

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ КАТИОННОГО И АНИОННОГО ТИПУ НА КОМПОЗИТАХ «АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ - TiO<sub>2</sub>»**

**Кух А. А., Иваненко И. Н., Быць О. В.**

**ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ БАРВНИКІВ КАТІОННОГО ТА АНІОННОГО ТИПУ НА КОМПОЗИТАХ «АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ – TiO<sub>2</sub>»**

**Кух А. А., Иваненко І. М., Биць О. В.**

**STUDY OF ADSORPTION KINETICS OF COMPOSITES «ACTIVATED CARBON - TiO<sub>2</sub>» TOWARDS CATIONIC AND ANIONIC DYES**

**Kukh A. A., Ivanenko I. M., Byts O. V.**

**Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический университет им. Игоря Сикорского»**

**Киев, Украина**

[angela.kukh@gmail.com](mailto:angela.kukh@gmail.com)

[IrinaIvanenko@hotmail.com](mailto:IrinaIvanenko@hotmail.com)

*Изучена кинетика адсорбции красителей метиленового синего (катионного типа) и оранжево-желтого S (анионного типа) из водных растворов образцами композитов на основании активированного угля и оксида титана (IV). На основании обработки интегральных кинетических кривых установлены параметры процесса адсорбции красителей. Применение моделей химической кинетики показало, что вклад в общую скорость процесса также вносит стадия химического взаимодействия молекул красителей с функциональными группами адсорбента.*

**Ключевые слова:** композит, активированный уголь, оксид титана (IV), краситель, метиленовый синий, адсорбция, изотерма, модель адсорбции, математическая обработка, линеаризация

*Досліджена кінетика адсорбції барвників метиленового синього (катіонного типу) та оранжево-жовтого S (аніонного типу) з водних розчинів зразками композитів на основі активованого вугілля та оксиду титану (IV). На основі обробки інтегральних кінетичних кривих встановлено параметри процесу адсорбції барвників. Застосування моделей хімічної кінетики показало, що вклад в загальну швидкість процесу також вносить стадія хімічної взаємодії між молекулами барвників та функціональними групами адсорбенту.*

**Ключові слова:** композит, активоване вугілля, оксид титану (IV), барвник, метиленовий синій, адсорбція, ізотерма, модель адсорбції, математична обробка, линеаризация

*The kinetics of adsorption of dyes methylene blue (cationic type) and orange-yellow S (anionic type) from aqueous solutions with samples of composites based on activated carbon and titanium oxide (IV) was studied. Based on the processing of integral kinetic curves, the parameters of the dye adsorption process are established. The use of chemical kinetics models has demonstrated that the stage of chemical interaction of dye molecules with the functional groups of the adsorbent also contributes to the overall process rate.*

**Keywords:** composite, activated carbon, titanium oxide (IV), dye, methylene blue, adsorption, isotherm, mathematical data processing, linearization

## ВВЕДЕНИЕ

Функциональные материалы на основе активированного угля и оксида титана (IV) привлекают внимание ученых из различных областей науки и техники, благодаря своим исключительным свойствам и перспективам применения в процессах очистки сточных вод от различных загрязнителей. Улучшенные окислительные процессы (*advanced oxidation processes* — *AOPs*) широко используются при очистке сточных вод для удаления органических и неорганических примесей или для повышения биоразлагаемости компонентов промышленных сточных вод. Гетерогенный фотокатализ с использованием  $\text{TiO}_2$  в качестве катализатора является одним из самых многообещающих методов *AOPs*. Изучение адсорбционных свойств композитных материалов, полученных путем иммобилизации  $\text{TiO}_2$  на активированном угле, представляет значительный интерес для развития гетерогенного фотокатализа.

Адсорбция веществ катализатором является иницирующей стадией собственно гетерогенного катализа. При использовании композитных фотокаталитически-активных материалов возможно предположить более сложный и емкий механизм протекания процесса. Активированный уголь адсорбирует примеси из воды и обеспечивает их доступ к поверхности  $\text{TiO}_2$ . Вследствие этого концентрация загрязнителей вокруг  $\text{TiO}_2$  значительно выше, чем в объеме раствора, что приводит к повышению степени деградации загрязнителей. Одновременно с этим возможно предположить, что полупродукты, образующиеся в процессе разрушения загрязнителей, также адсорбируются на активированном угле и впоследствии полностью окисляются.

