

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS
CHEMIJOS INSTITUTAS

Eglė Kazlauskienė

METALO KOMPLEKSINIŲ DAŽIKLIŲ SORBCIJA JONIT AIS

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2012

Disertacija rengta 2006 – 2011 metais Chemijos instituto (dabar Fizinių ir technologijos mokslų centras) Ekologinės chemijos skyriuje.

Mokslinė vadovė:

dr. Danutė Kaušpėdienė (Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03 P)

TURINYS

SANTRUMPOS.....	5
ĮVADAS.....	6
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	11
1.1. Metalo kompleksiniai dažikliai.....	11
1.2. Dažiklių šalinimo iš nuotekų būdai.....	11
1.3. Sorbentai, naudojami valant spalvotas nuotekas.....	14
1.4. Literatūros apžvalgos apibendrinimas.....	18
2. DARBO METODIKOS.....	20
2.1. Medžiagos ir tirpalai.....	20
2.1.1. Dažikliai	20
2.1.2. Sorbentai.....	21
2.1.3. Tirpalai.....	23
2.2. Dažiklių tirpalų paruošimas.....	23
2.3. Sorbentų paruošimas darbui.....	24
2.4. Sorbento nulinio krūvio taško nustatymas.....	24
2.5. Funkcinių grupių nustatymas <i>Boehm</i> 'o titravimo metodu.....	24
2.6. Anijonitų funkcinių grupių <i>pK</i> nustatymas.....	24
2.7. Anijonitų druskas skaldančiosios gebos nustatymas.....	25
2.8. Sorbentų atranka.....	26
2.9. Sorbcijos ir desorbcijos tyrimas statinėmis sąlygomis.....	27
2.10. Sorbcijos ir desorbcijos tyrimas dinaminėmis sąlygomis.....	27
2.11. Tyrimams naudota aparatūra.....	28
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	29
3.1. Dažikliams šalinti iš tirpalų tinkamų sorbentų atranka.....	29
3.2. Sorbcijos pusiausvyros tyrimai statinėmis sąlygomis.....	33
3.2.1. Dažiklių sorbcija anijonitu.....	33
3.2.2. Dažiklių sorbcija nejoniniu sorbentu.....	44
3.3. Sorbcijos kinetikos tyrimai statinėmis sąlygomis.....	49
3.3.1. Dažiklių sorbcija anijonitu.....	49

3.3.2. Dažiklių sorbcija nejoniniu sorbentu.....	56
3.4. Sorbcijos termodinamika.....	61
3.5. Cr ir Cu ir organinių junginių išvalymo iš modelinių tirpalų statinėmis sąlygomis efektyvumas.....	63
3.6. Sorbcijos ir desorbcijos tyrimai dinaminėmis sąlygomis.....	66
IŠVADOS.....	77
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	79
PUBLIKUOTŲ DARBŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS.....	87
PRIEDAI.....	92
PADĖKOS.....	101

SANTRUMPOS

ChDS	– cheminis deguonies suvartojimas
BDS	– biocheminis deguonies suvartojimas
BOA	– bendras organiniuose junginiuose esančios anglies kiekis
AA	– aktyvintosios anglis
PAM	– paviršinio aktyvumo medžiagos
PAA	– poliakrilamidas
Navy	– 1:2 chromo monoazo kompleksas (trinatrio bis[3-hidroksi-[(2-hidroksi-1-naftil)azo]naftalen-1-sulfonato(3-)]chromatas(3-), <i>Lanasyn Navy M-DNL</i>
CuPc	– vario (II) ftalocianino tetrasulforūgšties tetranatrio druska, <i>Acid Blue 249</i>
DVB	– divinilbenzenas
EtOH	– etanolis
MeOH	– metanolis
SEM	– skenuojantis elektroninis mikroskopas
pH_{pzc}	– nulinio krūvio taškas
pK	– disociacijos konstantos neigiamas dešimtainis logaritmas
ADSG	– anijonito druskas skaldančioji geba
D	– šviesos sugertis
q_e	– pusiausviroji sorbcinė geba
K_d	– dažiklio pasiskirstymo tarp sorbento ir tirpalo koeficientas
An_D^-	- dažiklio anijoninė forma

IVADAS

Vandens išteklių valdymas yra svarbi technologinė ir aplinkos apsaugos problema. Augant ekonomikai vis daugiau sunaudojama vandens, taip pat didėja ir pramonės nuotekų kiekiai [1].

Dažikliai yra plačiai naudojami dažų gamybos, tekstilės, gumos, odos, popieriaus, plastiko, galvanotechnikos, kosmetikos ir kitose pramonės šakose, gamybos metu susidaro spalvotos nuotekos [2]. Vien tik tekstilės pramonė naudoja apie 10000 įvairių dažiklių, kurių iki 15 % prarandama gamybinių procesų metu ir ši dažiklių dalis patenka į nuotekas.

Šiuo metu yra žinoma apie 100000 komercinių dažiklių, kurių kasmet pagaminama daugiau kaip $7 \cdot 10^5$ tonų. Nustatyta, kad apie 2 % pagamintų dažiklių patenka į nuotekas, iš jų apie 10 % iš tekstilės pramonės. Net labai mažos dažiklių koncentracijos paveikia vandens gyvūniją ir mitybos grandinę, todėl dažiklių pašalinimas iš nuotekų yra labai svarbus aplinkos apsaugos požiūriu [3, 4].

Daugiausiai vandens Lietuvoje sunaudoja maisto ir tekstilės pramonės įmonės. Tekstilės įmonės per metus sunaudoja iki 4 mln. m³ vandens ir dėl to dažnai susiduriama su vandens stygiaus įvairiems technologiniams procesams problema.

Pagrindinis aplinkosaugos politikos bruožas yra taršos mažinimas gamybos metu. Valymo metodų taikymas išlieka aktualus ten, kur esamos technologijos neužtikrina leistinų taršos normų [5].

Lietuvoje kaip ir daugelyje Europos Sąjungos šalių pagrindiniai nuotekų taršos rodikliai – cheminis deguonies suvartojimas (ChDS), biocheminis deguonies suvartojimas (BDS), sunkieji metalai (Cr^{3+} , Cr^{6+} , Ni, Cu, Zn), fosforas, spalva, toksiškumas – yra kontroliuojami į gamtinę aplinką ar į nuotekų surinkimo sistemą išleidžiamose nuotekose [1]. Šie metalai yra metalų kompleksinių dažiklių sudėtyje ir kitose cheminėse medžiagose, naudojamose įvairiuose procesuose.

Kai naudojami metalo kompleksiniai dažikliai, įprastiniai fizikocheminiai ir biologiniai apdorojimo metodai (valymas dumbliu, krakmolais, chitozanu, oksidacijos metodais, elektrocheminiais metodais) nėra pakankamai efektyvūs dėl išliekančios taršos sunkiaisiais metalais ar susidarančių pašalinių kenksmingų junginių.

Sorbcijos procesas yra vienas iš metodų, naudojamų dažikliams šalinti iš vandeninių tirpalų. Paskutiniu metu vis dažniau dažiklių sorbcijai iš nuotekų yra tiriami įvairūs polimeriniai nekenksmingi aplinkai sorbentai, kurie gali ne tik efektyviai šalinti dažiklius, bet ir užtikrinti pakartotinį vandens panaudojimą procese.

Darbo aktualumas

Vienos iš plačiausiai naudojamų pramonės nuotekų valymo technologijose ne tik spalvos pašalinimo, ChDS, BDS, bet ir sunkiųjų metalų koncentracijos sumažinti iki didžiausios leistinos koncentracijos yra aktyvintos anglis. Valymas atliekamas reaktoriuose (statinės sąlygos), maišant anglį ir valomąjį tirpalą suspaustu oru ar deguonimi. Tačiau anglis yra mechaniškai nestabili, jos regeneracija yra brangi [6, 7], todėl tyrimas polimerinių, regeneruojamų ir mechaniškai atsparių sorbentų panaudojimo valant organinius junginius iš nuotekų yra aktualus moksliniu ir praktiniu požiūriu.

Ištyrus polimerinių sorbentų sorbcines ir regeneracines savybes, nustatius palankias darbo sąlygas, sorbentai gali būti pritaikomi efektyviai valant nuotekas, o išvalytas vanduo grąžinamas atgal į gamybinius procesus, taip apsaugant vandens išteklius nuo taršos ir sumažinant gamybos kaštus. Patys sorbentai yra regeneruojami (atstatoma sorbcinė geba) ir gali būti naudojami pakartotinai. Kuriant naujas ir tobulinant jau naudojamą technologijas būtina taupyti chemines medžiagas, efektyviai naudoti sorbentus ir vandens išteklius. Pramonės nuotekų (tekstilės, odos apdirbimo, elektronikos) valymas sorbcijos ir jonų mainų metodais nuo sunkiųjų metalų jonų ir organinių dažiklių liekanų, laikantis aplinkosaugos reikalavimų, bus

efektyvus tik tuomet, jei bus naudojami tinkamai parinkti jonitai, o jų fizikinės-cheminės savybės ištirtos atitinkamomis sąlygomis.

Darbo tikslas

Nustatyti metalo kompleksinių dažiklių *Navy M-DNL* (1:2 chromo monoazo kompleksas) ir *Acid Blue 249* (vario (II) ftalocianino tetrasulforūgšties tetranatrio druska) sorbcijos sintetiniais jonitais dėsningumus statinėmis sąlygomis ir įvertinti jonitų galimybes valyti dažiklius iš nuotekų dinaminėmis sąlygomis.

Darbo tikslui įgyvendinti iškelti uždaviniai

1. Iš eilės sintetinių jonitų atrinkti tinkamiausius dažikliui šalinti iš vandeninių tirpalų pagal jonitų sorbcinę gebą ir galimybę regeneruotis bei dažiklio pasiskirstymo koeficientą.

2. Nustatyti ir palyginti anijonitų sorbcinės gebos metalo kompleksiniams dažikliams priklausomybę nuo anijonitų matricos prigimties, struktūros ir grupių.

3. Ištirti metalo kompleksinių dažiklių sorbcijos anijonitais mechanizmą, pusiausvyros ir kinetikos parametrų priklausomybę nuo tirpalo terpės pH, koncentracijos, temperatūros ir sąveikos trukmės.

4. Įvertinti teorinių izotermų ir kinetinių modelių tinkamumą eksperimentinių duomenų analizei.

5. Dinaminėmis sąlygomis ištirti metalo kompleksinių dažiklių sorbciją/desorbciją laikantis aplinkosaugos reikalavimų. Įvertinant teorinių Volborskos (*Wolborska*), Boharto-Adamso (*Bohart-Adams*) ir Jungo (*Juang*) modelių tinkamumą šiam procesui.

Mokslinis naujumas ir praktinė nauda

Naujumas. Sąveikos tarp kenksmingų chromo ir vario kompleksinių dažiklių ir silpnų/stiprių bazinių anijonitų mechanizmo nustatymas, taip pat pusiausvirųjų ir kinetinių parametrų nustatymas. Kinetinio tyrimo derinimas su

optine mikroskopija, metalo kompleksinių dažiklių šalinimo kolonėlėje dinaminėmis sąlygomis mechanizmo nustatymas. Literatūroje netyrinėta *Macronet* klasės sorbentų galimybės sorbuoti dažiklius iš nuotekų.

Praktinė nauda. Silpnai bazinio anijonito *Purolite A 847* ir *Macronet MN 200* panaudojimas šalinant metalo kompleksinius dažiklius iš vandeninių tirpalų. Daugkartinio sorbentų panaudojimo valant nuotekas galimybė, pašalinant Cr, Cu ir organinius teršalus iki aplinkosaugos reikalavimų ir sugrąžinant vandenį į gamybą.

Ginamieji teiginiai

1. Pagal sorbcinę gebą, dažiklio pasiskirstymo koeficientą ir galimybę regeneruotis atrinkti geriausiai sorbuojantys metalo kompleksinius dažiklius sorbentai.
2. Metalo kompleksiniams dažikliams sorbuoti jonitais yra palankesnė rūgštinė terpė.
3. Metalo kompleksinius dažiklių sorbcija silpnai baziniu A 847 (A 845) ir stipriai baziniu A 500PS anijonitais vyksta pagal jonų mainų mechanizmą, o sorbcija nejoniniu MN 200 – pagal fizikinės sorbcijos mechanizmą.
4. Sistemų *Navy*-sorbentas sorbcijos izotermoms analizuoti tinka Langmiuro (*Langmuir*) ir Froindlichio (*Freundlich*) matematiniai modeliai. Sistemų *CuPc*-sorbentas izotermoms analizuoti tinka tik Froindlichio matematinis modelis.
5. Sorbcijos kinetika vyksta pagal pseudo-antrojo laipsnio ir vidinės difuzijos mechanizmus.
6. Chemosorbcija pasireiškia sistemoje *Navy*–A 500PS aukštose temperatūrose, visose kitose sistemose vyrauja fizikinė sorbcija. Sorbcijos endoterminė prigimtis pasireiškia, dažiklius sorbuojant stipriai baziniu anijonitu A 500PS, o egzoterminė – sistemoje *CuPc*–MN 200.
7. Statinėmis sąlygomis anijonitai A 847 ir A 500PS efektyviai pašalina Cr ir Cu jonus ir organinius junginius.

8. Dinaminėmis sąlygomis anijonitu A 847 šalinant dažiklius *Navy* ir *CuPc* iš mišraus jų tirpalo, anijonito sorbcinė geba sumažėja pavienių dažiklių atžvilgiu.
9. Anijonito A 847 regeneracijai tinkamiausias 4 % NaOH ir etanolio (1:1) mišinys, nejoniniui MN 200 – metanolis.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Metalo kompleksiniai dažikliai

Metalo kompleksiniai dažikliai – tai junginiai, kuriuose yra metalo jonų, surištų koordinaciniais ryšiais su viena ar daugiau dažiklio molekulių (ligandų), turinčių vieną ar daugiau donorinių elektronų porų. Vyraujantys metalai tokiuose metalo kompleksiniuose dažikliuose yra chromas ir varis, rečiau kobaltas, geležis ar nikelis. Pagal cheminę sudėtį jie būna azo, azometino, formazano ir ftalocianino. Metalo kompleksiniai dažikliai pasižymi aukšta (iki 80-93 %) fiksacijos geba [2].

Dažiklio spalvą nulemia jo struktūroje esantys chromoforai – tai radikalai su konjuguotais dvigubais ryšiais ir delokalizuotais elektronais. Metalo kompleksiniuose dažikliuose spalvai įtakos turi jų sudėtyje esantys metalo jonai: varis – nuo žalios iki mėlynos, chromas – nuo geltonos iki juodos. Dažnos chromoforinės konfigūracijos yra azo ($-N=N-$), karbonilo ($=C=C=O$), anglies ($=C=C=$), anglies - azoto ($>C=NH$ arba $-CH=N$), nitrozo ($-NO$ arba $N-OH$), nitro ($-NO_2$ arba $=NO-OH$) ir anglies – sieros ($C=S$). Dažiklyje esančios jonizuotos grupės vadinamos auksochrominėmis ir jos sustiprina šviesos absorbciją, taip suteikdamos spalvai intensyvumo. Pagrindinės auksochrominės grupės yra $-NH_2$, $-COOH$, $-HSO_3$ ir $-OH$ [8].

Metalo kompleksiniai dažikliai naudojami ne tik tekstilės gaminių, vilnos ir poliesterinių siūlų dažymui [2, 8], bet ir kaip funkcinė medžiaga daugelyje aukštųjų technologijų, pvz., informacijos kaupiklių (CD-R, DVD-R), optinių elementų, spausdinimo sistemų, kopijavimo aparatų gamyboje [8].

1.2. Dažiklių šalinimo iš nuotekų būdai

Pramonėje ir buityje panaudoti vandenys yra vadinami nuotekomis. Žinoma gana daug valymo būdų, tačiau dažniausiai naudojami kompleksiniai valymo būdai, kadangi kiekviena pramonės šaka teršia vandenį skirtingai.

Išskiriamas pirminis nuotekų valymas arba vadinamasis mechaninis vandens valymas. Šio valymo metu iš vandens yra išvalomos vandenyje

neištirpusios dalelės. Vandenyje ištirpusioms organinėms medžiagoms valyti naudojamas antrinis arba fizikinis-cheminis ar biologinis nuotekų valymas.

Pagrindiniai nuotekų taršą apibūdinantys rodikliai Europos Sąjungoje, taip pat ir Lietuvoje (pagal Nuotekų tvarkymo reglamentą) yra [1, 5]:

- cheminis deguonies suvartojimas (ChDS) – deguonies kiekis, suvartojamas vandenyje esančioms medžiagoms suoksiduoti bichromatu (mg/l O₂);

- biocheminis deguonies suvartojimas (BDS) – ištirpusio deguonies kiekis, reikalingas biochemiškai oksiduoti organines medžiagas per tam tikrą laiką (mg/l O₂);

- spalva nustatoma skiedžiant spalvotą tirpalą tol, kol jo spalva susilygina su distiliuoto vandens spalva arba tirpalo spalva įvertinama pagal standartinę skalę;

- skendinčios medžiagos – sausų medžiagų kiekis, likęs ant filtro, nufiltravus nuotekas;

- bendras organiniuose junginiuose esančios anglies kiekis (BOA);

- nuotekų pH vertė (6,5–9,5);

- savitasis elektrinis laidis – apibūdina elektrolitų kiekį nuotekose (μScm⁻¹).

Dažiklių naudojimas įvairiose pramonės šakose sukelia nuotekų spalvos problemą, kuri yra ne tik estetinė, bet ir sumažina į paviršinius vandens telkinius patenkančios šviesos kiekį, todėl sulėtėja vandens augmenijos fotosintezė. Ypač pavojingi gyvajai gamtai yra sunkiai biologiškai skaidomi metalo kompleksiniai dažikliai. Nors metalo kompleksiniai dažikliai gaminyje pasižymi aukšta fiksacine geba (80-93 %) ir susidariusios nuotekos yra santykinai silpnos spalvos, jos gali būti ne tik nuodingos, bet ir kancerogeninės dėl jose esančių metalo jonų. Spalva yra svarbus parametras regeneruoto vandens kokybei bei dažiklių šalinimo efektyvumui įvertinti. Vandens, užteršto organiniais dažikliais, spalvotumas sumažėja tuomet, kai suyra –N=N–ryšiai, –C=C– ryšiai, heterocikliniai ir aromatiniai žiedai.

Dažant įvairius gaminius yra aktualu, kad nudažyti gaminiai nekeistų spalvos ir nebluktų, todėl parenkami tokie dažikliai, kurie aerobinėmis sąlygomis neskyla. Šie dažikliai ir nuotekose yra atsparūs biologiniam valymui aerobinėmis sąlygomis. Dažiklių stabilumas aerobinėmis sąlygomis yra tiesiogiai proporcingas jų molekulinės struktūros sudėtingumui [9]. Dauguma naudojamų dažiklių yra atsparūs fotodegradacijai, biodegradacijai ir oksidatoriams [10, 11].

Pramonės nuotekoms valyti ir dažikliams šalininti naudojami trijų rūšių metodai: fizikiniai, cheminiai ir biologiniai.

Fizikiniai valymo metodai – tai įvairūs nusodinimo metodai (koaguliacija, flokuliacija, sedimentacija), adsorbicija (aktyvintosiomis anglimis, durpėmis, chitozanu, modifikuotu krakmolu, medžių pjuvenomis, silikageliu ir kt.), filtravimas (membraninis), terminė spinduliuotė ir kt. [3, 4, 9–11].

Cheminiai valymo metodai pagrįsti cheminiais procesais, kurių metu išnyksta nuotekų spalva, t. y. oksidavimas (ore [12], vandenilio peroksidu [13, 14], Fentono reagentu [14–16], oksidavimas chloru ir jo junginiais [17, 18], kalio permanganatu [19]), ozonavimas (arba kitaip oksidavimas ozonu) [15, 17, 18, 20, 22], fotocheminis oksidavimas [21, 22], elektrocheminė destrukcija [23, 24]. Kartais dažikliams visiškai suskaidyti vieno būdo nepakanka (ypač skaidant metalo kompleksinius dažiklius), todėl tuo pačiu metu yra naudojami keli cheminiai valymo metodai arba derinami kartu fizikiniai ir cheminiai valymo metodai, pavyzdžiui: oksidavimas ozonu ir peroksidu, oksidavimas ozonu kartu taikant terminę spinduliuotę ar membraninį filtravimą, UV spinduliais pagreitintas oksidavimas, Foto – Fentono procesas, derinami fotoelektrocheminiai ir elektrocheminiai procesai [25].

Biologinis valymas pagrįstas mikroorganizmų (grybelių, bakterijų, mielių, biomasės) veikla. Biologiniai metodai dar skirstomi į aerobinius ir anaerobinius [26, 27]. Pramonėje naudojami dažikliai skiriasi savo chemine sudėtimi, todėl jų sąveika su mikroorganizmais priklauso tiek nuo

individualios dažiklių sudėties, tiek nuo mikroorganizmų rūšies [11, 26, 28, 29, 30].

Metalo kompleksinių dažiklių šalinimo iš praskiestų tirpalų neutralizavimo/flokuliavimo metodu (naudojant Ca(OH)_2 , poliakrilamidą (PAA)), cheminio oksidavimo metodais (apdorojimas FeSO_4 -neutralizacija-flokuliacija ar Fentono reagentu (FeSO_4 , H_2O_2 , pH 3,5–4,5) ir neutralizacijos/flokuliacijos metodais (Ca(OH)_2 ir PAA) efektyvumai sudaro tik 30 % [31]. Metodo efektyvumas priklauso nuo metalo kompleksinių dažiklių sudarančio ligando struktūros ir sudėties. Literatūroje nurodoma, kaip galima derinti cheminį valymo metodą su sorbciniu: vario kompleksiniai dažikliai suardomi Fentono reagentu iki vario jonų, kurie sorbuojami karboksiliniu katijonu [31].

1.3. Sorbentai, naudojami valant spalvotas nuotekas

Dažiklių šalinimas iš nuotekų juos sorbuojant yra efektyvus metodas, nes daugelis dažiklių yra chemiškai ar biologiškai sunkiai skaidomi. Sorbcijos efektyvumas priklauso nuo daugelio fizikinių ir cheminių faktorių: dažiklio giminiškumo sorbentui, dažiklio ir sorbento sąveikos prigimties ir trukmės, sorbento paviršiaus ploto ir dalelių dydžio, sorbentų porų struktūros, dažiklio molekulių dydžio ir struktūros, dažiklio koncentracijos, sorbcinės terpės temperatūros ir pH. Priklausomai nuo sąveikos tarp dažiklio ir sorbento sorbcija gali būti fizikinė ir cheminė.

Fizikinė sorbcija vyksta dėl tarpmolekulinės sąveikos, susidarant vandeniliniams ryšiams ir Van der Valso jėgoms. Priklausomai nuo sąveikaujančių molekulių poliškumo tarp jų gali susiformuoti dispersinė, orientacinė, indukcinė, elektrostatinė ar nepolinė sąveikos. Fizikinei sorbcijai priskiriama sorbcija dėl hidrofobinės sąveikos.

Cheminė sorbcija pagrįsta cheminio ryšio susidarymu tarp sorbento funkcinių grupių ir dažiklio molekulės, kuris priklauso nuo sąveikaujančių jonų prigimties gali būti joninis ar koordinacinis.

Sorbentai, dalyvaujantys jonų mainuose, yra vadinami *jonitais*. Jonitai yra netirpios medžiagos, gebančios adsorbuoti teigiamus ar neigiamus jonus (katijonus ar anijonus) iš elektrolitų (druskų, rūgščių ir šarmų) tirpalų, vietoje jų išskirdami į tirpalą ekvivalentinį kitų jonų kiekį su to paties ženklo krūviu.

Iš neorganinių jonitų didžiausią praktinę svarbą turi gamtiniai ir sintetiniai aliumosilikatai (kai kurie molingi mineralai, ceolitai, permutitai), daugiavalenčių metalų hidroksidai ir druskos (pavyzdžiui: geležies hidroksidas, cirkonio hidroksidas, fosfatas). Naudojami ir jonitai, gaunami chemiškai apdorojant anglis, celiuliozę, ligniną, ceolitus ir kt. Tačiau plačiausiai naudojami sintetiniai organiniai jonitai (jonų mainų dervos) ir aktyvintosios anglis.

Gamtiniai sorbentai. Dažiklių adsorbicijai iš praskiestųjų tirpalų tirti įvairūs gamtiniai sorbentai: celiuliozės dariniai, kaolinas, gamtiniai ir modifikuoti polisacharidai, ceolitai, amino ir ketvirtinių amonio grupių turintys krakmolo dariniai, skiepytieji krakmolo kopolimerai, granuliuotos geležies hidroksidas, skiepytieji ar modifikuoti silikatai, chitinas, chitozanas [32–41].

Ypač didele sorbcine geba dažikliams iš visų paminėtųjų adsorbentų pasižymi chitozanas – 1911–2498 g/kg [34, 38]. Tačiau tinklinis chitozanas gerai absorbuoja anijoninius dažiklius tik iš rūgščių tirpalų (pH 3–4) ir sorbcija trunka palyginti ilgai nuo 3 iki 8 val. Aktualūs praktikai rezultatai buvo gauti sorbuojant anijoninius dažiklius amino ar ketvirtinių amino grupių turinčiais krakmolo dariniais [35–37]. Dažiklių adsorbicija vyksta dėl elektrostatinės sąveikos tarp anijoninio dažiklio ir katijoninių krakmolo grupių. Išvalytos nuotekos sugražinamos į gamybą pirmajam gaminių, nudažytų tamsiomis spalvomis, plovimui.

Aktyvintosios anglis (AA) – tai vienas daugiausia tyrinėtų sorbentų, tinkančių visų rūšių dažikliams šalinti iš nuotekų. Taip yra dėl to, kad aktyvintosios anglis pasižymi poringa struktūra, dideliu savituoju paviršiaus plotu (iki 2000 m²/g) ir įvairiomis jonogeninėmis grupėmis, kurios atsiranda jas modifikuojant [42, 43]. Aktyvintosios anglis gerai sorbuoja katijoninius,

aktyvius, rūgštinius, tiesioginius dažiklius ir kiek mažiau dispersinius ir kubinius dažiklius bei pigmentus ar organinius junginius [14, 42–47].

Kadangi aktyvintųjų anglių poringą struktūrą ir savitą paviršiaus plotą lemia porų dydis, svarbu, kokio dydžio poros vyrauja. Pagal dydį poros yra skirstomos į mikroporas (dydis < 1,6 nm, savitasis paviršius 800–1000 m²/g), mezoporas (dydis 1,6–200 nm, savitasis paviršius 100–200 m²/g) ir makroporas (dydis >200 nm, savitasis paviršius 0,5–2 m²/g). Kokio dydžio poros vyraus aktyvintosiose anglyse lemia pradinės medžiagos, iš kurių jos gaminamos, pavyzdžiui, aktyvintosioms anglims iš medienos ar kokoso kevalų būdinga didelė makroporų dalis, o iš akmens anglies – didesnė mezoporų dalis [47, 48].

Jonų mainų dervos (toliau – **sintetiniai jonitai**) yra netirpūs stambiamolekuliniai junginiai su funkcinėmis jonogeninėmis grupėmis, gebančiomis dalyvauti jonų mainų reakcijoje su tirpalo jonais. Sintetiniai jonitai, turintys vieno tipo jonogenines grupes, vadinami monofunkciniais, o dviejų tipų – disfunkciniais [49–52]. Yra jonitų, turinčių skirtingas (rūgštines ir bazines) jonogenines grupes, jie vadinami dvipoliais arba amfoteriniais jonitais.

Sintetiniai jonitai susideda iš stambiamolekulinės matricos (griaučių) ir prie jos glaudžiai prijungtų fiksuotų teigiamų arba neigiamų grupių. Jeigu fiksuotoji grupė yra neigiama, o prie jos esantis ir ją elektrostatiškai neutralizuojantis paslankusis jonas yra teigiamas, toks jonitas vadinamas katijonitu. Ir atvirkščiai, jeigu fiksuotoji grupė yra teigiama, ją elektrostatiškai neutralizuoja neigiamas paslankusis jonas, toks jonitas vadinamas anijonitu. *Anijonitai* yra skirstomi į [50]:

- stipriai bazinius, galinčius keistis anijonais tirpaluose, esant bet kuriam pH dydžiui;
- silpnai bazinius, sugebančius keistis anijonais iš rūgščių tirpalų, kai pH 1–6;
- tarpinio ir kombinuoto aktyvumo.

Katijonitai skirstomi į:

- stipriai rūgštinius, galinčius keistis katijonais tirpaluose, esant bet kokiam pH dydžiui;
- silpnai rūgštinius, gebančius keistis katijonais šarminėje terpėje, esant $\text{pH} > 7$.

Pagal matricos suformavimo būdus sintetiniai jonitai skirstomi į polimerizacinius ir polikondensacinius. Polimerizacinių stipriai rūgštinių katijonitų ir stipriai bazinių anijonitų matricos yra iš stireno polimero arba jo kopolimero su divinilbenzenu (DVB). Silpnai rūgštinių katijonitų matricoms naudojama poliakrilinė ar polimetakrilinė rūgštys, surištos DVB (2–12 %). Polikondensacinių jonitų matricos yra iš formaldehido dervų [49, 50].

Sintetiniai jonitai būna gelio struktūros, didelio poringumo struktūros ir tarpinės – makrotinklinės struktūros. Gelio struktūros jonitai nėra poringi ir gali dalyvauti jonų mainuose tik būdami išbrinkę. Didelio poringumo struktūros jonitai turi gausybę porų paviršiuje, todėl gali dalyvauti jonų mainuose tiek išbrinkę, tiek neišbrinkę. Gelio struktūros jonitai pasižymi didesne mainų geba negu didelio poringumo jonitai, tačiau nusileidžia pastariesiems osmosiniu stabilumu ir cheminiu bei šiluminiu atsparumu. Pagal porų dydį sintetiniai jonitai skirstomi į [49-55]:

- mikroporinius (gelinius) – porų dydis 5–20 Å, 0,1 m²/g savitasis paviršius.
- makroporinius – porų dydis 150–250 Å, net iki 2000 Å. Jų savitasis paviršius iki 400 m²/g.
- makrotinklinius – struktūroje yra ir mikroporų, ir makroporų. Mikroporų dydis 10–20 Å, makroporų dydis 300–1000 Å, savitasis paviršius iki 1000 m²/g.

