

СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ БАРВНИКІВ З ВОДИ НАНОКОМПОЗИЦІЙНИМ МАГНІТОКЕРОВАНИМ МІНЕРАЛЬНИМ СОРБЕНТОМ

О. В. Макарчук, Т. А. Донцова

Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ
xtfhn9207@ukr.net, dontsova@ua.fm

Розглянуто сорбцію барвників з водних розчинів магнітокерованим сорбентом на основі сапоніту та наномагнетиту та показано, що він є ефективним сорбентом для барвників як катіонної, так і аніонної природи. Проаналізовано придатність різних кінетичних моделей (псевдо-першого та псевдо-другого порядку) та моделей ізотерм сорбції (Ленгмюра, Френдліха, Тьомкіна та Дубініна-Радушкевича) описувати адсорбційну взаємодію між сорбентом та барвниками. Розраховано константи швидкості та встановлено, що процес адсорбції органічних барвників на наноконпозиційному магнітокерованому сорбенті описується моделлю кінетики псевдо-другого порядку. При розгляді різних моделей ізотерм сорбції малахітового зеленого, конго червоного, індігокарміну магнітокерованим сорбентом виявлено, що процес сорбції описується моделлю Ленгмюра.

Ключові слова: магнітокерований сорбент, сапоніт, магнетит, барвники, кінетика, адсорбція, магнітна сепарація.

Вступ

На сьогоднішні дні ґрунтові води, озера і річки забруднені великим асортиментом відходів, в тому числі, неочищеними або частково очищеними міськими стічними водами, в яких найпоширенішими забруднюючими речовинами є барвники [1]. Застосовування для видалення останніх з водних розчинів таких фізико-хімічних методів як реагентні, флотаційні, деструктивні та біологічні мають ряд недоліків (велика кількість відходів, вторинне забруднення, громіздкість обладнання та відносно висока його вартість) і не забезпечують необхідного ступеня їх видалення. Найбільш перспективним методом очищення стічних вод від барвників є адсорбція [2], де як сорбенти використовуються природні глинисті мінерали з високою ступеню дисперсності.

На жаль, їх використання має і недоліки – складність видалення відпрацьованого сорбенту з водного середовища. З метою позбавлення цього недоліку запропоновано створення на їх основі магнітокерованих композиційних сорбентів [3]. Основною перевагою композитів на основі природних мінералів та магнетиту (МКС) є здатність до очищення великих об'ємів стічних вод за дуже короткі інтервали часу без вторинного забруднення водного середовища, а магнітна сепарація забезпечує бажану ступінь майже миттєвого відділення частинок [4]. Окрім цього, за допомогою модифікування магнетитом глинистих матеріалів реалізується регулювання фізичних, хімічних та магнітних властивостей, що буде сприяти розвитку адсорбційних технологій і генеруванню більш ефективних підходів відновлення водних систем порівняно з традиційними методами. Отже, створення композитів з великою адсорбційною здатністю, до складу яких входять наночастинки з магнітними властивостями, формує новітній підхід до очищення стічних вод [5, 6].

Однак, для розвитку сучасних адсорбційних технологій окрім створення ефективних та економічно доцільних сорбційних матеріалів необхідні також дослідження з кінетики та рівноваги адсорбції з модельних та реальних розчинів, що представляє великий практичний інтерес при вивченні режимів роботи і розрахунку адсорбційної апаратури.

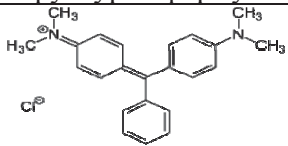
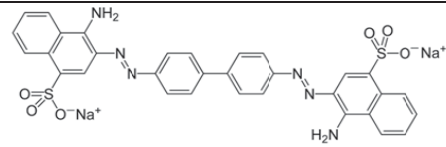
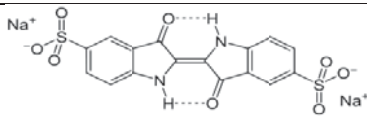
Таким чином, метою даною роботи був аналіз кінетичних та адсорбційних експериментальних даних, отриманих при видаленні барвників різного генезису з води наноконпозиційним магнітокерованим мінеральним сорбентом за різних моделей.

Матеріали та методи

Нанокпозиційний магнітокерований сорбент на основі сапоніту та наномагнетиту (МКС3) синтезували методом просочування нативної сапонітової глини Fe_3O_4 у формі магнітної рідини, одержаної за способом Елмора [3]. Рентгенофазовий аналіз МКС3 проводився на дифрактометрі Rigaku Ultima IV. ІЧ-спектри пропускання записували на спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FTIR в області $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваних матеріалів проводили методом ізотермічної адсорбції/десорбції азоту при температурі кипіння азоту ($T = 77\text{ К}$) на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Кінетику сорбції органічних барвників досліджували побудовою залежностей величини залишкової концентрації полютанту від тривалості процесу. Початкова концентрація всіх барвників становила 100 мг/дм^3 . Сорбцію органічних барвників досліджували шляхом побудови відповідних ізотерм.

