

## CHROMO KOMPLEKSINIO DAŽIKLIO PAŠALINIMO IŠ VANDENINIŲ TIRPALŲ AKTYVINTOSIOMIS ANGLIMIS IR POLIMERINIŲ SORBENTŲ KINETINIAI TYRIMAI

Eglė Kazlauskienė<sup>1</sup>, Danutė Kaušpėdienė<sup>2</sup>

*Chemijos institutas*

*El. paštas: <sup>1</sup>kazlauskiene@delfi.lt; <sup>2</sup>dana@ktl.mii.lt*

**Anotacija.** Nagrinėjama chromo kompleksinio dažiklio (Lanasyn Navy M-DNL) pašalinimo statinėmis sąlygomis iš vandeninių tirpalų polimeriniu adsorbentu Macronet MN 200, kaip alternatyva aktyvintajai angliai Norit RB 0.8 CC, kinetika. Rūgštinėje terpėje abiejų adsorbentų paviršius įgauna teigiamą krūvį, palankų dažiklio anijono adsorbicijai. MN 200 pasižymi didesne adsorbicine geba dažiklio atžvilgiu nei AA. Aptariama adsorbento prigimties ir temperatūros įtaka sistemų „dažiklis – AA“, „dažiklis – MN 200“ pseudoantrojo laipsnio ir vidinės difuzijos modelių parametrms.

**Reikšminiai žodžiai:** Macronet MN 200, polimerinis adsorbentas, aktyvintoji anglis, adsorbicinė geba.

### Įvadas

Pagrindinis aplinkosaugos politikos bruožas – taršos mažinimas gamybos metu. Tačiau valymo metodų taikymas išlieka aktualus ten, kur esamos technologijos neužtikrina leistinųjų taršos normų (IPPC 2003). Lietuvoje, kaip ir daugelyje ES šalių, pagrindiniai nuotekų taršos rodikliai tekstilės pramonėje – cheminis deguonies suvartojimas (ChDS), biologinis deguonies suvartojimas (BDS), sunkieji metalai (Cr, Cr<sup>6+</sup>, Ni, Cu, Zn), fosforas, spalva, toksiškumas – yra kontroliuojami į gamtinę aplinką ar į nuotekų surinkimo sistemą išleidžiamose nuotekose (Nuotekų... 2007). Šių metalų yra ne tik dažikliuose ir kitose cheminėse medžiagose, naudojamose tekstilės apdorojimo procesuose. Gamybinėse nuotekose, išleidžiamose į nuotekų surinkimo sistemas, negali būti viršijamos šios ribinės vertės: ChDS/BDS<sub>7</sub> < 3; ChDS < 125 mgO<sub>2</sub>/l, o chromas – 0,4 mg/l.

Aktyvintosios anglys plačiausiai naudojamos nuotekų valymo technologijose ne tik spalvai pašalinti, organinių junginių koncentracijai, išreiškiamai kaip ChDS, BDS sumažinti, bet ir sunkiųjų metalų koncentracijai sumažinti iki didžiausios leistinos koncentracijos. Valymas atliekamas reaktoriuose (statinėse sąlygos), maišant anglį ir valomąjį tirpalą suslėgtuoju oru ar deguonimi. Tačiau anglys yra mechaniškai nestabilios, jų regeneracija yra brangi (Tai *et al.* 1999), todėl yra tiriami įvairūs polimeriniai, regeneruojami ir mechaniškai atsparūs sorbentai (Kärcher *et al.* 2001).

Tiriant adsorbento savybes svarbu nustatyti ne tik adsorbicinę gebą, bet ir identifikuoti sistemos „dažiklis–

adsorbentas“ adsorbicijos kinetinį mechanizmą, kuris lemia valymo metodo pasirinkimą.

Žinoma, kad adsorbicijos ant aktyvintųjų anglių procesuose svarbūs yra išorinės ir vidinės difuzijos mechanizmai. Kuris mechanizmas kontroliuoja procesą, priklauso nuo dažiklio tirpalo ir adsorbento sąveikos būdo. Išorinės difuzijos mechanizmas kontroliuoja vykdančią adsorbiciją dinaminėmis sąlygomis, pvz., kolonoje, o vidinės difuzijos – reaktoriuje.

Šio darbo tikslas – įvertinti chromo kompleksinio dažiklio pašalinimo iš vandeninių tirpalų polimeriniu adsorbentu MN 200 ir aktyvintąja anglimi efektyvumą, statinėmis sąlygomis nustatyti kinetines adsorbicijos charakteristikas.