Kai kurių tipų sintetiniai jonitai gali dalyvauti jungimosi (chelatiniai jonitai – kompleksų susidarymo), oksidacijos-redukcijos reakcijose, taip pat kai kuriuos junginius sorbuoti fizikinės adsorbcijos būdu.

Jonitai paprastai yra gaminami druskų (natrio, chloro) arba maišytų druskų (natrio-vandenilio, hidroksilinė-chloro) forma. Praktikoje naudojami jonitai – vandenilio, hidroksilinės ar kitos formos. Plačiausiai jonitai

naudojami maisto, farmacijos, medicinos pramonėje, taip pat kruopščiam kondensato valymui atominėse elektrinėse. Kombinuoto poveikio filtrams paruošiami įvairūs katijonitų ir anijonitų mišiniai.

Pastaruoju metu skiriama vis daugiau darbų skirtų anijoninių dažiklių pašalinimui iš nuotekų naudojant anijonitus [53-60]. Gelinės, makroporinės struktūros, polistireno ar poliakrilinės matricos, su įvairiomis funkcinėmis grupėmis anijonitai žymiausių polimerinių sorbentų gamintojų tokių, kaip „Dowex“ (JAV), „DIAION“ (Japonija), „Amberlite“ (JAV), „Amberlyst“ (JAV), „Lewatit“ (Vokietija), bei Rusijos (neturi firmos ženklo) buvo naudojami maisto, tekstilės pramonės dažų sorbcijos tyrimuose. Anijonitais *Lewatit MP-62* ir *Lewatit S6328A* buvo šalinami tekstilės dažikliai – *Reactive Red 120* ir *Reactive Red 198*, *Reactive Black 5*, *Reactive Blue 15* (vario kompleksinis); anijonitais Amberlite IRA-67, IRA 402, IRA 958 – *Brilliant Yellow*; Purolite A 850 – *Acid Blue 29*; *Lewatit MonoPlus M-600* – dažai maistui *Allura Red*, tartrazinas, indigo karminas (*Indigo Carmin*); *Amberlyst A-21* ir *A-29* – SPADNS.

Organinių junginių sorbcijai yra siūloma naudoti sintenius neutralius makroporinius sintetinius sorbentus. Dėl gerų fizikinių ir cheminių savybių ir ypač lengvo regeneravimosi tokie sorbentai yra alternatyva aktyvintosioms anglims [6]. Neutralūs sorbentai OC 1064 ir OC 1066 („Bayer AG“) buvo pritaikyti nedidelės molekulinės masės reaktyviųjų dažiklių pašalinimui [7]. Organinių junginių, tame tarpe ir dažiklių, sorbcijai sintetinių sorbentų gamybos kompanija „Purolite International Ltd“ (JAV, JK) siūlo naujus, ypač didelio paviršiaus ploto (artimo AA paviršiaus plotui) *Macronet MN* tipo sorbentus [54, 61]. Šie sorbentai gali būti neutralūs – be funkcinė grupių (MN 200), anijonitai (MN 100, MN 150, MN 300) ir katijonitai (MN 500, MN 600). Tirta *Acid Red 14* sorbcija MN 200 ir MN 300 [60]. Naujos, *Macronet* sorbentų pagrindu, nuotekų valymo nuo dažiklių technologijos sėkmingai įgyvendintos Italijoje [62]. Jonitinės nuotekų valymo linijos gale yra papildomai integruotas filtras, užpildytas anijonitu MN 150.

Literatūroje yra paminėti silpnai rūgštiniai katijonitai, kurių funkcinės grupės gali sudaryti kompleksus su metalų jonais. Tai chelatiniai jonitai (pvz., iminodiacetatiniai), kurie, priklausomai nuo terpės pH, elgiasi kaip anijonitai ar katijonitai, o atskirais atvejais, kai metalo jonai sudaro stipresnę kompleksą su sorbentu nei su dažikliu, gali ir perkompleksuoti metalo jonus [63].

1.4. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Dažymo procese sunaudojama daug cheminių medžiagų (apie 1 kg/1 kg produkcijos), kurių didžiąją dalį sudaro druskos, paviršinio aktyvumo medžiagos (PAM), karboninės rūgštys ir labai daug vandens (vidutiniškai sunaudojama plovimo vandens 110 (25–228) L/1 kg produkcijos) [9]. Švaraus vandens stygius sukelia ne tik gamybos, bet ir aplinkos užterštumo problemas.

Literatūroje plačiai analizuojami įvairiausi dažiklių pašalinimo iš nuotekų metodai, tokie kaip oksidacija, sorbcija, naudojant gamtinius ar sintetinius sorbentus, koaguliavimas/flokuliavimas, filtravimas per membranas, elektrocheminis apdorojimas, ozonavimas, fotocheminė destrukcija, elektrocheminė koaguliacija, Fentono reagento panaudojimas, biologinis apdorojimas. Naujų sorbentų efektyvumas visada yra palyginamas su aktyvintųjų anglių efektyvumu [61].

Tačiau kiekvienas dažiklių pašalinimo metodas turi savo privalumų ir trūkumų. Oksidacinių metodų pranašumas yra greitas dažiklių pašalinimas, tačiau pagrindiniai trūkumai yra didelės energijos sąnaudos ir pašalinių produktų susidarymas. Taikant oksidacinius metodus organiniai junginiai oksiduojami skirtingu laipsniui. Idealiu atveju gautume CO₂ ir H₂O. Tačiau dažniausiai susidaro tarpiniai junginiai, kurie taip pat yra toksiški ir kartais gyviesiems organizmams yra pavojingesni nei neoksiduoti dažikliai. Metalo kompleksiniai dažikliai yra ne tik sunkiai skaidomi, bet, papildomai, susidaro kancerogeninių metalų jonai. Sorbcija gamtinės kilmės medžiagomis tinka daugeliui dažiklių ir metalų jonų pašalinimui, tačiau susiduriama su aplinkos antrinio užteršimo problema, kai sorbento neįmanoma regeneruoti, o panaudojus tenka išmesti. Iš paminėtų gamtinių sorbentų regeneruojami yra

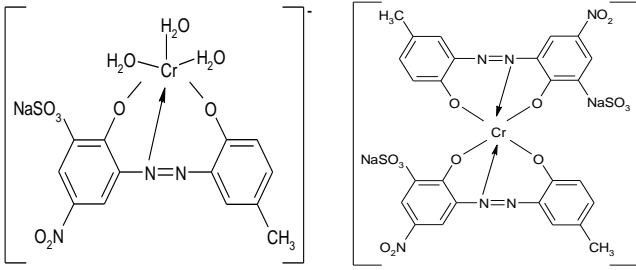
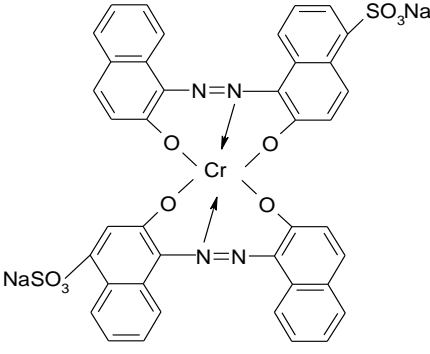
chitozanas ir aktyvintosios anglis. Tačiau aktyvintosios anglis yra mechaniškai neatsparios, o jų regeneracija brangi. Apie kitų paminėtų sorbentų regeneraciją duomenų nerasta, tačiau akcentuojama, kad jie yra gamtai draugiški, pigūs, todėl jų nereikia regeneruoti. Neaišku, ar išvalytos nuotekos tokiais sorbentais gali būti pakartotinai panaudotos gamyboje, išskyrus valymą krakmolo dariniais. Šiuo požiūriu perspektyvūs turėtų būti sintetiniai, lengvai regeneruojami jonitai, galintys sorbuoti metalo kompleksą, o išvalytas nuotekas galima būtų naudoti pakartotinai. Tačiau mokslinėje literatūroje skiriama nedaug dėmesio metalo kompleksinių dažiklių sorbcijai jonitais. Nejoninio *Macronet* MN 200 sorbento pritaikymui sorbuoti metalo kompleksinius dažiklius, laikantis aplinkosaugos reikalavimų, nerasta.

2. DARBO METODIKOS

2.1. Medžiagos ir tirpalai

2.1.1. Dažikliai

2.1 lentelė. Darbe naudoti dažikliai, jų struktūrinės formulės ir savybės.

Pavadinimas ir savybės	Formulė
<p>Rūgštinis rudasis NKM, <i>Lietuvos teismo ekspertizės centro (LTEC) dažiklių kolekcija</i></p> <p>$C_{39}H_{36}O_{24}N_9Na_3S_3Cr_2$ M. 1283,898</p>	<div style="text-align: center;">  </div> <p>2:3 chromo monoazo kompleksas</p>
<p><i>Lanasyn Navy M-DNL,</i> <i>Acid Blue 193,</i> <i>Clariant</i></p> <p>M. 834 adsorbcijos juosta: λ_{max} 616 nm</p>	<div style="text-align: center;">  </div> <p>1:2 chromo monoazo kompleksas (trinatrio bis[3-hidroksi-[(2-hidroksi-1-naftil)azo] naftalen-1-sulfonato(3-)] chromatas(3-) [32].</p>

<p>vario (II) ftalocianino tetrasulforūgštis tetranatrio druska (CuPc), <i>Acid Blue 249, Aldrich</i></p> <p>M. 988.28</p> <p>adsorbcijos juostos:</p> <p>$\lambda_{\max} = 667 \text{ nm}$ ir $\lambda_{\max} = 630 \text{ nm}$</p>	
--	--

2.1.2. Sorbentai

2.2. lentelė. Darbe naudotų sorbentų charakteristikos [54, 55].

Sorbento prekės ženklas	Matrica	Funkcinės grupės
Stipriai baziniai anijonitai		
<i>Purolite A 500PS</i>	makroporinis, polistirenas - DVB	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
<i>Purolite A 420S</i>	gelio tipo polistirenas - DVB,	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
Silpnai baziniai anijonitai		
<i>Macronet MN 150</i>	makrotinklinis polistirenas-DVB	$-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$
<i>Macronet MN 100</i>	makrotinklinis polistirenas-DVB	$-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$
<i>Watex W 313</i>	gelio tipo, polistirenas	$-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$
<i>Purolite A 847</i> (A 845)	gelio tipo poliakrilas-DVB	$-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$
<i>Purolite S 108</i>	makroporinis, polistirenas-DVB	N-metilglukaminas

Nejoninis polimerinis sorbentas		
<i>Macronet MN 200</i>	makrotinklinis polistirenas-DVB	Neturi funkcinių grupių

Sorbentų savybės pateikiamos 1 priede.

2.1.3. Tirpalai.

azoto rūgšties – 0,1 N HNO₃ tirpalas;

druskos rūgšties – 0,05 N, 0,1 N, 0,25 N, 1 N, 5 % ir 7 % HCl tirpalai;

kalio chlorido – 0,25 N KCl tirpalas;

kalio nitrato – 0,1 N KNO₃ tirpalas;

kalio šarmo – 0,1 N KOH, 0,25 N KOH tirpalai;

natrio chlorido – 5 % NaCl tirpalas;

natrio hidrokarbonato – 0,05 N NaHCO₃ tirpalas;

natrio karbonato – 0,05 N Na₂CO₃ tirpalas;

natrio šarmo – 0,05 N NaOH, 0,1 N NaOH, 1 N NaOH, 4 % NaOH tirpalai;

metanolis (MeOH), etanolis (EtOH);

tirpalų mišiniai: EtOH ir vandens (H₂O) santykiu 50:50, 4 % NaOH ir EtOH santykiu 1:1; 4 % NaOH ir MeOH santykiu 1:1.

2.2. Dažiklių tirpalų paruošimas

Tiksliai (0,0001 g tikslumu) pasverti dažiklių kiekiai supilami į 1 l matavimo kolbas, ištirpinami mažame kiekyje distiliuoto vandens ir skiedžiami iki brūkšnio. Pagaminami 0,1 mmol/l ar 1 mmol/l koncentracijos tirpalai, kurie naudojami mažesnės koncentracijos (nuo 4 iki 500 μmol/l) tirpalams ruošti.

Sorbcijos eksperimentams dinaminėmis sąlygomis paruošti šie dažiklių tirpalai:

- 1) vienkomponenčio dažiklio – 0,1 mmol/l;
- 2) dažiklių mišinys, sudarytas iš 0,05 mmol/l *Navy* ir 0,05 mmol/l CuPc.

2.3. Sorbentų paruošimas darbui

Anijonitai prieš darbą buvo brinkinami. Gamyklinis A 500 PS yra Cl^- joninės formos, prieš darbą jis yra pervedamas į OH^- joninę formą, naudojant 4 % NaOH tirpalą ir po sąveikos su šarmu plaunant distiliuotu vandeniu iki neutralios praplovimo vandens terpės.

Macronet MN 200 yra nejoninis sorbentas, pasižymintis hidrofobiškumu, todėl prieš darbą sorbentas MN 200 buvo laikytas EtOH-vandens (santykis 50:50) mišinyje.

2.4. Sorbento nulinio krūvio taško nustatymas

100 mg medžiagos ir 50 ml 0,1 N KNO_3 Erlenmėjerio kolbutėje maišoma magnetine maišykle 24 val. kambario (293 K) temperatūroje. Pradinio KNO_3 tirpalo pH keičiamas nuo 1,5 iki 10 su 0,1 N HNO_3 ir 0,1 N KOH. Kai pusiausviroji tirpalo pH vertė nesikeičia didinant pradinį pH, pastovi pH vertė laikoma sorbento nulinio krūvio tašku (pH_{pzc}) [64].

2.5. Funkcinių grupių nustatymas *Boehm*'o titravimo metodu

Rūgštinės grupės (karboksi, laktono, fenolinės) nustatomos užpilant 1 g sorbento 50 ml tirpalu:

0,05 N NaOH – nustatant visą rūgštinių grupių kiekį;

0,05 N Na_2CO_3 – nustatant karboksi ir laktono grupių kiekį;

0,05 N NaHCO_3 – nustatant karboksi grupių kiekį.

Užpiltas sorbentas laikomas 3 paras kambario (293 K) temperatūroje, po to tirpalas nutitruojamas 0,1 N HCl tirpalu.

Bazinės grupės nustatomos užpilant 1 g sorbento 50 ml 0,05 N HCl tirpalu. Nesureagavęs HCl nutitruojamas 0,1 N NaOH tirpalu [65].

2.6. Anijonitų funkcinių grupių *pK* nustatymas (statinėmis sąlygomis)

Pasveriami po 10 g OH^- formos sauso anijonito (A 847 ir A 500 PS). Paruošiami 0,25 N KCl ir HCl tirpalai. Paruošti tirpalai sumaišomi tam tikrais santykiais (gaunama 10 skirtingų mėginių), tirpalų mišinio tūris yra 100 ml.

Išmatuojamas tirpalų mišinių pradinis pH. Paruošti tirpalų mišiniai užpilami ant pasvertų anijonitų, esančių Erlenmėjerio kolbose. Tirpalai ant anijonitų išlaikomi 24 val. (stipriam anijonitui) ar 7 paras (silpnam anijonitui). Po nustatyto laiko tirpalai nupilami ir išmatuojamas jų pH. Remiantis gautais duomenimis apskaičiuojamos anijonitų funkcinių grupių pK vertės [66].

2.7. Anijonitų druskas skaldančiosios gebos nustatymas (dinaminėmis sąlygomis)

Anijonito druskas skaldančioji geba (**ADSG**) nustatoma prisotinant OH^- formos anijonitą NaCl tirpalo dinaminėmis sąlygomis ir surinktame filtrate 0,1 N NaOH tirpalu titruojant nustatoma išsiskyrusio HCl koncentracija.

Tiksliai pasveriamas po 10 g sauso anijonito (OH^- formos) ir supilama į kolonėles. Po kolonėle pastatoma švari 1 l matavimo kolba, į dalomąjį piltuvą įpilama 1 l 5 % NaCl tirpalo. NaCl tirpalas leidžiamas 20–25 cm^3/min . greičiu taip, kad anijonitas nuolat būtų tirpale. Filtratas surenkamas į 1 l matavimo kolbą iki žymos.

Filtratas kolboje gerai išmaišomas, imamos 3 porcijos po 100 ml, kiekviena porcija titruojama elektrometriškai 0,1 N NaOH iki pH 8,2. Kiekvieno titravimo metu užrašomas sunaudoto NaOH tirpalo tūris.

ADGS (mg-ekv/ml) išbrinkusio anijonito (OH^- formos) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\mathbf{ADGS} = (E \times N \times 10) / V \quad (2.1)$$

čia E – titravimui reikalingo NaOH standartinio tirpalo vidutinis kiekis (ml); N – NaOH standartinio tirpalo normalingumas; V – išbrinkusio anijonito tūris, cm^3 , kuris apskaičiuojamas pagal formulę:

$$V = \pi R^2 H \quad (2.2)$$

čia R – kolonėlės skersmuo, cm; H – aukštis, kurį anijonitas užima kolonėlėje, cm [67].

2.8. Sorbentų atranka

Sorbentų atrankai buvo imta po 1,1 ml pasirinktų anijonitų ir nejoninio sorbento MN 200. Medžiagos sudedamos į Erlenmėjerio kolbutes ir užpilamos 25 ml 0,01 mmol/l koncentracijos dažiklio (NKM, *Navy*) tirpalu. Kolbutės sandariai užkemšamos ir per parą supurtomos 3–4 kartus. Po paros tirpalas atskiriamas nuo sorbento, filtruojant per stiklo filtrą. Išmatuojamas filtrato pH ir tirpalo šviesos sugertis (D). Po matavimų, filtratas pakartotinai supilamas ant sorbentų ir po 6 parų filtrato šviesos sugerties matavimai pakartojami. Jonitų pusiausviroji sorbcinė geba q_e [64] apskaičiuota pagal formulę:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.3)$$

čia C_0 ir C_e – pradinė ir pusiausviroji dažiklio koncentracija (mmol/l), V – tirpalo tūris (l), m – sorbento kiekis (ml arba g).

Pusiausviroji dažiklio koncentracija (C_e) apskaičiuojama iš dažiklių kalibracinių kreivių. Dažiklio NKM kalibracinė kreivė:

$$D = 7564,3 C_0 + 0,1374 \quad (2.4)$$

Dažiklio pasiskirstymo tarp sorbento ir tirpalo koeficientas (K_d) apskaičiuotas pagal formulę:

$$K_d = (C_0 - C_e) V / C_e, \quad (2.5)$$

čia C_0 ir C_e – pradinė ir pusiausviroji dažiklio koncentracija (mmol/l), V – tirpalo tūris, ml.

Dažiklio desorbcija (sorbcinės gebos atgaivinimas) atlikta, užpilant 25 ml 4 % NaOH tirpalo ant įsotinto dažikliu sorbento. Erlenmėjerio kolbutės su užpiltu sorbentu sandariai užkemšamos ir per parą supurtomos 3-4 kartus. Po paros tirpalas nufiltruojamas ir išmatuojama D. Ant sorbento pakartotinai užpilama švaraus 4 % NaOH tirpalo. Taip kartojama tol, kol filtrato ir pradinio NaOH tirpalo šviesos sugertis susivienodina. Tada sorbentas plaunamas distiliuotu vandeniu, tol kol filtrato terpė tampa neutrali. Po šios procedūros sorbentai naudojami pakartotinai dažiklių (NKM, *Navy*) sorbcijai aukščiau aprašyta eiga. Desorbcija apskaičiuota pagal formulę:

$$\text{Desorbcija (\%)} = q/q_0 \times 100 \quad (2.6)$$

čia q_0 ir q – atitinkamai pradinė sorbcinė ir atgaivinta sorbcinė geba.

2.9. Sorbcijos ir desorbcijos tyrimas statinėmis sąlygomis

Sorbcijos tyrimams reakcijos mišinys, sudarytas iš 0,05 – 0,4 g sorbento ir 25 ml tiriamosios koncentracijos dažiklio tirpalo, buvo maišomas magnetine maišykle nustatytą laiką (iki 24 h). Dažiklio tirpalo koncentracija keičiama nuo 4 $\mu\text{mol/l}$ iki 0,5 mmol/l, ir tirpalo pH – nuo 2 iki 12, lašinant 1 N HCl ar 1 N NaOH. Sąveikos trukmės ir temperatūros įtaka tirta reakcijos mišinį laikant termostate nuo 3 min. iki 24 val. esant 293–313 K temperatūrai.

Desorbcijos tyrimams reakcijos mišinys, sudarytas iš prisotinto dažikliu *Navy* sorbento ir 25 ml eliuento buvo maišomas magnetine maišykle 6 valandas, periodiškai nustatant dažiklio koncentraciją eliuate. Išbandyti eliuantai – 4 % NaOH, etanolis, metanolis, 4 % NaOH ir etanolio mišinys (1:1), 4 % NaOH ir metanolio (1:1) mišinys.

2.10. Sorbcijos ir desorbcijos tyrimas dinaminėmis sąlygomis

Sorbcija: tiksliai pasverto 2,52 g sorbento porcija supilama į mini kolonėlę, kurios aukštis – 270 mm, skersmuo – 10 mm. Sorbento įkrovos aukštis – 100 mm, įkrovos tūris – 6,36 ml. Prieš sorbciją įkrova sudrėkinama vandeniu. Pradinė dažiklio koncentracija – 0,1 mmol/l, tirpalo pH 2. Tirpalo tekėjimo kryptis kolonėlėje – iš viršaus į apačią, tekėjimo greitis – 1 ml/min. Filtratas renkamas porcijomis po 16 ml. Matuojamas visų porcijų pH, tirpalo šviesos sugertis (D), savitasis elektrinis laidis. Dažiklio tirpalo koncentracija apskaičiuojama naudojantis kalibracine kreive.

Desorbcija: kai pasiekiamas adsorbato 60 % proveržis (kai jo koncentracija filtrate (C) tampa lygi $C = 0,6 C_0$, čia C_0 pradinė koncentracija), sorbcija nutraukiama ir anijonitas praplaunamas nedideliu distiliuoto vandens kiekiu dažiklio tirpalo likučiu iš kolonėlės pašalinti.

Dažiklio sorbcijos/desorbcijos dinaminėmis sąlygomis schema parodyta 2 priede.

2.11. Tyrimams naudota aparatūra

Dažiklio koncentracija tirpale matuota spektrofotometrais KFO prie λ_{\max} 630 nm ir „UV-Vis Spectrometer Cintra 101“ („GBS Scientific Equipment“ (USA) LLS) esant λ_{\max} 616 nm.

Navy ir CuPc dažiklių koncentracija mišriame tirpale įvertinta pagal Cr ir Cu koncentracijas, nustatytas atominės absorbcijos spektrometru „Perkin Elmer 603“ ir indukuotos plazmos optinės emisijos spektrometru „Optima 7000DV Perkin Elmer“ (dr. A. Selskienė, ChI).

ChDS nustatomas naudojant analizatorių „Spectroquant TR 320 – Spectroquant Picco“ (dr. R. Binkienė, ChI).

FT-IR spektrai užrašyti naudojant FT-IR spektrometrus:

„Bomem B100“ (Hartmann & Braun, Kanada): KBr tabletė, Michelsono tipo interferometras, skiriamoji geba $4,00\text{ cm}^{-1}$, IR spindulių srautas, bangų diapazonas $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (dr. R. Butkienė (ChI);

„Perkin Elmer Instruments“ (LTEC): deimantinė kiuvetė, detektorius – MCT (*Mercury-Cadmium-Telluride*), šaltinis – MIR (*Mid infra-red*), skiriamoji geba $4,00\text{ cm}^{-1}$, skenavimų skaičius – 50, IR spindulių srautas, bangų diapazonas $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ (dr. G. Gasperavičienė (LTEC).

Sorbentų paviršiaus morfologija buvo išmatuota skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) EVO 50EP („Carl Zeiss SMT AG“) su energijos ir rentgeno bangų dispersiniu spektrometru („Oxford Instruments“) ir antriniu elektronų detektoriumi (žemo vakuumo režimas, 10 kV, 50 Pa, darbinis atstumas 10 mm) (dr. A. Selskienė, ChI).

Sorbentų granulės ir jų skerspjūviai fotografuoti naudojant mikroskopą МБС-9, skaitmeninį fotoaparata „Nikon Coolpix 4500“, didinimas 25 kartai (dr. A. Selskienė, ChI).

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Dažikliams šalinti iš tirpalų tinkamų sorbentų atranka

Tinkamų sorbentų dažikliams šalinti iš tirpalų atranka buvo vykdoma statinėmis sąlygomis ir vadovaujantis šiais kriterijais: 1) didžiausia sorbcinė geba (q_e) dažiklio atžvilgiu; 2) didžiausias dažiklio pasiskirstymo tarp sorbento ir tirpalo koeficientas (K_d); 3) sorbento gebėjimas regeneruotis. Eksperimentams naudoti chromo kompleksiniai dažikliai: rūgštinis rudasis NKM ir rūgštinis mėlynasis *Navy M-DNL*; sorbentai: *Purolite* anijonitai ir nejoninis sorbentas *Macronet MN 200*.

Apskaičiuotos sorbcinės gebos (q_e), dažiklio NKM pasiskirstymo tarp sorbento ir tirpalo koeficientų (K_d) vertės ir jonitų desorbcija % pateikiama 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Sorbcinė geba ir NKM dažiklio pasiskirstymo tarp sorbento ir tirpalo koeficientai. Sorbcijos sąlygos: 2,3 ml jonito; dažiklio NKM koncentracija – 0,01 mmol/l, tirpalo pH = 5,7; tirpalo tūris – 25 ml, sorbcijos trukmė – 24 val.

<i>Sorbentai</i>	q_e , μmol/ ml	K_d	<i>Desorb- cija, %</i>	<i>Sorbentai</i>	q_e , μmol/ ml	K_d	<i>Desorb- cija, %</i>
A 847	8,7	495	97	MN 100	7,4	95	80
A 500PS	8,7	495	71	MN 150	7,1	79	82
W 313	8,5	285	90	A 420S	4,6	24	97
S 108	8,2	196	75	MN 200	9,0	116	17

Atsižvelgiant į apskaičiuotus duomenis (q_e (μmol/l), K_d ir desorbciją (%)), iš sorbentų geriausia chromo-kompleksinio dažiklio NKM sorbcija pasižymi silpnai bazinis anijonitas *Purolite A 847*, stipriai bazinis anijonitas *Purolite A 500PS* ir nejoninis *Macronet MN 200* > *Macronet MN 100* > *Macronet MN 150* > *Purolite A 420S*.

Polimerinis nejoninis makrotinklinis sorbentas MN 200 nepriskirtinas nei anijonitams, nei katijonitams, nes savo matricoje neturi funkcinų grupių [54], o jo paviršiaus plotas (800–1000 m²/g) artimas aktyvintųjų anglių paviršiaus plotui (1000–1150 m²/g) (1 priedas). MN 200 dažiklį NKM sorbuoja geriau nei anijonitai (3.1 lentelė) ar aktyvintosios anglys. Palyginimui, aktyvintųjų anglių dažiklio NKM išvalymo efektyvumas yra 15–80 %.

Sorbcijos efektyvumui turi įtakos sorbuojamo tirpalo terpės pH. Kadangi dažikliai į nuotekas patenka po įvairių gamybinių procesų, tai nuotekų vanduo nebūna neutralaus pH. Dažiklio *Navy* sorbcijos jonitais priklausomybė nuo tirpalo pH buvo patikrinta prie ribinių tirpalo pH verčių (3.2 lentelė).

Buvo pastebėta, kad dažiklio tirpalo šviesos sugertis priklauso nuo tirpalo pH, todėl buvo išmatuotos dažiklio *Navy* kalibracinės kreivės kiekvienai pH vertei atskirai. Kalibracinės kreivės, pagal kurias apskaičiuoti parametrai q_e ir K_d sorbuojant dažiklį *Navy*:

$$\text{pH 2: } D = 90C_0 + 0,014 \quad (3.1)$$

$$\text{pH 6,9: } D = 119,35C_0 + 0,0114 \quad (3.2)$$

$$\text{pH 12: } D = 80,867C_0 + 0,0562 \quad (3.3)$$

čia D – dažiklio tirpalo šviesos sugertis, C_0 – dažiklio tirpalo pradinė koncentracija.

Anijonitai dažiklį palyginti gerai sorbuoja rūgštinėje, neutralioje ir šarminėje terpėse (3.2 lentelė). Visi anijonitai, išskyrus stipriai bazinį A 420S, geriau sorbuoja rūgščioje nei neutralioje šarminėje terpėje. Nejoninis sorbentas MN 200 sorbciniu efektyvumu dažiklio *Navy* atžvilgiu nedaug nusileidžia anijonitams (tik ~ 12–15 %).

Dažiklių desorbcija (jonito regeneracija) yra vienas iš svarbių veiksnių parenkant tinkamą sorbentą, todėl prisotinti dažiklio sorbentai buvo regeneruojami, kaip įprasta praktikoje, 4 % NaOH tirpalu. Jonitų sorbcinės

gebos atgaivinimo (jonitų regeneracijos) dažiklio NKM ir *Navy* atžvilgiu 4 % NaOH tirpalu rezultatai pateikti 3.1 ir 3.2 lentelėse.

