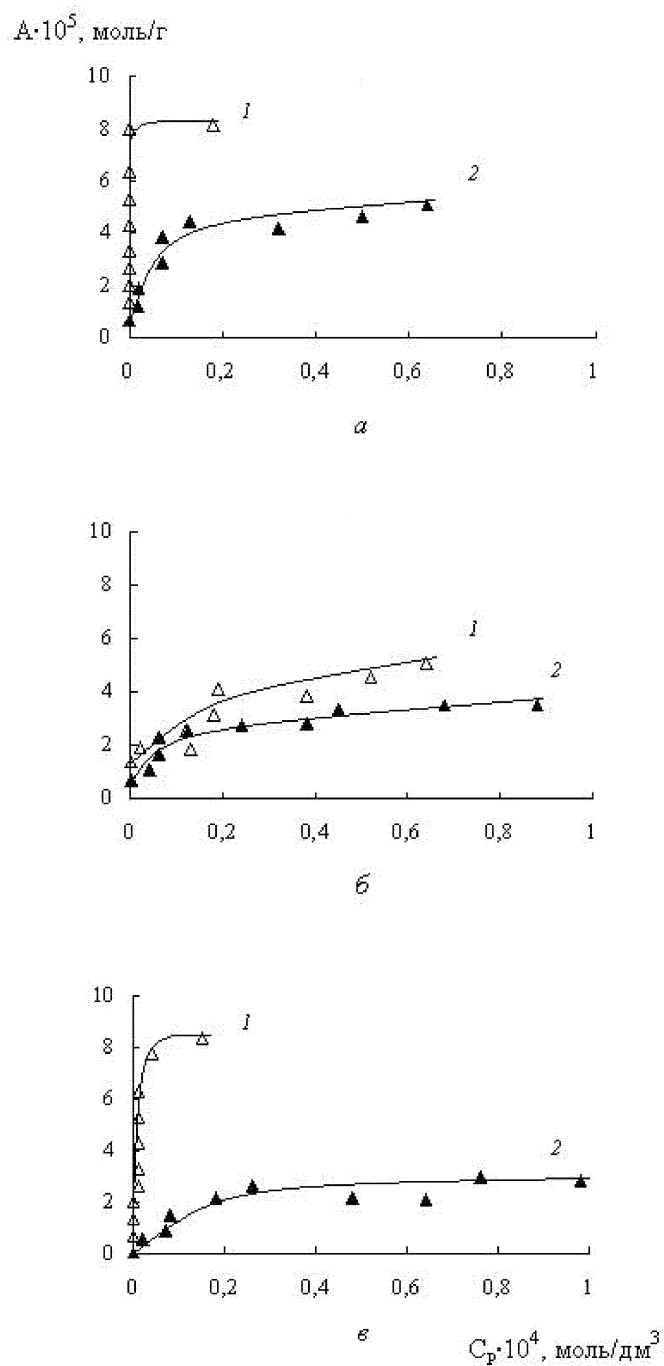


Рис. 1. Изотермы адсорбции ДДСН (1) и КО (2) из их индивидуальных водных растворов на активированном угле БАУ-А при pH: 3 (а), 6 (б), 10 (в)

Величину суммарной удельной адсорбции для идеальных гипотетических систем рассчитывали по уравнению [8]

$$A_{\text{см}} = \alpha_{\text{КО}} A_{\text{КО}} + \alpha_{\text{ДДСН}} A_{\text{ДДСН}}, \quad (2)$$

где $A_{\text{см}}$ — удельная суммарная адсорбция КО и ДДСН; $A_{\text{КО}}$ и $A_{\text{ДДСН}}$ — удельная адсорбция соответственно КО и ДДСН из индивидуального раствора; $\alpha_{\text{КО}}$ и $\alpha_{\text{ДДСН}}$ — мольная доля в растворе соответственно КО и ДДСН при их совместном присутствии.

Для идеальных систем наблюдается прямолинейная зависимость адсорбции ПАВ, красителя или их смеси от состава раствора (рис. 2–4, кривые 1, 2, 3). Для всех исследованных реальных смесей КО и ДДСН установлено, что их суммарная адсорбция, найденная экспериментально, превышает теоретически рассчитанную, то есть наблюдается синергизм адсорбции (рис. 2–4, кривая 3').