Таким образом, изучение адсорбционных свойств композитных материалов на основе активированного угля и оксида титана (IV) позволяет определить важные характеристики процесса: скорость достижения равновесия в системе, сорбционную емкость сорбента, характер взаимодействия адсорбента и адсорбата и др. Эти и другие характеристики представляют важное теоретическое и практическое значение. Из интегральной кинетической зависимости адсорбции можно определить время, необходимое для установления равновесия в системе «адсорбент – раствор красителя». Эта характеристика позволяет оценить возможность и целесообразность применения адсорбента для решения практических задач. Теоретическая обработка кинетических кривых при помощи кинетических моделей дает возможность сделать выводы о механизме протекания сорбции, выявить лимитирующие стадии процесса, что также может быть использовано для решения ряда практических проблем по оптимизации очистных процессов [1].

В настоящей работе, композитные материалы на основе активированного угля и оксида титана (IV) использованы для адсорбции красителей метиленового синего (катионного типа) и оранжево-желтого S (анионного типа) из водных растворов с целью изучения кинетики адсорбции красителей композитами.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Синтез и определение структурно-адсорбционных характеристик композитных материалов на основе активированного угля и оксида титана (IV) описаны ранее [2]. Для изучения кинетики сорбции были использованы образцы, основные характеристики которых, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Образцы композитов, использованные для исследования\*

Образец	Условия синтеза	$S_{уд}, \frac{м^2}{г}$	$\bar{V}_\Sigma, \frac{см^3}{г}$	$V_{мезопор}, \frac{см^3}{г}$	$V_{микропор}, \frac{см^3}{г}$
АУ-TiO <sub>2</sub> (нГ)	Без допирования	1143	0,99	0,58	0,35
АУ-TiO <sub>2</sub> (2F)	Допирование Ti:F = 2:1	1110	0,91	0,5	0,36
АУ-TiO <sub>2</sub> (15F)	Допирование Ti:F = 15:1	1143	0,98	0,58	0,35

\* — пористая структура и адсорбционные свойства образцов исследованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Исходные растворы красителей метиленового синего (100 мг/дм<sup>3</sup>) и оранжево-желтого S (500 мг/дм<sup>3</sup>) готовили растворением соответствующих навесок красителей в дистиллированной воде.

Кинетику адсорбции красителей из водных растворов изучали методом ограниченного объёма. Для этого в цилиндрические стаканы помещали навески сорбента, 25 см<sup>3</sup> раствора красителя и оставляли при постоянном перемешивании изолированными от света. Через определенные промежутки времени сорбент отделяли с помощью полипропиленовых фильтров с рейтингом фильтрации 0,45 мкм. Содержание красителей в фильтрате определяли спектрофотометрическим методом при длине волны 664 нм и 483 нм для метиленового синего и оранжево-желтого S соответственно.

Величину адсорбции ( $q_e$ , мг/г) рассчитывали по формуле:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W}$$

где  $C_0$  и  $C_e$  — начальная концентрация и концентрация красителя в растворе после сорбции соответственно, мг/дм<sup>3</sup>;