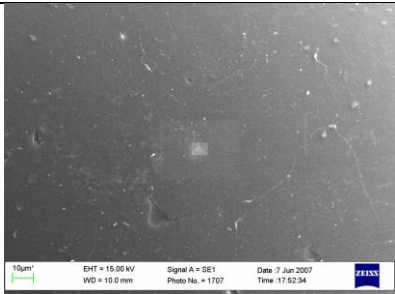
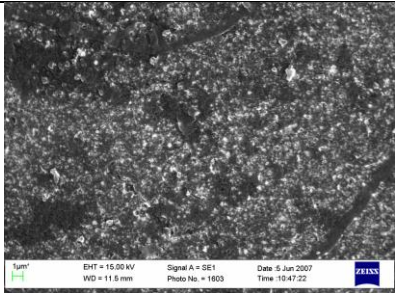
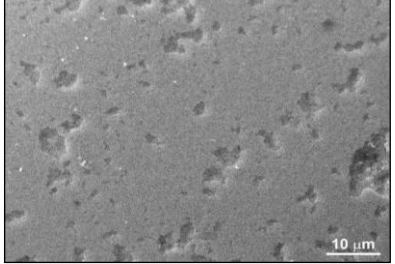
3.2 lentelė. Sorbcinės gebos ir dažiklio *Navy* pasiskirstymo koeficientų priklausomybė nuo sorbento tipo ir tirpalo pH. Sorbcijos sąlygos: 1,1 ml jonito, tirpalo tūris – 25 ml, dažiklio *Navy* koncentracija tirpale – 0,01mmol/l.

<i>Sorbentai</i>	pH 2		pH 6,9		pH 12		pH 6,9
	q_e , μmol/ml	K_d	q_e , μmol/ml	K_d	q_e , μmol/ml	K_d	<i>Desorbcija</i> %
A 420S	4,45	250	4,90	400	1,82	186	94
A 845	4,58	375	4,39	136	1,91	117	89
A 847	4,58	375	4,39	136	1,79	226	97
A 500PS	4,17	144	2,93	32	1,79	226	67
W 313	4,58	375	4,39	136	1,85	157	89
S 108	4,58	375	4,39	136	1,82	186	100
MN 100	4,58	375	4,25	111	1,85	157	91
MN 150	4,56	341	0,21	1,05	1,24	78	17
MN 200	3,89	97	4,32	431	1,55	453	59

Didele sorbcine geba (7,1–8,7 μmol/ml) dažiklio NKM atžvilgiu pasižymi visi anijonitai, išskyrus stipriai bazinį A 420S. Sorbcijos aukštas atgaivinimo laipsnis (desorbcija) būdingas visiems anijonitams: 71–97 %. Nejoninis MN 200, nors pasižymi aukšta sorbcine geba dažiklio NKM atžvilgiu, tačiau šio dažiklio desorbcija iš sorbento MN 200 yra žema (17 %).

Didele sorbcine geba ir aukštu jos atgaivinimo laipsniu (desorbcija) dažiklio *Navy* atžvilgiu pasižymi silpnai bazinis anijonitas A 847 (4,6 μmol/ml ir 97 %). Stipriai bazinio anijonito A 500PS sorbcinė geba (4,17 μmol/g) yra šiek tiek mažesnė nei silpnai bazinio anijonito A 847, o desorbcija tik trečdaliu mažesnė (tik 67 %). Nejoninis MN 200 pasižymi gana aukšta sorbcine geba (3,89 μmol/ml) ir gana gera dažiklio *Navy* desorbcija (59 %).

3.3 lentelė. Anijonitų paviršiaus morfologija.

Struktūra	Grūdelio skersinio pjūvio SEM nuotrauka
Gelinė: <i>Purolite A 847 (A 845)</i>	
Makroporinė: <i>Purolite A 500PS</i>	
Makrotinklinė: <i>Macronet MN 200</i>	

Tyrimo metu pastebėta, kad sorbentų matricos tipas, struktūra, funkcinės grupės turi įtakos dažiklio sorbcijai. Skirtingų matricos tipų sorbentų paviršiaus morfologija buvo nustatyta SEM metodu (3.3 lentelė).

Remiantis jonitų atrankos kriterijų gautais rezultatais, šalinant metalo kompleksinius dažiklius iš vandeninių tirpalų, nustatytas sorbentų eiliškumas, atsižvelgiant į sorbentų:

matricos struktūrą: makrotinkliniai (*Macronet*) (MN 150, MN 100) < makroporiniai (*Purolite A 500PS*) < geliniai (*Purolite A 847, A 845*);

matricos tipą: polistireninės matricos (*Purolite A 500PS*) < poliakrilinės matricos (*Purolite A 847, A 845*);

funkcines grupes: nejoninis < stipriai baziniai ≤ silpnai baziniai.

Atsižvelgiant į gautus tyrimo duomenis (sorbcinę gebą, dažiklio pasiskirtym koeficientą, desorbciją) ir sorbentų matricių ypatumus, tolesniems

tyrimams atrinkti šie sorbentai: silpnai bazinis anijonitas *Purolite A 847* (A 845), stipriai bazinis anijonitas *Purolite A 500PS* ir nejoninis makrotinklinis sorbentas *Macronet MN 200*.

3.2. Sorbcijos pusiausvyros tyrimai statinėmis sąlygomis

Sorbciją galima suskirstyti į kelis etapus. Pradžioje dažiklis migruoja prie sorbento ir adsorbuojasi jo paviršiuje. Po to dažiklis difunduoja į sorbento vidų ir galiausiai prisijungia prie aktyvių sorbento centrų. Priklausomai nuo šios sąveikos tipo gali būti fizikinė ir cheminė sorbcija. Kai nusistovi dinaminė pusiausvyra tarp dažiklio, esančio tirpale ir susijungusio su sorbentu, koncentracijų sorbcija vadinama pusiausvirąja. Pusiausvyros izotermės – tai esminiai ir informatyvūs duomenys apie sorbcijos sistemą [56].

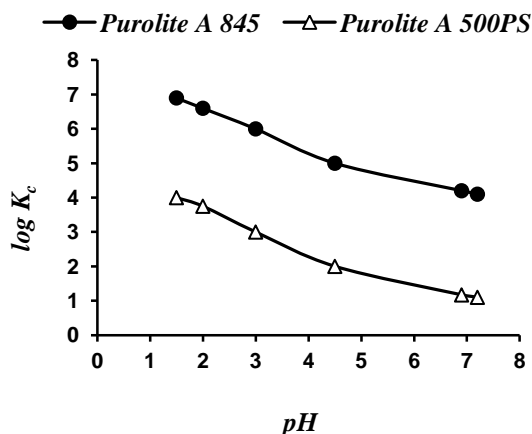
Buvo tiriama, kokios įtakos dažiklio tirpalo pH, koncentracija ir temperatūra turi sorbcijos pusiausvyrai sistemose sorbentas–dažiklis. Gauti eksperimentiniai duomenys buvo analizuojami taikant teorinius izotermių modelius, siekiant įvertinti, kuris iš jų geriausiai aprašo sistemos pusiausvirą.

3.2.1. Dažiklių sorbcija anijonitu

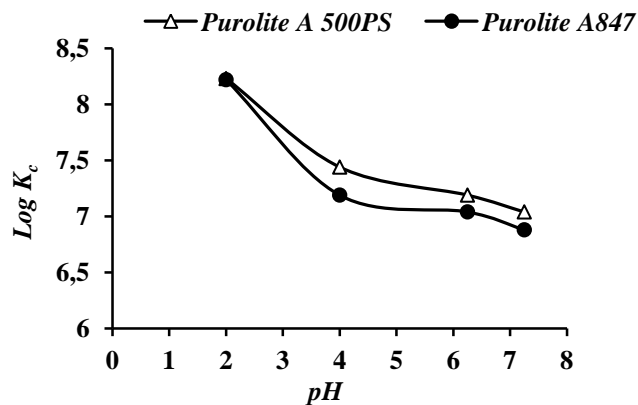
Sistemos dažiklis–anijonitas pusiausvyrosios konstantos K_c apskaičiuotos esant skirtingoms tirpalo pH vėrtėms ir pateikiamos 3.4 ir 3.5 pav. Konstanta K_c apskaičiuota pagal formulę:

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (3.4)$$

čia: K_c – pusiausvyros konstanta; C_0 ir C_e (mmol/l) – atitinkamai dažiklio pradinė ir pusiausviroji koncentracija.



3.1 pav. Dažiklio *Navy* sorbcijos anijonitais pusiausvrosios konstantos K_c priklausomybė nuo dažiklio tirpalo pH. Dažiklio koncentracija tirpale – 0,1 mmol/l; anijonito kiekis – 0,5 g, sąveikos trukmė – 1 h, temperatūra – 293 K.



3.2 pav. Dažiklio CuPc sorbcijos anijonitais pusiausvrosios konstantos K_c priklausomybė nuo dažiklio tirpalo pH. Koncentracija – 0,1 mmol/l, anijonito kiekis – 0,5 g, sąveikos trukmė – 1 h, temperatūra – 293 K.

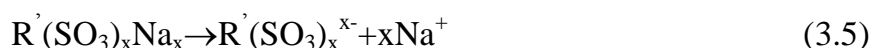
Dažiklio sorbcijai palankesnė stipriai rūgštinė terpė: dažikliui *Navy* – pH = 1,5–3,0; dažikliui CuPc – pH = 1,5–4,0. Tai galima paaiškinti anijonitų funkcinių grupių bazingumu. Anijonitų rūgštinės–bazinės savybes charakterizuoja funkcinių grupių disociacijos konstantos dešimtainis logaritmas pK_a , kuris atitinka pH vertę kai 50% funkcinių grupių yra protonizuota. Nustatytos anijonitų A 847 ir A 500PS funkcinių grupių pK_a ir druskas skaldančios gebos (ADGS), t. y. stipriai bazinių grupių koncentracija anijonite, vertės pateikiamos 3.4 lentelėje:

3.4 lentelė. Anijonitų funkcinių grupių pK_a ir **ADGS** vertės.

Anijonitas	Funkcinės grupės	pK_a	ADGS (mg-ekv/ml)	Sorbcinė geba pagal 1 N HCl standartą mg- ekv/ml
A 847	$-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$	5,5	0,0074	1,6
A 500PS	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3$	10,8*	0,613	0,8

*vertė paimta iš literatūros duomenų [54].

Dažikliai vandenyje yra tirpios formos – natrio sulfonatų druskos. Vandens dažiklio tirpale stiprios rūgšties sulfonato grupės disocijuoja ir dažikliai tampa anijonais [32]:



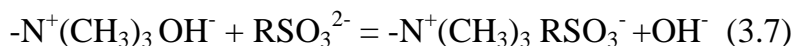
čia x – grupių skaičius dažiklyje: 2 – Navy, 4 – CuPc.

Atsižvelgiant į tai, kad anijonitai turi ir silpnų ir stiprių bazinių grupių, dažiklio sorbcija anijonitu gali būti išreiškiama lygtimis:

Kai terpės pH yra mažesnė už pK_a , t. y. pH yra mažiau už 5,5, anijonito (A 847) funkcinė grupė yra $-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2\text{OH}^-$:



Stipriai bazinio anijonito (A 500PS) funkcinės grupės yra ketvirtinės amino grupės $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$:



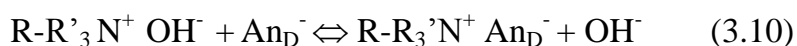
Didesnė dažiklio sorbcija anijonitu A 847 rūgštinėje terpėje yra todėl, kad anijonite vyrauja silpnos tretinio amino funkcinės grupės, o sorbciją gerai aprašo 3.6 lygtis. Neutralioje ir šarminėje terpėje sorbcija yra daug mažesnė ir vyksta pagal 3.7 lygtį, dalyvaujant stipriai bazinėms funkcinėms grupėms (ketvirtinio amino), kurių koncentracija silpnai baziniame anijonite yra nedidelė, tai patvirtina maža ADGS vertė (3.4 lentelė).

Stipriai rūgštinėje terpėje dažiklių druskos pereina į stiprios rūgšties formą ir reaguoja su OH⁻ formos anijonitais, o išsiskyre reakcijos metu OH⁻ anijonai yra neutralizuojami esančiais tirpale H⁺ jonais. Tokią sąveiką galima priskirti neutralizacijos reakcijoms, kai susidaro jonizuota anijonito forma ir vanduo.

Tačiau sąveika tarp anijonitų ir dažiklio rūgštinėje terpėje gali vykti ir pagal jonų mainų mechanizmą. Silpnai bazinių OH⁻ formos anijonitų ir dažiklio sąveikos rūgščioje terpėje lygtys:



Stipriai bazinio anijonito A 500PS (OH⁻ formos) ir stipriai rūgštaus tirpalo sąveikos lygtis:



Dažiklio ir anijonitų sudėtyje yra aromatinių žiedų (1.1 ir 1.2 lentelės), todėl galima ir fizikinė sąveika ant anijonitų paviršiaus susidarant π - π ryšiai tarp šių aromatinių žiedų, o dažiklio sudėtyje esančios dvigubos jungtys (-N=N-) skatina dažiklio ir anijonito makromolekulių sąveiką [68].

Buvo užrašyti anijonitų, įsotintų dažikliais FT-IR, spektrai, iliustruojantys, kokios funkcinės grupės dalyvauja sorbcijoje. Pilni ir daliniai FT-IR spektrai pateikti 3–5 prieduose. Gauti spektrai analizuoti ir palyginti su literatūroje paskelbtais dažiklių ir sorbentų spektrais [69–70].

Dažikliui *Navy* užrašytame FT-IR spektre (3.5 lentelė, 3 priedas) identifikuotos dažikliui būdingos smailės: vidutinio intensyvumo 1458 cm⁻¹ (atitinka matricos C-N grupės), vidutinio intensyvumo 1419 cm⁻¹ (atitinkanti matricos C=C grupės), vidutinio intensyvumo 1578 cm⁻¹ ir 1553 cm⁻¹ (atitinka matricos N=N grupės), vidutinio intensyvumo 1289 cm⁻¹ ir 1340 cm⁻¹ (atitinka matricos N-N grupės), didelio intensyvumo 1140 cm⁻¹ (atitinka matricos kompleksuojančias C-O- grupes) ir vidutinio intensyvumo 1048 cm⁻¹ (atitinka SO₃⁻ grupes).

3.5 lentelė. Būdingų FT-IR smailių bangų ilgių (cm^{-1}) pokyčiai dažikliui *Navy* ir anijonitui A 845 prieš sorbciją ir po sorbcijos.

Matricos ir funkcinės grupės	Dažiklis <i>Navy</i>	A 845 prieš sorbciją	A 845 išotintas dažikliu
C-H		3079	3083
C-H ₂		2936	2963
N-H		2716	2720
-NH ⁺		2362	2364
C=O		1649; 1555	1650; 1544
C-N	1459	1462; 1127	1469; 1129
SO ₃ ⁻	1048		1042

Anijonito A 845 spektre (3.5 lentelė, 3 priedas) matomos vidutinio intensyvumo smailė 2716 cm^{-1} ir stipriai išreikšta smailė 2362 cm^{-1} , atitinkančios funkcinės grupės N-H ryšio vibracijas, aiškiai išreikšta 1479 cm^{-1} smailė, atitinkanti funkcinės grupės C-N ryšio vibracijas ir matricos karboksilinę grupę C=O atitinkanti aiškiai išreikšta 1647 cm^{-1} ir mažo intensyvumo 1715 cm^{-1} smailė.

Prisotinto dažikliu anijonito A 845 spektre (3.5 lentelė, 3 priedas) yra nedideli kai kurių smailių poslinkiai į trumpesnių ar ilgesnių bangų ilgių pusę, taip pat matyti funkcinės grupės N-H charakterizuojančių smailių energijų persiskirstymas (pakitęs intensyvumas), o matricos C=O grupėms būdingų smailių 2364 cm^{-1} ir 1544 cm^{-1} yra sumažėjęs intensyvumas. Spektre išryškėja mažo intensyvumo, pasislinkusi į ilgesnių bangų srities pusę, dažiklio SO₃⁻ grupės smailė (1042 cm^{-1}).

Dažiklio CuPc FT-IR spektrui būdingos smailės 3465 cm^{-1} (atitinkanti N-H grupės), 1591 cm^{-1} (atitinkanti C=N grupės), 1420 cm^{-1} (atitinkanti C=C grupės) ir 1090 cm^{-1} (atitinkanti C-N grupės) [69]. Sulfogrupėms (-SO₃⁻) būdingos smailės yra $1019\text{-}1023 \text{ cm}^{-1}$ (asim. vibracija -S=O grupės), $1065\text{-}1070 \text{ cm}^{-1}$ (simetrinės vibracijos -SO₃⁻ grupės) ir $1132\text{-}1139 \text{ cm}^{-1}$ (asimetrinės

vibracijos $-\text{SO}_3^-$ grupės) srityse [69]. Užrašytuose spektruose dažikliui būdingos smailės yra pasislinkusios į trumpesnių bangų sritį dėl tirpalo rūgštinės terpės ir atitinka šiuos bangų ilgius 1595 cm^{-1} (C=N), 1422 cm^{-1} (C=C), 1093 cm^{-1} (C-N), 1191 cm^{-1} , 1121 cm^{-1} ir 1039 cm^{-1} ($-\text{SO}_3^-$) (3.6 lentelė).

3.6 lentelė. Dažiklio CuPc ir silpnai bazinio anijonito A 847 FT-IR spektrų charakteringų smailių bangų ilgių (cm^{-1}) pokyčiai.

Funkcinės grupės	Dažiklis CuPc	A 847 prieš sorbciją	A 847 prisotintas dažikliu
N-H		2709,85	2715,11
C=O		1714,89	1715,31
C-N	1508,09	1479,23	1471,82
	1093,66	1090,77	1090,58
SO_3^-	1039,17		1031,68

Silpnai bazinio anijonito A 847 spektre (3.6 lentelė, 4 priedas) matomos aiškiai išreikštos smailės 3393 cm^{-1} ir 2710 cm^{-1} , atitinkančios funkcinės grupės N-H ryšio vibracijas, matricos karboksilinę grupę C=O atitinka aiškiai išreikšta 1647 cm^{-1} ir mažo intensyvumo 1715 cm^{-1} smailės, o spektre esanti aiškiai išreikšta 1479 cm^{-1} smailė, atitinka funkcinės grupės C-N ryšio vibracijas.

Prisotinto dažikliu CuPc anijonito A 847 spektre (3.6 lentelė, 4 priedas) yra nedideli anijonito funkcinėms grupėms būdingų smailių poslinkiai į trumpesnių ar ilgesnių bangų ilgių pusę ir išryškėja mažo intensyvumo smailė 1031 cm^{-1} , kuri parodo pakitusią dažiklio sulfogrupės (SO_3^-) smailę 1039 cm^{-1} .

Stipriai bazinio anijonito A 500PS spektre (5 priedas) matomos vidutinio intensyvumo matricos skeleto smailės 3024 cm^{-1} ir 2925 cm^{-1} , atitinkančios C-H ryšio vibracijas, taip pat spektre matomos funkcinės grupės $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ smailės: vidutinio intensyvumo smailės 1634 cm^{-1} ir 1615 cm^{-1} ,

atitinkančios C-N⁺ ryšio vibracijas, bei aiškiai išreikšta 1490 cm⁻¹ ir nedidelio intensyvumo 1222 cm⁻¹, atitinkančios C-N ryšio vibracijas [70] (3.7 lentelė).

3.7 lentelė. Dažiklio CuPc ir stipriai bazinio anijonito A 500PS FT-IR spektrų charakteringų smailių bangų ilgiai (cm⁻¹) prieš sorbciją ir jų pokyčiai po sorbcijos.

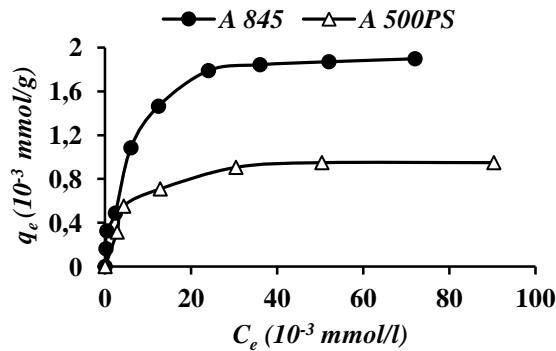
Funkcinės grupės	Dažiklis CuPc	A 500PS prieš sorbciją	A 500PS prisotintas dažikliu
N-H	3464,54	3384,68	3407,54
C-N		1221,96	1220,73
	1093,66		1091,09
R-SO ₃ ⁻ -H ₃ O ⁺	1191,15		1192,35
SO ₃ ⁻	1039,17		1031,71

Prisotinto dažikliu CuPc anijonito A 500PS spektre (3.7 lentelė, 5 priedas) matomas padidėjęs smailės 1222 cm⁻¹ intensyvumas ir nedidelis poslinkis į ilgesnių bangų ilgių pusę (1221 cm⁻¹), taip pat išryškėja pakitusios dažikliui ir jo sulfogrupėms būdingos smailės: pasislinkusi į trumpesnių bangų ilgių pusę smailė 1192 cm⁻¹ (SO₃⁻), pasislinkusios į ilgesnių bangų ilgių pusę smailės 1091 cm⁻¹ (C-N) ir 1032 cm⁻¹ (SO₃⁻).

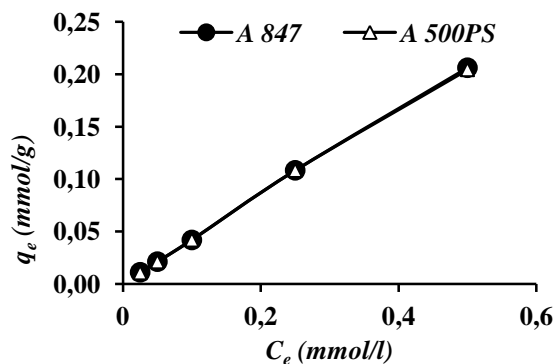
Dažikliais *Navy* ir CuPc prisotintų anijonitų FT-IR spektruose esantys smailių pokyčiai (smailių poslinkiai į ilgesnių ar trumpesnių bangų ilgių pusę, pakitęs jų intensyvumas, išryškėjusios tik dažikliui būdingos smailės) parodo, kad dažiklių sorbcija anijonitais vyksta ne tik susidarant kovalentiniams ryšiams tarp dažiklio ir anijonito, bet ir susidarant vandeniliniams ryšiams ir veikiant kuloninėms ar Van der Valso jėgoms. Gauti FT-IR analizės rezultatai neprieštarauja pirmiau aprašytam sorbcijos mechanizmui (3.6–3.10 formulės).

Išmatuotos dažiklių *Navy* (3.6 pav.) ir CuPc (3.7 pav.) sorbcijos anijonitais izotermės esant skirtingoms pradinio tirpalo koncentracijoms. Dažiklio *Navy* sorbcijos izotermės parodo, kad didėjant dažiklio koncentracijai

tirpale silpnai bazinis anijonitas A 845 sorbuoja žymiai daugiau dažiklio nei stipriai bazinis A 500PS.



3.3 pav. Navy dažiklio sorbcijos (q_e) priklausomybė nuo dažiklio tirpalo pradinės koncentracijos. Tirpalo pH = 2, anijonito kiekis – 0,38 g, sąveikos trukmė – 1 h.



3.4 pav. CuPc dažiklio sorbcijos (q_e) priklausomybė nuo dažiklio tirpalo pradinės koncentracijos. Tirpalo pH = 2, sorbento kiekis – 0,1 g, sąveikos trukmė – 1 h.

Kaip matyti iš 3.3 paveikslo kreivių dažiklio Navy sorbcija anijonitais Purolite A 845 ir Purolite A 500PS atitinkamai padidėja nuo 0,1 iki 1,6 $\mu\text{mol/g}$ ir nuo 0,1 iki 0,8 $\mu\text{mol/g}$. Abu anijonitai efektyviai sorbuoja dažiklį iš mažos koncentracijos tirpalų, toliau didinant koncentraciją sorbcija beveik nedidėja. Tai galima paaiškinti tuo, kad esant žemesnei pradinio dažiklio koncentracijai yra pakankamai prieinamų dažiklio molekulių adsorbcijos vietų. Tačiau didėjant koncentracijai dažiklio molekulių greitis prie galimų adsorbcijai vietų padidėja, o dažiklio pašalinimo sėkmė sumažėja [71].

CuPc dažiklio sorbcijos izotermės, pateikiamos 3.4 pav., parodo, kad CuPc pusiausviroji sorbcija (q_e) didėja proporcingai didėjant pradinei koncentracijai ir nepriklausomai nuo anijonito prigimties.

Gautos izotermės (3.3 ir 3.4 pav.) buvo analizuotos taikant matematinis Langmiuro (*Langmuir*) [64, 72], Henrio Lovo (*Henry Low*) ir Froindlichio (*Freundlich*) [64, 73–75] modelius. Langmiuro modelio lygtys pritaikomos homogeninėms adsorbcijos sistemoms, kur nėra sąveikos tarp sorbuojamų molekulių (3.11 ir 3.12 lygtys), o Froindlichio modelio empirinės lygtys yra naudojamos heterogeninėms sistemoms aprašyti ir nėra apribotos monosluoksniu susiformavimo (3.13 ir 3.14 lygtys).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.11)$$

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m K_L}\right) \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3.12)$$

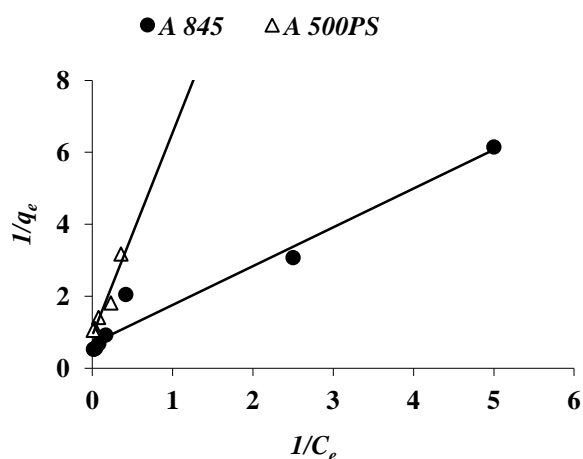
čia q_e – pusiausviroji sorbcinė geba (mmol/g), C_e – dažiklio tirpalo pusiausviroji koncentracija (mmol/l), q_m – dažiklio suformuoto monosluoksniu koncentracija jonite (mmol/g), K_L – dažiklio giminingumo sorbentui parametras (g/mmol).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.13)$$

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (3.14)$$

čia q_e pusiausviroji sorbcinė geba (mmol/g), C_e – dažiklio tirpalo pusiausviroji koncentracija (mmol/l), K_F – konstanta, įvertinanti sorbcinę gebą, kai $C_0 = 1$, vertė $1/n$ yra paviršiaus heterogeniškumo faktorius ir nurodo, kaip sorbcija priklauso nuo pusiausvirojos koncentracijos.

Dažiklis *Navy*-anijonitas gautų izotermių forma (3.3 pav.) būdinga sistemoms, kuriose vyksta jonų mainai tarp sorbento ir sorbuojamosios medžiagos, formuojantis jos monosluoksniui ant sorbento paviršiaus. Šios izotermės analizuotos taikant Langmiuro izotermių matematinį modelį (3.11 ir 3.12 lygtys).



3.5 pav. Langmiuro izotermos parametrų nustatymo brėžinys sistemai *Navy*-anijonitas.

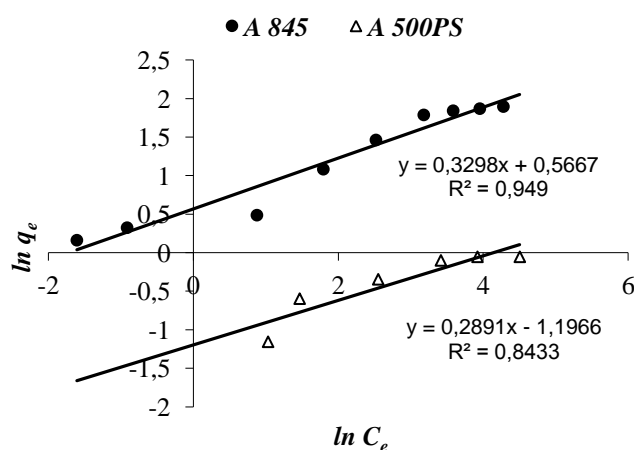
Langmiuro modelio parametrai (q_m ir K_L) nustatyti brėžiant tiesinę priklausomybę $1/q_e$ nuo $1/C_e$ (3.5 pav.), iš tiesės polinkio kampo x ašiai apskaičiuotas parametras K_L , o iš atkirtos – parametras q_m .

3.8 lentelė. Langmiuro izotermių parametrai dažiklio *Navy* sorbcijai.

Anijonitas	K_L (g/ μ mol)	q_m (μ mol/g)	R^2
A 845	0,632	1,468	0,9630
A 500PS	0,162	1,092	0,9317

Gauti duomenys parodė (3.8 lentelė), kad sorbcijos eksperimentiniai rezultatai gana gerai atitinka Langmiuro modelį, $R^2 > 0,93$. Silpnai bazinis anijonitas A 845 geriau sorbuoja dažiklį *Navy* (susorbuoto dažiklio koncentracija yra 1,468 μ mol/g), nei stipriai bazinis anijonitas A 500PS (susorbuoto dažiklio koncentracija – 1,092 μ mol/g). K_L parametras, apibūdinantis dažiklio giminingumą anijonitui, silpnai baziniam anijonitui A 845 yra beveik 4 kartus didesnis už nustatytą stipriai baziniam anijonitui A 500PS. Tai parodo, kad anijonitas A 845 yra giminingesnis dažikliui nei A 500PS.

Izotermės dalį, apibūdinančią dažiklio Navy sorbciją iš mažos koncentracijos tirpalų (3.3 pav.), kai Purolite A 845 ir Purolite A 500PS pusiausviroji koncentracija C_e yra iki 25 $\mu\text{mol/l}$ ir 30 $\mu\text{mol/l}$, atitinkamai, galime priskirti Froindlichio izotermei. Froindlichio izotermė įvertina anijonito paviršiaus heterogeniškumą. Froindlichio izotermės modelio, išreikšto 3.13 ir 3.14 lygtimis, parametrai – konstanta K_F ir vertė $1/n$ (sorbcijos intensyvumas (laipsnis) priklausomai nuo pusiausvirojos dažiklio koncentracijos) – nustatyti, brėžiant tiesinę priklausomybę $\ln q_e$ nuo $\ln C_e$ (3.9 pav.), iš kurios polinkio kampo x ašiai apskaičiuotas parametras $1/n$, o iš atkirtos – konstanta K_F .



