ХІМІЧНІ НАУКИ

DOI: <https://doi.org/10.32839/2304-5809/2021-3-91-1>

УДК 504(075.8)

Демчишина О.В., Часова Е.В.
Криворізький національний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЇ АНІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА АКТИВОВАНОМУ ВУГІЛІ

Анотація. В роботі досліджено процес адсорбції. Розглянуто сорбційні характеристики активованого вугілля. Отримано ізотерми адсорбції аніонних поверхнево-активних речовин на відповідних сорбентах. Побудовано ізотерми адсорбції в лінійаризованій формі. Встановлено характеристики сорбентів за моделлю Ленгмюра та Фрейндліха. Розраховано константи рівноваги адсорбції. Отримані дані свідчать про перевагу використання рівняння Ленгмюра для опису адсорбційних процесів. Адсорбент КАВ проявляє більшу адсорбційну здатність, що вказує на можливість його використання для очищення стічних вод.

Ключові слова: стічні води, адсорбція, сорбенти, ізотерма адсорбції, активоване вугілля.

Demchyshyna Oksana, Chasova Ella
State Institution of Higher Education
«Kryvyi Rih National University»

ANIONIC SURFACTANTS SORPTION ON ACTIVATED CARBON STUDY

Summary. The paper considers methods of wastewater treatment from pollutants. The adsorption method is more in demand today, since it has a high degree of purification of weakly concentrated wastewater. Sorption treatment can be used alone or together with biological treatment. The efficiency of cleaning by this method depends on the properties and adsorption capacity of the sorbents. According to the references, various materials (natural and modified) are used for industrial wastewater treatment. One of the most common sorbents that exhibits adsorption properties in relation to the main water pollutants: phenol, oil products, pesticides, surfactants (SAS), heavy metals is activated carbon. Activated carbon based on coconut shells are characterized by micropores, and activated carbon based on coal – a greater proportion of mesopores, macropores are characteristic of wood-based activated carbon. The study of the sorption capacity of two types of activated carbon relative to model solutions of anionic surfactants by the photometric method has been carried out. Acridine yellow was used as an indicator. Sorption isotherms are given, which have a convex shape relative to the concentration axis. The Langmuir and Freundlich equations were used to further study the adsorption processes. Using the linearized forms of the corresponding equations, we calculated the Langmuir equilibrium constant K_L and the specific adsorption a_∞ , also Freundlich's constants K_F and n . The obtained coefficients of determination for these mathematical methods indicate that the probability of using the Langmuir equation to describe adsorption processes is more reliable. It is concluded that there is monomolecular adsorption and the adsorbent stone fruit activated carbon exhibits a higher adsorption capacity in comparison with birch activated carbon. The adsorption isotherm of model solutions on carbon materials has a convex shape with respect to the concentration axis; therefore, it is possible to purify wastewater from anionic surfactants to almost a minimum concentration.

Keywords: wastewater, adsorption, sorbents, adsorption isotherm, activated carbon.

Постановка проблеми. Станом на сьогоднішній день проблема забруднення стічних вод поверхнево-активними речовинами, важкими металами та іншими хімічними сполуками чимдалі стає все більш актуальною в усьому світі. Вирішення даної проблеми для м. Кривого Рогу має особливе значення, з огляду на те, що це промисловий регіон, в якому зосереджений великий гірничо-добувний та металургійний комплекс.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Враховуючи вміст і властивості забруднюючих речовин промислових стічних вод, умови їх повторного використання та відведення у водні об'єкти застосовують наступні методи очищення: механічні, хімічні, фізико-хімічні та біологічні. Дані методи є ефективними, якщо забруднюючі речовини мають великі концентрації. Важливе місце займають ті методи, які мають високий ступінь очищення слабokonцентрованих стічних вод. До таких належать адсорбційні методи [1].

Сорбційне очищення можна використовувати самостійно, разом з біологічною очисткою або, як метод попереднього чи глибокого очищення стічних вод. Ефективність очищення цим методом може досягати 80-85% та залежить від будови, хімічних властивостей, адсорбційної ємності сорбентів.

Сорбенти здатні вилучати з води різні органічні речовини, в тому числі і біологічні, що не видаляються з неї іншими методами. Сорбцію застосовують і при невеликих концентраціях забруднень, коли інші методи очищення виявляються неефективними і необхідний глибокий ступінь очищення. У якості сорбентів для очищення промислових стічних вод використовують різні матеріали. Природні дисперсні адсорбенти: бентоніт, цеоліт, фулереновмісний мінеральний сорбент шунгіт. Модифіковані адсорбенти: базальтові туфи, вуглецеві матеріали, нанокомпозити. Більшість з цих матеріалів мають велику вартість або ж їх необхідно використовувати у ве-

ликих кількостях [2; 3]. Поверхневий натяг між сорбентом і водою має бути вище поверхневого натягу між сорбентом і речовиною, що адсорбується. Сорбент повинен мати значну механічну міцність і певний гранулометричний склад, а також бути придатним для регенерації. Тому, важливою вимогою використання сорбенту для очищення стічних вод є також низька вартість та доступність [4].

