

УДК 66.081

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОЙ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ

© 2014 И.В. Романцова, А.Е. Бураков, А.Е. Кучерова

Тамбовский государственный технический университет

Поступила в редакцию 27.11.2014

В статье исследованы кинетические параметры адсорбции в динамических условиях органического красителя – метилового оранжевого – из водного раствора на углеродных сорбентах. Установлено, что сорбция на углеродных нанотрубках идет во внешнедиффузионном режиме, а для процесса поглощения на активных углях преобладает диффузия в зерне сорбента. Следует отметить, что для всех видов углеродных сорбентов характерно химическое взаимодействие красителя с функциональными группами поглотителя. В работе также рассчитаны константы скорости реакции.

Ключевые слова: *жидкофазная адсорбция, активированный уголь, углеродные нанотрубки, кинетика, скорость адсорбции*

Такие характеристики поглотителей, как сорбционная емкость, селективность, комплексобразующие свойства имеют важное практическое и теоретическое значение. Для понимания механизмов протекания процесса адсорбции органических или неорганических веществ необходимо знать лимитирующую стадию данного явления (внешнедиффузионная кинетика, внутридиффузионная кинетика или химическая кинетика). Кинетические исследования процессов извлечения и поглощения позволяют определить время, необходимое для достижения адсорбционного равновесия «адсорбент-адсорбат».

Объект исследования: углеродные сорбенты различной структурной организации – углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит-М» (производство ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов), активированный кокосовый уголь (АКУ) и АКУ, модифицированный УНТ.

Авторами разработана технология наномодифицирования [1, 2] активированных углей различной химической природы. В результате модифицирования происходит формирование равномерного слоя УНТ на поверхности пор углей. Нанотрубки имеют следующие параметры: диаметр 20-30 нм, длина порядка 1-2 мкм, ориентация углеродных слоев – коническая. В

качестве адсорбата использовали органический краситель – метиловый оранжевый – кислотно-основной индикатор, синтетический органический краситель из группы азокрасителей, имеющий формулу $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$. Адсорбция красителя на твердой поверхности зависит как от величины этой поверхности, так и от ее химического состава, природы и содержания поверхностных функциональных групп. Литературные данные об адсорбции данного вещества единичны и носят противоречивый характер. Также не обнаружено описание методики проведения эксперимента, нет сведений об оптимальных условиях проведения адсорбционного процесса.

Экспериментальная часть. Для проведения экспериментальных исследований готовили водные растворы красителя объемом 95 мл из реагентов марки «ХЧ» при начальной концентрации 1500 мг/л, навеска сорбентов составляла 0,4 гр. Для изучения кинетики и получения количественных характеристик авторами была разработана лабораторная установка, принцип действия которой заключается в следующем: с помощью перистальтического насоса ВТ100-1L исходный раствор из емкости подается в сорбционную колбу, содержащую навеску сорбента. Из сорбционной колбы раствор по обратному контуру возвращается в исходную емкость. Затем по параллельному контуру раствор насосом подается в проточную ячейку (кювету) внутри спектрофотометра ПЭ-5400В. Измерение концентрации раствора производили, используя стандартную методику спектрофотометрического анализа на основе градуировочного графика (длина волны – 580 нм). Для перевода экспериментально полученных значений опти-

Романцова Ирина Владимировна, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов». E-mail: iris_tamb68@mail.ru

Бураков Александр Евгеньевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов». E-mail: m-alex1983@yandex.ru

Кучерова Анастасия Евгеньевна, аспирантка

ческой плотности раствора в значения адсорбционной емкости применяли зависимости, описывающие закон Фрейндлиха.

Результаты и обсуждение. Экспериментальные исследования позволили построить кинетические зависимости для трех типов рассматриваемых сорбентов, которые приведены на рис 1.