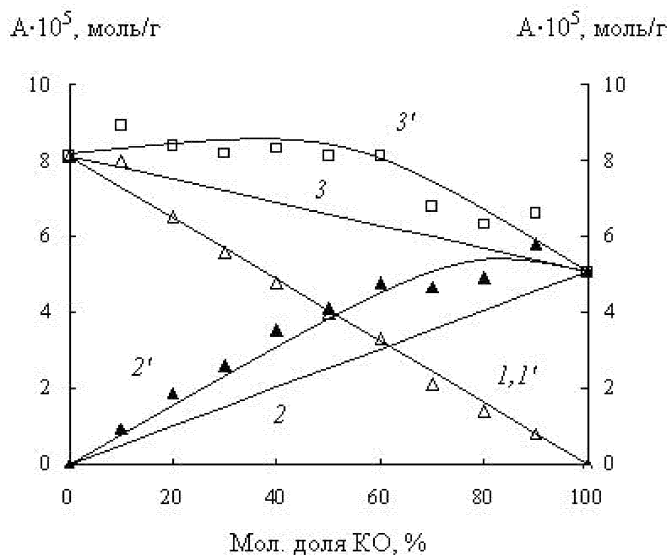


Рис. 2. Влияние состава смеси красителя и ПАВ на величину адсорбции ДДСН (1, 1'), КО (2, 2') и на величину их суммарной адсорбции (3, 3') из водных растворов при pH=3 на активированном угле БАУ-А (кривые 1, 2, 3 — расчетные данные, 1', 2', 3' — экспериментальные данные)

Сопоставление экспериментально найденных величин адсорбции каждого компонента с теоретически рассчитанными величинами показало, что при адсорбции КО из смеси с ДДСН проявляется синергизм в отклонении значений адсорбции КО для всех исследованных областей значений pH (рис. 2–4, кривая 2'). В кислой и щелочной области экспериментальные значения адсорбции ДДСН в присутствии КО совпадают с теоретически рассчитанными значениями адсорбции, которые описываются прямолинейной зависимостью (рис. 2, 4, кривые 1, 1'). Коэффициент корреляции для кривой 1' составляет $R^2=0,99$, т.е. наблюдается аддитивность адсорбции ДДСН. При pH раствора, равном 6, экспериментально найденные значения адсорбции ДДСН (рис. 3, кривая 1') значительно отклоняются от теоретически рассчитанных значений адсорбции, коэффициент корреляции $R^2 = 0,96$ (рис. 3, кривая 1).

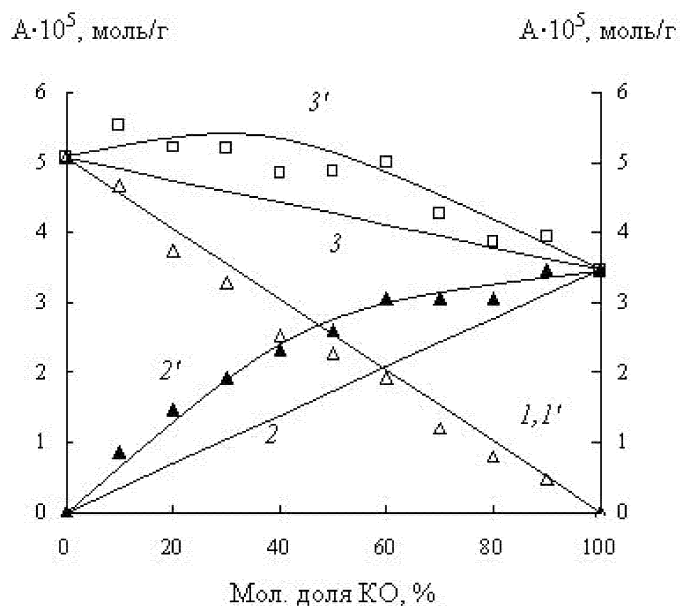


Рис. 3. Влияние состава смеси красителя и ПАВ на величину адсорбции ДДСН (1, 1'), КО (2, 2') и на величину их суммарной адсорбции (3, 3') из водных растворов при рН=6 на активированном угле БАУ-А (кривые 1, 2, 3 – расчетные данные, 1', 2', 3' – экспериментальные данные)

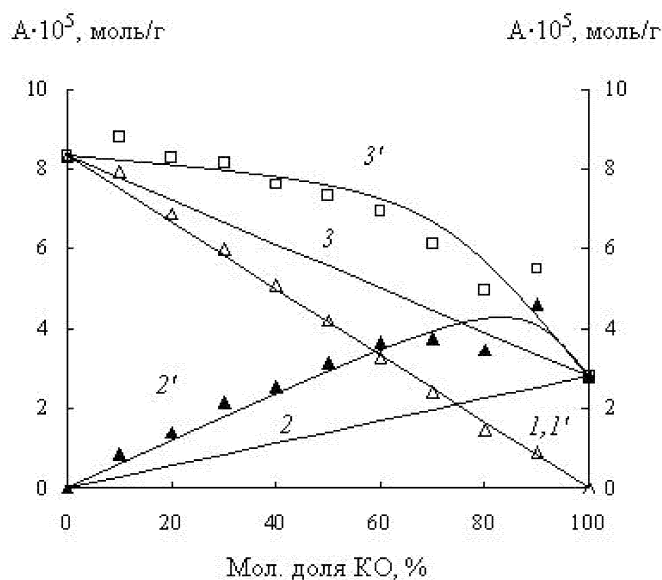


Рис. 4. Влияние состава смеси красителя и ПАВ на величину адсорбции ДДСН (1, 1'), КО (2, 2') и на величину их суммарной адсорбции (3, 3') из водных растворов при рН=10 на активированном угле БАУ-А (кривые 1, 2, 3 – расчетные данные, 1', 2', 3' – экспериментальные данные)