Одним із найбільш розповсюджених сорбентів, що проявляє адсорбційні властивості відносно основних забруднювачів води: фенолу, нафтопродуктів, пестицидів, поверхнево-активних речовин (ПАР), важких металів є активоване вугілля. Активовані вугілля є пористими матеріалами. За розміром може бути: активоване вугілля з макропорами розміром 1000-2000 Å, активоване вугілля з перехідними порами – 40-1000 Å, активоване вугілля з супермікропорами – 16-40 Å та активоване вугілля з мікропорами – не більше 16 Å [5].

Відповідно до літературних даних активоване вугілля на основі шкаралупи кокосів характеризується мікропорами, на основі кам'яного вугілля – більшою часткою мезопор, макропори характерні для активованого вугілля на основі деревини (рис. 1).

Мета дослідження. Вивчення сорбційних характеристик кісткового активованого вугілля (КАВ) та березового активованого вугілля (БАВ).

Дослідження адсорбційних властивостей відповідних сорбентів вивчали фотометричним методом за методикою [6]. Для цього використовували модельні розчини натрій додецилсульфату, в якості індикатора акридиновий жовтий. Інтенсивність забарвлення пропорційна вмісту аПАР у воді. Концентрація водневих іонів контролювалась потенціометричним методом за допомогою рН-метра.

Для подальшого дослідження адсорбції аніонних поверхнево-активних речовин ви-

користовували ізотерми Ленгмюра та Фрейндліха [7].

Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}, \quad (1)$$

де a – кількість поглинутої речовини сорбентом мг/г, a_{∞} – гранична адсорбція за повного насичення, мг/г, K_L – константа адсорбційної рівноваги Ленгмюра, C – концентрація адсорбата г/дм³.

Отримані ізотерми адсорбції аПАР на сорбентах БАВ та КАВ наведено на рис. 2.

Для знаходження константи адсорбції Ленгмюра використовували лінійаризовану форму рівняння:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty} \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{a_{\infty}} \quad (2)$$

Отримані ізотерми адсорбції у лінійаризованій за Ленгмюром формі наведено на рис. 3

Ізотерму Фрейндліха використовують для пояснення адсорбційних процесів, а саме, розподіл адсорбційних центрів на поверхні сорбенту та має вигляд:

$$a = K_F \cdot C^{1/n}, \quad (3)$$

де K_F – константа адсорбційної рівноваги Фрейндліха, C – концентрація адсорбата г/дм³, n – параметр інтенсивності адсорбції за Фрейндліхом.

Лінійаризовану форму отримуємо шляхом логарифмування даного рівняння:

$$\lg a = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C \quad (4)$$

Отримані ізотерми адсорбції Фрейндліха у лінійаризованій формі наведено на рис. 4

Використовуючи отримані графічні залежності визначили константу рівноваги Ленгмюра K_L та питому адсорбцію a_{∞} , константи Фрейндліха K_F та n (табл. 1, 2).

а

б

в

Рис. 1. Структура пор активованого вугілля:

а) карбонізована деревина; б) активоване кам'яне вугілля; в) активоване кокосове вугілля

Рис. 2. Ізотерма адсорбції модельних розчинів аПАР на сорбентах: 1 – КАВ; 2 – БАВ

Рис. 3. Лінійаризована форма ізотерми адсорбції Ленгмюра для модельних розчинів аПАР на сорбентах: 1 – КАВ; 2 – БАВ

Отримані коефіцієнти детермінації для даних математичних методів вказують, що вірогідність використання рівняння Ленгмюра для опису процесів адсорбції є більш достовірним. Враховуючи отримані результати можна стверджувати, що відбувається мономолекулярна адсорбція і адсорбент КАВ проявляє більшу адсорбційну здатність в порівнянні з БАВ.

Висновки і пропозиції. Виконавши аналіз ізоterm адсорбції двома математичними методами, можна стверджувати, що для опису адсорбційних процесів використання рівняння Ленгмюра є більш доцільним. Ізотерма адсорбції модельних розчинів на вуглецевих матеріалах має випуклу по відношенню до осі концентрацій форму, тому можливо очищати стічні води від аніонних поверхнево-активних речовин практично до мінімальної концентрації.