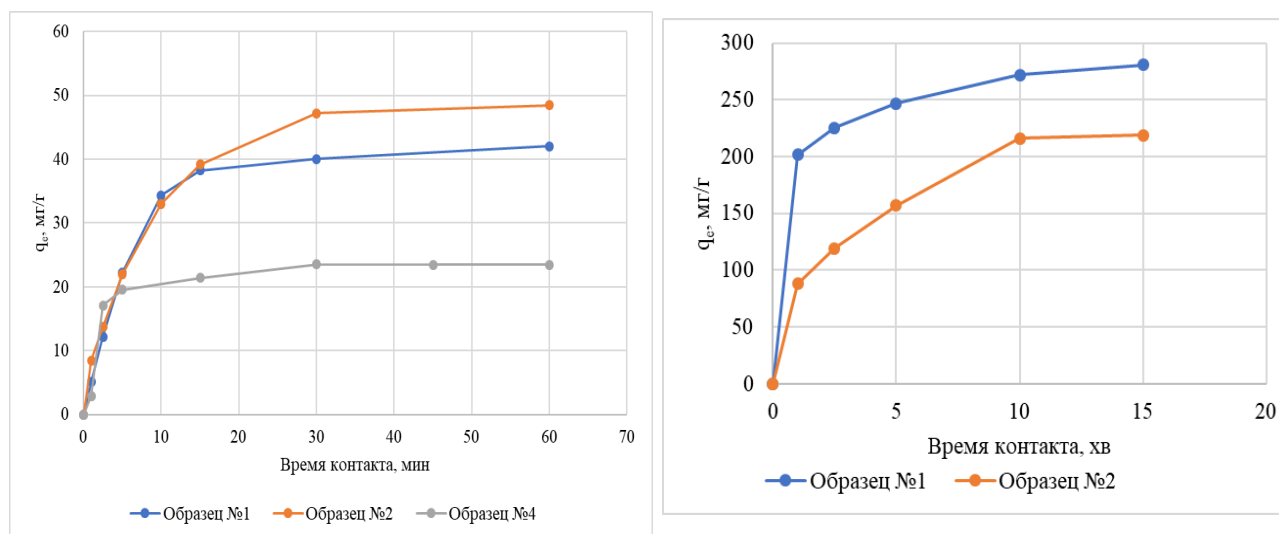
$V$  — объём раствора, дм<sup>3</sup>;

$W$  — масса сорбента, г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 изображены интегральные кривые адсорбции красителей композитами. Из полученных зависимостей видно, что равновесие в системе «метиленовый синий — композит» (рис. 1, а) достигается в течении 30 минут, при этом извлечение красителя на образце №4 достигается в незначительной степени, по сравнению с другими образцами, использованными в исследовании. В системе «оранжево-желтый S — композит» равновесие в системе достигается примерно в три раза быстрее для тех же образцов композита, чем для метиленового синего. Наблюдаемый характер адсорбции красителя оранжево-желтого S композитами свидетельствует о значительном сродстве адсорбента к красителям анионного типа. Формы кинетических кривых при этом мало отличаются как для разных красителей, так и для образцов. Таким образом возможно предположить, что характер адсорбции

определяется структурой носителя в большей степени, при этом введение в структуру носителя частичек  $TiO_2$  влияет на характер процесса в меньшей степени.



а) б)  
Рис. 1. Интегральные кривые адсорбции красителей композитами

Кинетические кривые адсорбции, представляют собой зависимости, которые при малых временах контакта фаз являются прямыми, а затем искривляются. Согласно литературным данным, это свидетельствует о том, что диффузия в зерне сорбента контролирует общую скорость процесса.

В случае использования функциональных материалов, в составе которых присутствуют иммобилизированные частицы  $TiO_2$ , существует вероятность, что в кинетику адсорбции свой вклад может вносить стадия химической реакции между сорбируемыми молекулами красителя и функциональными группами адсорбента. Поэтому экспериментальные данные были обработаны с помощью моделей, позволяющих выявить вклад химической реакции. К таким моделям относятся модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка (табл. 2) [3]. Для установления модели, оптимально описывающей адсорбцию красителей композитами, сравнивали коэффициенты корреляции для каждого красителя и образца композита.

Таблица 2. Уравнения моделей химической кинетики

№	Модель	Интегральная форма уравнения	Линеаризованная форма уравнения	График
1	Псевдо-первого порядка	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t})$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$	$\ln(q_e - q_t)$ от t
2	Псевдо-второго порядка	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_e} + \frac{t}{q_e}}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e} + \frac{t}{q_e}$	$\frac{t}{q_t}$ от t

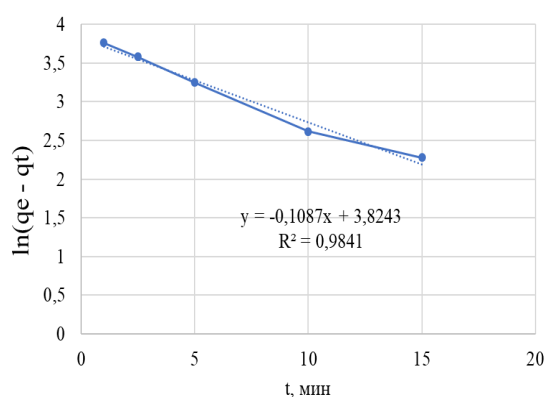
На рисунках 2 и 3 представлены изотермы для моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка для образцов композитов 1 и 2.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ,  
КОМП'ЮТЕРНІ МЕТОДИ ДЛЯ СИНТЕЗУ НОВИХ РЕЧОВИН