3.6 pav. Froindlichio parametrų nustatymo brėžinys dažikliui Navy.

Gauti rezultatai, pateikiami 3.9 lentelėje, parodė, kad sorbcijos eksperimentiniai rezultatai, gauti esant mažoms dažiklio tirpalo koncentracijoms patenkinamai atitinka Froindlichio modelį ($R^2 > 0,84$).

3.9 lentelė. Froindlichio izotermių parametrai, dažiklio Navy sorbcijai.

Anijonitas	$K_F (\mu\text{mol/g})$	$1/n$	R^2
A 845	1,76	0,33	0,949
A 500PS	0,30	0,19	0,843

Silpnai bazinis anijonitas A 845, kurio $K_F = 1,765 \mu\text{mol/g}$, beveik septynis kartus geriau sorbuoja nei stipriai bazinis anijonitas A 500PS, kurio $K_F = 0,30 \mu\text{mol/g}$. Be to, silpnai bazinio anijonito paviršius yra

heterogeniškesnis ir sorbcija vyksta intensyviau ($1/n = 0,33$) nei stipriai bazinio anijonito ($1/n = 0,19$).

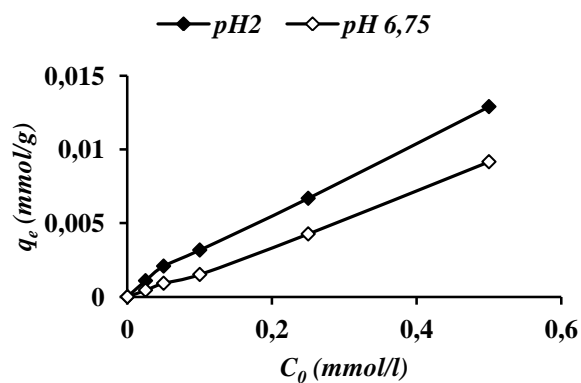
Sorbuojant dažiklį CuPc anijonitais buvo gautos tiesinės izotermės (3.4 pav.), priskirtinos Froindlichio izotermėms, todėl joms buvo apskaičiuoti tik Froindlichio izotermių parametrai. Apskaičiuotos abiem anijonitams (A 847 ir A 500PS) konstantų vertės gautos vienodos:

- anijonito sorbcinės gebos konstantų ($K_F = 1,35 \text{ mmol/g}$);
- priklausomybės nuo pusiausvirosios dažiklio koncentracijos konstantų ($1/n = 1$);
- $R^2 = 1$.

3.2.2. Dažiklių sorbcija nejoniniu sorbentu

Sorbuojant dažiklį CuPc nejoniniu sorbentu MN 200 susorbuoto dažiklio kiekis didesnis, kai tirpalo terpė yra rūgšti (pH 2), nei esant neutraliai tirpalo terpei (3.7 pav.). Analogiška priklausomybė nuo pH yra ir sorbuojant dažiklį Navy (3.8 pav.).

Didėjant dažiklio CuPc tirpalo pradinei koncentracijai dažiklio sorbcija didėja nepriklausomai nuo tirpalo pH.



3.7 pav. Dažiklio CuPc tirpalo po sąveikos su MN 200 sorbcijos (q_e) priklausomybė nuo tirpalo pH ir pradinės tirpalo koncentracijos.

Sorbento kiekis – 0,1 g, tirpalo tūris – 25 ml, temperatūra – 293 K, sąveikos trukmė – 1h.

Tirpalo pH turi įtakos protonuotų ir deprotonuotų paviršiaus funkcinių grupių susidarymui, o tai lemia elektrinio krūvio susidarymą ir taip pat potencialo susiformavimą ant sorbento paviršiaus. Šie faktoriai gali palengvinti arba apsunkinti dažiklių sorbciją [74, 75].

Ar ant nejoninio sorbento MN 200 paviršiaus susidaro elektrinis krūvis, buvo patikrinta, išmatuojant vadinamąjį nulinio krūvio tašką (pH_{pzc}), atitinkantį visas funkcines grupes [76]. Funkcinės grupės įvertintos *Boehm*'o titravimo metodu. Sorbento paviršiaus rūgštingumo/bazingumo rezultatai, gauti *Boehm*'o titravimo metodu, ir nulinio krūvio taško vertė pateikiama 3.10 lentelėje:

3.10 lentelė. Sorbento MN 200 paviršiaus rūgštingumo/bazingumo nustatymo rezultatai.

Sorbentas	Fenolinės grupės (mmol/g)	Rūgštingumas (mmol/g)	Bazingumas (mmol/g)	Bendras (mmol/g)	pH_{pzc}
MN 200	0,2	0,2	0	0,2	3,60

Sorbente MN 200 nulinio krūvio taško (pH_{pzc}) vertė akivaizdžiai priklauso nuo fenolinių grupių koncentracijos. Sorbento MN 200 paviršiaus krūvis rūgštiniėje terpėje (pH 2) yra teigiamas, nes pH vertė yra mažesnė už pH_{pzc} ir delokaluotas visoje sorbento matricoje.



Tokiu būdu, vadinamasis „neutralus“ sorbentas gali sorbuoti dažiklio anijoną dėl elektrostatinės sąveikos.

Buvo užrašyti prisotinto dažikliais MN 200 FT-IR spektrai (6–7 priedai). Sorbento MN 200 FT-IR spektrą apibūdina matricos CH, CH₂ ir benzeno žiedų ryšių vibracijos. Aromatinių žiedų C-H vibracijos yra 1470–1380 cm⁻¹ ir 900–650 cm⁻¹ ribose. Alifatinės CH₂ fiksuojamos 1435–1440 cm⁻¹ srityje [64]. Užrašytuose spektruose šiems ryšiams būdingos smailės yra pasislinkusios į ilgesnių ar trumpesnių bangų ilgių pusę, taip pat matyti sorbente esančioms fenolinėms grupėms būdingos smailės (3.11 lentelė).

3.11 lentelė. Dažikliams (*Navy* ir *CuPc*) ir MN 200 FT-IR spektruose smailių bangos ilgių (cm^{-1}) pokyčiai po sorbcijos.

Funkcinė grupė	Dažiklis <i>Navy</i>	Dažiklis <i>CuPc</i>	MN 200	MN 200 po sorbcijos dažikliu <i>Navy</i>	MN 200 po sorbcijos dažikliu <i>CuPc</i>
-OH/ N-H		/3464,54	3503,75/	3476,72	3435,23
C-H		3049,88	3024,63	3021,93	3024,63
			2924,13	2923,47	
C-O			1678,27	1674,27	1678,27
	1139,70		1604,04	1605,75	1604,04
C-N	1459,79	1508,09		1451,22	
		1093,66			1092,82
N-N	1290,95			1289,62	
-SO ₃ ⁻	1048,09	1039,17		1044,01	1030,71

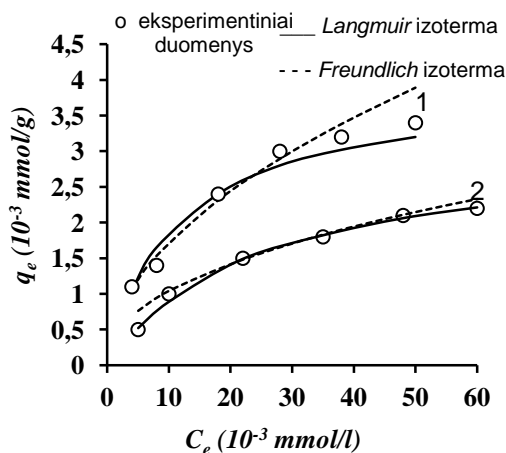
Rūgštinėje terpėje laikyto sorbento smailės yra šiek tiek pasislinkusios trumpųjų bangų link (3.11 lentelė, 6 priedas). Dažikliais *Navy* ir *CuPc* prisotinto sorbento MN 200 spektre yra smailių poslinkiai fenolines grupes identifikuojančiose srityse (-OH, C-O), taip pat yra smailių poslinkiai sorbento matricai (C-H) būdingoms smailėms ir išryškėja dažikliui būdingos smailės: 1451 cm^{-1} (C-N) *Navy*, $1092,82 \text{ cm}^{-1}$ (C-N) *CuPc*, 1289 cm^{-1} (N-N) *Navy*, 1044 cm^{-1} ir $1030,71 \text{ cm}^{-1}$ (-SO₃⁻) (3.11 lentelė, 6–7 priedai).

Dažikliui būdingų smailių išryškėjimas, o ne naujų smailių atsiradimas, vienu smailių intensyvumo sumažėjimas, o kitų – intensyvumo padidėjimas rodo, kad sorbente MN 200 dažiklių sorbcija vyksta dėl difuzijos prie teigiamo paviršiaus.

Nedidelius vienu ar kitu smailių poslinkius galėjo lemti vandenilinių ryšių susidarymas tarp sorbento paviršiuje esančių fenolinių grupių ir dažiklių molekulių, o taip pat Van der Valso jėgų poveikis. Gauti FT-IR analizės rezultatai neprieštaruoja pirmiau aprašytam sorbcijos mechanizmui, o tai

reiškia, kad dažiklių *Navy* ir CuPc sorbcija nejoniniu MN 200 vyksta pagal fizikinį mechanizmą.

Dažiklių *Navy* ir CuPc sorbcijos nejoniniu MN 200 izotermės (3.10 ir 3.11 pav.), kai pradinio tirpalo terpė yra pH 2 ir pH 7, analizuotos taikant matematinius Langmiuro [64, 72] (3.11 ir 3.12 lygtys) ir Froindlichio [64, 73–75] modelius (3.13 ir 3.14 lygtys).



3.8 pav. Dažiklio *Navy* sorbcijos izotermės sorbuojant MN 200, kai tirpalo pH 2 (1) ir pH 7 (2): eksperimentiniai duomenys ir teoriniai izotermų modeliai. Sorbento kiekis – 0,5 g; tirpalo tūris – 25 ml, sąveikos trukmė – 24 h; temperatūra – 293 K.

Sorbento MN 200 nulinio krūvio taško pH_{pzc} vertė (3,6) yra aukštesnė nei tirpalo terpė (pH 2). Rūgštiniame tirpale teigiamas krūvis yra paplitęs visame sorbento paviršiuje, o tai sudaro palankias sąlygas dažiklio anijonų sorbcijai.

Dažiklio *Navy* sorbcijos izotermių forma atitinka L2 būvį pagal Žilio (*Giles*) ir Smito (*Smith*) klasifikaciją [78]. L2 tipo izotermės (3.8 pav.) aprašo tirpalo sorbciją sorbentu, kol sorbento paviršiuje susiformuoja/nusistovi monosluoksnis. Dėl elektrostatinio atostūmio tarp adsorbuotų jonų ir jonų, esančių tirpale, multi sluoksnių formavimuisi ant sorbento paviršiaus nėra galimybės.

Sorbuojant dažiklį CuPc sorbentu MN 200 matoma tiesinė priklausomybė tarp adsorbuoto dažiklio kiekio ir dažiklio pradinio tirpalo

koncentracijos (3.7 pav.). Šios tiesinės izotermės priskirtinos Froindlichio izotermėms.

K_L ir q_m vertės apskaičiuotos pagal 3.12 lygtį iš tiesių polinkio kampo x ašies atžvilgiu ir atkirtos į vertikalią ašį grafike $1/q_e$ priklausomybė nuo $1/C_e$ (3.12 lentelė).

3.12 lentelė. Nustatyti Langmiuro modelio parametrai dažiklio *Navy* sorbcijai.

pH	K_L (g/ μ mol)	q_m (μ mol/g)	R^2
~2	0,093	3,88	0,9626
~7	0,040	3,13	0,9976

$1/n$ ir K_F vertės apskaičiuotos pagal 3.14 lygtį iš tiesių polinkio kampo ir atkirtos grafike $\ln q_e$ priklausomybė nuo $\ln C_e$. (3.13 lentelė) Apskaičiuoti abiejų modelių koreliacijos koeficientai (R^2) parodyti 3.12 ir 3.13 lentelėse.

3.13 lentelė. Nustatyti Froindlichio modelio parametrai dažikliams *Navy* ir CuPc.

Dažiklis	pH	K_F (μ mol/g)	$1/n$	R^2
<i>Navy</i>	~2	0,53	0,51	0,9848
	~7	0,37	0,45	0,9926
CuPc	2	0,023	0,93	0,9666
	6,75	0,016	1,38	0,9625

Chromo kompleksinio dažiklio *Navy* absorbcijos duomenų atitiktis Langmiuro (3.12 lentelė) ir Froindlichio (3.13 lentelė) izotermių modeliams yra aukšta, kadangi koreliacijos koeficientų R^2 verčių ribos yra 0,9626–0,9976. Tirpalo pH 2 yra dukart palankesnė nei pH 7 sorbuojant dažiklį *Navy* nejoniniu MN 200 (esant pH 2 $K_L = 0,093$, esant pH 7 $K_L = 0,040$ g/ μ mol).

Kaip matyti iš apskaičiuotų parametru, rūgštinė tirpalo terpė yra daug palankesnė dažiklio CuPc sorbcijai už neutralią, o Froindlichio izotermių

modelis (3.13 lentelė) tinka sistemos CuPc-MN 200 (koreliacijos koeficiento R^2 vertė esant pH 2 yra 0,9666) sorbcijai aprašyti.

3.3. Sorbcijos kinetikos tyrimai statinėmis sąlygomis

3.3.1. Dažiklių sorbcija anijonitu

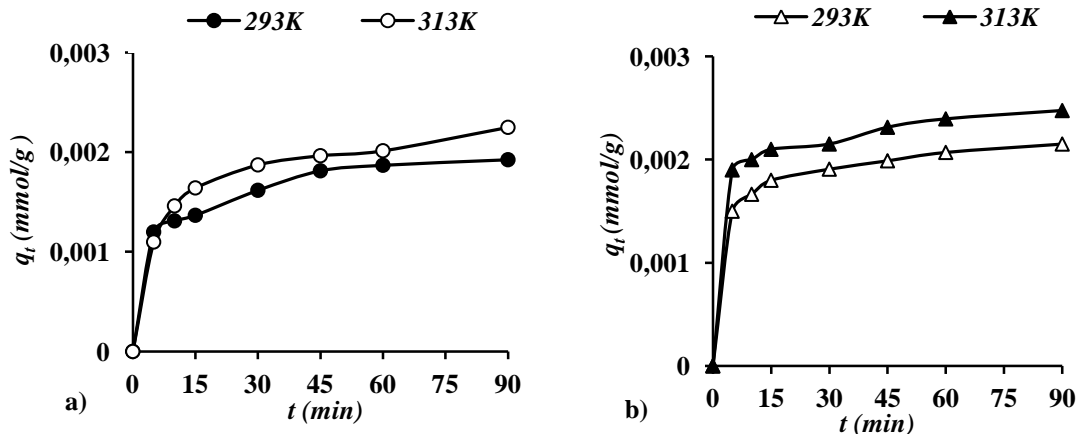
Metalo kompleksinių dažiklių sorbcijos kinetikai įvertinti labai svarbi sąveikos su sorbentu trukmė ir temperatūra. Naudojant sorbentus vandens apytakos sistemose svarbu, kad jie neribotų visos apytakos sistemos darbo efektyvumo, t. y. maksimali sorbcija būtų pasiekama kuo greičiau – ne ilgiau nei per 15 min.

Sorbuojant dažiklį *Navy* iš tirpalų anijonitais A 845 ir A 500PS, susorbuoto dažiklio kiekis q_t , ilgėjant sąveikos trukmei iki 30 min, sparčiai didėja, o vėliau lėtai artėja iki pusiausvirosios vertės (3.9 pav.).

Sorbcinė geba po sąveikos laiko t (q_t) [64] skaičiuojama pagal formulę:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (3.16)$$

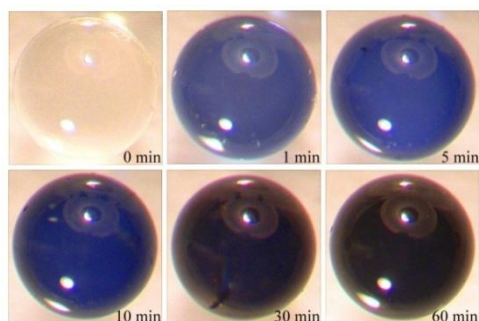
čia C_0 ir C_t dažiklio tirpalo koncentracijos prieš ir po sorbcijos (mmol/l), V – tirpalo tūris (l), m – sorbento kiekis (g).



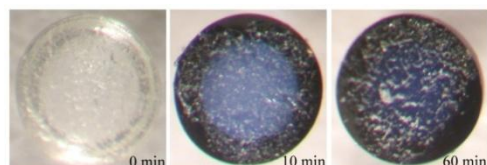
3.9 pav. Dažiklio *Navy* sorbcijos anijonitais priklausomybė nuo sąveikos trukmės ir temperatūros: a) A 845; b) A 500PS. Pradinė dažiklio tirpalo koncentracija – 0,1 mmol/l; tirpalo pH 2, anijonitų kiekis 0,1 g.

Kaip matyti 3.9 paveiksle, sorbuoto dažiklio kiekis po 1 val. sorbcijos sudaro $> 98\%$ pusiausvrosios vertės, todėl tolimesni izotermių matavimai buvo atlikti po 1 val. sąveikos trukmės. Tai pat matyti, kad aukštesnėje temperatūroje abu anijonitai dažiklį geriau sorbuoja.

Sąveikos trukmės poveikį gerai iliustruoja sorbentų grūdelių nuotraukos, darytos skirtingomis sorbcijos laiko atkarpomis (3.10 ir 3.11 pav.).



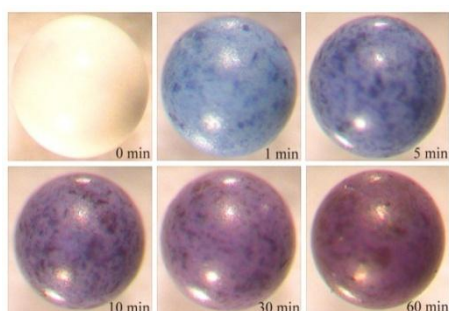
a)



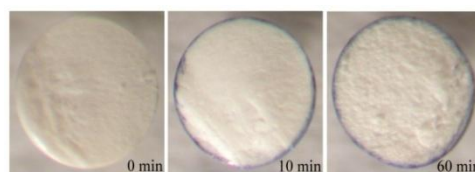
b)

3.10 pav. Silpnai bazinio anijonito A 845 spalvos pokyčiai priklausomai nuo sąveikos su dažikliu *Navy* trukmės tirti optiniu mikroskopu MBC-9: a) anijonito grūdelis; b) anijonito grūdelio skerspjūvis.

Dažiklio koncentracija – 0,1 mmol/l; grūdelio skersmuo – 0,8 mm.



a)



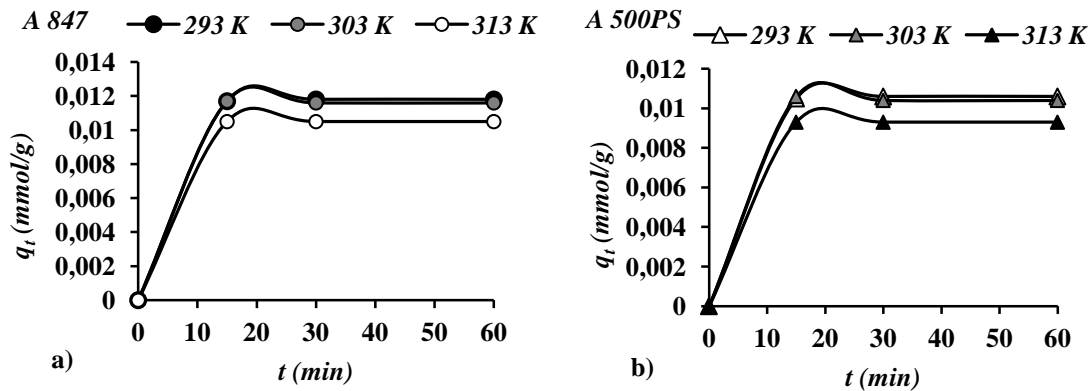
b)

3.11 pav. Stipriai bazinio anijonito A 500PS spalvos pokyčiai priklausomai nuo sąveikos su dažikliu *Navy* trukmės tirti optiniu mikroskopu MBC-9: a) anijonito grūdelis; b) grūdelio skerspjūvis.

Dažiklio koncentracija – 0,1 mmol/l; grūdelio skersmuo – 0,8 mm.

Paveiksluose matyti, kad silpnai bazinio anijonito A 845 grūdeliai gana greitai įgyja švariai mėlyną spalvą, o stipriai bazinio anijonito A 500PS grūdeliai nusidažo intensyvia mėlyna spalva tik po 60 min kontakto su dažiklio tirpalu. Grūdelių skerspjūviai parodo, kaip giliai dažiklis įsiskverbia į grūdėlį.

Dažiklio CuPc sorbcija anijonitais didėja ilgėjant sąveikos trukmei, o iki pusiausvirosios vertės priartėja per 15 min. (3.12 pav.) sorbuojant anijonitais.



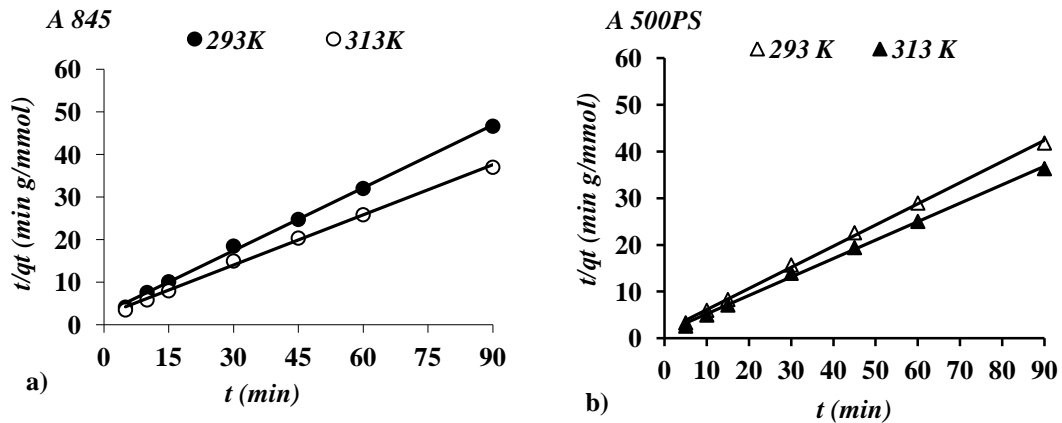
3.12 pav. Dažiklio CuPc sorbcijos anijonitais ir priklausomybė nuo temperatūros. Pradinė dažiklio koncentracija – 0,1 mmol/l, pH 2, anijonitų kiekis – 0,1 g.

Gauti duomenys parodo, kad dažiklio CuPc sorbcija anijonitais geriausiai vyksta esant žemesnėms temperatūroms (293 ir 303 K).

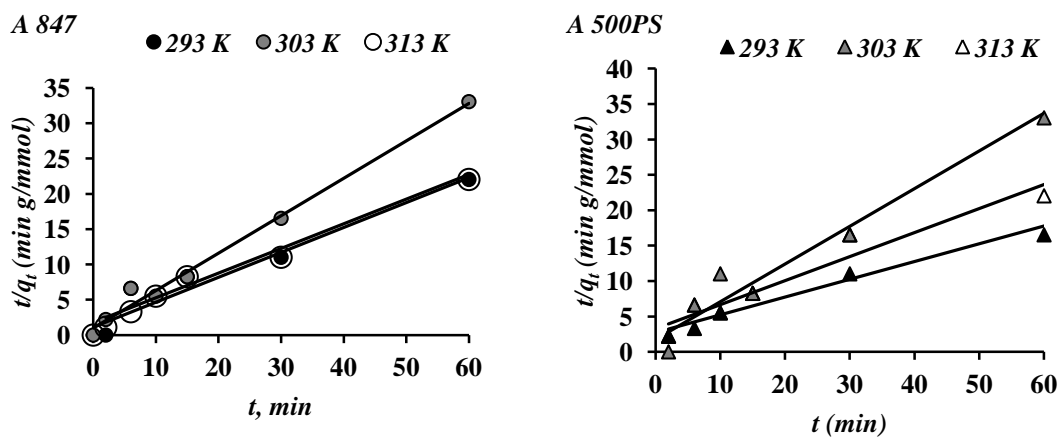
Sorbcijos kinetikos procesus nurodo greičio konstantos. Greičio konstantoms įvertinti buvo pasirinktas bene plačiausiai pastarajame dešimtmetyje naudojamas pseudo-antrojo laipsnio greičio modelis. Šio modelio pranašumas yra tas, kad adsorbcijos pusiausviroji vertė ir adsorbcijos greitis gali būti apskaičiuojamas iš eksperimentinių duomenų (adsorbuoto dažiklio kiekio) pradiniam sąveikos trukmės su sorbentu etape, pavyzdžiui, iki 1 val. Pseudo-antrojo laipsnio modelio [56, 79–81] lygtis išreiškiama:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t, \quad (3.17)$$

čia: k_2 – pseudo-antrojo laipsnio greičio konstanta (g/mmol min); q_t ir q_e – atitinkamai adsorbuoto dažiklio kiekis per laiką t ir pasiekus pusiausvyrą (mmol/g). Literatūriniais duomenimis šis modelis tinka aprašyti chemisorbciją dalyvaujant kovalentinėms jėgoms tarp adsorbento ir adsorbato, taip pat ir jonų mainams [81].



3.13 pav. Dažiklio *Navy* sorbcijos kinetinių pseudo-antrojo laipsnio modelio parametrų (k_2 ir q_e) nustatymo grafikai, sorbuojant: a) silpnai baziniu anijonitu A 845; b) stipriai baziniu anijonitu A 500PS. Pradinė dažiklio koncentracija tirpale – 0,03 mmol/l, tirpalo pH 2.



3.14 pav. Dažiklio *CuPc* sorbcijos kinetinių pseudo-antrojo laipsnio modelio parametrų (k_2 ir q_e) nustatymo grafikai, sorbuojant: a) silpnai baziniu anijonitu A 847; b) stipriai baziniu anijonitu A 500PS. Pradinė dažiklio koncentracija tirpale – 0,1 mmol/l, tirpalo pH 2.

Apskaičiuotos pusiausvriosios sorbcijos q_e ir greičio konstantos k_2 vertės pateikiamos 3.14 lentelėje.

3.14 lentelė. Pseudo-antrojo laipsnio greičio konstantos ir pusiausvriosios sorbcijos vertės sorbuojant dažiklius *Navy* ir *CuPc* anijonitais esant skirtingoms temperatūroms.

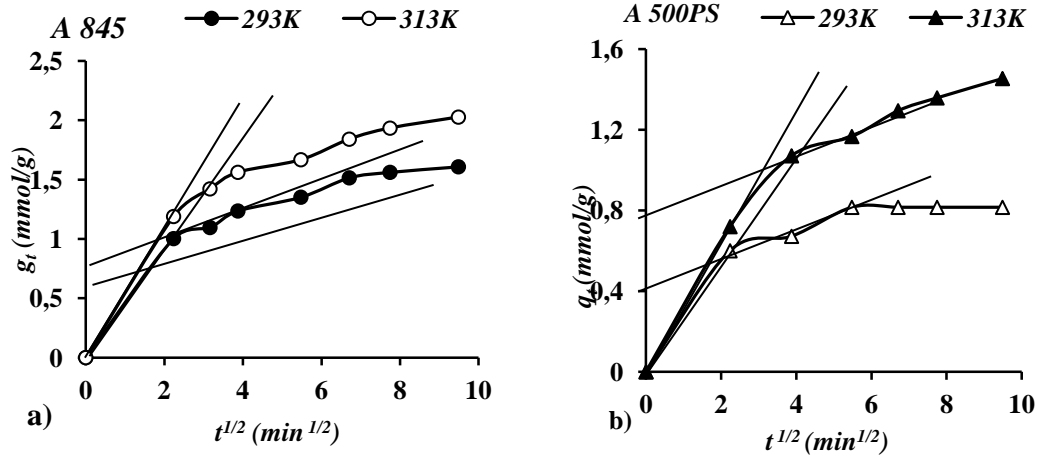
Anijonitas	Temperatūra (K)	Pseudo-antrojo laipsnio modelio parametrai		
		k_2 (g/mmol min)	q_e (mmol/g)	R^2
<i>Navy</i>				
A 845	293	0,1608	1,6526	0,9959
	313	0,1217	2,067	0,9950
A 500PS	293	0,8202	0,8239	0,9862
	313	0,3038	1,3947	0,9915
<i>CuPc</i>				
A 847	293	0,0687	2,8645	0,9861
	303	0,1108	2,8361	0,9811
	313	0,2842	1,8857	0,9893
A 500PS	293	0,0234	3,9841	0,9894
	303	0,0355	2,9455	0,9857
	313	0,1644	1,8769	0,9902

Sorbcijos greičio konstantos buvo apskaičiuotos iš laiko ir adsorbuoto dažiklio kiekio per duotąjį laiką santykio (t/q_t) tiesinės priklausomybės nuo laiko t sorbuojant dažiklius *Navy* ir *CuPc* anijonitais (3.13 ir 3.14 pav.). Kaip matyti iš pateiktų duomenų, modelis tinka (koreliacijos koeficientai R^2 yra nuo 0,9811 iki 0,9959) anijonitų pusiausvirajai sorbcinei gebai apskaičiuoti per trumpą laiką ir proceso greičio konstantoms nustatyti dažiklių atžvilgiu, tačiau šis modelis neįvertina difuzijos procesų.