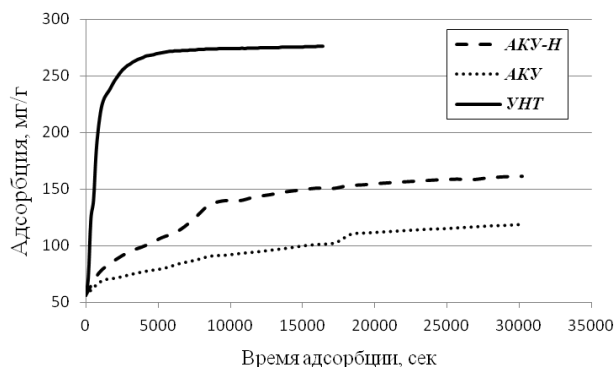


Рис. 1. Кинетика адсорбции метилового оранжевого на углеродных адсорбентах

Анализ полученных временных зависимостей показывает, что адсорбция на УНТ протекает быстро на начальной стадии и замедляется при приближении к состоянию равновесия. Адсорбционное равновесие достигается при 5220 сек (1 час 45 мин). Для активированных углей свойственен другой характер процесса извлечения и равновесие наступает при 30240 сек (8 часов). Для внешнедиффузионных процессов кинетическая кривая превращается в прямолинейную зависимость в координатах $-\lg(1-F)$ от t , где t – время, F – степень достижения равновесия в системе, рассчитываемая как $F = (q_t / q_e)$.

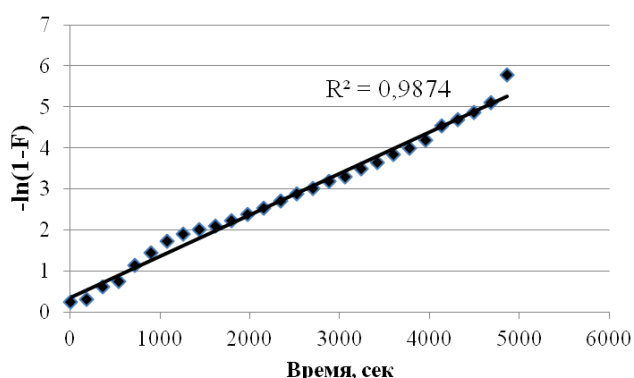


Рис. 2. Зависимость $-\ln(1-F)$ от t при адсорбции метилового оранжевого на УНТ

Анализируя рис. 2, можно сделать вывод, что адсорбция на УНТ относится к внешнедиффузионным процессам, т.е. в определенный (часто начальный) промежуток времени диффузия в пленке раствора вносит вклад в общую скорость процесса [3]. Характер зависимости для АКУ и АКУ-Н (рис. 3) свидетельствует о том, что

диффузия в зерне сорбента контролирует общую скорость процесса.

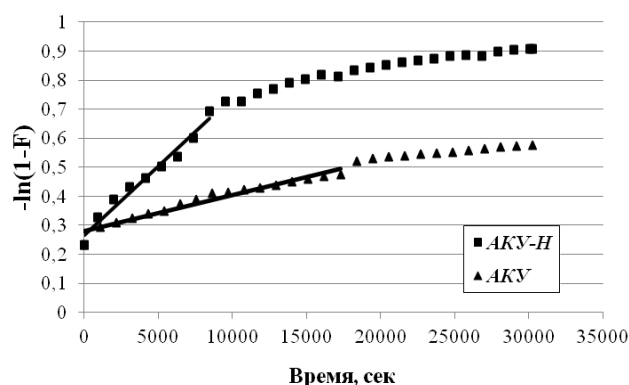


Рис. 3. Зависимость $-\ln(1-F)$ от t при адсорбции метилового оранжевого на АКУ

Для описания кинетики сорбции органического красителя также были использованы кинетические модели первого и второго порядков, позволяющие выявить влияние химической стадии. Определение скорости процесса сорбции первого порядка Лагергрена производили по выражению:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - kt / 2,303,$$

где q_t – сорбционная емкость за время t , мг/г; q_e – сорбционная емкость при равновесии, мг/г; k – константа скорости адсорбции, мин^{-1} .