Рис. 4. Лінійаризована форма ізотерми адсорбції Фрейндліха для модельних розчинів аПАР на сорбентах: 1 – КАВ; 2 – БАВ

Характеристика зразків вугілля за моделлю Ленгмюра

Сорбент	K_L	a_{∞}	R^2	Рівняння
БАВ	3,3	9,8	0,9929	$y = 0,0395x + 0,0085$
КАВ	6,5	18,8	0,9935	$y = 0,0162x + 0,0103$

Таблиця 1

Характеристика зразків вугілля за моделлю Фрейндліха

Сорбент	K_F	$1/n$	R^2	Рівняння
БАВ	4,1	0,3	0,9907	$y = 0,5871x + 1,3189$
КАВ	5,4	0,5	0,9926	$y = 0,449x + 1,5108$

Таблиця 2

Список літератури:

- Іванченко А.В., Пінчук Д.О. Застосування природних адсорбентів в технологіях переробки рідких відходів. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2017. № 6. С. 15–20.
- Мосин О.В., Игнатов И.В. Природный фуллеренсодержащий минеральный сорбент шунгит в водоподготовке и водоочистке. *Чистая вода: проблемы и решения*. 2012. № 3-4. С. 109–115.
- Матіюк С.М., Грубіненко В.В. Використання природних та абсорбтивних субстанцій для очищення природних та стічних вод. *Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Серія «Біологія»*. 2019. № 4(78). С. 69–85.
- Попович Т.А., Вишневська Л.В. Дослідження можливості очистки стічних вод від синтетичних поверхнево-активних речовин адсорбційним методом. *Вестник ХНТУ*. 2014. № 4(51). С. 105–110.
- Халтурина Т.И. Очистка сточных вод промышленных предприятий : учеб.-метод. пособие. Красноярск, 2014. 164 с.
- Часова Е.В., Демчишина О.В. Адсорбція як один із методів вилучення аСПАР з водних розчинів різної природи. *Молодий вчений*. 2019. № 10. С. 27–30.
- Іваненко І.М., Донцова Т.А., Феденко Ю.М. Адсорбція, адсорбенти і каталізатори на їх основі : підручник для студ. спеціальності «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення». Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 232 с.

References:

1. Ivanchenko A.V., Pinchuk D.O. (2017) Zastosuvannia pryrodnykh adsorbentiv v tekhnolohiiakh pererobky ridkykh vidkhodiv [Application of natural adsorbents in liquid waste processing technologies]. *Bulletin of Vinnytsia Polytechnic Institute*, vol. 6, pp. 15–20.
2. Mosin O.V., Ignatov I.V. (2012) Prirodnyy fullerensoderzhashchiy mineral'nyy sorbent shungit v vodopodgotovke i vodoochistke [Natural fullerene-containing mineral sorbent shungite in water treatment and water purification]. *Clean water: problems and solutions*, vol. 3-4, pp. 109–115.
3. Matiiuk S.M., Hrubinenko V.V. (2019) Vykorystannia pryrodnykh ta absorbotyvnykh substantsii dlia ochyshchennia pryrodnykh ta stichnykh vod [The use of natural and absorbent substances for the treatment of natural and wastewater]. *Science. zap. Ternopil. nat. ped. un-tu. Biology Series*, vol. 4, pp. 69–85.
4. Popovych T.A., Vyshnevskaya L.V. (2014) Doslidzhennia mozhlyvosti ochystky stichnykh vod vid syntetychnykh poverkhnevo-aktyvnykh rehovyn adsorbtsiynym metodom [Investigation of the possibility of wastewater treatment from synthetic surfactants by adsorption method]. *Bulletin of KhNTU*, vol. 4(51), pp. 105–110.
5. Khalturina T.I. (2014) Ochistka stochnykh vod promyshlennykh predpriyatiy [Industrial waste water treatment]. Krasnoyarsk.
6. Chasova E.V., Demchyshyna O.V. (2019) Adsorbtsiia yak odyn iz metodiv vyluchennia ASPAR z vodnykh rozchyniv riznoi pryrody [Adsorption as one of the methods of extracting aspar from aqueous solutions of various natures]. *Young Scientist*, vol. 10, pp. 27–30.
7. Ivanenko I.M., Dontsova T.A., Fedenko Yu.M. (2018) Adsorbtsiia adsorbenty i katalizatory na yikh osnovi [Adsorption, adsorbents and catalysts based on them]: a textbook for students specialty "Chemical technologies of inorganic substances and water treatment". Kyiv: KPI Igor Sikorsky.