### Eksperimentinė dalis

*Naudotos medžiagos.* Aktyvintoji anglis Norit RB 0.8 CC (AA Amersfoort, Netherlands); neutralus makrokininis polimerinis adsorbentas Macronet MN 200 (MN 200) (Purolite International Ltd.); chromo kompleksinis dažiklis Lanasyn Navy M-DNL (Clariant Producte AG).

Adsorbicijos kinetika tirta statinėmis sąlygomis 20 ir 40 °C temperatūroje maišant 0,5 g adsorbento su 25 ml 100 μmol/l koncentracijos dažiklio tirpalu nustatytą laiko tarpą. Po sąveikos adsorbentas atskirtas nuo tirpalo filtruojant per stiklo filtrą, o liekamoji dažiklio koncentracija tirpale nustatyta išmatuojant tirpalo monochromatinio spindulio sugertį prie λ<sub>max</sub> 616 nm spektrofotometru UV-Vis Spectrometer Cintra 101 (GBS Scientific Equipment (USA) LLS) ir apskaičiuojant iš kalibracinės kreivės. Dažiklio koncentracija, adsorbuota per laiką *t* (min) (*q<sub>t</sub>*,

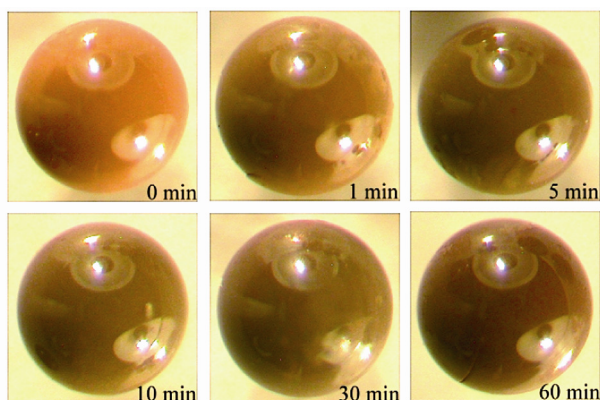
$\mu\text{mol/g}$ ), apskaičiuota pagal formulę:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (1)$$

čia:  $C_0$  ir  $C_t$  – dažiklio tirpalo pradinė ir po sąveikos su adsorbentu koncentracija atitinkamai;  $m$  – adsorbento masė, g;  $V$  – dažiklio tirpalo tūris, ml.

## Rezultatai ir jų aptarimas

Paveikus dažiklio tirpalą MN 200 vyksta dažiklio adsorbcija ant adsorbento paviršiaus. Tai iliustruoja pateiktos nuotraukos (1 pav.), kuriose matomas polimerinio adsorbento grūdelių nusidažymas mėlyna spalva, kuris, ilginant sąveikos trukmę, intensyveja.



**1 pav.** MN 200 spalvos pokyčiai priklausomai nuo sąveikos tarp adsorbento ir dažiklio trukmės (dažiklio koncentracija –  $100 \mu\text{mol/l}$ , grūdelio skersmuo – 1 mm)

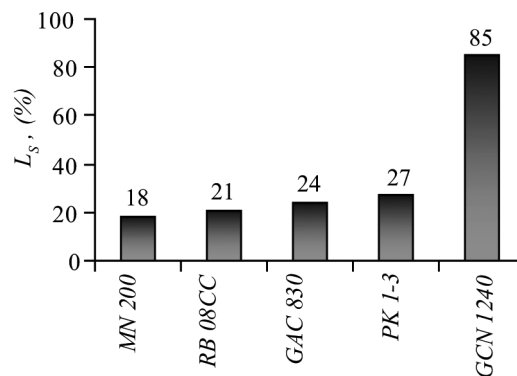
**Fig. 1.** MN 200 color changes from interaction terms between adsorbent and dye (concentration of dye  $100 \mu\text{mol/l}$ , diameter of bead 1 mm)

Pasirenkant aktyvintą anglį buvo ištirtos keturios, plačiai naudojamos praktikoje „Norit“ firmos aktyvintosios anglis. Gauti rezultatai palyginti su rezultatais, gautais naudojant polimerinį adsorbentą MN 200 (2 pav.).