Характеристика барвників. Для дослідження процесу адсорбції на магнітокерованому сорбенті використовувались наступні барвники: малахітовий зелений (катионного типу), конго червоний (аніонного типу) та індігокармін (неіоногенного типу). За допомогою програми HyperChem побудовано 3D моделі молекул барвників та здійснено їх геометричну оптимізацію. За характеристичний розмір молекули приймався її найбільший лінійний розмір (табл. 1).

Таблиця 1. Характеристика органічних барвників

Барвник	Структурна формула	D, нм	M, г/моль
Малахітовий зелений		1,33	535,8
Конго червоний		2,52	696,7
Індігокармін		1,19	466,4

Характеристика МКС3. На дифрактограмі зразка МКС3 (рис. 1) виявлено фази, що притаманні нативному сапоніту: сапоніт, монтморилоніт, кварц, кальцит, феруму (II) оксид, і додатково знайдені піки, які належать виключно магнетиту Fe_3O_4 .

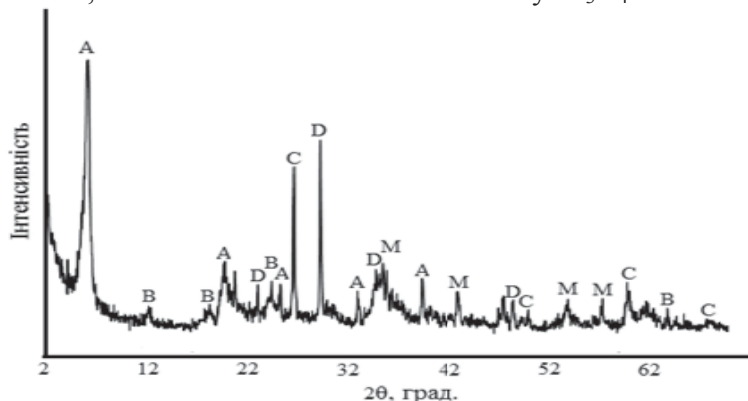


Рис. 1. Дифрактограма МКС3: А – сапоніт $\text{NaMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; В – монтморилоніт $\text{NaMgAlSi}_2\text{O}_7(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$; С – кварц SiO_2 ; D – кальцит CaCO_3 ; Е – оксид феруму (II) FeO ; М – магнетит Fe_3O_4 .

В ІЧ-спектрі МКСЗ (рис. 2) були виявлені смуги поглинання, що представлені в табл. 2, які характерні для води та ОН-груп; карбонатів; кварцу; сапоніту; монтморилоніту.

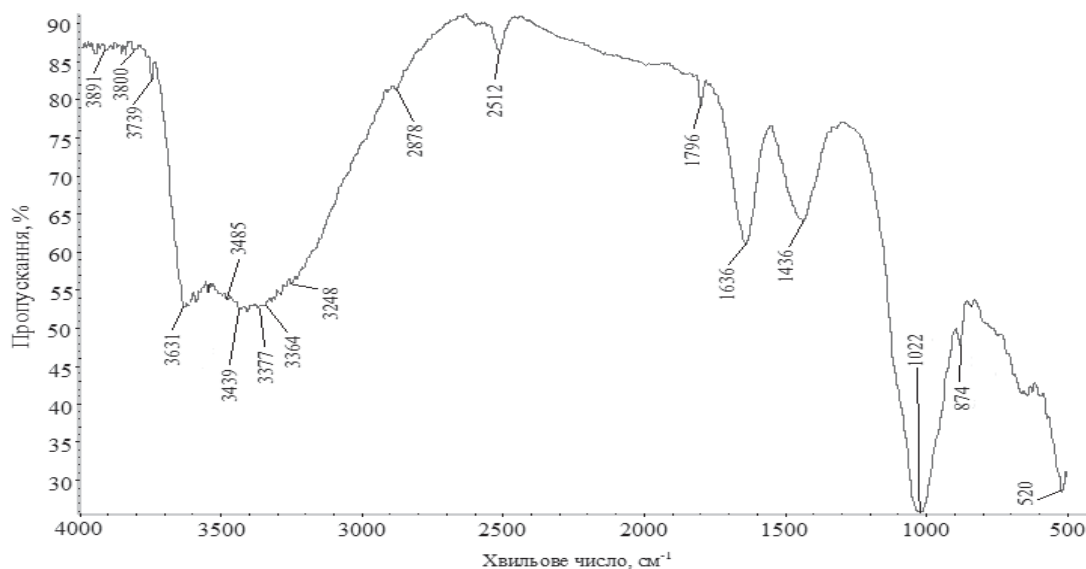


Рис. 2. ІЧ-спектр МКС.

Таблиця 2. Розташування смуг поглинання в ІЧ-спектрі сорбенту

$1/\lambda, \text{cm}^{-1}$	Атомна група
3891	-ОН структурна (гідроксильна)
3800	
3739	
3631	
3485	-ОН (поверхнева), H ₂ O (адсорб.)
3439	
3377	
3364	
3248	
1636	-ОН кристалічна
1436	CO ₃ ²⁻ (карбонати)
1022	Si-O-Si (кварц)
874	CO ₃ ²⁻ (карбонати)
643	Mg-OH (сапоніт)
520	Si-O-Al (монтморилоніт)

Результати аналізу структурно-адсорбційних характеристик досліджуваних матеріалів (питомої поверхні, поверхні мікропор, загального об'єму пор, об'єму мікропор, середнього діаметру пор та розподілу пор за розмірами) наведені в табл. 3. Аналіз розподілу пор по їх розмірам вказує на однорідність сформованої мезопористої структури зразка МКСЗ, що становить 60,5 % від загального об'єму пор. При цьому, в МКСЗ питома площа поверхні збільшується в 1,5 рази у порівнянні з нативною сапонітовою глиною ($S_{\text{пит}} = 34,6 \text{ м}^2/\text{г}$).