Выводы

Таким образом, при адсорбции КО и ДДСН из их смеси компонент, обладающий более высокой адсорбционной активностью в индивидуальных растворах (ПАВ), адсорбируется из бинарных растворов на поверхности угля независимо от содержания менее активного компонента (красителя). Вещество, обладающее меньшей адсорбционной активностью в индивидуальных растворах (краситель), проявляет синергизм адсорбции в присутствии более адсорбционно-активного компонента. Это, по-видимому, связано с гидрофобными взаимодействиями углеводородных радикалов ПАВ с углеводородными фрагментами молекул красителя в адсорбционном слое (гидрофобные взаимодействия подавляют гидратационные эффекты гидрофильных групп красителя, способствуя его адсорбционному извлечению).

Литература

1. *Адсорбция органических веществ из воды* / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода. — Л: Химия, 1990. — 256 с.
2. Хохлова Т. Д., Никитин Ю. С. Влияние химии поверхности и пористой структуры модифицированных силикагелей на адсорбцию красителей из воды // *Химия и технология воды*. — 1991. — Т. 13, № 8. — С. 681–684.
3. Клименко Н. А., Лозовская Н. Ф., Кожанов В. А. Удаление красителей из сточных вод текстильных предприятий при обработке их коагулянтами // *Химия и технология воды*. — 1980. — Т. 2, № 5. — С. 450–454.
4. Тарасевич Ю. И., Сребродольский Ю. И., Дорошенко В. Е. Очистка воды от анионных красителей при помощи полусинтетического сорбента на основе монтмориллонита и основных солей алюминия // *Химия и технология воды*. — 2004. — Т. 26, № 3. — С. 299–306.
5. Sivaraj R., Namasivayam C., Kadirvelu K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions // *Waste Management*. — 2001. — Vol. 21. — P. 105–110.
6. Removal of Dyes from Wastewater Using Flyash, a Low-Cost Adsorbent / D. Mohan, K. P. Singh, G. Singh, K. Kumar // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2002. — Vol. 41. — P. 3688–3695.
7. Adsorption of Mixed Anionic and Nonanionic Surfactants at the Hydrophilic Silicon Surface / J. Penfold, E. Staples, I. Tucker, R. Thomas // *Langmuir*. — 2002. — Vol. 18, N 15. — P. 5755–5760.
8. Смешанные адсорбционные слои неионогенного и катионного ПАВ на кварце / О. А. Соболева, А. А. Ярославцев, Г. А. Бадун, Б. Д. Сумм // *Коллоидн. журн.* — 2004. — Т. 66, № 4. — С. 525–532.
9. Palit D., Moulic S. P. Adsorption of the Dyes (Methylene Blue and Acridine Orange and Their Mixtures) from Aqueous Solutions on Cholesterol Surface // *Коллоидн. журн.* — 2003. — Т. 65, № 3. — С. 383–390.
10. *Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства* / К. Шинода, Т. Такагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура. — М.: Мир, 1966. — 319 с.

Л. М. Солдаткина, Е. В. Сагайдак

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса 65026, Україна

ВИВЧЕННЯ СУМІСНОЇ АДСОРБЦІЇ КИСЛОТНОГО ЖОВТОГАРЯЧОГО І ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ НА АКТИВОВАНОМУ ВУГІЛЛІ БАВ-А

Резюме

Вивчена адсорбція кислотного жовтогогарячого, додецилсульфату натрію та їх сумішей із розведених розчинів на активованому вугіллі БАВ-А при різних значеннях рН (3,6,10). Встановлено, що при адсорбції сумішей барвника і ПАВ спостерігається синергетичний

ефект, який проявляється у збільшенні адсорбції барвника. Показано, що барвник на адсорбцію ПАР не впливає. Величина сумарної адсорбції компонентів, що виділяються, а також величина адсорбції кожного компонента залежить від складу суміші.

Ключові слова: кислотний жовтогобарячий, додецилсульфат натрію, адсорбція, активоване вугілля.

L. M. Soldatkina, Ie. V. Sagaidak

I. I. Mechnikov Odessa national university,
Department of physical and colloid chemistry,
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**STUDY OF COMMON ACID ORANGE AND SODIUM DODECYLSULFATE
ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON BAC-A**

Summary

Adsorption of Acid Orange, sodium dodecylsulfate and their mixtures from dilute solutions on the activated carbon BAC-A at different pH values (3,6,10) has been studied. It was fixed that synergism of Acid Orange adsorption in the presence of surfactant was observed, what is seen in increasing of dye adsorption. It was shown that dye did not influence on surfactant adsorption. Common adsorption value of components and adsorption value of each component depend on mixture composition.

Keywords: Acid Orange, sodium dodecylsulfate, adsorption, activated carbon.