Pagal tirpalo, paveikto aktyvintosiomis anglimis ir MN 200, liekamosios spalvos koncentracijas (2 pav.) tirtieji adsorbentai išsidėsto eilėje:

MN 200 > Norit RB 0.8 CC > Norit GAC 830 > Norit PK-1-3 >> GCN 1240

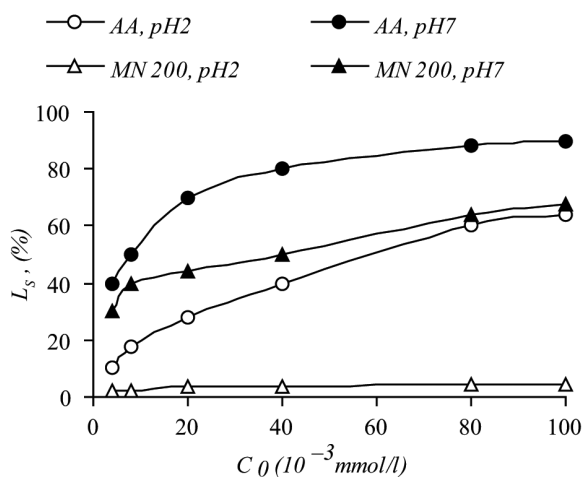
Polimerinis adsorbentas MN 200 ir aktyvintoji anglis Norit RB 0.8 CC (AA) efektyviausiai pašalina dažiklio tirpalo spalvą, todėl ši anglis buvo pasirinkta tolesniems tyrimams.



**2 pav.** Dažiklio tirpalo liekamoji spalva  $L_S$  (%) po sąveikos su aktyvintosiomis anglimis ir MN 200. Sąveikos trukmė – 24 val.

**Fig. 2.** Residual color  $L_S$  (%) of dye solution after interaction with activated carbons and MN 200. Interaction term 24 h.

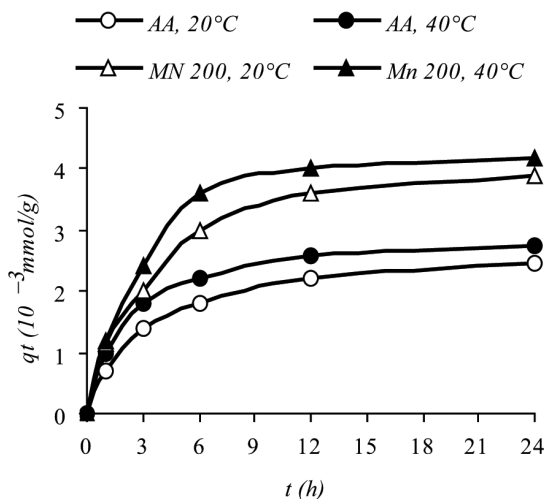
Adsorbuoto dažiklio kiekis priklauso nuo pradinės tirpalo koncentracijos ir pH (3 pav.). Rūgštinėje terpėje (pH 2) liekamoji tirpalo spalva yra didesnė (t. y. adsorbuoto dažiklio kiekis mažesnis) nei neutralioje (pH 7). Tai galima paaiškinti tuo, kad adsorbentų teigiamojo krūvio paviršius ( $\text{pH}_{\text{pzc}} > \text{pH} 2$ ) yra palankesnis dažiklio anijono adsorbcijai: AA  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 9,95$ ; MN 200  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 3,6$ .



**3 pav.** Dažiklio tirpalo liekamosios spalvos  $L_S$  (%) po sąveikos su AA ir MN 200 priklausomybė nuo pradinės tirpalo koncentracijos ir pH

**Fig. 3.** Residual colour  $L_S$  (%) of dye solution dependence on solution basic concentration and pH after interaction with AA and MN 200

Adsorbuoto dažiklio kiekis priklauso nuo sąveikos su adsorbentu trukmės ir temperatūros (4 pav.).



4 pav. Dažiklio adsorbcijos priklausomybė nuo sąveikos su AA ir MN 200 skirtingose temperatūrose

Fig. 4. Adsorption of dye dependence on interaction with AA and MN 200 in different temperatures

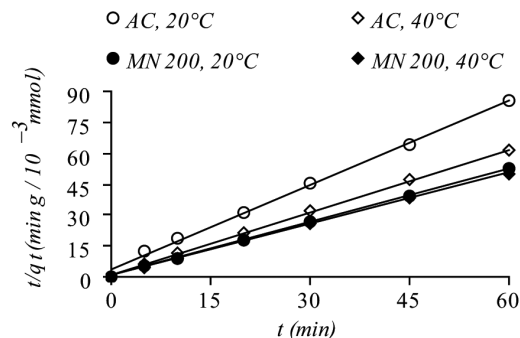
Ilginant sąveikos trukmę iki 6 val., adsorbuoto dažiklio kiekis  $q_t$  sparčiai didėja, vėliau lėtai artėja iki pusiausvrosios vertės (4 pav.).