Таблиця 3. Характеристика пористої структури МКСЗ

Характеристика	МКСЗ
Питома поверхня $S_{\text{питг}}$, м ² /г	51,0
Поверхня мікропор S_{micro} , м ² /г	15,2
Зовнішня поверхня пор S_{ext} , м ² /г	35,8
Загальний об'єм пор V_{total} , см ³ /г	0,14
Об'єм мікропор V_{micro} , см ³ /г (%)	0,02 (15,9)
Об'єм мезопори V_{meso} , см ³ /г (%)	0,0844 (60,5)
Об'єм макропор V_{macro} , см ³ /г (%)	0,033 (23,6)
Середній діаметр пор d , нм	9,36

Кінетика. У процесах вилучення барвників із стічних вод кінетика сорбції має велике значення для вибору оптимальних умов здійснення водоочищення, так як вона дозволяє отримати важливу інформацію про шляхи і механізм сорбції. Як відомо, сорбційний процес є складним і багатостадійним, тому традиційні кінетичні моделі не завжди придатні описувати складні сорбційні процеси. У зв'язку з цим для опису кінетики сорбції в сучасній науковій літературі [7-10] використовуються кінетичні моделі псевдо-першого та псевдо-другого порядків, що дозволяють виявити вплив хімічної стадії.

Згідно експериментальних кінетичних кривих, зображених на рис. 3, рівновага процесу вилучення барвників магнітним композитом на основі сапоніту досягається щонайбільше за 60 хвилин. Як видно з рис. 3, найшвидше магнітокерованим сорбентом вилучаються барвники катіонного типу (малахітового зеленого).

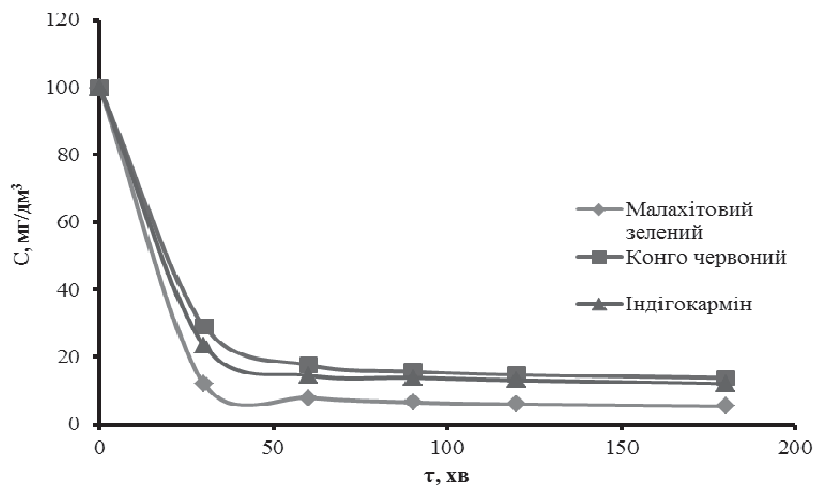


Рис.3. Залежність залишкової концентрації барвників від тривалості контакту модельних розчинів води з сорбентом.

Модель швидкості псевдо-першого порядку, що запропонована Лагергреном, є найбільш ранньою моделлю кінетики сорбції і представлена у вигляді [7-8]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 \cdot (Q_{t(e)} - Q_t), \quad (1)$$

де $Q_{t(e)}$ і Q_t – сорбційна ємність барвників при рівновазі та в деякий момент часу t , мг/г;
 k_1 – константа швидкості псевдо-першого порядку, хв⁻¹.

Рівняння (1) при інтегруванні з граничними умовами від $t = 0$ до $t = t$ та від $Q_t = 0$ до $Q_e = Q_t$ приймає наступний вигляд [7-8]:

$$\log(Q_{t(e)} - Q_t) = \log(Q_{t(e)}) - \frac{k_1}{2,303} \cdot t, \quad (2)$$

де $Q_{t(e)}$ і Q_t розраховується за формулою [7-8]:

$$Q = \frac{(C_t - C_0) \cdot V}{m} \cdot 1000, \quad (3)$$

де C_0 – початкова концентрація барвника в розчині, мг/дм³; C_t – концентрація барвника в розчині в момент часу t , мг/дм³; V – об'єм розчину, дм³; m – маса наважки сухого сорбенту, г.

Модель швидкості псевдо-другого порядку, що також використовується для опису процесу сорбції у водних розчинах, представлена у вигляді [7-8]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 \cdot (Q_{t(e)} - Q_t)^2, \quad (4)$$

де k_2 – константа швидкості псевдо-другого порядку, г·мг⁻¹·хв⁻¹.