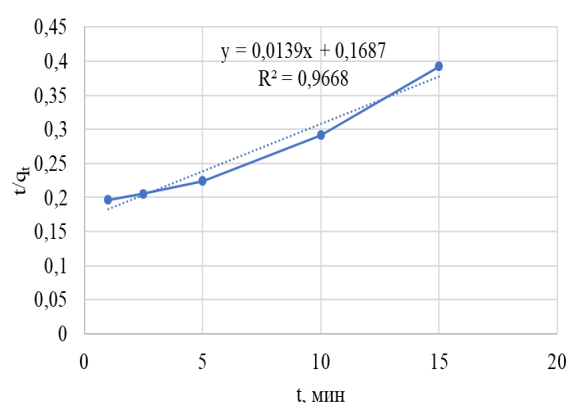
Результаты обработки интегральных кинетических кривых адсорбции красителей образцами композитов моделями химической кинетики представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты обработки интегральных кинетических кривых адсорбции моделями химической кинетики

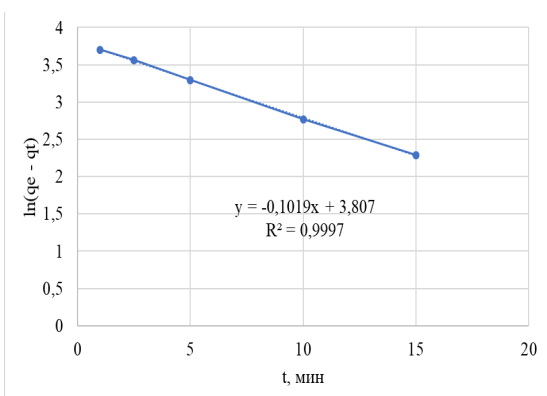
Образец композита	Метиленовый синий					
	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка		
	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$Q_e(\text{расч})', \text{мг/г}$	$R^2$	$k_2, \frac{\text{г}}{\text{мг}\cdot\text{мин}}$	$Q_e(\text{расч})', \text{мг/г}$	$R^2$
АУ-ТiO <sub>2</sub> (нг)	0,1087	45,8	0,9841	0,0014	71,94	0,9668
АУ-ТiO <sub>2</sub> (2F)	0,0722	37,45	0,9997	0,0025	56,5	0,9764
Образец композита	Оранжево-желтый S					
	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка		
	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$Q_e(\text{расч})', \text{мг/г}$	$R^2$	$k_2, \frac{\text{г}}{\text{мг}\cdot\text{мин}}$	$Q_e(\text{расч})', \text{мг/г}$	$R^2$
АУ-ТiO <sub>2</sub> (нг)	0,107	90,07	0,9989	0,0055	294,12	0,9991
АУ-ТiO <sub>2</sub> (2F)	0,3704	241,72	0,9691	0,0016	256,41	0,9898



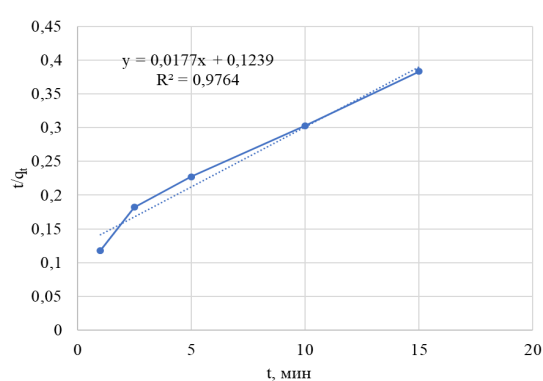
а) образец АУ-ТiO<sub>2</sub> (нг), модель псевдо-первого порядка