Sorbcijos kinetikos procesus, apibūdinančius proceso dinamiką laike, nurodo greičio konstantos. Kadangi adsorbcijos pusiausvyrą pasiekama per palyginti ilgą sąveikos trukmę (4 pav.), greičio konstantoms įvertinti buvo pasirinktas bene plačiausiai pastarajame dešimtmetyje naudojamas pseudoantrojo laipsnio greičio modelis. Šio modelio pranašumas tas, kad adsorbcijos pusiausvirąją vertę, kaip ir adsorbcijos greitį, galima apskaičiuoti eksperimentiškai nustatčius adsorbuoto dažiklio kiekį pradinei sąveikos trukmei, pvz., iki 1 val. Tačiau šis modelis neįvertina difuzijos procesų. Pseudoantrojo laipsnio modelio lygtis išreiškiama taip (Ho *et al.* 2006):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t, \quad (2)$$

čia:  $k_2$  – pseudoantrojo laipsnio greičio konstanta ( $\text{g}/(\mu\text{mol min})$ );  $q_t$  ( $\mu\text{mol/g}$ ) ir  $q_e$  ( $\mu\text{mol/g}$ ) – adsorbuoto dažiklio kiekis per laiką  $t$  ir pasiekus pusiausvirą atitinkamai.

Iš tiesinės priklausomybės  $t/q_t$  nuo  $t$  (5 pav.) polinio nustatome adsorbuoto dažiklio kiekį pasiekus pusiausvirą  $q_e$ , o iš atkirtos  $t/q_t$  ašyje nustatome  $k_2$ . Gauti rezultatai pateikti 1 lentelėje. Aukšti koreliacijos koeficientai ( $R^2$ ) 0,98–0,99 liudija apie šio modelio tinkamumą dažiklio adsorbcijos AA ir MN 200 kinetikai įvertinti.



5 pav. Pseudoantrojo laipsnio modelio parametru ( $k_2$  ir  $q_e$ ) nustatymo grafikas

Fig. 5. The diagram of finding parameters ( $k_2$  ir  $q_e$ ) of pseudo-second order model

1 lentelė. Pseudoantrojo laipsnio kinetikos modelio parametrai, nustatyti skirtingose temperatūrose, sistemoms „dažiklis – AA“ ir „dažiklis – MN 200“

1 Table. The determine pseudo-second order kinetic model parameters in different temperatures for systems „dye-AA“ and „dye-MN 200“

Temperatūra, °C	pH	$k_2$ , $\text{g}/(\mu\text{mol min})$	$q_e$ , $\mu\text{mol/g}$	$R^2$
Dažiklis – AA				
20	2–1,4	0,49	1,10	0,9964
40	2–1,4	0,97	0,97	0,9993
Dažiklis – MN 200				
20	~2	1,07	1,17	0,9998
40	~2	0,88	1,21	0,9996

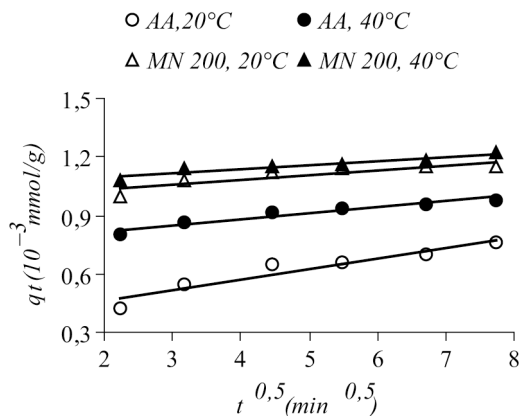
Kita vertus, reakcijos greičio konstanta  $k_2$  sistemai „dažiklis – AA“ keliant temperatūrą padidėja beveik dvigubai – nuo 0,49 iki 0,97 ( $\text{g}/(\mu\text{mol min})$ ), o adsorbuoto dažiklio kiekis sumažėja, kaip tai būdinga fizikinės adsorbcijos mechanizmui. Tačiau to negalima pasakyti apie sistemą „dažiklis – MN 200“.

Difuzijos mechanizmui įvertinti kinetikos rezultatai analizuoti naudojant vidinės difuzijos modelį, kurį aprašo lygtis (Weber *et al.* 1963):

$$q_t = k_i t^{0,5} + A, \quad (3)$$

čia:  $q_t$  – adsorbuoto dažiklio kiekis per laiką  $t$  ( $\mu\text{mol/g}$ );  $k_i$  – vidinės difuzijos greičio konstanta ( $\text{mol/g min}^{0,5}$ );  $A$  – atkirta ašyje  $q_t$  ( $\mu\text{mol/g}$ ).