Інтегральна форма класичного рівняння швидкості псевдо-другого порядку має вигляд [7-8]:

$$Q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot Q_{t(e)}^2} + \frac{t}{Q_{t(e)}}}. \quad (5)$$

Відповідні кінетичні залежності у лінеаризованій формі та розраховані константи швидкості процесу сорбції і коефіцієнти кореляції представлені на рис. 4 та в табл. 4, відповідно. Як видно з отриманих даних (табл. 4), при застосуванні моделі псевдо-другого порядку для описання процесу сорбції всіх барвників на магнітокерованому сорбенті отримані високі значення коефіцієнтів кореляції (R^2 близько 0,999). Це вказує, що кінетика адсорбції барвників на МКС3 коректно описується моделлю псевдо-другого порядку.

Розраховані константи швидкості процесу (k_2) в рамках моделі кінетики псевдо-другого порядку сорбції барвників (малахітового зеленого, конго червоного, індігокарміну) підтверджують, що барвники катіонного типу (малахітовий зелений) більш ефективно видаляються з водних розчинів.

Таблиця 4. Параметри кінетичних моделей сорбції барвників на МКС

Барвник	Модель псевдо-першого порядку		Модель псевдо-другого порядку	
	R^2	$k_1, \text{хв}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{хв}^{-1}$
Малахітовий зелений	0,999	0,091	1,000	0,041
Конго червоний	0,993	0,112	0,999	0,017
Індігокармн	0,600	0,048	0,999	0,029

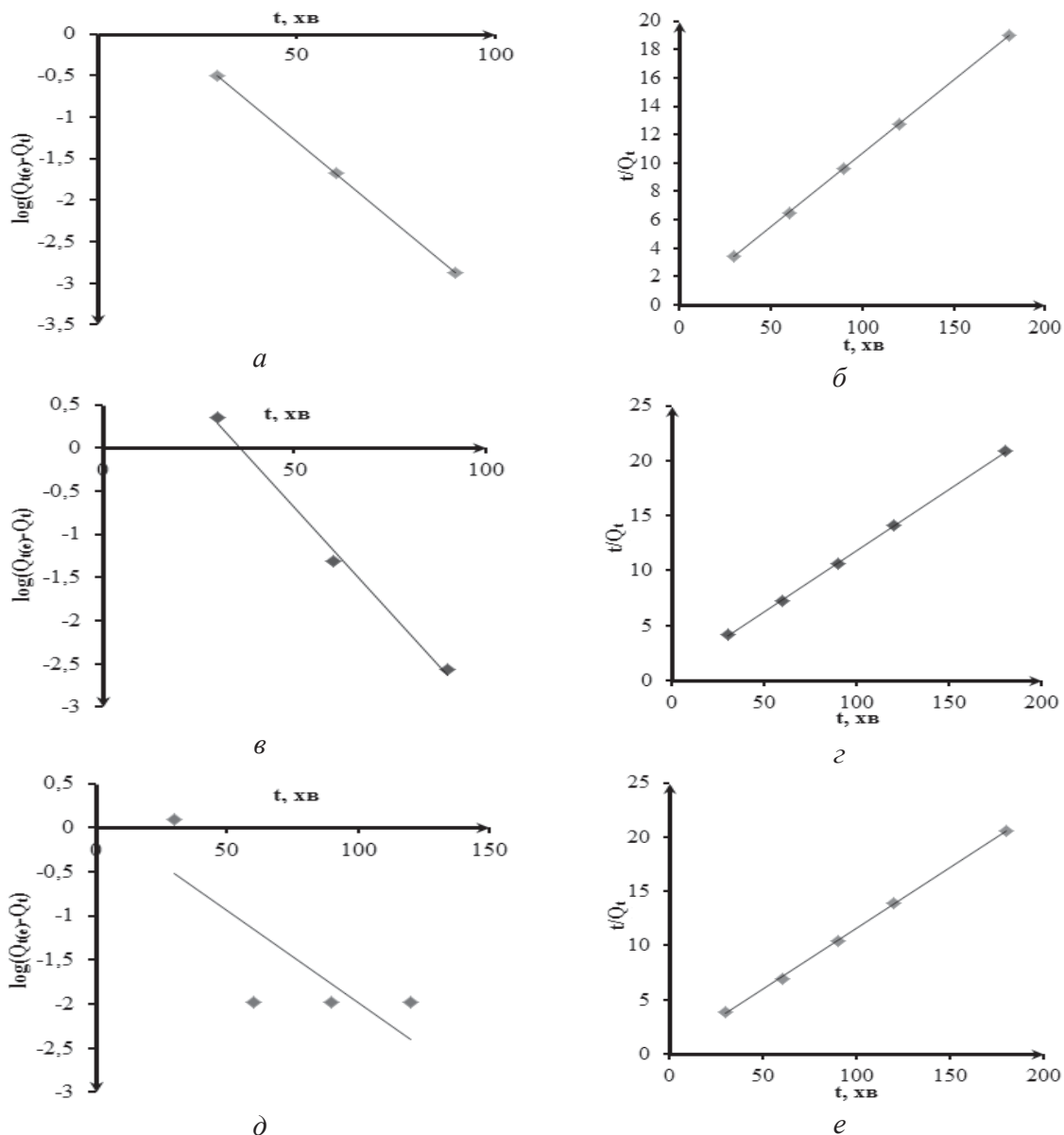


Рис. 4. Кінетичні залежності сорбції малахітового зеленого (а, б), конго червоного (в, з) та індігокарміну (д, е) в лінеаризованих координатах псевдо-першого (а, в, д) та псевдо-другого (б, з, е) порядків.