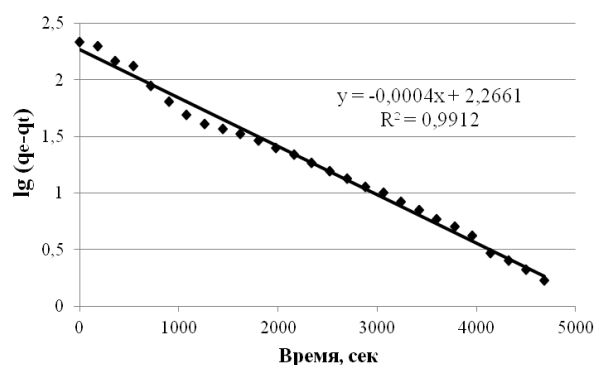


Рис. 4. Кинетика псевдо-первого порядка сорбции красителя на УНТ

Приведенные зависимости (рис. 4, 5) позволяют утверждать, что кинетика адсорбции на УНТ корректно описывается моделью псевдо-первого порядка, чего нельзя сказать об извлечении на АКУ и АКУ-Н. Модель псевдо-второго порядка имеет вид:

$$t / q_t = 1 / kq_e^2 + t / q_e,$$

где k – константа скорости адсорбции, $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

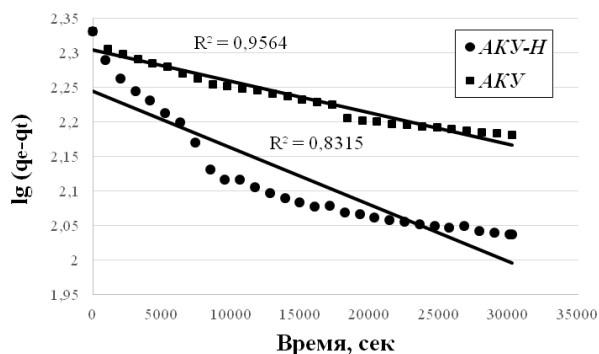


Рис. 5. Кинетика псевдо-первого порядка сорбции красителя на АКУ

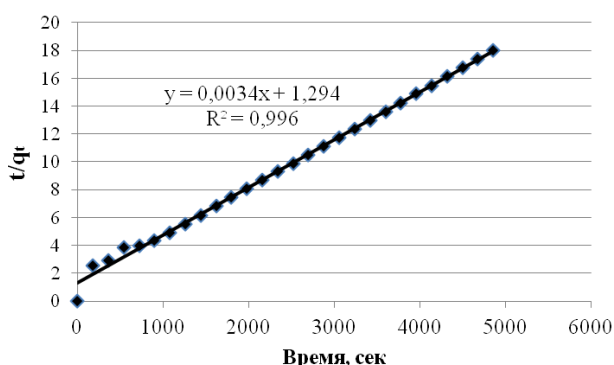


Рис. 6. Кинетика псевдо-второго порядка сорбции красителя на УНТ

Зависимости t/q_t от t (рис. 6, 7) позволяют сделать вывод о том, что параметры процесса адсорбции на исследуемых поглотителях

удовлетворяют модели кинетики псевдо-второго порядка. Как известно [3], в том случае, когда кинетика процесса описывается моделью псевдо-первого порядка, сорбции предшествует диффузия. Как и модель псевдо-первого порядка, модель псевдо-второго порядка предполагает, что химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. Тогда реакция между сорбатом и функциональной группой сорбента является реакцией второго порядка и они взаимодействуют между собой в соотношении 1:1. В табл. 1. приведены кинетические параметры процесса адсорбции красителя. Обнаружено, что адсорбция на углеродных нанотрубках протекает на 25-30% быстрее, нежели на активированных углях.