б) образец АУ-ТiO<sub>2</sub> (нг), модель псевдо-второго порядка



в) образец АУ-ТiO<sub>2</sub> (2F), модель псевдо-первого порядка

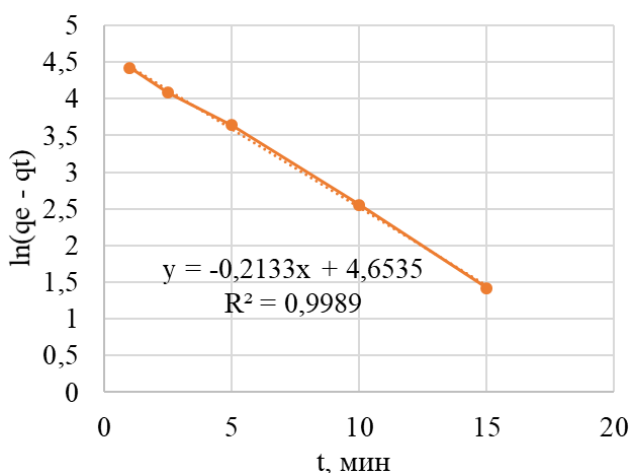


г) образец АУ-ТiO<sub>2</sub> (2F), модель псевдо-второго порядка

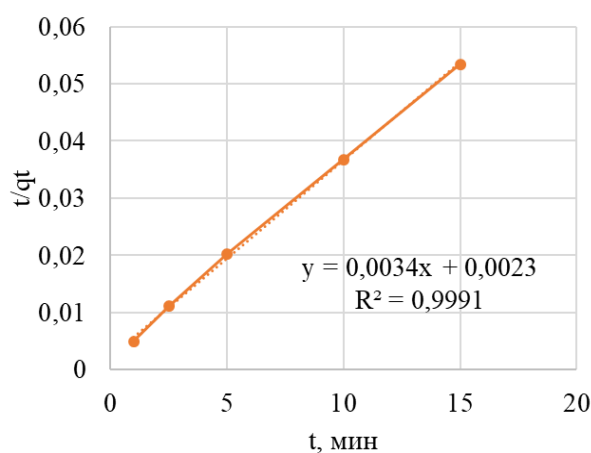
Рис. 2. Изотермы моделей химической кинетики удаления метиленового синего из водного раствора

Из данных, представленных в таблице 3, видно, что адсорбция красителя метиленового синего наилучшим образом описывается моделью псевдо-первого порядка, в то время как адсорбция оранжево-желтого S лучше описывается моделью псевдо-второго порядка. Однако, разница между коэффициентами корреляции для моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка невелика.

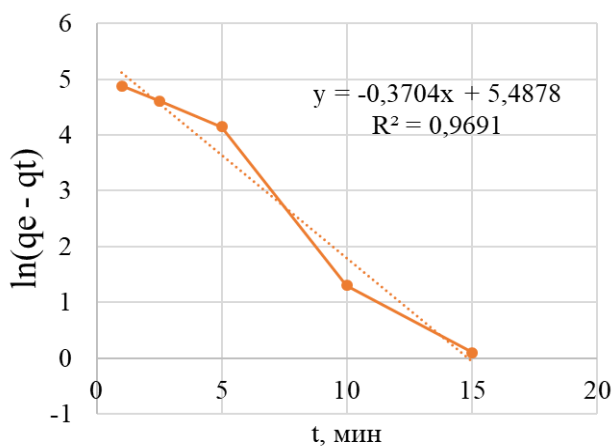
Таким образом, можно предположить, что адсорбции метиленового синего на поверхности композитов предшествует диффузия, в то время как для адсорбции красителя оранжево-желтого S больший вклад вносит стадия химической реакции.