Адсорбція. Ізотерми адсорбції описують взаємозв'язок між адсорбатом та адсорбентом. Отримані ізотерми були проаналізовані за допомогою чотирьох моделей ізотерм, включаючи Ленгмюра, Фрейндліха, Темкіна і Дубініна-Радушкевича.

Ізотерма адсорбції Ленгмюра кількісно описує формування моношару адсорбату на зовнішній поверхні адсорбенту. Модель припускає однакову енергію адсорбції на поверхні. На основі цих припущень, модель Ленгмюра в лінеаризованій формі представлена рівнянням [9-10]:

$$\frac{1}{Q_{t(e)}} = \frac{1}{Q_t} + \frac{1}{Q_t \cdot K_L \cdot C_{t(e)}}, \quad (5)$$

де $C_{t(e)}$ – рівноважна концентрація політанту, мг/дм³; K_L – константа рівняння Ленгмюра, дм³/мг.

На рисунках 5а, 6а та 7а представлені графічні залежності всіх барвників в лінеаризованій формі ізотерми Ленгмюра.

Ізотерма адсорбції Фрейндліха використовується для опису адсорбції на гетерогенній поверхні. Так як адсорбційні центри згідно цієї моделі володіють різними енергіями взаємодії, то в першу чергу відбувається заповнення активних сорбційних центрів з максимальною енергією. Лінеаризована форма моделі Фрейндліха описується рівнянням [9-10]:

$$\log Q_{t(e)} = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_{t(e)}, \quad (6)$$

де K_f – константа рівноваги Фрейндліха, мг/г; $1/n$ – параметр, що вказує на інтенсивність взаємодії адсорбент-адсорбат.

На рисунках 5б, 6б та 7б наведені відповідні графічні залежності всіх барвників в лінеаризованій формі ізотерми Фрейндліха.

Модель Тьомкіна враховує фактор взаємодії адсорбенту і адсорбату. Ігноруючи вкрай низькі і великі значення концентрації, модель припускає, що теплота адсорбції всіх молекул в шарі буде зменшуватися лінійно, а не логарифмічно зі збільшенням ступеня заповнення поверхні.

Модель Тьомкіна в лінеаризованій формі виглядає наступним чином [10]:

$$Q_{t(e)} = B \cdot \ln A_T + B \cdot \ln C_{t(e)}, \quad (7)$$

$$B = \frac{RT}{b_T}, \quad (8)$$

де A_T , b_T – константи рівноваги ($\text{дм}^3/\text{г}$) та рівняння Тьомкіна; B – константа теплоти адсорбції, Дж/моль.

На рисунках 5в, 6в та 7в зображені графічні залежності всіх барвників в лінеаризованій формі ізотерми Тьомкіна.

Модель ізотерми Дубініна-Радушкевича, як правило, застосовується для вираження адсорбції за механізмом Гаусового розподілу енергії на гетерогенній поверхні. Модель успішно застосовується для розчинів з проміжними значеннями концентрацій [10]. Рівняння даної моделі в лінеаризованій формі:

$$\ln Q_{t(e)} = -\beta \cdot \varepsilon^2 + \ln Q_{t(e)}, \quad (9)$$

$$\varepsilon = RT \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_{t(e)}}\right), \quad (10)$$

де β – константа рівноваги Дубініна-Радушкевича, моль²/кДж²; ε – константа рівняння Дубініна-Радушкевича.

На рисунках 5г, 6г та 7г представлені графічні залежності всіх барвників в лінеаризованій формі ізотерми Дубініна-Радушкевича.