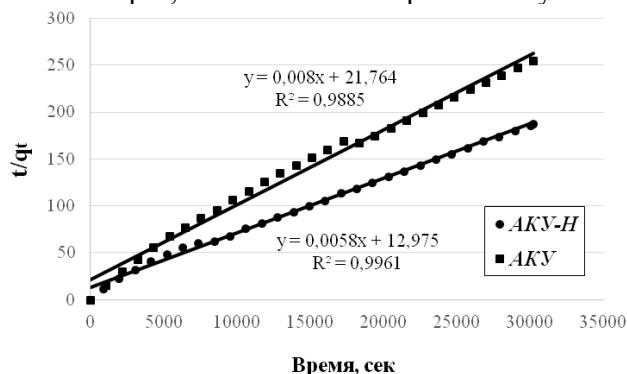


Рис. 7. Кинетика псевдо-второго порядка сорбции красителя на АКУ

Таблица 1. Результаты обработки кинетических зависимостей адсорбции метилового оранжевого на углеродных сорбентах

Адсорбент	Равновесная адсорбция, мг/г	Время равновесия, час	R ²		k, мин ⁻¹	k, г·мг ⁻¹ ·мин ⁻¹
			Модель псевдо-первого порядка	Модель псевдо-второго порядка	Модель псевдо-первого порядка	Модель псевдо-второго порядка
УНТ	270,67	1,45	0,9912	0,996	0,072	0,00076
АКУ	118,6	8	0,9564	0,9885	0,049	0,00041
АКУ-Н	161,5	8	0,8315	0,9961	-	0,00057

Выводы: авторами была изучена кинетика адсорбции органического красителя на углеродных сорбентах в динамических условиях. Установлено, что адсорбционное равновесие системы для УНТ достигается в 6 раз быстрее, чем для АКУ (учитывая, что максимальная сорбционная емкость УНТ по отношению к красителю в 1,5 раза выше, чем у активных углей). Проведены теоретические расчеты, основанные на диффузионных уравнениях и моделях псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Обнаружено, что адсорбция на УНТ удовлетворительно описывается как моделью первого, так и второго порядка.

Адсорбция на активированных углях соответствует лишь модели псевдо-второго порядка. Для каждого вида адсорбента были определены константы скорости извлечения. Скорость адсорбции на УНТ 25-30% выше, чем на активированных углях АКУ и АКУ-Н.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Burakov, A. Removal of heavy-metal ions from aqueous solutions using activated carbons: effect of adsorbent surface modification with carbon nanotubes / A. Burakov, I. Romantsova, A. Kucheroва, A. Tkachev //

- Adsorption Science & Technology. 2014. Vol. 32, No. 9. P. 737-747.
2. Бураков, А.Е. Повышение качественных характеристик адсорбентов при формировании поверхностной структуры углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом углеводородов / А.Е. Бураков, И.В. Романцова, Е.А. Буракова и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13, Вып. 3. С. 334-342.
3. Никифорова, Т.Е. Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами: дисс. ... доктор. хим. наук: 02.00.06. – Иваново, 2014. 365 с.

RESEARCH THE KINETICS OF LIQUID-PHASE ADSORPTION PROCESS OF ORGANIC SUBSTANCES ON HYBRID NANOSTRUCTURED CARBON SORBENTS

© 2014 I.V. Romantsova, A.E. Burakov, A.E. Kucherova

Tambov State Technical University

In article the absorption kinetic parameters in dynamic conditions of organic dye – methyl orange – from water solution on carbon sorbents are investigated. It is established that sorption on carbon nanotubes goes in the internal diffusion mode, and for process of absorption on active coals diffusion in sorbent grain prevails. It should be noted that for all types of carbon sorbents chemical interaction of dye with functional groups of absorber is characteristic. In paper the reaction speed constants are also calculated.

Key words: *liquid-phase adsorption, absorbent carbon, carbon nanotubes, kinetics, adsorption speed*

Irina Pomantsova, Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer at the Department "Equipment and Technologies of Nanoproducts Production" E-mail: iris_tamb68@mail.ru
Alexander Burakov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department "Equipment and Technologies of Nanoproducts Production". E-mail: m-alex1983@yandex.ru
Anastasia Kucherova, Post-graduate Student