Brėžiama tiesinė priklausomybė  $q_t$  nuo  $t^{0,5}$  sistemoms „dažiklis – AA“ ir „dažiklis – MN 200“ (6 pav.), kurios polinkis charakterizuoja vidinės difuzijos greičio konstantą  $k_i$ , o atkirta  $A$  – tirpalo ribinio sluoksnio, esančio aplink adsorbento dalelę, storį.



6 pav. Vidinės difuzijos modelio parametrų ( $k_i$  ir  $A$ ) nustatymo grafikas

Fig. 6. The diagram of finding parameters ( $k_i$  ir  $A$ ) of intraparticle diffusion model

Gautos tiesės (6 pav.), nukrypusios nuo ašių susikirtimo 0 taško, rodo, kad tirtose sistemose adsorbiciją kontroliuoja ne tik vidinės difuzijos, bet ir masės pernešimo per ribinį tirpalo sluoksnį, esantį aplink adsorbento dalelę, procesai.

Adsorbento prigimties įtaką iliustruoja vidinės difuzijos modelio parametrų priklausomybė nuo temperatūros. Keliant temperatūrą  $k_i$  ir  $A$  sistemai „dažiklis – MN 200“ kinta nedaug, o sistemai „dažiklis – AA“ gerokai padidėjus  $A$ ,  $k_i$  sumažėja (2 lentelė).

2 lentelė. Vidinės difuzijos modelio parametrai, nustatyti skirtingose temperatūrose, sistemoms „dažiklis – AA“ ir „dažiklis – MN 200“

2 Table. The determine intraparticle diffusion model parameters in different temperatures for systems dye-AA and dye-MN 200

Temperatūra, °C	pH	$k_i$ , $\mu\text{mol/g min}^{0,5}$	$A$ , $\mu\text{mol/g}$	$R^2$
Dažiklis – AA				
20	2–1,4	0,049	0,363	0,9035
40	2–1,4	0,031	0,756	0,9224
Dažiklis – MN 200				
20	~2	0,025	0,983	0,7920
40	~2	0,023	1,025	0,9039

## Išvados

1. Adsorbentai Macronet MN 200 ir aktyvintoji anglis Norit RB 0.8 CC efektyviai pašalina chromo kompleksinį dažiklį iš vandeninių tirpalų.

2. Dažiklio adsorbicija aktyvintąja anglimi ir Macronet MN 200 vyksta pagal pseudoantrojo laipsnio greičio modelį. Adsorbicijos greitis priklauso nuo vienu metu vykstančių difuzijos procesų per dažiklio tirpalo ribinį sluoksnį, esantį aplink adsorbento dalelę ir dalelės viduje.

3. Macronet MN 200, kaip ir aktyvintąsias anglis, galima naudoti dažikliais užterštoms nuotekoms statiniu metodu (reaktoriuje) valyti.

## Literatūra

Ho, Y. S. 2006. Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.* B136: 681–689.

doi:10.1016/j.jhazmat.2005.12.043

Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). 2003. Reference Document of Best Available Techniques for Textile Industry.

Kärcher, S.; Kornmüller, A.; Jekel, M. 2001. Screening of commercial sorbents for removal of reactive dyes, *Dyes Pigments* 51: 111–125.

doi:10.1016/S0143-7208(01)00066-3

Nuotekų tvarkymo reglamentas. Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2007 m. spalio 8 d. įsakymo Nr. D1-515 redakcija.

Tai, M. H.; Saha, B.; Streat, M. 1999. Characterization and sorption performance of a hypersol-macronet polymer and activated carbon, *React. Func. Polym.* 41: 149–161.

doi:10.1016/S1381-5148(99)00034-6

Weber, W. J.; Morris, J. C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon materials, *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89: 31–56.

## KINETICS OF THE REMOVAL OF CHROMIUM COMPLEX DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING ACTIVATED CARBONS AND POLYMERIC ADSORBENT

E. Kazlauskienė, D. Kaušpėdienė

### Summary

The kinetics of the removal of chromium complex dye (Lanasyn Navy M-DNL) from aqueous solutions using polymeric adsorbent Macronet MN 200 (MN 200) as an alternative option for activated carbon Norit RB 0.8 CC (AC) was studied in the batch system. The residual colour of dye solution treated with AC or MN 200 strongly depends on solution pH with lower values at acidic pH when a positively charged surface net is favourable for the adsorption of the dye anion. The removal of dye using MN 200 was found relatively higher than that using AC. The pseudo-second order and intraparticle diffusion models agreed well with experimental data. The parameters of these models were studied as a function of temperature and adsorbent nature.

**Keywords:** Macronet, polymeric adsorbent, activated carbon, removal of dye.