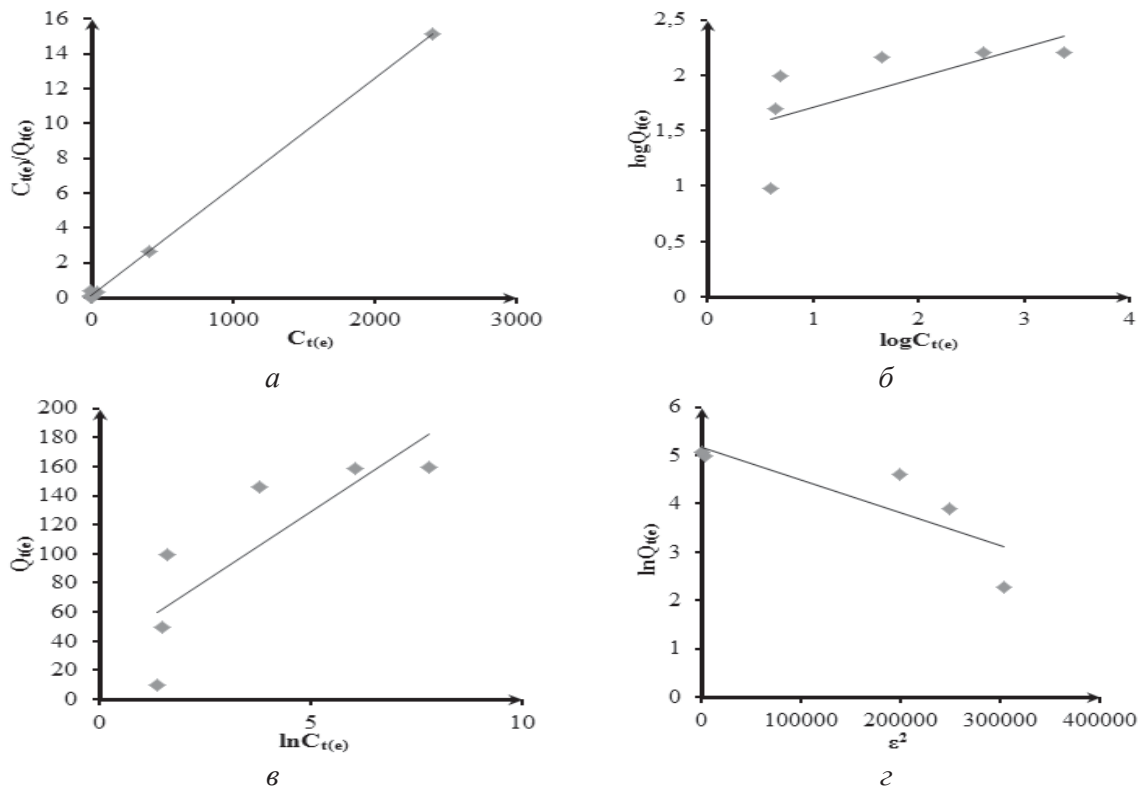


Рис. 5. Ізотерми Ленгмюра (а), Фрейндліха (б), Тьомкіна (в) та Дубініна-Радушкевича (г) малахітового зеленого в лінеаризованій формі.

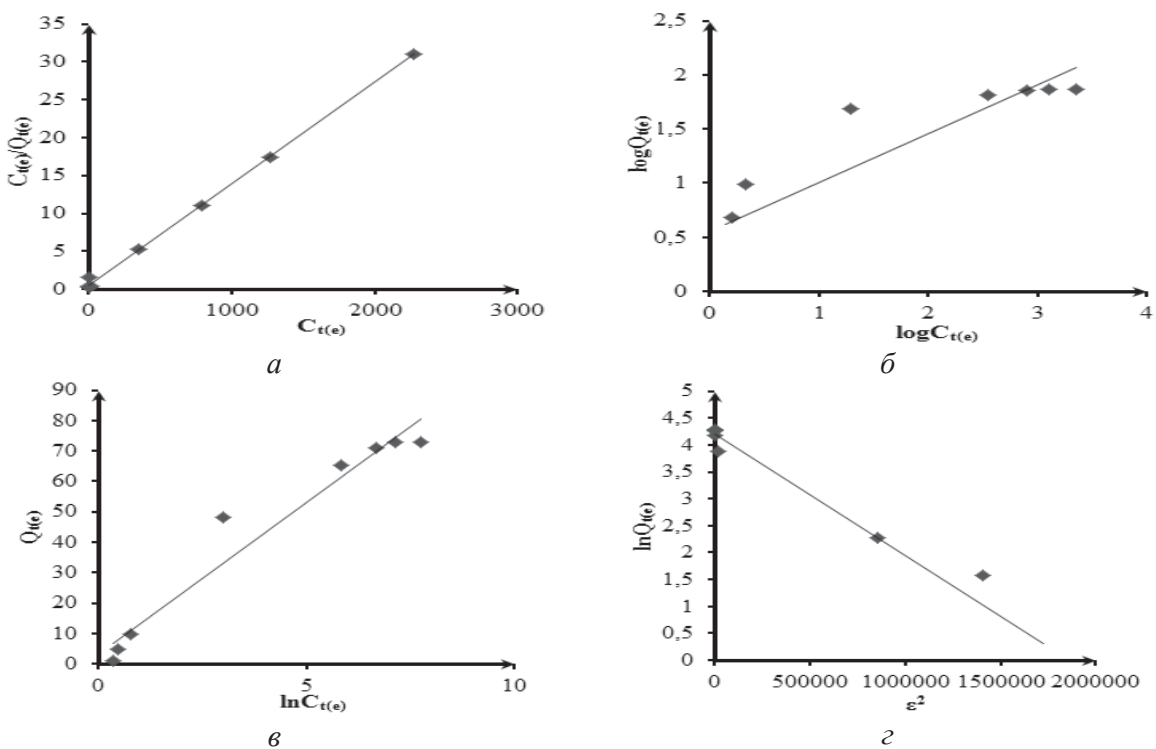


Рис. 6. Ізотерми Ленгмюра (а), Фрейндліха (б), Тьомкіна (в) та Дубініна-Радушкевича (г) конго червоного в лінеаризованій формі.