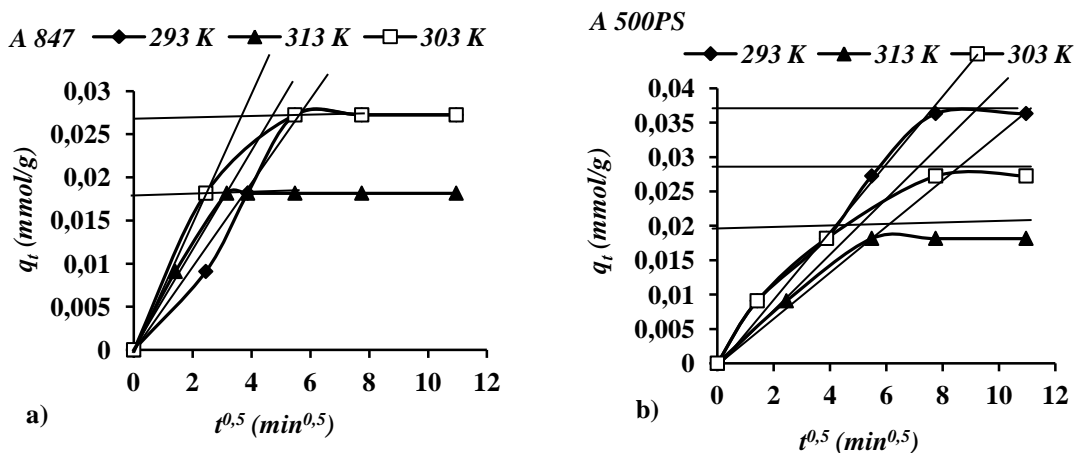
Difuzijos įtakai įvertinti kinetikos rezultatai analizuoti naudojant vidinės difuzijos Veberio (*Weber*) ir Moriso (*Moris*) modelį, kurį aprašo lygtis [82–84]:

$$q_t = k_i t^{1/2} + A \quad (3.18)$$

čia: q_t – adsorbuoto dažiklio kiekis per laiką t (mmol/g), k_i – vidinės difuzijos greičio konstanta (mmol/g min^{1/2}), A – ribinio sluoksnio storis (mmol/g).



3.15 pav. Sorbcinės gebos (q_t) priklausomybė nuo $t^{1/2}$ dažiklį Navy sorbuojant: a) silpnai baziniu anijonitu A 845; b) stipriai baziniu anijonitu A 500PS. Pradinė dažiklio koncentracija tirpale – 0,04 mmol/l, tirpalo pH 2.



3.16 pav. Sorbcinės gebos (q_t) priklausomybė nuo $t^{1/2}$ dažiklį CuPc sorbuojant: a) silpnai baziniu anijonitu A 847; b) stipriai baziniu anijonitu A 500PS.

Pradinė dažiklio koncentracija tirpale – 0,1 mmol/l, tirpalo pH 2.

Šis modelis yra naudojamas siekiant kokybiškai įvertinti sorbcijos greitį kontroliuojantį (lėtesnį) procesą: ar tai vidinė difuzija į grūdėlį, ar skysčio per ploną sluoksnį difuzija.

Taigi, pagal šį modelį (3.18 lygtis) sorbcinės gebos (q_t) priklausomybė nuo kvadratinės šaknies iš laiko ($t^{1/2}$) turėtų būti linijinė, jei vidinė difuzija dalyvauja sorbcijos procese, o jei šios linijos kerta ašių susikirtimo tašką, vadinasi, vidinė difuzija yra sorbcijos greitį lemiantis etapas [82, 83].

Kaip matyti 3.15–3.16 paveiksluose, dažiklius *Navy* ir *CuPc* sorbuojant anijonitais sorbcinės gebos (q_t) priklausomybė nuo $t^{1/2}$ yra daugialinijinė, o tai rodo, kad sorbcijos procesas vyksta keliais etapais. Tiesių polinkio kampai x ašiai buvo panaudoti apskaičiuojant vidinės difuzijos greičio konstantas k_i . Apskaičiuoti parametrai pateikiami 3.15 lentelėje.

3.15 lentelė. Vidinės difuzijos parametrai sorbuojant dažiklius *Navy* ir *CuPc* anijonitais esant skirtingoms temperatūroms.

Anijonitai	T (K)	Vidinės difuzijos parametrai		
		k_i (mmol/g min ^{0.5})	A (ribinio sluoksnio storis) (mmol/g)	R^2
<i>Navy</i>				
A 845	293	0,112	0,759	0,9842
	313	0,134	0,964	0,9417
A 500PS	293	0,066	0,439	0,9621
	313	0,110	0,548	0,9326
<i>CuPc</i>				
A 847	293	0,0046	0,0272	0,9771
	303	0,0049	0,0272	0,9383
	313	0,0057	0,0182	0,9963
A 500PS	293	0,0046	0,0363	0,9939
	303	0,0034	0,0272	0,9560
	313	0,0033	0,0182	0,9963

Atkirtos *A* vertė parodo ribinio sluoksnio storį, susidariusį aplink grūdelį. Juo atkirtos vertė didesnė, tuo didesnis yra ribinio sluoksnio efektas

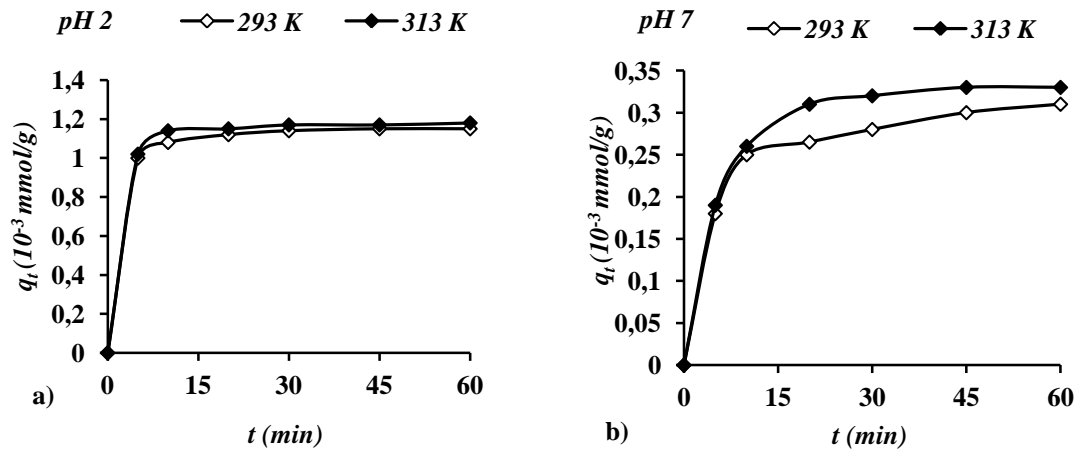
[84]. Vidinės difuzijos modeliui koreliacijos koeficientai (R^2) yra pakankamai aukšti sistemoms: A 845–*Navy* yra 0,9417–0,9842 ir A 500PS–*Navy* yra 0,9326–0,9621, A 847–CuPc yra 0,9383–0,9963 ir A 500PS–CuPc yra 0,9560–0,9963.

Sorbuojant dažiklį *Navy* silpnai baziniu anijonitu, ribinio sluoksnio efektas yra didesnis nei sorbuojant stipriai baziniu anijonitu (3.15 lentelė). Dažiklį CuPc sorbuojant anijonitais susidaręs ribinis sluoksnis yra gana mažas (nuo 0,0182 iki 0,0363 mmol/g), palyginti su ribiniu sluoksniu, susiformavusiu sorbuojant dažiklį *Navy* anijonitais (3.15 lentelė). Tokio plono sluoksnio susidarymą tikriausiai nulemia dažiklio CuPc molekulės erdvinė struktūra.

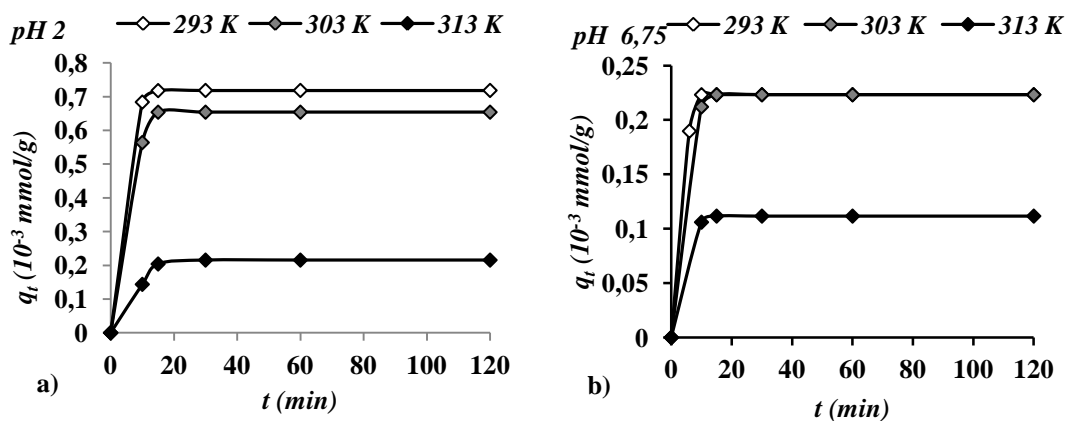
Vidinės difuzijos greičio konstantos k_i vertė esant 293 K temperatūrai sorbuojant metalo kompleksinius dažiklius gelinės struktūros anijonitais *Purolite A 845* ir *Purolite A 847* yra aukštesnė (0,112 mmol/g min^{1/2} ir 0,0046 mmol/g min^{1/2} atitinkamai) nei sorbuojant makroporinės struktūros anijonitu *Purolite A 500PS* (0,066 mmol/g min^{1/2} ir 0,0046 mmol/g min^{1/2} atitinkamai). Esant aukštesnėms temperatūroms vidinės difuzijos greičio konstantos k_i vertė, sorbuojant dažiklį *Navy*, makroporinės struktūros anijonitu *Purolite A 500PS* išauga beveik dvigubai (0,110 mmol/g min^{1/2}) palyginti su gelinės struktūros anijonitu *Purolite A 845* (0,134 mmol/g min^{1/2}), o ribinis sluoksnis praktiškai nepakinta. Geliniu anijonitu *Purolite A 847* sorbuojant dažiklį CuPc, difuzijos greičio konstantos k_i vertė tik šiek tiek išauga (nuo 0,0046 iki 0,0057 mmol/g min^{1/2}), o dažiklio CuPc sorbcijos makroporinės struktūros anijonitu *Purolite A 500PS* difuzijos greičio konstantos sumažėja (iki 0,0033 mmol/g min^{1/2}). Ribinis sluoksnis šiek tiek sumažėja abiejuose anijonituose sorbuojant dažiklį CuPc (3.15 lentelė).

3.3.2. Dažiklių sorbcija nejoniniu sorbentu

Adsorbuotų dažiklių *Navy* ir CuPc kiekio, sorbuojant *Macronet MN 200*, esant skirtingoms tirpalo pH vertėms, priklausomybė nuo laiko ir temperatūros pateikiama 3.17–3.18 paveiksluose.

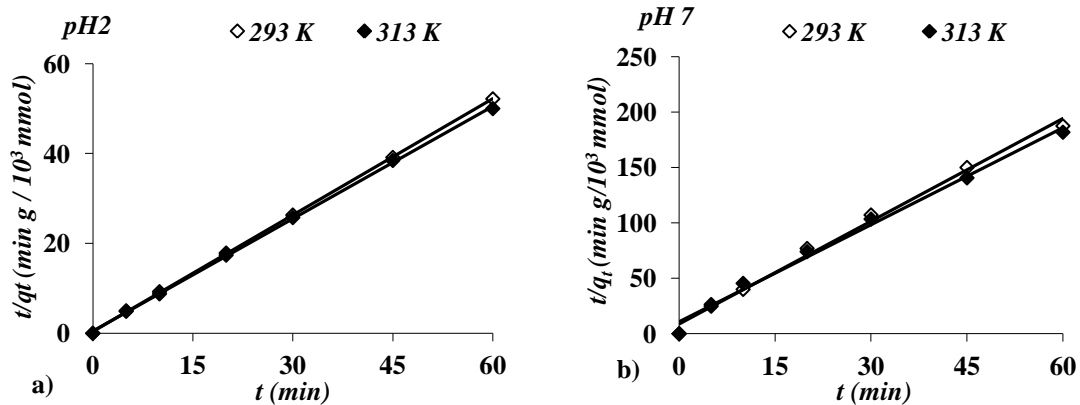


3.17 pav. Dažiklio *Navy* adsorbcijos kinetinės kreivės sorbuojant MN 200 esant skirtingoms tirpalo pH vertėms ir temperatūroms (a, b). Sorbento kiekis – 0,5 g; pradinio dažiklio tirpalo koncentracija – 0,1 mmol/l.

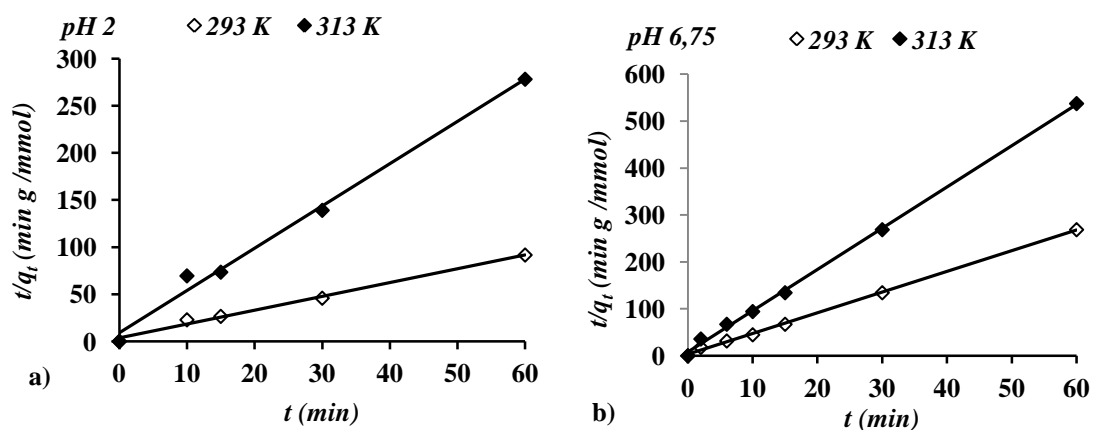


3.18 pav. Dažiklio *CuPc* adsorbcijos kinetinės kreivės sorbuojant MN 200 esant skirtingoms tirpalo pH vertėms ir temperatūroms (a, b). Sorbento kiekis – 0,1 g; pradinio dažiklio tirpalo koncentracija – 0,1 mmol/l.

Sorbcijos greičio konstantos buvo apskaičiuotos iš laiko ir adsorbuoto dažiklio kiekio per duotąjį laiką santykio (t/q_t) tiesinės priklausomybės nuo laiko t , naudojantis pseudo-antrojo laipsnio modelio lygtimi 3.17 (3.19 ir 3.20 pav.).



3.19 pav. Dažiklio *Navy* sorbcijos kinetikos pseudo-antrojo laipsnio modelio parametrų (k_2 ir q_e) nustatymo grafikai, sorbuojant MN 200 esant skirtingoms tirpalo pH vertėms ir temperatūroms (a, b). Sorbento kiekis – 0,5 g; pradinio dažiklio tirpalo koncentracija – 0,1 mmol/l.



3.20 pav. Dažiklio *CuPc* sorbcijos kinetikos pseudo-antrojo laipsnio modelio parametrų (k_2 ir q_e) nustatymo grafikai, sorbuojant MN 200 esant skirtingoms tirpalo pH vertėms ir temperatūroms (a, b). Sorbento kiekis – 0,1 g; pradinio dažiklio tirpalo koncentracija – 0,1 mmol/l.

Apskaičiuotos pusiausvirosios sorbcijos q_e ir greičio konstantos k_2 vertės pateikiamos 3.16 lentelėje. Aukšti koreliacijos koeficientai (R^2 yra 0,9914–0,9998) rodo pseudo-antrojo laipsnio modelio gerą suderinamumą su eksperimentiniais duomenimis.

Greičio konstantos k_2 vertės, dažiklį *Navy* sorbuojant *Macronet* MN 200, didėjant temperatūrai sumažėja nuo 1,07 iki 0,88 g/(μ mol min) esant

pH 2 nuo 0,59 iki 0,47 g/($\mu\text{mol min}$) esant pH 7, o pusiausviroji sorbcija padidėja (3.16 lentelė). Taigi, chromo kompleksinių dažiklių sorbcijos *Macronet* MN 200 mechanizmas neatitinka fizikinės sorbcijos mechanizmo. Dažiklio *Navy* sorbcijos metu vyksta kiti procesai, taip pat ir difuzija [85].

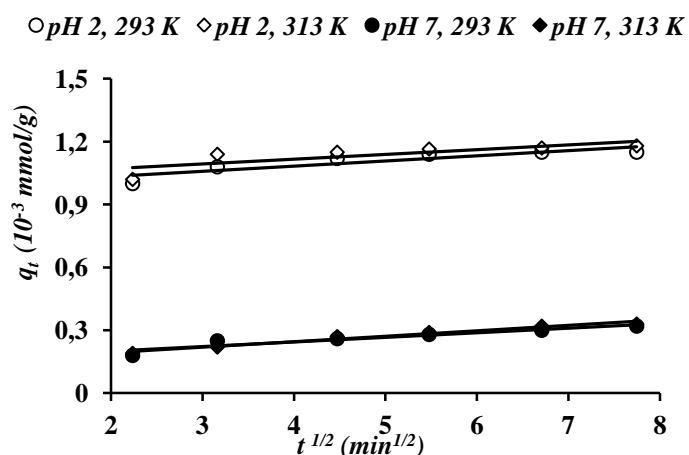
3.16 lentelė. Pseudo-antrojo laipsnio kinetikos parametrai gauti sorbuojant dažiklius *Navy* ir *CuPc* prie skirtingų temperatūrų ir tirpalo pH.

T (K)	pH	Macronet MN 200		
		k_2 (g/ $\mu\text{mol min}$)	q_e ($\mu\text{mol/g}$)	R^2
Navy				
293	2	1,07	1,17	0,9998
	7	0,59	0,04	0,9929
313	2	0,88	1,21	0,9996
	7	0,47	0,36	0,9914
CuPc				
293	2	0,59	0,21	0,9919
	6,75	6,03	0,23	0,9988
313	2	2,25	0,22	0,9920
	6,75	9,40	0,11	0,9988

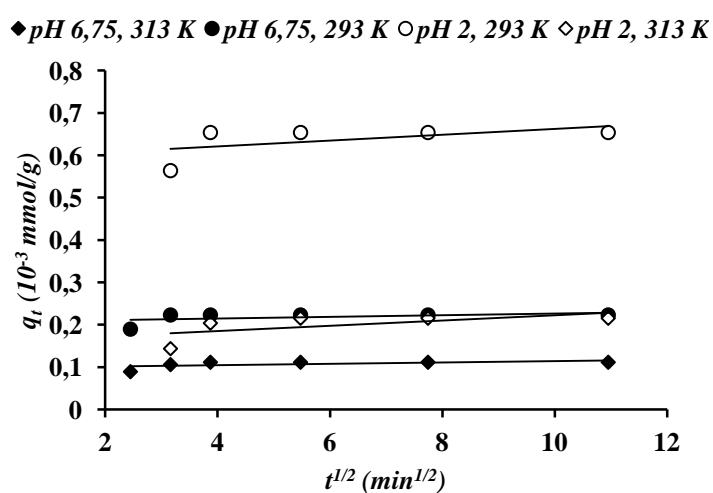
Sorbuojant dažiklį *CuPc* *Macronet* MN 200, keliant tirpalo temperatūrą nuo 293 K iki 313 K, greičio konstanta k_2 išauga nuo 0,59 iki 2,25 g/($\mu\text{mol min}$), kai tirpalo pH 2, ir nuo 6,03 iki 9,40 g/($\mu\text{mol min}$), kai tirpalo pH vertė artima 7. Pusiausviroji sorbcija q_e tomis pačiomis sąlygomis sumažėja (3.16 lentelė). Tai liudija, kad dažiklio *CuPc* sorbcija MN 200 vyksta pagal fizikinės sorbcijos mechanizmą, kai kylant temperatūrai sorbcijos greitis didėja, o pusiausviroji sorbcinė geba mažėja [86].

Gauti kinetiniai duomenys buvo taip pat analizuoti naudojant vidinės difuzijos modelį (lygtis 3.18).

Dažiklių *Navy* ir *CuPc* sorbcijos MN 200 kinetinės priklausomybės $q_t=f(t^{1/2})$ nors ir yra tiesinės, tačiau tiesės nekerta x ir y ašių susikirtimo (0) taško (3.21 – 3.22 pav.). Tai liudija, kad sorbcijos kinetiką vienu metu įtakoja ne vien vidinė difuzija.



3.21 pav. Sorbcinės gebos (q_t) priklausomybė nuo $t^{1/2}$ dažiklių *Navy* sorbuojant MN 200 esant skirtingoms tirpalo pH vertėms ir temperatūroms. Sorbento kiekis – 0,5 g; pradinio dažiklio tirpalo koncentracija – 0,1 mmol/l.



3.22 pav. Sorbcinės gebos (q_t) priklausomybė nuo $t^{1/2}$ dažiklių *CuPc* sorbuojant MN 200 esant skirtingoms tirpalo pH vertėms ir temperatūroms. Sorbento kiekis – 0,1 g; pradinio dažiklio tirpalo koncentracija – 0,1 mmol/l.

Iš 3.21–3.22 pav. galima spręsti apie atkirtos A vertes, kurios leidžia įvertinti ribinį sluoksnį, susiformuojantį aplink sorbento grūdėlį. Kuo A vertė didesnė, tuo labiau pasireiškia ribinio sluoksnio efektas [33, 84]. Ribinio sluoksnio efektas, sorbuojant dažiklį *Navy*, yra didesnis rūgščiuose tirpaluose (3.21 pav.) ir kylant temperatūrai didėja.

3.22 paveiksle matyti, kad dažiklio CuPc adsorbicijai Macronet MN 200 vidinės difuzijos modelis nėra labai tinkamas, o sorbcija geriau vyksta tik esant žemoms temperatūroms (293 K). Ribinis sluoksnis, sorbuojant dažiklį CuPc, yra didesnis rūgščiuose tirpaluose (3.22 pav.) ir kylant temperatūrai mažėja.

3.4. Sorbcijos termodinamika

Aplinkos apsaugos inžinerinėje praktikoje svarbūs termodinaminiai parametrai, tokie kaip laisvoji Gibso energija (ΔG^0), entalpija (ΔH^0) ir entropija (ΔS^0), kurie apskaičiuojami pagal toliau pateikiamas formules:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (3.19)$$

$$\ln K_c = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT \quad (3.20)$$

Tiesinė 3.21 lygties išraiška:

$$\ln K_c = f(1/T) \quad (3.21)$$

Vyraujančią spontaninę proceso prigimtį nusako neigiamos ΔG^0 (kJ/mol) vertės. Neigiamos ΔH^0 (kJ/mol) vertės liudija apie egzotermine procesą prigimtį. Teigiamos ΔS^0 (kJ/mol) vertės liudija apie chaotišką sąveiką sandūroje tarp sorbento ir tirpalo, o neigiamos ΔS^0 vertės – apie sorbuojamo dažiklio molekulių judėjimo sumažėjimą sandūroje tarp sorbento ir tirpalo. ΔH^0 ir ΔS^0 buvo nustatytos iš tiesinės Van Hoofo (*Van't Hoff*) priklausomybės tarp $\ln K_c$ ir $1/T$. Apskaičiuoti termodinaminiai parametrai sorbuojant dažiklius *Navy* ir CuPc sorbentais pateikti 3.17 lentelėje.

Laisvos Gibso (ΔG^0) energijos pokytis yra pagrindinis proceso spontaniškumo kriterijus. Neigiamos ΔG^0 reikšmės (3.17 lentelė) parodo spontaniškos prigimties dažiklių adsorbicijos proceso galimybę tirtais sorbentais.

3.17 lentelė. Nustatyti termodinaminiai parametrai, sorbuojant dažiklį *Navy* anijonitais, tirpalo terpės pH 2

Sorbentai	Temperatūra (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
<i>Navy</i>				
A845	293	-3,283	32,15	122,52
	303	-7,242		
	313	-8,063		
A 500PS	293	-0,453	89,87	311,74
	303	-123,61		
	313	-126,37		
MN 200	293	-2,127	1,446	12,02
	313	-2,199		
	333	-2,623		
<i>CuPc</i>				
A847	293	-5,251	3,18	-29,8
	303	-6,546		
	313	-5,803		
A500PS	293	-4,454	15,42	-68,2
	303	-5,466		
	313	-5,803		
MN 200	293	-5,882	-7,661	-47,12
	303	-6,328		
	313	-6,826		

Fizikinė sorbcija būdinga visoms tirtoms dažiklio ir sorbento sistemoms esant 303–313 K temperatūroms, išskyrus sistemą *Navy*–A 500PS, kuriose laisvoji Gibbso (ΔG°) energija yra tarp -20 ir 0 kJ/mol [32]. Sistemoje *Navy*–A 500PS tik esant aukštai temperatūrai pasireiškia cheminė sorbcija, nes ΔG° yra tarp -80 ir -400 kJ/mol [32]: esant 303 K yra -123,61 kJ/mol, esant 313 K yra -126,37 kJ/mol (3.17 lentelė).

Teigiamos entalpijos (ΔH^0) reikšmės parodo, kad adsorbcijos endoterminė prigimtis labiau išreikšta dažiklius *Navy* ir CuPc sorbuojant stipriai rūgštiniu anijonitu A 500PS. Keletas autorių yra aprašę aktyviųjų dažiklių endoterminę adsorbciją naudojant skirtingų tipų sorbentus [63, 86]. Neigiamos entalpijos (ΔH^0) reikšmės parodo sorbcijos metu vykstančius egzoterminius procesus ir nustatytos sistemoje CuPc–MN 200 (3.17 lentelė). Egzoterminis adsorbcijos procesas vyksta, kai išsiskiria šiluma susidarant ryšiams tarp tirpalo ir adsorbento [85].

Entropija ΔS^0 nusako dalelių judėjimo sistemoje chaotiškumo laipsnį. Entropijos (ΔS^0) teigiamos vertės parodo padidėjusį netvarkingą dažiklio molekulių judėjimą sistemose *Navy*–anijonitas ir *Navy*–MN 200 prie sorbentų paviršiaus adsorbcijos metu (3.17 lentelė). Entropijos (ΔS^0) neigiamos vertės parodo adsorbuojamų dažiklio molekulių judėjimo prie sorbento paviršiaus sumažėjimą [9] sistemose CuPc–anijonitas ir CuPc–MN 200.

Analizuojant pateiktas ΔS^0 vertes matyti, kad jos yra didesnės rūgštinėje terpėje (pH 2) nei neutralioje (3.17 lentelė.). Didžiausia teigiama entropija yra sorbuojant dažiklį *Navy* stipriai baziniu anijonitu A 500PS (311,74 J/mol K), didžiausia neigiama entropija nustatyta dažiklį CuPc sorbuojant stipriai baziniu anijonitu A 500PS (-68,2 J/mol K).

3.5. Cr ir Cu ir organinių junginių išvalymo iš modelinių tirpalų statinėmis sąlygomis efektyvumas

Metalo kompleksinių dažiklių tirpalų charakteristikos po sąveikos su sorbentu, kaip antai liekamoji chromo ar vario koncentracija, cheminis deguonies suvartojimas (ChDS), apibūdinantis visą organinių junginių koncentraciją, tirpalo pH ir sorbento išvalymo efektyvumas pateiktos 3.18–3.20 lentelėse. Sorbcijos sąlygos: temperatūra – 293 K, sąveikos trukmė – 24 h, sorbento masė – 0,5 g, tirpalo tūris – 25 ml.

3.18 lentelė. Dažiklio *Navy* tirpalo charakteristikos po sorbcijos anijonitais.

Parametrai	Sorbentas		
	Anijonitas Purolite A 847		***) Anijonitas Purolite A 845
	pH		
	2	7	2
*) Cr koncentracija mg/l	0	0	0,12
***) ChDS, mg/l O ₂	0	0	65
pH	3,2	9,2	3,2
Išvalymo efektyvumas Cr atžvilgiu, %	100	100	98,05

*) Cr koncentracija pradiniam tirpale – 15,40 mg/l;

**) pradinio tirpalo ChDS – 735 mg/l O₂.

***) sąveikos trukmė – 6 h.

Išmatuota skirtingų *Navy* dažiklio koncentracijų tirpalų liekamoji Cr koncentracija ir ChDS po sąveikos su MN 200, siekiant nustatyti dažiklio pradinio tirpalo koncentracijos įtaką šiems parametrams (3.19 lentelė.)

3.19 lentelė. Dažiklio *Navy* tirpalo charakteristikos po sąveikos su MN 200.

Dažiklio tirpalas prieš sąveiką			Po sąveikos su MN 200		
Cr, mg/l	ChDS, mg/l O ₂	pH	pH	Cr, mg/l	ChDS, mg/l O ₂
0,62	73.5	2,0	1,9	0	10
		7,0	6,9	0	21
1,23	147	2,0	1,9	0	40
		7,0	6,8	0	88
3,08	367.5	2,0	1,9	0	52
		7,0	6,9	0,43	94
6,16	735	2,0	1,9	0	57
		7,0	6,9	1,25	63
12,32	1102.5	2,0	1,9	1,81	75
		7,0	6,9	3,60	84

Kai pradiniam tirpale Cr koncentracija didėja, jo pašalinimo iš tirpalo efektyvumas sumažėja: esant pH 2 – iki 85 %; esant pH 7 – iki 71 %. Liekamoji Cr koncentracija ir ChDS vertės yra mažesnės, kai tirpalo pH 2, nei esant pH 7. Tai rodo, kad sorbento MN 200 paviršiuje didėja neigiamų krūvių ir elektrostatinė sąveika tampa įtaką darančiu veiksniumi.

Kaip matyti iš pateiktų duomenų (3.19 lentelė), kai Cr koncentracija tirpale yra maža (iki 3,08 mg/l), jo pašalinimas yra 100 % (išskyrus esant pH 7) sorbuojant nejoniniu MN 200, o sorbuojant silpnai baziniu anijonitu A 847 (A 845), Cr koncentracija liekamajame tirpale yra lygi 0 net ir esant didelei dažiklio koncentracijai, nepriklausomai nuo tirpalo pH (3.18 lentelė).