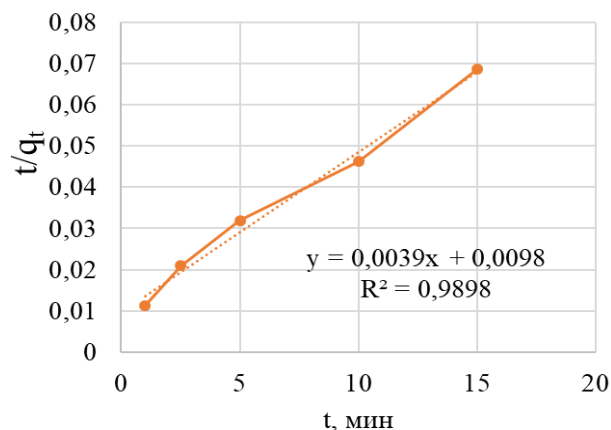
а) образец АУ-ТiO<sub>2</sub> (nr), модель псевдо-первого порядка



б) образец АУ-ТiO<sub>2</sub> (nr), модель псевдо-второго порядка



в) образец АУ-ТiO<sub>2</sub> (2F), модель псевдо-первого порядка



г) образец АУ-ТiO<sub>2</sub> (2F), модель псевдо-второго порядка

Рис. 3. Изотермы моделей химической кинетики удаления оранжево-желтого S из водного раствора

## ВЫВОДЫ

В настоящей работе показано, что механизм процесса адсорбции красителей катионного и анионного типа образцами композитов «активированный уголь – TiO<sub>2</sub>» довольно сложен и динамичен. В процессе адсорбции красителей равновесие достигается довольно быстро. Природа красителя в значительной степени влияет на течение адсорбционного процесса. Процесс адсорбции красителя анионного типа приближается к состоянию равновесия примерно в три раза быстрее, чем для

красителя катионного типа. При этом течение химической реакции в процессе адсорбции из раствора красителя анионного типа (оранжево-желтого S) вносит вклад в общую скорость процесса, в то время как для адсорбции красителя катионного типа на скорость адсорбционного процесса влияет диффузия.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Неудачина Л. К., Петрова Ю. С., Засухин А. С. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилсилоксаном. *Аналитика и контроль*, 2011. №15. С. 16–25.
2. Ivanenko I., Kukh A., Astrlelin I. Adsorption Properties of Composites «Active Carbon - TiO<sub>2</sub>». *2nd International Conference on Innovations in Natural Science and Engineering (ICINSE 2018), 07-10 September 2018, Kiev, Ukraine.* – P. 236.
3. Popoola L. T. Characterization and adsorptive behavior of snail shell-rice husk (SS-RH) calcined particles (CPs) towards cationic dye. *Heliyon*. 2019. №5. С. 1–38.

### ФЛОТОЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТУ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Обушенко Т. І., Толстопалова Н. М., Казначеев О. С.

### ФЛОТОЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА ИЗ ВОДНИХ РАСТВОРОВ

Обушенко Т. И., Толстопалова Н. М., Казначеев А. С.

### SOLVENT SUBLATION OF COBALT IONS

Obushenko T., Tolstopalova N., Kaznacheiev O.

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Київ, Україна  
[tio1963@gmail.com](mailto:tio1963@gmail.com)

Флотоекстракція – комбінований метод, що включає переваги іонної флоатації та рідинної екстракції. Це такий процес, при якому флютована речовина (сублат) концентрується у тонкому шарі органічної рідини, що знаходиться на поверхні водної фази. Проведені дослідження флотоекстракційного видалення іонів кобальту з водних розчинів дозволили визначити раціональні умови процесу: рН 10, молярне співвідношення  $Co^{2+}$ : ПАВ = 1: 2, об'єм органічної фази 10 см<sup>3</sup>. За цих умов ступінь видалення іонів кобальту в ізоаміловий спирт склала 79,7 %.

**Ключові слова:** кобальт, флотоекстракція, ступінь видалення, сублат

Флотоэкстракция – комбинированный метод, сочетающий в себе достоинства ионной флоатации и жидкостной экстракции. Это такой процесс, при котором сфлотированное вещество (сублат) концентрируется в тонком слое органической жидкости, находящейся на поверхности водной фазы. Проведенные исследования флотоэкстракционного удаления ионов кобальта из водных растворов позволили определить рациональные условия процесса: рН 10, молярное соотношение  $Co^{2+}$ : ПАВ = 1: 2, объем органической фазы 10 см<sup>3</sup>. При этих условиях степень удаления ионов кобальта в изоамиловый спирт составила 79,7 %.

**Ключевые слова:** кобальт, флотоэкстракция, степень извлечения, сублат