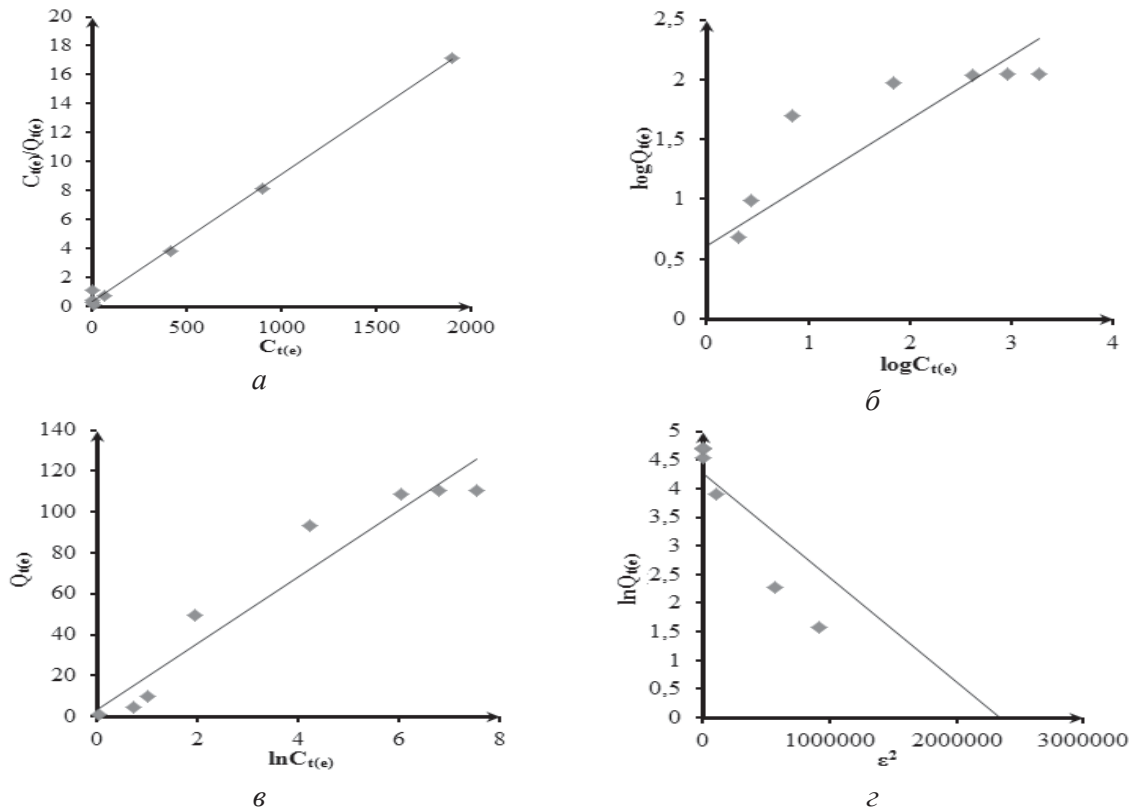


Рис. 7. Ізотерми Ленгмюра (а), Фрейндліха (б), Тьомкіна (в) та Дубініна-Радушкевича (г) індігокарміну в лінеаризованій формі.

В табл. 5 представлені розраховані параметри з рівнянь Ленгмюра (5), Френдліха (6), Тьомкіна (7, 8) та Дубініна-Радушкевича (9, 10) графічним методом. Порівняння даних, що представлені в таблиці, вказує на те, що адсорбція досліджуваних барвників магнітокерowanym сорбентом адекватно описується моделлю Ленгмюра (значення R^2 в усіх випадках найбільший і становить більше 0,99).

Згідно отриманих результатів максимальна ємність моношару за ізотермою Ленгмюра зменшується в ряду: малахітовий зелений > індігокармін > конго червоний: $161,3 > 113,6 > 74,6$ мг/г. Значення K_L ($0,07$ дм³/мг) підтверджує високу ефективність вилучення барвників катіонного типу з водних розчинів, порівняно з іншими полютантами.

Таблиця 5. Константи Ленгмюра, Френдліха, Тьомкіна та Дубініна-Радушкевича сорбції органічних барвників на магнітокерowanym сорбентах

Барвник	Ізотерми Ленгмюра			Ізотерми Фрейндліха		
	R^2	K_L , дм ³ /мг	$Q_{t(\epsilon)}$, мг/г	R^2	K_f , мг/г	n
Малахітовий зелений	0,999	0,07	161,3	0,448	4,22	3,7
Конго червоний	0,998	0,02	74,6	0,752	1,74	2,2
Індігокармін	0,997	0,02	113,6	0,742	1,85	1,9
Барвник	Ізотерми Тьомкіна			Ізотерми Дубініна-Радушкевича		
	R^2	A_T , дм ³ /г	B , Дж/моль	R^2	ϵ , кДж/моль	$Q_{t(\epsilon)}$, мг/г
Малахітовий зелений	0,689	1,74	19,1	0,743	0,27	174,3
Конго червоний	0,954	0,35	9,9	0,968	0,50	67,2
Індігокармін	0,933	0,21	16,3	0,875	0,50	70,9

Висновки

На основі проведених досліджень показано, що магнітокеровані сорбенти на основі сапоніту та магнетиту є ефективними сорбційними матеріалами для вилучення органічних барвників зі стічних вод. Показано, що кінетика адсорбції барвників різного генезису магнітокерованим сорбентом коректно описуються моделлю псевдо-другого порядку. Встановлено, що для опису процесу адсорбційної рівноваги барвників всіх типів найбільш адекватна модель Ленгмюра (R^2 близько 1). При цьому, максимальна сорбційна ємність становить 161,3 мг/г, 74,6 мг/г і 113,6 мг/г для малахітового зеленого, конго червоного та індигокарміну відповідно.

СОРБИЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДЫ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫМ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫМ МИНЕРАЛЬНЫМ СОРБЕНТОМ

О. В. Макаrchук, Т. А. Донцова

Национальный технический университет Украины «КПИ», г. Киев
xtfhn9207@ukr.net, dontsova@ua.fm

Рассмотрена сорбция красителей из водных растворов магнитоуправляемым сорбентом на основе сапонита и наномагнетита и показано, что он является эффективным сорбентом для красителей как катионной, так и анионной природы. Проанализирована пригодность различных кинетических моделей (псевдо-первого и псевдо-второго порядка) и моделей изотерм сорбции (Ленгмюра, Френдлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича) описывать адсорбционное взаимодействие между сорбентом и красителями. Рассчитаны константы скорости и установлено, что процесс адсорбции органических красителей на нанокomпозиционном магнитоуправляемом сорбенте описывается моделью кинетики псевдо-второго порядка. При рассмотрении различных моделей изотерм сорбции малахитового зеленого, конго красного, индигокармина магнитоуправляемым сорбентом выявлено, что процесс сорбции описывается моделью Ленгмюра.

Ключевые слова: магнитоуправляемый сорбент, сапонит, магнетит, красители, кинетика, адсорбция, магнитная сепарация.

SORPTION REMOVAL DYES FROM WATER BY NANOCOMPOSITE MAGNETICALLY MINERAL SORBENTS

O. V Makarchuk, T. A Dontsova

National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic University", Kyiv
xtfhn9207@ukr.net, dontsova@ua.fm

The sorption of dyes from aqueous solutions by magnetically sorbent based on saponite and nanomagnetite are considered and shown that it is effective adsorbent for dyes as cationic and anionic nature. The suitability of various kinetic models (pseudo-first and pseudo-second-order) and models of sorption isotherms (Langmuir, Freundlich, Tiomkin and Dubinin-Radushkevych) to describe the adsorption interaction between dyes and adsorbent are analyzed. The rate constants are calculated and found that process of organic dyes adsorption by nanocomposite magnetically sorbent describes the kinetics model of pseudo-second order. Revealed that the process of sorption Malachite green, Congo red, Indigo carmine by magnetically sorbent described Langmuir model.

Keywords: magnetically sorbent, saponite, magnetite, dyes, kinetics, adsorption, magnetic separation.

Список літератури

1. McMullan G. Microbial decolourisation and degradation of textiles dyes / G. McMullan, C. Meehan, C. Conneely // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2001. – Vol. 56. – P. 81-87.
2. Mui E. L. Dye adsorption onto activated carbons from waste using surface coverage analysis / E. L. Mui // *J. Colloid. Interf. Sci.* – 2010. – Vol. 347. – P. 290-300.
3. Макарчук О. В. Спосіб синтезу магнітокерованого сорбенту на мінеральній основі. Патент України 98825 на корисну модель : МПКВ01J20/02, C01G49/08. / О. В. Макарчук, Т. А. Донцова, В. В. Співак // Заявник і патентовласник Нац. Техн. Ун-т України «КПІ». – U 201412241; Заявл. 13.11. 2014 ; Опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9. – 4 с.
4. Sivashankar R. Magnetic composite an environmental super adsorbent for dyes sequestration: A review/ R. Sivashankar // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* – 2014. – P. 1-14.
5. Luiz C. A. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water / C. A. Luiz, A. Oliveira, V. R. Rios // *Applied Clay Science.* – 2002. – Vol.22. – P. 169-177.
6. Qu X. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment / X. Qu, J. J. Pedro, L. Qilin // *Water Res.* – 2013. – Vol.47. – P. 3931-3946.
7. Kirthika K. Equilibrium and kinetic study of adsorption of nickel from aqueous solution onto tree leaf powder / K. Kirthika, P. Senthil // *Journal of Engineering and Technology.* – 2009. – Vol.4. – P. 351-363.
8. Крижановская О. О. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами / О. О. Крижановская, Л. А. Синяева, С. И. Карпов // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2014. – Т. 14. – Вып. 4. – С. 784-794.
9. Зеленцов В. И. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксида алюминия-фтор / В.И. Зеленцов, Т. Я. Дацко // *Электронная обработка материалов.* – 2012. – Вып. 48(6). – С. 65-73.
10. Dada A. O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk / A. O. Dada, A. P. Olalekan, A. M. Olatunya // *Journal of Applied Chemistry.* – 2012. – Vol. 3. – P. 38-45.