3.20 lentelė. Dažiklio CuPc tirpalo charakteristikos po sąveikos su anijonitais ir nejoniniu sorbentu MN 200.

Parametrai	Sorbentas					
	A 847		A 500PS		MN 200	
	pH					
	2	6,75	2	6,75	2	6,75
^{*)} Cu koncentracija mg/l	3,13	5,11	5,93	6,25	6,02	6,63
^{**)} ChDS, mg/l O ₂	267,5	262,5	185	255	230	260
pH	2,25	9,8	2,1	8,75	2,05	6,15
Išvalymo efektyvumas Cu atžvilgiu, %	93,7	89,7	87,4	87,5	87,9	86,5

^{*)} Cu koncentracija pradiniam tirpale – 49,798 mg/l;

^{**)} pradinio tirpalo ChDS – 260 mg/l O₂.

Vario liekamoji koncentracija tirpaluose po sąveikos su sorbentais yra mažesnė rūgštiniuose tirpaluose nei neutraliuose (pH 6,75). Išvalymo efektyvumas didesnis po sąveikos su silpnai baziniu anijonitu A 847. Mažiausiu cheminiu deguonies suvartojimu (185 mg/l O₂) tirpalas pasižymi po sąveikos su stipriai baziniu anijonitu A 500PS (pH 2) (3.20 lentelė).

Nors statinėmis sąlygomis nustatytas aukštas metalo kompleksinių dažiklių išvalymo efektyvumas (Cr 36–100 %, Cu 86–94 %), tačiau tik Cr kompleksinio dažiklio tirpalai rūgštinėje terpėje po sąveikos su silpnai baziniais anijonitais A 847 (A 845) ir nejoniniu sorbentu Macronet MN 200 (esant mažoms dažiklio koncentracijoms tirpale), atitinka numatytus aplinkosaugos reikalavimus pagal liekamąją Cr koncentraciją (0,1 mg/l) ir pagal ChDS (125 mg/l O₂).

3.6. Sorbcijos ir desorbcijos tyrimai dinaminėmis sąlygomis

Dinaminėmis sąlygomis tirta metalo kompleksinių dažiklių *Navy* ir *CuPc* sorbcija silpnai baziniu anijonitu A 847 ir nejoniniu MN 200. Tirti vienkomponenčiai dažiklių tirpalai (abiem sorbentais) ir jų mišiniai (anijonitu A 847). Pradinio dažiklio tirpalo rūgštinė (pH 2) terpė buvo pasirinkta, kadangi dažniausiai, vandens valymo apytakinėse sistemose nuotekos pirmiausia patenka į katijonitais užpildytas kolonas, per kurias perėjęs tirpalas tampa rūgštiniu ir tik tada jis keliauja į kolonas, užpildytas silpnai baziniu OH formos anijonitu.

Tyrimo metu buvo matuojamas pratekėjusio tirpalo elektrinis laidis, apskaičiuotas perleisto tirpalo ir sorbento tūrių santykis (**BV**) ir anijonito sorbcinė geba esant dažiklio proveržiui (**BC**).

Perleisto tirpalo ir sorbento tūrių santykis **BV** skaičiuojamas pagal formulę:

$$BV = \frac{\text{Perleisto tirpalo tūris (ml)}}{\text{Sorbento tūris (ml)}} \quad (3.22)$$

Jonito sorbcinė geba dažiklio atžvilgiu **BC** apskaičiuojama pagal formulę:

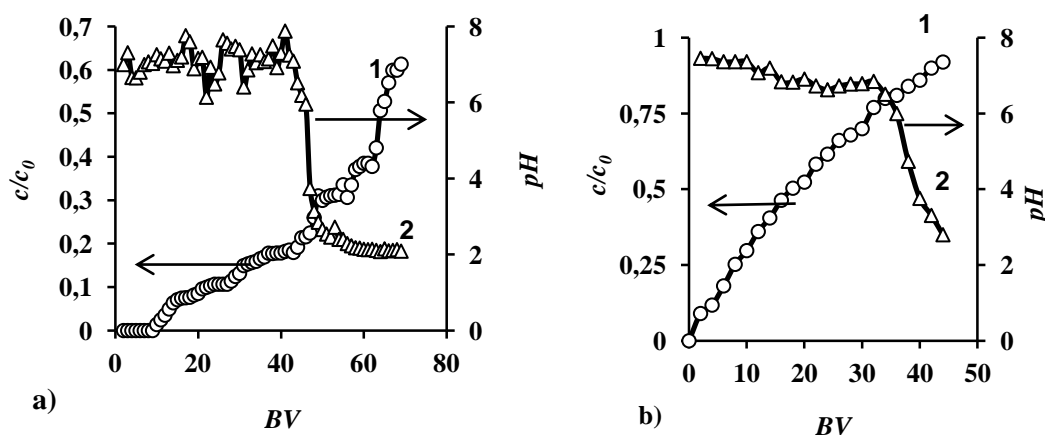
$$BC = BV \cdot C_0 \quad (3.23)$$

čia C_0 – pradinė tirpalo koncentracija (mg/l).

Dinaminėmis sąlygomis silpnai bazinis anijonitas A 847 yra efektyvus sorbentas šalinant vario kompleksinį dažiklį iš rūgščių tirpalų. Juo galima 100–

80 % išvalyti iki 50 santykinių tūrių (V tirpalo/ V anijonito) dažikliu užteršto vandens, kuriame vario ftalocianino koncentracija – 20 mg/l.

Proceso pradiniam etape filtrato pH yra artimas neutraliam ir toks išlieka iki jonito prisotinimo (3.23 pav.). Dažiklio CuPc tirpalo savitasis elektrinis laidis prieš valymą – 5,68 mS/cm. Dažiklio *Navy* savitasis elektrinis laidis prieš valymą – 2,99 mS/cm. Išvalytų tirpalų savitasis elektrinis laidis sumažėja iki 20–50 μ S/cm.



3.23 pav. Iš kolonėlės ištekėjusio tirpalo koncentracijos (1) ir pH (2) priklausomybė nuo ištekėjusio tirpalo BV šalinant *Navy* (a) ir CuPc (b) dažiklius anijonitu *Purolite A 847*. Dažiklių koncentracija – 0,1 mmol/l, tirpalo pH 2.

3.23 paveiksle parodyta, kaip kintant BV kinta ištekančio tirpalo koncentracija ir pH. Nustatyta, kad netgi filtrato pH pasiekus pradinio tirpalo pH, dažiklio šalinimas tebesitęsia, tik pakinta jonito ir dažiklio anijonų sąveikos prigimtis.

Kadangi dažiklių molekulėse ir bazinio anijonito polimerinės matricos sudėtyje yra aromatinių žiedų, galima fizikinė dažiklio adsorbcija ant anijonito paviršiaus susidarant π - π ryšiai tarp šių aromatinių žiedų [87]. Kai visos funkcinės OH^- grupės anijonite neutralizuotos ir pakeistos dažiklio anijonais, dažiklio sorbcija vyksta ir toliau, veikiant fizikinėms Van der Valso jėgoms.

Dažiklio proveržio tašku pasirinktos šios charakteristikos: ištekancio dažiklio tirpalo koncentracija $C=0,5 C_0$ mg/l, tirpalo terpė pH 7 ir juos atitinkantį *BV*. Apskaičiuotos anijonito *BC* pateiktos 3.21 lentelėje.

3.21 lentelė. *Purolite A 847* kolonėlės charakteristikos šalinant chromo ir vario kompleksinius dažiklius iki $C=0,5 C_0$ iš vienkomponenčių tirpalų ir jų mišinių

Tirpalo sudėtis	<i>BV</i>	<i>BC</i> (mmol/l)
Vienkomponentinis <i>Navy</i>	45	4,5
Vienkomponentinis CuPc	10	0,2
<i>Navy</i> ir CuPc ekvimoliarinis mišinys	35	1,75
CuPc ir <i>Navy</i> ekvimoliarinis mišinys	2,5	0,125

Jonito sorbcinė geba sumažėja šalinant dažiklius *Navy* ir CuPc iš mišraus jų tirpalo (0,05 mmol/l *Navy* ir 0,05 mmol/l CuPc). Filtrato analizė, atlikta indukuotos plazmos optinės emisinės spektrometrijos metodu, parodė, kad net valymo pradžioje vario (II) koncentracija yra 0,39–0,45 mg/l, tuo tarpu chromo filtrate neaptikta. Tai rodo, kad anijonitas A 847 yra atrankesnis rūgštiniam anijoniniam chromo azodažikliui nei vario ftalocianino kompleksui, tačiau ir azodažiklio pašalinimas tampa komplikuojesnis. Mišraus tirpalo (pagal chromo monoazo kompleksą) iki 50 % proveržio pavyksta išvalyti mažiau (3.21 lentelė). Skirtinga anijonito sorbcinė geba šių dažiklių atžvilgiu gali būti susijusi su nevienoda jų molekulių struktūra. Kita vertus, dažiklių sorbcija mišinyje sumažėja dėl dažiklio anijonų galimos vienodų krūvių konkurencijos prie teigiamą krūvį turinčių anijonito funkcinių grupių. Gautos eksperimentinės proveržio kreivės (C/C_0 priklausomybė nuo laiko t , 3.24 ir 3.25 pav.) analizuotos taikant matematinius Volborskos, Boharto-Adamso ir Jungo modelius, kurių parametrai charakterizuoja kolonėlės su sorbentu darbinio režimo pritaikymo galimybes praktikoje.

Volborskos modelis [88] aprašo masės pernešimą pagal difuzijos mechanizmą mažos koncentracijos zonoje (nuo 10^{-5} iki $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l). Tai atitinka proveržio kreivės pradžią. Masės pernešimo greitį apibūdina efektyvusis kinetinės masės pernešimo koeficientas β_a (1/min), kuris apskaičiuojamas formulėmis 3.24–3.25:

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{\beta_a c_0}{N_0} t - \frac{\beta_a Z}{U_0} \quad (3.24)$$

ir

$$\beta_a = \frac{U_0^2}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta_0 D}{U_0^2}} - 1 \right) \quad (3.25)$$

čia c ir c_0 – atitinkamai ištekančio ir įtekančio tirpalų koncentracijos (mmol/l); t – laikas (min); β_a – kinetinės išorinės masės pernešimo koeficientas (1/min); D – ašinės difuzijos koeficientas (cm^2/min), β_0 – išorinės masės pernešimo koeficientas esant nedidelei ašinei dispersijai, N_0 – bendra kolonos sorbcinė geba (mmol/l); Z – sorbento aukštis kolonėlėje (cm); U_0 – linijinis tekėjimo greitis (1,27 cm/min).

Boharto-Adamso modelis [89] remiasi vidine difuzija ir adsorbcijos kinetika, kuri kontroliuojama cheminėmis reakcijomis ant paviršiaus tarp adsorbento ir sorbato. Šio modelio prielaida: adsorbcijos greitis yra proporcingas adsorbento sorbcijai ir sorbato koncentracijai. Modelio matematinė išraiška yra:

$$\ln \left(\frac{c_0}{c} - 1 \right) = \frac{K_{BA} N_0 Z}{U_0} - K_{BA} c_0 t \quad (3.26)$$

čia c ir c_0 – atitinkamai ištekančio ir įtekančio tirpalų koncentracija (mmol/l); K_{BA} – greičio koeficientas (l/mmol min), N_0 – sorbento sluoksnio sorbcinė geba (mmol/l), Z – sorbento aukštis kolonėlėje (cm), U_0 – linijinis greitis (cm/min), t – laikas (min).

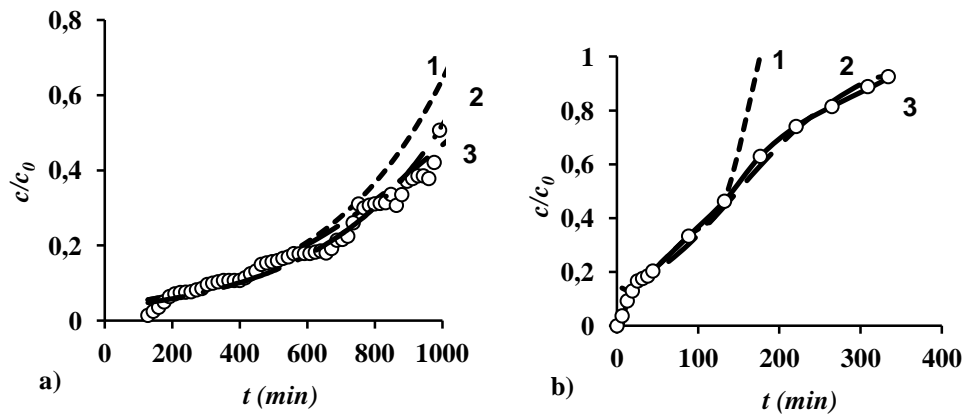
Jungo modelis [90] skirtas metalų katijonų sorbcijai stipriai rūgštiniais katijonitais ir aprašomas parametrais: τ – proveržio taškas (min), kuris nustatomas tada, kai ištekėjusio tirpalo koncentracija lygi 0,5 pradinės tirpalo koncentracijos, ir k – proporcingumo koeficientas, kuris apskaičiuojamas pagal 3.27 formulę:

$$t = \tau + \frac{1}{k} \ln \left(\frac{c/c_0}{1 - c/c_0} \right) \quad (3.27)$$

čia c ir c_0 – atitinkamai ištekiančio ir įtekančio tirpalų koncentracija (mmol/l); t – laikas (min). Maksimali sorbento sluoksnio sorbcinė geba (Q_M , mmol/l) apskaičiuojama:

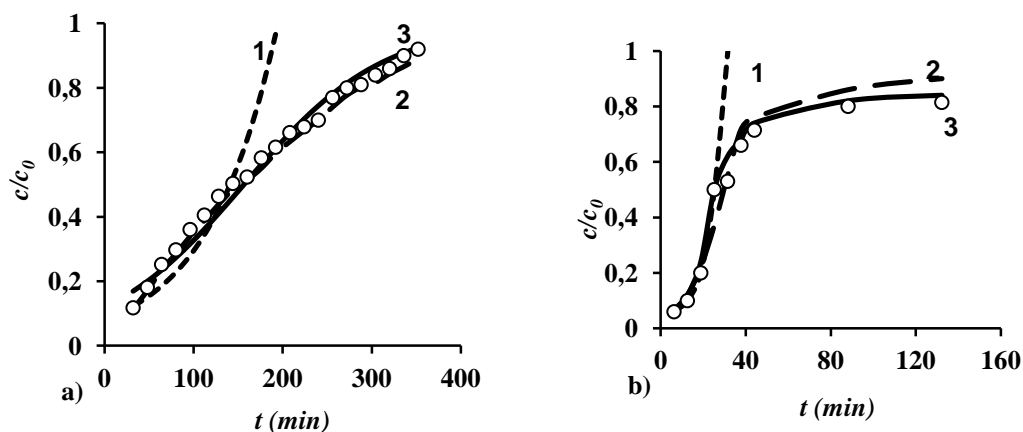
$$Q_M = \frac{C_0 u (2\tau)}{2} = C_0 u \tau \quad (3.28)$$

Apskaičiuoti pagrindiniai teorinių modelių parametrai ir pateikti 3.22–3.24 lentelėse. Nustatyti parametrai panaudoti teorinėms proveržio kreivėms, kurios palygintos su eksperimentinėmis (3.24 ir 3.25 pav.), apskaičiuoti.



3.24 pav. Palyginimas eksperimentinių (apskritimo simbolis) ir apskaičiuotų duomenų iš kolonėlės ištekiančio tirpalo koncentracijos Navy dažiklio sorbcijos anijonitu A 847 iš vienkomponenčio tirpalo (a) ir iš mišinio su Cu kompleksiniu dažikliu (b) naudojant teorinius modelius: 1) Volborskos, 2) Boharoto-Adamso, 3) Jungo.

Matematiniai modeliai apibūdina sorbento darbinio režimo kolonėlėje pritaikymo galimybes praktikoje: kuo eksperimentiniai duomenys artimesni matematiniams modeliams, tuo lengviau įvertinti sorbento našumą.



3.25 pav. Palyginimas eksperimentinių (apskritimo simbolis) ir apskaičiuotų duomenų iš kolonėlės ištekancio tirpalo koncentracijos CuPc dažiklio sorbcijos anijonitu A 847iš vienkomponenčio tirpalo (a) ir iš mišinio su Navy dažikliu (b) naudojant teorinius modelius: 1) Volborskos, 2) Boharto-Adamso, 3)

Jungo.

3.22 lentelė. Volborskos modelio parametrai, apibūdinantys dažiklio sorbciją anijonito kolonėlėje.

Tirpalo sudėtis	β (1/min)	N_0 (mmol/l)	t_b (min)	ν (cm/min)	R^2
Vienkomponentis <i>Navy</i>	0,41	14,99	544,36	0,008	0,9241
Vienkomponentis CuPc	0,35	0,45	62,44	0,0508	0,9028
<i>Navy</i> ir CuPc ekvimoliarinis mišinys	0,27	1,27	102,19	0,052	0,9705
CuPc ir <i>Navy</i> ekvimoliarinis mišinys	0,46	0,21	12,65	0,244	0,9951

3.23 lentelė. Boharto-Adamso modelio parametrai, apibūdinantys dažiklio sorbciją anijonito kolonėlėje.

Tirpalo sudėtis	K_{BA} (l/mmol min)	N_0 (mmol/l)	R^2
Vienkomponentis Navy	0,031	13,24	0,9581
Vienkomponentis CuPc	0,574	0,45	0,9468
Navy ir CuPc ekvimoliarinis mišinys	0,276	0,946	0,9974
CuPc ir Navy ekvimoliarinis mišinys	2,31	0,184	0,9999

3.24 lentelė. Jungo modelio parametrai, apibūdinantys sorbciją kolonėlėje.

Tirpalo sudėtis	$1/k$ (min)	τ (min)	q (mmol/l)	R^2
Vienkomponentis Navy	270,06	995,1	15,79	0,9908
Vienkomponentis CuPc	73,99	160,8	0,56	0,9813
Navy ir CuPc ekvimoliarinis mišinys	72,04	148,98	1,18	0,9939
CuPc ir Navy ekvimoliarinis mišinys	8,27	29,42	0,23	0,9556

Vis dėlto reikia atkreipti dėmesį ir į sorbuojamų dažiklių struktūrą. Kaip parodė tyrimai, kolonėlės darbinio režimo parametrai priklauso nuo sulfogrupių skaičiaus dažiklio molekulėje ir yra žemesni dažiklio su 4 sulfogrupėmis (CuPc) nei dažiklio su 2 sulfogrupėmis (Navy) (3.22 lentelė.). Visų proveržio kreivių modeliavimas yra tikslesnis pagal Boharto-Adamso ir pagal Jungo modelius (3.23 ir 3.24 pav.).

Nejoninis sorbentas MN 200 dinaminėmis sąlygomis išvalo iki 110 santykinių tūrių (V tirpalo/ V anijonito) dažikliu Navy užteršto vandens, kuriame dažiklio koncentracija 83,4 mg/l, o išvalymo efektyvumas

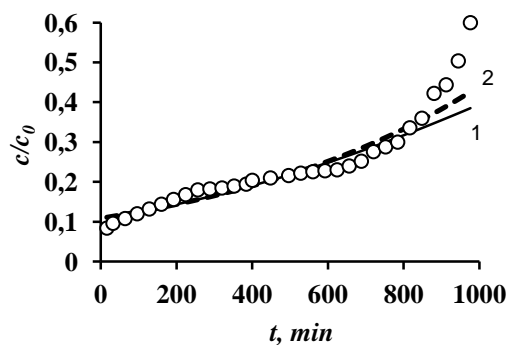
dinaminėmis sąlygomis siekia 80–90 %. Sorbuojant rūgštinį dažiklio tirpalą, ištekėjusio tirpalo pH nepakinta, o išvalytame tirpale Cr koncentracija lygi 0.

Apskaičiuoti pagrindiniai Volborskos, Boharto-Adamso ir Jungo teorinių modelių parametrai sorbentui MN 200 pateikti 3.25 lentelėje.

3.25 lentelė. Matematinių modelių parametrai, apibūdinantys *Navy* sorbciją nejoniniu MN 200 kolonėlėje.

Boharto-Adamso models		Volborskos modelis		Jungo modelis	
Kreivė $\ln[c_0/c]$ nuo $t: y=f(t)$	$y=-0,0017$ $t+2,1264$	Kreivė $\ln[c/c_0]$ nuo $t: y=f(t)$	$y=0,0014$ $t-2,2191$	τ , min	1304,5
K_{BA} (l/mmol min)	0,017	β (1/min)	0,282	$1/k$, min	643,11
N_0 (mmol/l)	15,89	N_0 (mmol/l)	20,13	Q_M (mmol/l)	16,30
R^2	0,9373	R^2	0,9253	R^2	0,9221

Nustatyti parametrai panaudoti teorinėms proveržio kreivėms, kurios palygintos su eksperimentine (3.26 pav.), apskaičiuoti.

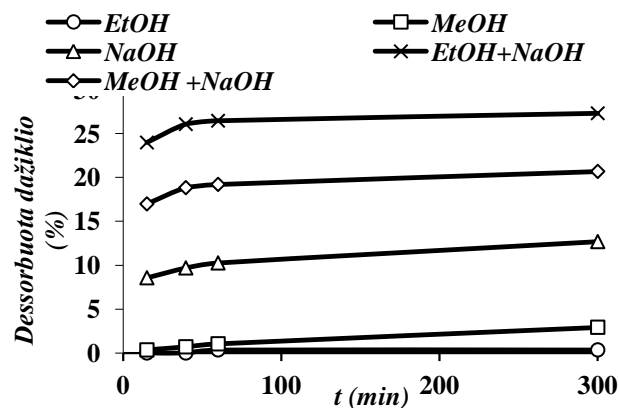


3.26 pav. Palyginimas eksperimentinių (apskritimo simbolis) ir apskaičiuotų duomenų iš kolonėlės ištekantio tirpalo koncentracijos sistemai *Navy*-MN 200, naudojant teorinius modelius: 1) Boharto-Adamso, 2) Volborskos.

Navy dažiklio sorbcijai nejoniniu MN 200 dinaminėmis sąlygomis geriausiai aprašyti tinka Boharto-Adamso matematinis modelis (koreliacijos koeficientas R^2 0,9373) (3.25 lentelė).

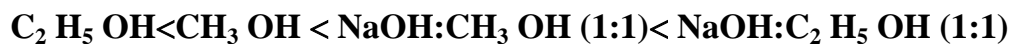
Sorbentų regeneracijos procesas yra svarbus dar ir dėl to, kad atkūrus jų sorbcinę gebą (desorbavus dažiklį iš jonito) jie gali būti efektyviai naudojami pakartotinai valant nuotekas.

Anijonitui A 847, prisotintam *Navy* dažikliu, dažiklio desorbcijai buvo išbandyti šie tirpalai ir jų mišiniai: 4 % NaOH, etanolis, metanolis, 4 % NaOH ir etanolio (1:1) mišinys, 4 % NaOH ir metanolio (1:1) mišinys. Desorbcijos rezultatai pateikti 3.27 pav.:



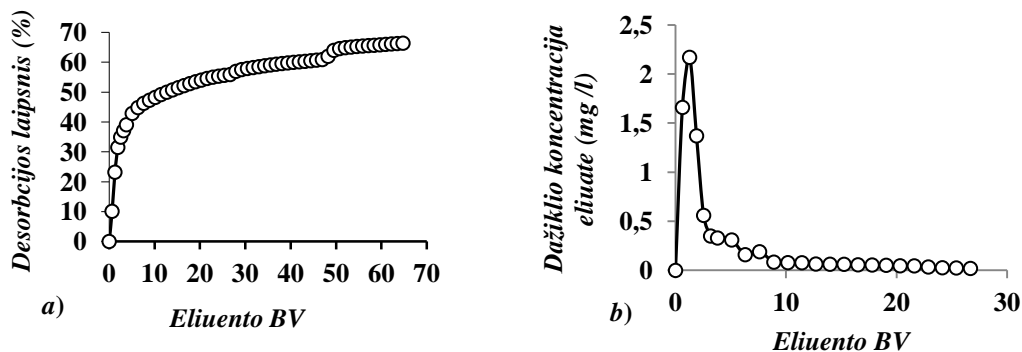
3.27 pav. Dažiklio *Navy* desorbcijos skirtingais eliuentais kreivės.

Naudoti NaOH tirpalai veikė silpnai. Dar silpniau veikė alkoholiai metanolis ir etanolis, pastarasis dažiklį desorbavo mažiausiai. Labiausiai jonito sorbcinei galiai atkurti tiko NaOH mišiniai su etanoliumi ir metanoliumi. Desorbcijos kreivės pavaizduotos 3.27 pav. Eliuentų efektyvumas pašalinant dažiklį iš anijonito gali būti apibūdintas eilute:



Pirmą pusvalandį desorbcija vyko efektyviausiai, toliau desorbcijos laipsnis lėtai šiek tiek didėja.

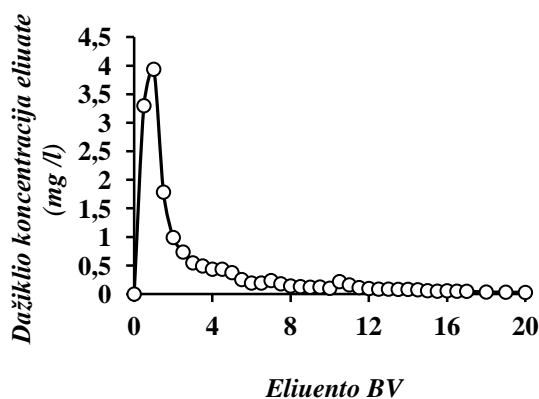
Dinaminėmis sąlygomis anijonito sorbcinė geba buvo atkurama desorbuojant dažiklį etanolio ir 4 % NaOH tirpalų mišiniu (1:1). Dažikliui *Navy* šalinti iš anijonito A 847 pasirinkto eliuento veiksmingumas parodytas **3.28 pav.**



3.28 pav. Desorbcijos laipsnio (%) (a) ir dažiklio koncentracijos eliuate (mg/l) (b) priklausomybė nuo eliuento 4 % NaOH : EtOH (1:1) ir anijonito A 847 tūrio santykio.

Dviem tūriais eliuento galima desorbuoti ~ 30 % dažiklio ir jo koncentracija pirmose 3 eliuento porcijose yra didžiausia. Iš viso pavyko desorbuoti ~ 70 % dažiklio. Vykdamt pakartotinius sorbcijos-desorbcijos ciklus anijonito sorbcinė geba ir desorbcijos laipsnis šiek tiek sumažėja.

Dažiklio *Navy* desorbcija iš MN 200 efektyviausiai vyko metanoliu (100 %). Dažiklio šalinimo iš sorbento efektyvumas parodytas 3.29 pav.



3.29 pav. Dažiklio *Navy* koncentracijos eliuate (mg/l) priklausomybė nuo eliuento MeOH ir sorbento MN 200 tūrio santykio.

Tenka pastebėti, kad nejoninis sorbentas MN 200 sorbuoja dažiklį *Navy* efektyviau dinaminėmis sąlygomis nei statinėmis, jo regeneracija yra puiki (100 %), todėl jį galima būtų naudoti kolonose šalinant dažiklius iš tirpalų. Kita vertus, literatūroje skelbiama apie naujas dažiklių valymo iš

nuotekų technologijas, panaudojant *Macronet* klasės sorbentus, iš kurių 5 yra sėkmingai įgyvendintos Italijoje [62].

Buvo tiriamas ir mišrus dažiklio šalinimo būdas: oksidacija ir sorbcija. Vario ftalocianinui oksiduoti buvo naudojamas kalio permanganatas. Labai rūgščioje terpėje dažiklio spalva išnyksta per 10 min, suardomos chromoforinės grupės, nutrūksta jų ryšiai su vario jonais. Po neutralizacijos natrio karbonatu bespalvis tirpalas leidžiamas per stiklo kolonėlę, užpildytą chelatiniu jonitu *Purolite S 930*, kuris atrankus vario jonams. Vario jonų pašalinimo efektyvumas didėja, didėjant tirpalo pH. Kai filtrato pH > 4, jonitas sulaiko apie 80 % tirpale po suskaidymo buvusių vario jonų. Filtrate jų koncentracija sumažėja iki 0,02–0,03 mg/l. Jonitas sulaiko ir Mn²⁺ jonus, nors jie ir yra atrankos eilės pabaigoje. Filtrato analizė, atlikta atominės absorbcijos spektrometrijos metodu, parodė, kad valymo pradžioje į filtratą patenkančių mangano jonų koncentracija artima nuliui, vėliau padidėja iki 0,2–0,4 mg/l. Mišraus dažiklio šalinimo būdo tinkamumui ir pritaikymui įvertinti reikalingi nuodugnesni tyrimai.

IŠVADOS

1. Pagal nustatytus kriterijus (q_e (mmol/l), K_d , jonito regeneracija) dažiklio sorbcijos tyrimams atrinkti šie sorbentai: gelinis, poliakrilinis, silpnai bazinis anijonitas *Purolite A 847* (A 845), makroporinis, polistireninis, stipriai bazinis anijonitas *Purolite A 500PS*, makrotinklinis, nejoninis sorbentas *Macronet MN 200*.

2. Metalo kompleksinių dažiklių *Navy* ir *CuPc* sorbcija vyksta: 1) silpnai baziniu *Purolite A 847* (A 845) ir stipriai baziniu *Purolite A 500PS* pagal jonų mainų mechanizmą papildomai susidarant vandeniliniams ryšiams bei veikiant kuloninėms ar Van der Valso jėgoms; 2) nejoniniu *Macronet MN 200* – pagal fizikinės sorbcijos mechanizmą, papildomai susidarant vandeniliniams ryšiams ir dėl Van der Valso jėgų poveikio.

3. Anijonitų ir MN 200 sorbcinė geba priklauso nuo dažiklių tirpalo pH, geriausiai metalo kompleksinių dažiklių sorbcija vyksta esant rūgštinei terpei (pH 2). Keliant tirpalo temperatūrą nuo 293 iki 313 K dažiklio *Navy* sorbcija anijonitais ir MN 200 didėja, o dažiklio *CuPc* – mažėja.

4. Visų tirtų sistemų „*Navy*-sorbentas“ izotermėms analizuoti tinka Langmiuro ir Froindlichio matematiniai modeliai, tai parodo aukšti koreliacijos koeficientai (0,8430–0,9848). Visoms sistemoms „*CuPc*-sorbentas“ analizuoti tinka tik Froindlichio matematinis modelis, kadangi šiose sistemose stebima tiesinė priklausomybė nuo dažiklio koncentracijos tirpale.

5. Įvertinus dažiklių sorbcijos anijonitais ir nejoniniu MN 200 kinetiką pagal pseudo-antrojo laipsnio ir vidinės difuzijos mechanizmus, nustatyta, kad pseudo-antrojo laipsnio modelis tinka (koreliacijos koeficientas R^2 yra nuo 0,9811 iki 0,9959 anijonitams ir nuo 0,9914 iki 0,9998 nejoniniam MN 200) pasirinktų sorbentų pusiausvirajai sorbcinei gebai ir greičio konstantoms apskaičiuoti dažiklių atžvilgiu. Vidinė difuzija turi įtakos dažiklių sorbcijai sorbuojant anijonitais, ir neįtakoja – sorbuojant nejoniniu MN 200.

6. Pagal apskaičiuotus termodinaminius parametrus (ΔG^0 , ΔH^0 ir ΔS^0), nustatyta, kad sorbcijos endoterminė prigimtis labiau išreikšta dažiklius *Navy* ir

CuPc sorbuojant stipriai baziniu anijonitu A 500PS, egzoterminiai procesai vyksta sistemoje „CuPc-MN 200“. Fizikinė sorbcija būdinga visoms tirtoms dažiklio ir sorbento sistemoms, o sistemoje *Navy*-A 500PS esant aukštai temperatūrai pasireiškia cheminė sorbcija.

7. Anijonitas A 847 (A 845) efektyviai šalina chromo (36–100 %) ir vario jonus (86–94 %) iš modelinių tirpalų statinėmis sąlygomis, kai tirpalo pH 2. Tik esant žemai Cr koncentracijai (< 3,08 mg/l) nejoniniu MN 200 išvalyti tirpalai atitinka aplinkosaugos reikalavimus, chromo (<0,1 mg/l) ir organinių junginių (150 mg/l O₂) atžvilgiu.

8. Kolonėlės darbinio režimo parametrai priklauso nuo sulfogrupių skaičiaus dažiklio molekulėje: dažiklio su 4 sulfogrupėmis (CuPc) jie yra žemesni nei dažiklio su 2 sulfogrupėmis (*Navy*). Teoriniai modeliai tinka kolonos bendros sorbcinės gebos ir darbinio režimo parametrus įvertinti. Boharto-Adamso ir Jungo modeliai gerai aprašo visą dažiklio *Navy* sorbcijos anijonitu proveržio kreivę, o Volborskos modelis – tik jos dalį, kai $C < 0,5 C_0$. Dažiklio *Navy* sorbcijos proveržio kreivę nejoniniu MN 200 gerai aprašo Boharto-Adamso modelis.

9. Vykdamas dinaminėmis sąlygomis kartotinę dažiklio *Navy* sorbciją anijonitu *Purolite* A 847 ir jo regeneraciją 4 % NaOH ir etanolio (1:1) mišiniu, anijonito sorbcinė geba sumažėja apie 30 %, nejoninio MN 200 regeneracija metanolio yra 100 % ir jai neturi įtakos kartotinių ciklų skaičius.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), reference Document of Best Available Techniques for Textile Industry, July, 2003: <http://eippcb.jrc.es> ir Aplinkos apsaugos agentūros tinklalapyje.
2. Hunger K. (Editor), Industrial dyes, Chemistry, Properties, Applications, Wiley-VCH verlag GmbH & Co. Kga, Weinheim, 2003.
3. Allen S. J., Koumanova B., Decolourisation of water/wastewater using adsorption (review). *Chemical Technology and Metallurgy*. 2005, Vol. 40, p. 175–192.
4. Al - Degs Y. S., El - Barghouthi M. I., El - Sheikh A. H., Walker G. M., Effects of solution pH, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and pigments*. 2008, Vol. 77, p. 16–23.
5. Nuotekų tvarkymo reglamentas. Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2007 m. spalio 8 d. įsakymo Nr. D1-515 redakcija.
6. Tai M. H., Saha B., Streat M., Characterization and sorption performance of a Hypersol-macronet polymer and activated carbon. *React. Func. Polym.*, 1999, Vol. 41, p. 149–161.
7. Kärcher S., Kornmüller A., Jekel M., Screening of commercial sorbents for removal of reactive dyes. *Dyes Pigments.*, 2001, Vol. 51, p. 111–125.
8. Zollinger H., Color Chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments, 2nd ed., VCH, Weinheim. 1991.
9. Allegre C., Moulin P., Maisseu M., Carbit F., Treatment and reuse of reactive dyeing effluents, *J. Membr. Sci.*, 2006, Vol. 269, p. 15–34.
10. Vandervivere P. C., Bianchi R., Versraete W., Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet – Processing Industry: Review of Emerging Technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1998, Vol. 72, p. 289–302.
11. Ncibi M. Ch., Mahjoub B., Seffen M., Investigation of the sorbtion mechanisms of metal-complexed dye onto *Posidonia Oceanica* (L.) fibres

- through kinetic modeling analysis. *Bioresour. Technol.*, 2008, Vol. 99, p. 5582–5589.
12. Shende R. V., Mahajani. V. V., Wet air oxidation of anthraquinone and phthalocyanine class reactive dyes. *American Dyestuff Reporter.*, 1994, Vol. 6, p. 40–46.
 13. Namboodri C. G., Walsh W. K., Decolorizing Spent Dyebath with hot peroxide. *American Dyestuff Reporter*, 1995, Vol. 9, p. 86–95.
 14. Slokar Y. M., Le Marechal A. M., Methods of decolorization of textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 1997, Vol. 37, p. 335–356.
 15. Raghavacharya C., Colour removal from industrial effluents – a comparative review of available technologies. *Chemical Engineering World*, 1997, Vol. 32, p. 53–54.
 16. Fathima N. N., Aravindhan R., Rao J. R., Nair B. U., Dye house wastewater treatment through advanced oxidation process using Cu-exchanged Y zeolite: A heterogeneous catalytic approach. *Chemosphere*, 2008, Vol.70, p. 1146–1151.
 17. Namboodri C. G., Perkins W. S., Walsh W. K., Decolorizing dyes with chlorine and ozone: Part I. *American Dyestuff Reporter*, 1994, Vol. 3, p. 17–22.
 18. Namboodri C. G., Perkins W. S., Walsh W. K., Decolorizing dyes with chlorine and ozone: Part II. *American Dyestuff Reporter*, 1994, Vol. 4, p. 17–26.
 19. Aleboyeh A., Olya M. E., Aleboyeh H., Oxidative treatment of azo dyes in aqueous solution by potassium permanganat. *J. of Hazard. Mater.*, 2009, Vol. 162, p. 1530–1535.
 20. Stricland A. F., Perkins W. S., Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation. *Textile Chemist and Colorist*, 1995, Vol. 27(5), p. 11–15.
 21. Kanzelmeyer T. J., Adams C.D., Removal of copper from a metal-complex dye by oxidative pretreatment and ion Exchange. *Water Environment Research*, 1996, Vol. 68, p. 222–228.

22. Peralto-Zamora P., Kunz A., Moraes S. G., Pelegrini R., Moleiro P. C., Reyes J., Duran N., Degradation of reactive dyes I. A Comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. *Chemosphere*, 1999, Vol. 38, p. 835–852.
23. Ogutveren U. B., Kaparal S., Colour removal from textile effluents by elektrochemical destruction. *J. of Environ. Sci. and Health. Part A*, 1994, Vol. 29, p. 1–16.
24. Pelegrini R., Peralto-Zamora P., de Andrade A. R., Reyes J., Duran N., Electrochemical assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. *Appl. Catal. B- Environ.*, 1999, Vol 22, p. 83–90.
25. Osugi M. E., Umbuzeiro G. A., Anderson M. A., Janoni M. V. B., Degradation of metallophthalocyanine dye by combined processes of electrochemistry and photoelectrochemistry. *Electrochimica Acta*, 2005, Vol. 50, p. 5261–5269.
26. Polman A., Brekenridge C. R., Biomass-mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents. *Textile Chemist and Colourist*, 1996, Vol. 28, p. 31–35.
27. Voudrias E., Fytianos K., Bozani E., Sorbtion-Desorbtion isotherms of dyes from aqueous solutions and wastewaters with different sorbent materials. *Global NEST Journal*, 2002, Vol. 4 (1), p. 75–83.
28. Penghtamkeerati P., Satapanajaru T., Singchan O., Sorbtion of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *J. of Hazard. Mater.*, 2008, Vol. 153, p. 1149–1156.
29. Kaushik P., Malik A., Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential. *Enviroment International*, 2009, Vol. 35, p. 127–141.
30. Delee W., O’Neil C., Hawkes F. R., Pinheiro H. M., Anaerobic treatment of textile effluents: A review. *J. of Chem. Techn. and Biotechn.*, 1998 Vol. 73, p. 323–335.
31. Zhao G., Li M., Hu Zh., Hu H., Dissociation and removal of complex ions containing in dye wastewaters. *Separation and purification Technology*, 2005, Vol. 43, p. 227-232.

32. Özcan A., Öncü E. M., Özcan A. S., Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect.*, 2006, Vol. 277, p. 90–97.
33. Özcan A., Öncü M., Özcan A. S., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solution onto DEDMA-sepiolite, *J. Hazard. Mater.*, 2006, Vol. B129, p. 244–252.
34. Sakkayawong N., Thiravetyan P., Nakbanpote W., Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2005, Vol. 286, p. 36–42.
35. Žemaitaitienė R. J., Žliobaitė E., Klimavičiūtė R., Žemaitaitis A., The role of anionic substances in removal of textile dyes from solution using cationic flocculant. *Colloids and Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspect.*, 2003, Vol. 214, p. 37–47.
36. Riauka A., Žemaitaitis A., Klimavičiūtė R., Krebiškienė R. S., Ramenytė R., Purification and reuse of coloured textile wastewater. *J. of Environ. Eng. and Landsc. Manag.* 2006, Vol. 14 (1), p. 37–45.
37. Chen M., Shang T., Fang W., Diao G. Study on adsorption and desorption properties of the starch grafted p-tert-butyl-calix[n]arene for butyl Rhodamine B solution. *J. of Hazard. Mater.* 2011, Vol. 185, p. 914–921.
38. Chiou M. S., Ho P. Y., Li H. Y., Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads, *Dyes and Pigments*, 2004, Vol. 60, p. 69–84.
39. Kim Ch. Y., Choi H. M., Cho H. T., Effect of deacetylation on sorption of dyes and chromium on chitin, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 1998, Vol. 63(6), p. 725-736.
40. Wang J., Huang C. P., Allen H. E., Cha D. K., Kim D. W., Adsorption Characteristics of Dye onto Sludge Particulates, *J. of Colloid and Interface Sci.*, 1998, Vol. 208, p. 518–528.

41. Kumar K. V., Ramamurthi V., Sivanesan S., Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, Vol. 284, p. 14-21.
42. Faria P. C. C., Orfav J. J. M., Pereira M. F. R., Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res.*, 2004, Vol. 38, p. 2043–2052.
43. Castilla C. M., Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials. *Carbon*, 2004, Vol. 42, p. 83–94.
44. Nkagawa K., Namba A., Mukai S. R., Tamon H., Ariyadejwanich P., Tanthapanichakoon W., Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. *Water Res.*, 2004, Vol. 38, p. 1791–1798.
45. Гогелашвили Г. Ш., Варманемян Р. Ш. и др, Особенности адсорбции и ядерной магнитной релаксации молекул воды в активных углях. I. Связь спин-спиновой релаксации адсорбированных молекул воды со структурными параметрами микропористых активных углей. *Коллоидный журнал*. 2003, 65(5), p. 595–602.
46. Thinakaran N., Baskaralingam P., Pulikesi M., Panneerselvam P., Sivanesan S., Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. *J. of Hazard. Mater.*, 2008, Vol. 151, p. 316–322.
47. Namasivayam C., Kavitha D., Removal of Congo Red from water by adsorption on to activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes and Pigments*, 2002, Vol. 54, p. 47–58.
48. Wang Sh., Li H., Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon, *Dyes and Pigments*. 2007, Vol. 72, p. 308–314.
49. Кокотов Ю. А., Иониты и ионный обмен. Ленинград, Химия, 1980.
50. Dorfner K., Ion Exchangers, Walter de Gruyter Berlin, New York, 1991.
51. Салдадзе К. М., Копылова–Валова В. Д.. Комплексообразующие иониты. Москва, Химия, 1980.
52. Гельферих Ф., Иониты, Москва, 1962.

53. Greluk M., Hubicki Z., Sorption of SPANDS azo dye on polystyrene anion exchangers: Equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.*, 2009, Vol. 172, p. 280–297.
54. Hypersol-Macronet™ Sorbents. Purolite technical bulletin. Purolite International Ltd. Middlesex U. K. 1999.
55. Purolite Ion Exchanger Resins. Product Bulletin. The Purolite company 2003.
56. Wawrzekiewicz M., Hubicki Z., Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of acidic dye by the gel anion exchanger, *J. Hazard. Mater.*, 2009, Vol. 172, p. 868–874.
57. Wronski G., Pasieczna-Patkowska S., Hubicki Z., Mechanism of sorption sulfo-derivative organic chelating agents on strong base anion exchanger Amberlite IRA-402 by FT-IR/PAS and DRS methods, *Eur. Phys. J. Special Topics*, 2008, Vol. 154, p. 377–380.
58. Wawrzekiewicz M., Hubicki Z., Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins, *J. Hazard. Mater.*, 2009, Vol. 164, p. 502–509.
59. Qui Y., Ling F., Role of surface functionality in the adsorption of anionic dyes on modified polymeric sorbents, *Chemosphere*, 2006, Vol. 64, p. 963–971.
60. Valderrama C., Cortina J. L., Farran A., Gamisans F., de las Heras F. X., Evaluation of hyper-cross-linked polymeric sorbents (Macronet MN 200 and MN 300) on dye (Acid red 14) removal process, *React. Funct. Polym.*, 2008, Vol. 68, p. 679–691.
61. Tai M. H., Saha B., Streat M., Characterisation and sorption performance of a Hypersol-Macronet polymer and an activated carbon, *React. & Funct. Polym.*, 1999, Vol. 41, p. 149–161.
62. Belston E., Naden D., The Technocom process, in Proceedings of the International Conference on Water and Textiles, University of Huddersfield, 1999.

63. Netpradit S., Thiravetyan P., Towprayoon S., Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, Vol. 270, p. 255–261.
64. Streat M., Sweetland L. A., Physical and adsorptive properties of Hypersol-Macronet™ polymers. *React. and Func. Polym.*, 1997, Vol. 35, p. 99–109.
65. Kikuchi Y., Qian Q., Machida M., Tatsumoto H., Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb(II) adsorption from aqueous solution, *Carbon*, 2006, Vol. 44, p. 195–202.
66. Ольшанова К. М. и др., Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, 1965.
67. Standart Test Methods for Physical and Chemical Properties of Particulate Ion-Exchange Resins: Test H-Total and Salt-Splitting Capacity of Anion-Exchange Resins, Vilnius, 2003.
68. Aksu Z., Catgatay S. S., Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous system, *Sep. Pur. Technol.*, 2006, Vol. 48, p. 24–35.
69. Seelan S., Agashe M. S., Srinivas D., Sivasanker S., Effect of peripheral substitution on spectral and catalytic properties of copper phthalocyanine complexes, *J. of Molec. Catal. A: Chemical*, 2001, Vol. 168, p. 61–68.
70. Zagorodni A. A., Kotova D. L., Selemenev V. F. Infrared spectroscopy of ion Exchange resins: chemical deterioration of the resins, *React. & Func. Polym.*, 2002, Vol. 53, p. 157–171.
71. Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresour. Technol.*, 2006, Vol. 97, p. 1061–1085.
72. Deepatana A., Valix M., Comparative adsorption isotherms and modeling of nickel and cobalt citrate complexes onto chelating resins, *Desalination*, 2008, Vol. 218, p. 334–342.
73. Freundlich H. M. F., Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 1906, Vol. 57, p. 385–470.

74. Chatzopoulos D., Varma A., Irvine R., Activated Carbon Adsorption and Desorption of Toluene in the Aqueous Phase, *AIChE Journal*, 1993, Vol. 39, p. 20–27.
75. Mattson J. S., Mark Jr. H. B., Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution, Marcel Dekker, New York, 1971.
76. Kazlauskienė E., Kaušpėdienė D., Gefenienė A., Selskienė A., Binkienė R., Sorption of chromium complex dye on activated carbon and neutral polymeric adsorbent, *Chemija*, 2009, Vol. 20(2), p. 69–77.
77. Salame I. I., Bandosz T. J., Experimental study of water adsorption on activated carbons. *Langmuir*, 1999, Vol. 15, p. 587–593.
78. Giles C., Smith D., General treatment and classification of the solute sorption isotherms, *J. Colloid Interface Sci.*, 1974, Vol. 47, p. 755–765.
79. Ho Y. S., Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.*, 2006, Vol. 136B, p. 681–689.
80. Ho Y. S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem*, 1999, Vol. 34, p. 451–465.
81. Ho Y. S., McKay G., A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans. IChemE.*, 1998, Vol. 76B, p. 332–340.
82. Weber W. J., Morris J. C., Kinetics of adsorption on carbon materials, *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 1963, Vol. 89, p. 31–56.
83. Weber W. J., Di Giano F. A., Process Dynamics in Environmental Systems. Wiley & Sons, New York, 1996.
84. Kannan N., Sundaram M. M., Kinetics and mechanism of removal methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study, *Dyes Pigments*, 2001, Vol. 51(1), p. 25–40.
85. Güzel F., Yakut H., and Topal G., Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota L.*) residues, *J. Hazard. Mater*, 2008, Vol. 153, p. 1275-1287.

86. Gomez V., Larrechi M. S., Calao M. P., Kinetics and adsorption study of acid dye removal using activated carbon, *Chemosphere*, 2007, Vol. 69, p. 1151-1158.
87. Pengthskeerati P., Satapanajaru T., Singchan O., Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash, *J. Hazard. Mater.* 2008, Vol. 153, p. 1149-1156.
88. Wolborska A., Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution, *Water Res.*, 1989, Vol. 23, p. 85–91.
89. Bohart G. and Adams E. N., Some aspects of the charcoal with respect to chlorine, *J. Am. Chem. Soc.* 1920, Vol. 42, p. 523–544.
90. Juang R. S., Lin S. H., Wang T. Y., Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong-acid ion exchange resin, *Chemosphere*, 2003, Vol. 53, p. 1221–1228.

PUBLIKUOTŲ DARBŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Moksliniai straipsniai žurnaluose, įrašytuose į Mokslinės informacijos instituto (ISI) sąrašą:

1. Kazlauskienė E., Kaušpėdienė D., Gefenienė A., Selskienė A., Binkienė R.. Sorption of chromium complex dye on activated carbon and neutral polymeric adsorbent. *Chemija*, 2009, Vol. 20 (2), p. 69–77.
2. Kaušpėdienė D., Kazlauskienė E., Gefenienė A., Binkienė R., Comparison of the efficiency of activated carbon and neutral polymeric adsorbent in removal of chromium complex dye from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 2010, Vol. 179, p. 933–939.
3. Kaušpėdienė D., Kazlauskienė E., Selskienė A., Gefenienė A., Kinetics of removing chromium complex dye from acidic aqueous solutions employing anion exchange resins. *Chemija*, 2011, Vol. 22 (1), p. 1–8.

Kituose recenzuojamuose leidiniuose:

1. Kaušpėdienė D., Snukiškis J., Gefenienė A., Kazlauskienė E., Effect of alkyl tail and oxyethylation degree on the cosorption of nonionic surfactant and nickel (II) by polyacrylic acid-functionalized cation exchanger. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engineer. Aspects*, Ireland: Elsevier Ireland Ltd. 2007, Vol. 311, p. 180–186, ISSN 0927-7757.
2. Kaušpėdienė D., Kazlauskienė E., Selskienė A., Removal of chromium complex dye from aqueous solution using strongly basic and weakly basic anion exchangers. *Ion Exchange Letters*, 2010, Vol. 3, p. 19–24. ISSN: 1803-4039.

3. Kazlauskienė E., Kaušpėdienė D., Chromo kompleksinio dažiklio pašalinimo iš vandeninių tirpalų aktyvintosiomis anglimis ir polimeriniu sorbentu kinetiniai tyrimai, *Mokslas-Lietuvos ateitis*. Vilnius: Technika, 2009, Vol. 1 (4), p. 26–29. ISSN 2029-2341.

4. Baublytė V., Čėčiotkinienė L., Baltrušaitytė B., Gefenienė A., Kazlauskienė E., Kaušpėdienė D., Selskienė A., Vario ftalocianino dažiklio šalinimas iš vandeninių tirpalų. *Cheminė technologija*, Kaunas: Technologija, 2010, Vol. 2 (55), p. 54–61. ISSN 1392-1231.

Konferencijų medžiaga:

1. Kirkutė J., Kazlauskienė E., Kaušpėdienė D., Snukiškis J., Screening of sorbents for the removal of chromium-complex dyes. 8th National Lithuanian conference dedicated to 210th anniversary of Chemistry department at Vilnius University, Vilnius, 2007, p. 32.

2. Kirkutė J., Kazlauskienė E., Kaušpėdienė D., Gefenienė A., Chromo-kompleksinio dažiklio sorbcija silpnai baziniu anijonitu, „*Neorganinių junginių chemija ir technologija*“, Konferencijos pranešimų medžiaga, Kaunas: Technologija, 2008, p. 95–98, ISBN 978-99955-25-661-8.

3. Kazlauskienė E., Kaušpėdienė D., Gefenienė A., Ivaškaitė I., Vaivadaitė V., Perspektyvių jonitų chromo kompleksinių dažiklių sorbcijai tyrimas. „*Neorganinių junginių chemija ir technologija*“, Konferencijos pranešimų medžiaga, Kaunas: Technologija, 2008, p. 92–95, ISBN 978-9955-25-468-3.

4. Kazlauskienė E., Kaušpėdienė D., Sorption of metal cations and organic compounds by Macronet, Konferencijos „*Aplinkos apsaugos inžinerija*“, įvykusios 2008 m. balandžio 3 d., straipsnių rinkinys (leidinio straipsniai recenzuoti), Vilnius: Technika, 2008, p. 1–8 (elektroninė laikmena), ISBN 978-9955-28-385-0.

5. Kazlauskienė E., Kaušpėdienė D., Gefenienė A., Baltrušaitytė B., Dažiklių sorbcijos pusiausvyrų anijonituose tyrimas, „*Neorganinių junginių chemija ir technologija*“, Konferencijos pranešimų medžiaga, Kaunas: Technologija, 2009, p. 73–75 (elektroninė laikmena), ISBN 978-9955-25-661-8.
6. Janušauskienė L., Kazlauskienė E., Kaušpėdienė D., Gefenienė A., Chromo kompleksinio dažiklio desorbcija iš aktyvintųjų anglių ir polimerinio sorbento, „*Neorganinių junginių chemija ir technologija*“, Konferencijos pranešimų medžiaga, , Kaunas: Technologija, 2009, p. 76–78 (elektroninė laikmena), ISBN 978-9955-25-661-8.
7. Kazlauskienė E., Kaušpėdienė D., Selskienė A., Sorbentų matricos įtaka metalokompleksinio dažiklio sorbcijai, „*Neorganinių junginių chemija ir technologija*“, Konferencijos pranešimų medžiaga, Chemistry and Technology of Inorganic Compounds, Kauno technologijos universitetas, 2010, p. 90–92, ISBN 978-9955-25-802-5.
8. Kazlauskienė E., Kaušpėdienė D., Dažiklio šalinimas Purolite anijonitais, 2010 m. konferencijos „*Aplinkos apsaugos inžinerija*“, įvykusios 2010 m. kovo 25 d., straipsnių rinkinys (leidinio straipsniai recenzuoti), Vilnius: Technika, 2010, p. 56–61, ISSN 2029-5456.
9. Baltrušaitytė B., Kazlauskienė E., Kaušpėdienė D., Gefenienė A., Application of weakly and strongly basic anion exchangers for the removal of azo dye from aqueous solutions, 2010 m. konferencijos „*Aplinkos apsaugos inžinerija*“, įvykusios 2010 m. kovo 25 d., straipsnių rinkinys (leidinio straipsniai recenzuoti), Vilnius: Technika, 2010, p. 139–145, ISSN 2029-5456.
10. Kazlauskienė E., Kaušpėdienė D., Gefenienė A., Vario ftalocianino ir stipriai bazinio anijonito sąveikos tyrimas FT-IR metodu, Konferencijos pranešimų medžiaga Chemistry and Technology of Inorganic Materials, Kauno technologijos universitetas, 2011, p. 59–61, ISBN 978-9955-25-981-7.
11. Kazlauskienė E., Kaušpėdienė D., Ftalocianinio (CuPc) dažiklio sorbcijos sintetiniiais sorbentais Purolite A 847 ir Macronet MN 200

FT-IR tyrimai, 2011 m. konferencijos „*Aplinkos apsaugos inžinerija*“, įvykusios 2011 m. balandžio 14 d., straipsnių rinkinys (leidinio straipsniai recenzuoti), Vilnius: Technika, 2011, p. 65–69, ISSN 2029-5456.

12. Kaušpėdienė D., Kazlauskienė E., Selskienė A., Gefenienė A., Butkienė R., Anion exchange resin behavior in removal of dye from aqueous solutions, 10th International Conference of Lithuanian Chemists „*Chemistry 2011*“, Konferencijos pranešimų medžiaga, Vilnius, 2011, p. 65, (elektroninė laikmena), ISBN 978-9955-634-65-2.

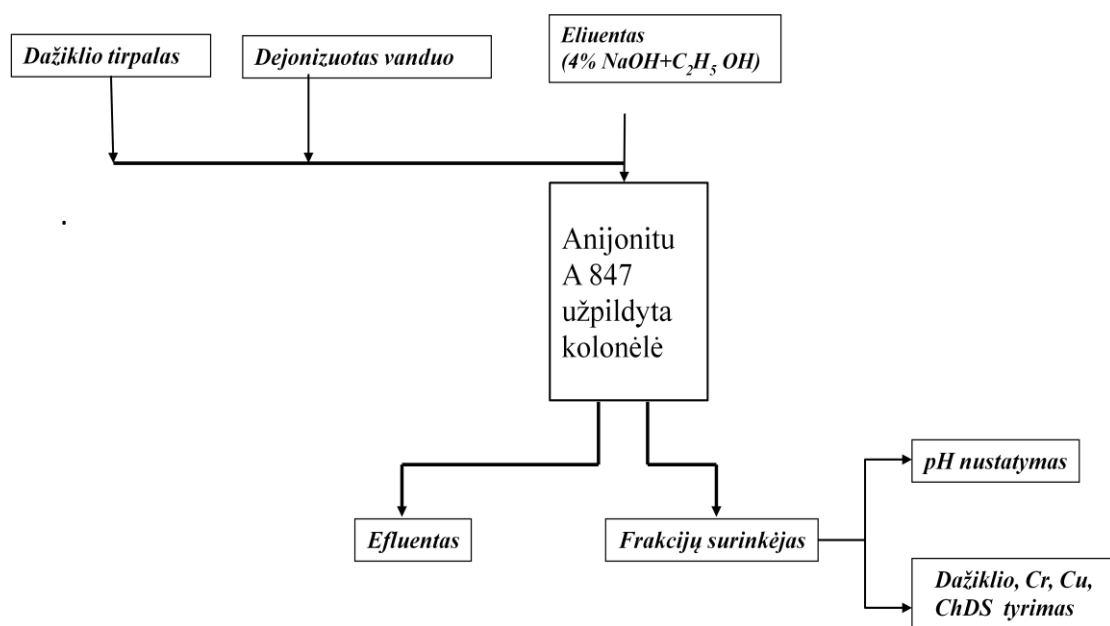
PRIEDAI

1 priedas. Sorbentų savybės

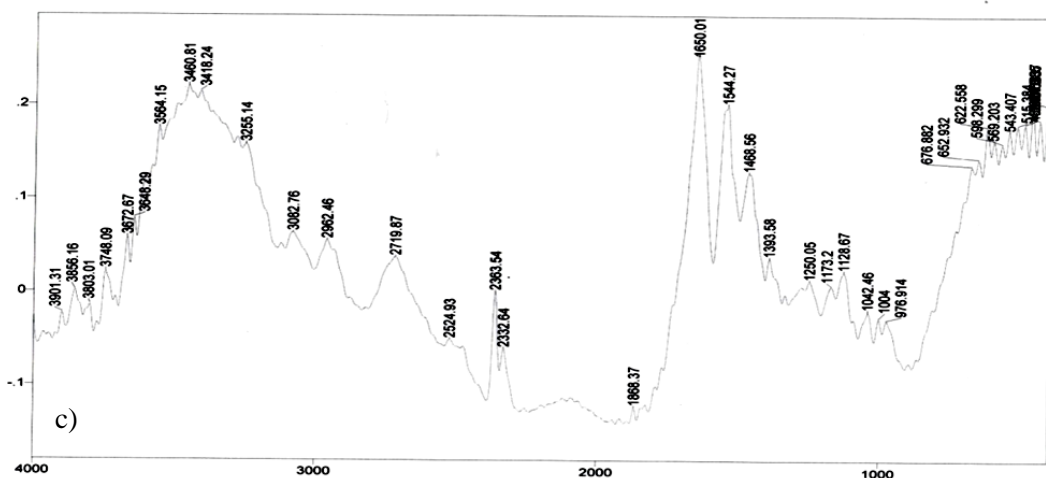
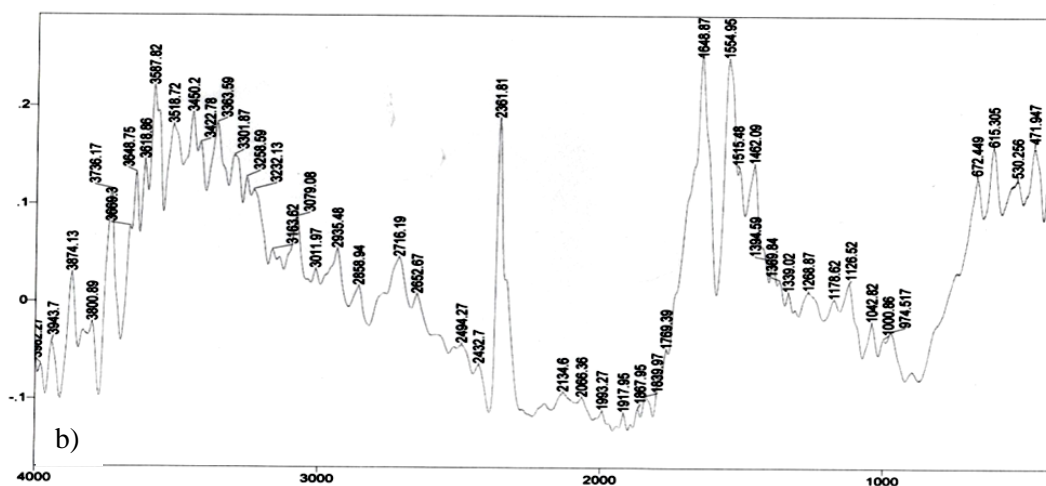
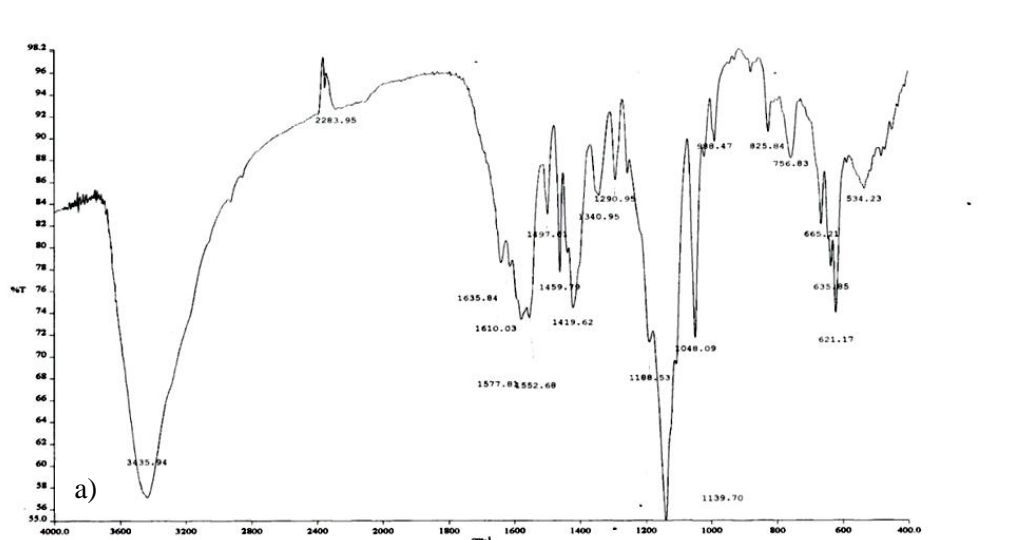
Sorbento prekės ženklas	Savybės
A 500PS	Joninė forma (prekyboje) – chloridas, visa sorbcinė geba (ekv/l) – 0,8 (Cl ⁻ formos), grūdelių dydis (mm) – 0,60–0,85, drėgmės sulaikymas (%) – 63–70 (Cl ⁻ formos), lyginamasis svoris (g/ml) – 1,06; ribinė darbinė temperatūra (°C) – 65 (OH ⁻ formos), 100 (Cl ⁻ formos); pH ribos (stabilus) – 0–14; makroporų skersmuo – 150–250 Å, visas porų tūris – 0,47–1,2 ml/g; paviršiaus plotas 5–400 m ² /g.
A 420S	Joninė forma (prekyboje) – chloridas, visa sorbcinė geba (ekv/l) – 0,8 (Cl ⁻ formos), grūdelių dydis (mm) – 0,425–1,2; drėgmės sulaikymas (%) – 60–65 (Cl ⁻ formos), lyginamasis svoris (g/ml) – 1,07; maksimali darbinė temperatūra (°C) – 60 (OH ⁻ formos); 100 (Cl ⁻ formos); pH ribos (stabilus) – 0–14.
MN 150	Joninė forma (prekyboje) – laisva bazė, visa sorbcinė geba (ekv/l) – 0,2; grūdelių dydis (mm) – 0,3–1,2; drėgmės sulaikymas (%) – 50–58 (Cl ⁻ formos), lyginamasis svoris (g/ml) – 1,09; ribinė darbinė temperatūra (°C) – 60 (OH ⁻ formos); pH ribos (stabilus) – 0–14; visas porų tūris 0,65–0,85 ml/g; paviršiaus plotas 800 m ² /g; mikroporų skersmuo 14 Å, mezo ir makroporų skersmuo 300–550 Å.
MN 100	Joninė forma (prekyboje) – laisva bazė, visa sorbcinė geba (ekv/l) – 0,1–0,3 (Cl ⁻ formos), 0,5 (OH ⁻ formos); grūdelių dydis (mm) – 0,3–1,2; drėgmės sulaikymas (%) – 57–61 (Cl ⁻ formos); lyginamasis svoris (g/ml) – 1,09; ribinė darbinė temperatūra (°C) – 60 (OH ⁻ formos), pH ribos

	(stabilus) – 0–14; mikroporų skersmuo 14 Å, mezo ir makroporų skersmuo 800 Å, porų tūris 1,0–1,1 ml/g, paviršiaus plotas 900 m ² /g.
A 847	Joninė forma (prekyboje) – laisva bazė, visa sorbcinė geba (ekv/l) – 1,60 (OH ⁻ formoje); grūdelių dydis (mm) – 0,3–1,2; drėgmės sulaikymas (%) – 52–62 (OH ⁻ formos); lyginamasis svoris (g/ml) – 1,08; ribinė darbinė temperatūra (°C) – 40 (OH ⁻ formos), 100 (Cl ⁻ formos); pH ribos (stabilus) – 0–14; mikroporos susidaro brinkstant, jų skersmuo 1–10 Å; visas porų tūris 0,47–1,20 ml/g, paviršiaus plotas 5–400 m ² /g.
A 845	Joninė forma (prekyboje) – laisva bazė, visa sorbcinė geba (ekv/l) – 1,60 (OH ⁻ formos); grūdelių dydis (mm) – 0,3–1,2; drėgmės sulaikymas (%) – 56–62 (OH ⁻ formos); lyginamasis svoris (g/ml) – 1,08; ribinė darbinė temperatūra (°C) – 40 (OH ⁻ formos), 100 (Cl ⁻ formos); pH ribos (stabilus) – 0–14.
S 108	Joninė forma (prekyboje) – laisva bazė, visa sorbcinė geba (ekv/l) – 0,6 (OH ⁻ formos), grūdelių dydis (mm) – 0,425–0,630; drėgmės sulaikymas (%) – 61–67 (OH ⁻ formos), lyginamasis svoris (g/ml) – 1,1; ribinė darbinė temperatūra (°C) – 60.
MN 200	Visa sorbcinė geba (ekv/l) – 0,1–0,2; grūdelių dydis (mm) – 0,3–1,2; drėgmės sulaikymas (%) – 57–61, lyginamasis svoris (g/ml) – 1,04; ribinė darbinė temperatūra (°C) – 120; pH ribos (stabilus) – 0–14; mikroporų skersmuo – 15 Å, mezo ir makroporų skersmuo 850–950 Å; visas porų tūris 1–1,1 ml/g; paviršiaus plotas 800–1000 m ² /g.

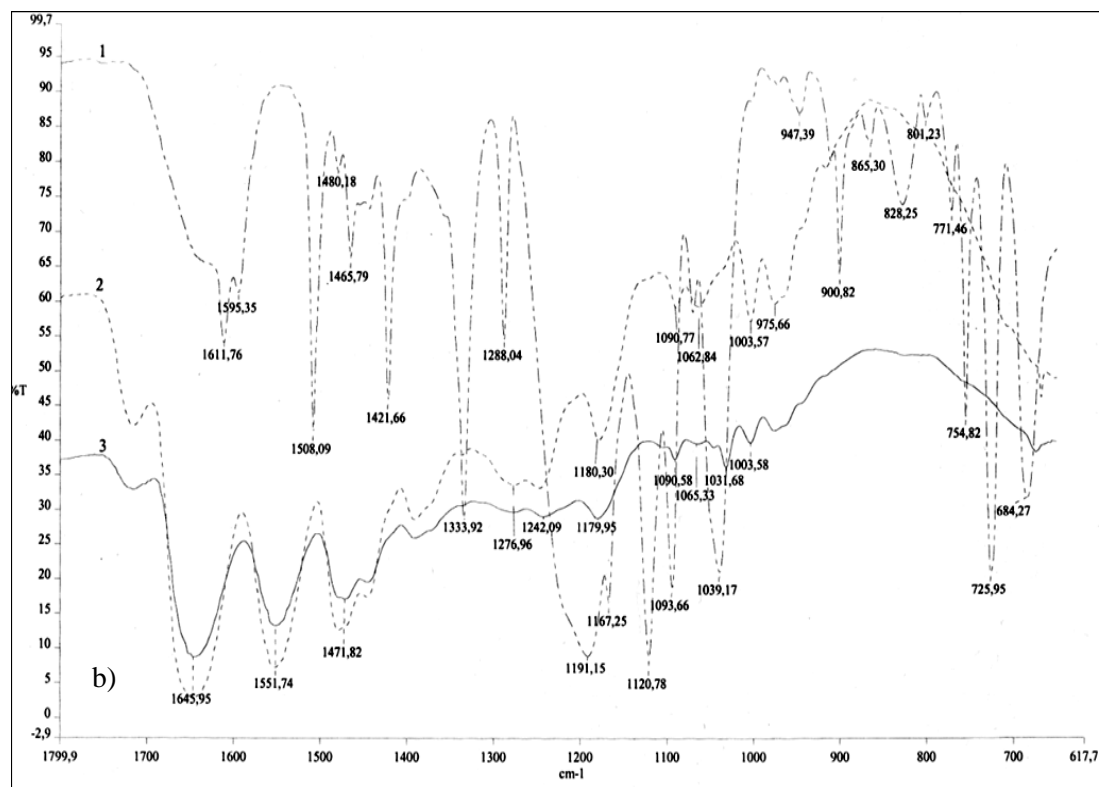
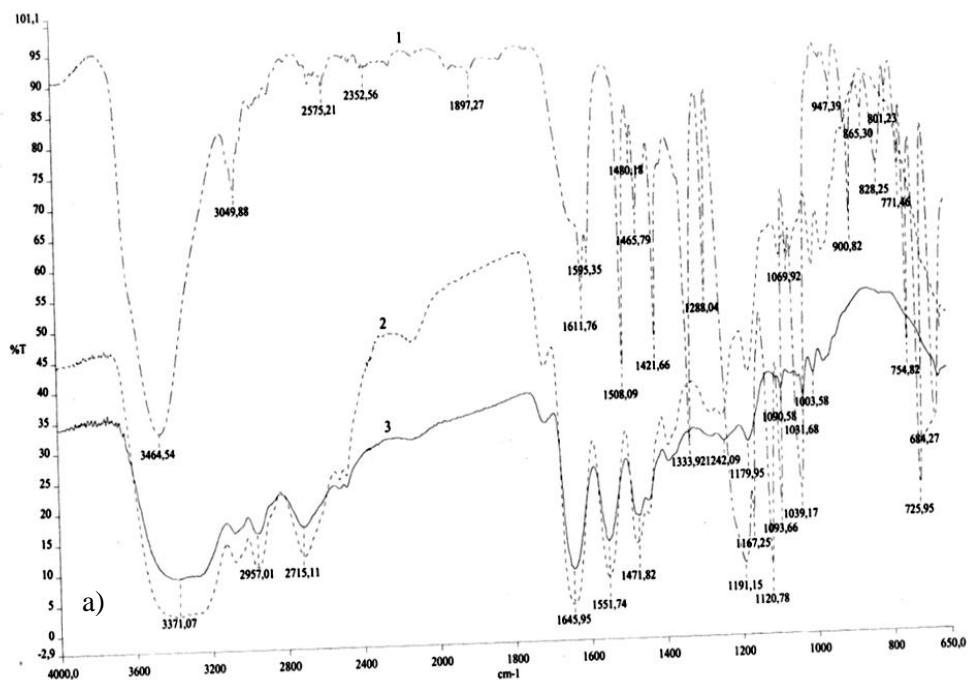
2 priedas. Sorbcijos-regeneracijos dinaminėmis sąlygomis schema



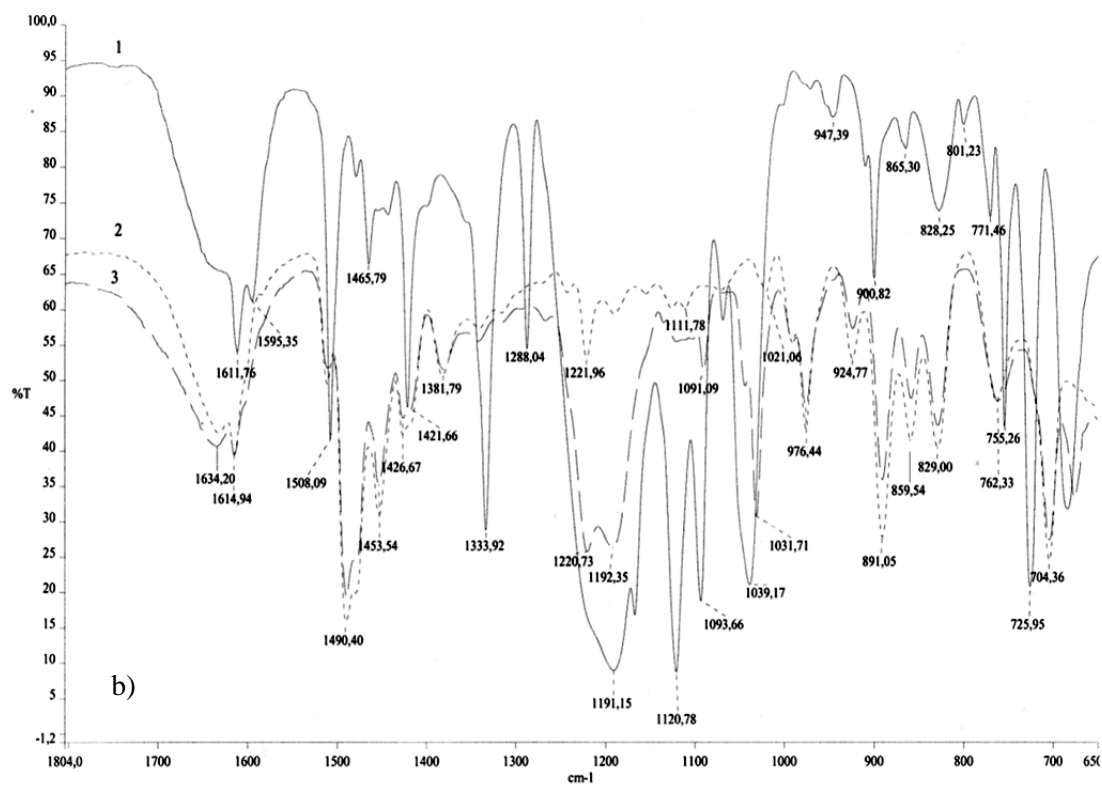
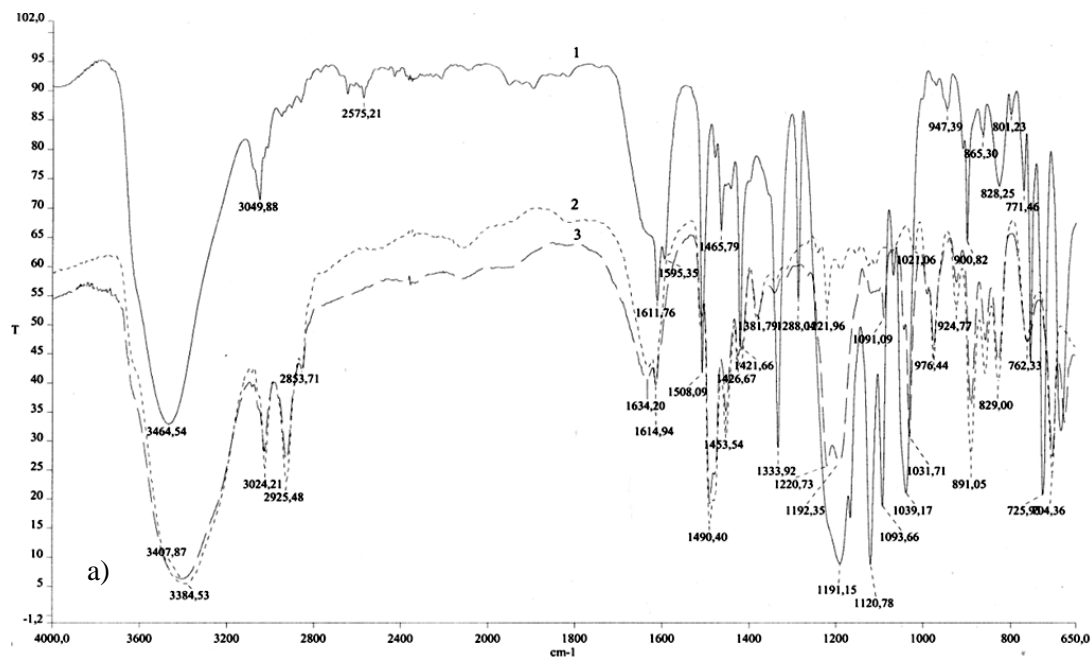
3 priedas. FT-IR spektrai: a) gryno *Navy* dažiklio; b) gryno anijonito A 845, išlaikyto esant tirpalo pH 2; c) anijonitas A 845 prisotintas dažikliu *Navy* esant pH 2, temperatūra – 239 K, sąveikos laikas – 24 h.



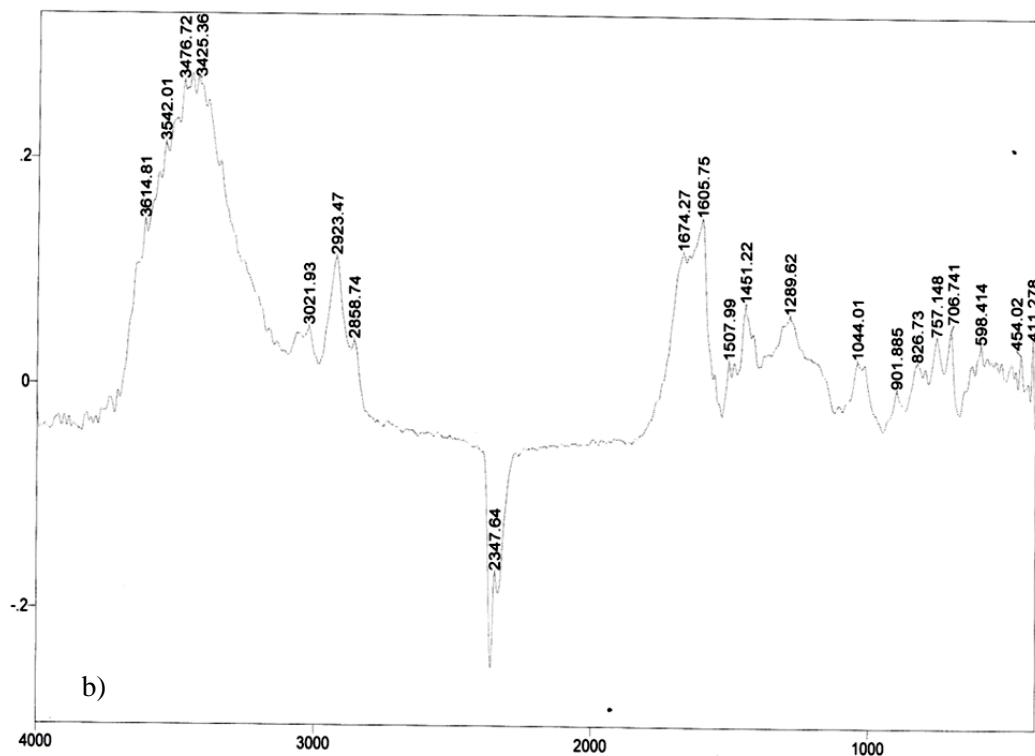
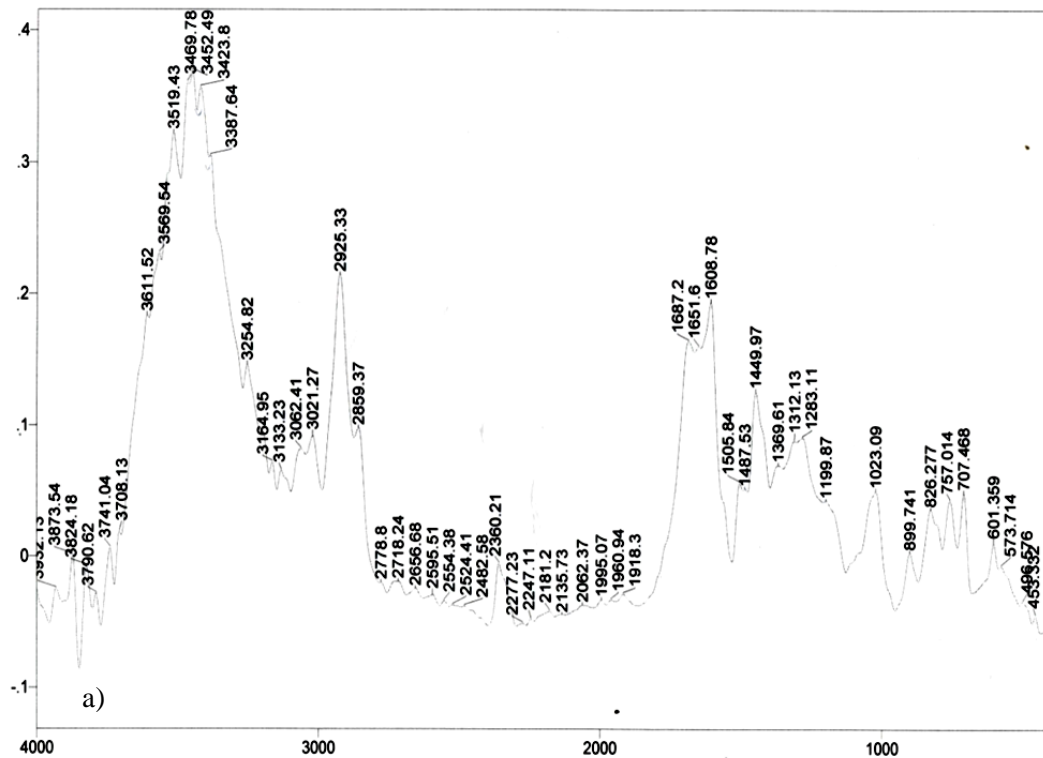
4 priedas. Pilnas (a) ir dalinis (b) FT-IR spektrai, kur 1 – dažiklis CuPc, 2 – anijonitas A 847 prieš sorbciją, 3 – anijonitas A 847 po sorbcijos, kai tirpalo pH 2, temperatūra – 293 K, sąveikos laikas – 24 h.



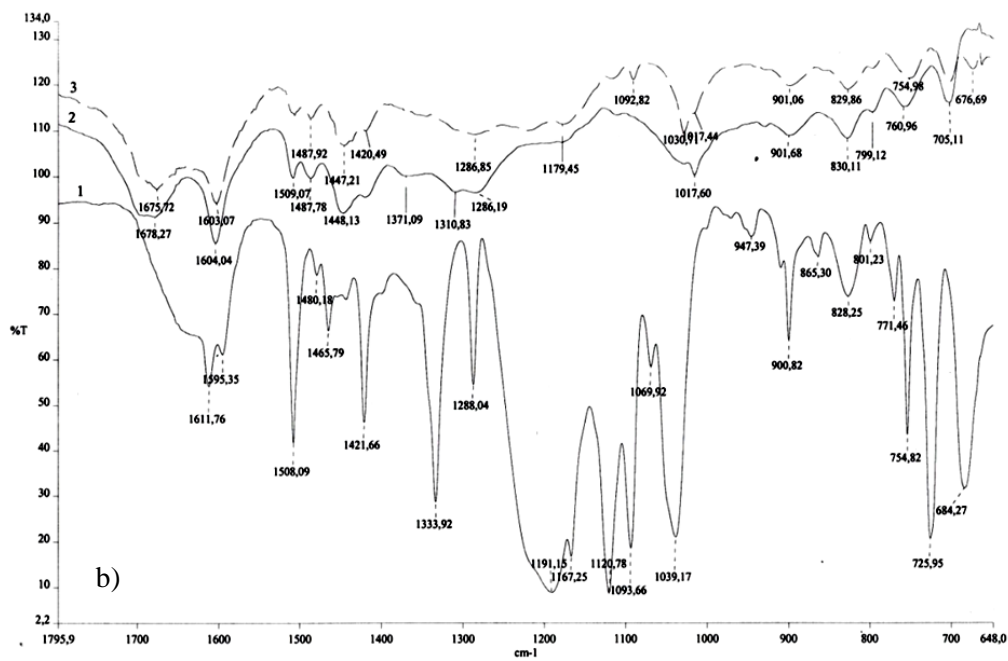
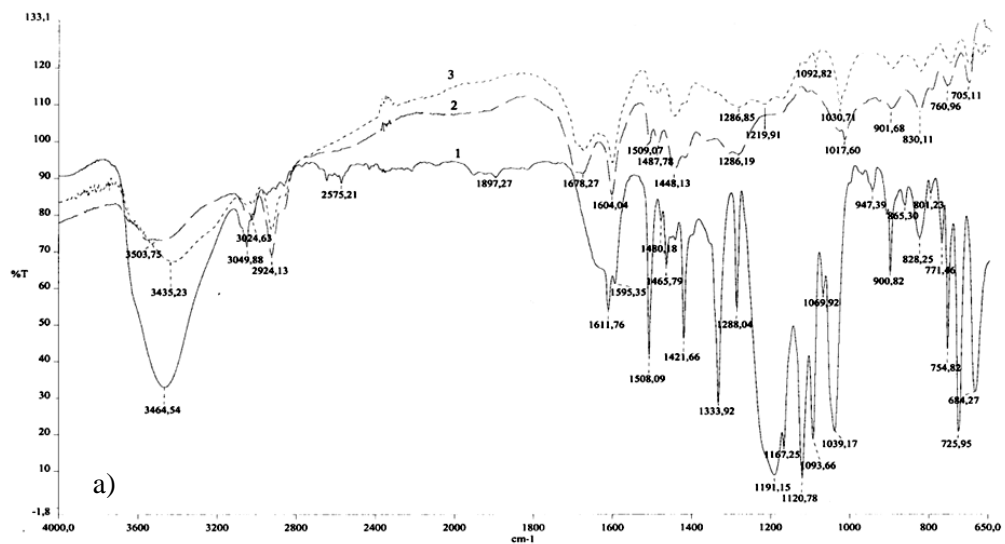
5 priedas. Pilnas (a) ir dalinis (b) FT-IR spektrai, kur: 1 – dažiklis CuPc; 2 – anijonitas A 500PS prieš sorbciją, išlaikytas pH 2 terpėje; 3 – anijonitas A 500PS po sorbcijos, kai tirpalo pH 2, temperatūra – 293 K, sąveikos trukmė – 24 h.



6 priedas. FT-IR spektrai: a) MN 200 prieš sorbciją; b) MN 200 po dažiklio *Navy* sorbcijos, kai tirpalo pH 2, temperatūra – 239 K, sąveikos laikas – 24 h.



7 priedas. Pilnas (a) ir dalinis (b) FI-IR spektrai, kur: 1 – dažiklis CuPc; 2 – sorbentas MN 200 prieš sorbcija; 3 – sorbentas MN 200 po dažiklio CuPc sorbcijos; kai tirpalo pH 2, temperatūra – 239 K, sąveikos laikas – 24 h.



PADEKOS

Nuoširdžiai dėkoju darbo mokslinei vadovei dr. Danutei Kaušpėdienei už suteiktas žinias, patarimus ir visokeriopą pagalbą studijų doktorantūroje metu. Taip pat nuoširdžiai dėkoju doc. dr. A. Gefenienei už patarimus ir pagalbą studijų metu bei bendradarbiavimą ruošiant straipsnius.

Taip pat dėkoju:

VU Chemijos fakulteto Polimerų katedrai už galimybę naudotis spektrofotometru „UV-Vis Spectrometer Cintra 101“ (GBS Scientific Equipment (USA) LLS);

Chemijos instituto dr. A. Selskienei už nustatytas Cr ir Cu koncentracijas atominės adsorbcijos spektrometru „Perkin Elmer 603“ ar indukuotos plazmos optinės emisijos spektrometru „Optima 7000DV Perkin Elmer“, už atliktus sorbentų paviršiaus morfologijos tyrimus skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) EVO 50EP („Carl Zeiss SMT AG“) ir sorbentų granulių bei jų skerspjūvių nuotraukas;

Chemijos instituto dr. R. Binkienei už nustatytas ChDS vertes naudojant „Spectroquant TR 320 – Spectroquant Picco“.

Chemijos instituto dr. R. Butkienei ir LTEC dr. G. Gasperavičienei už FT-IR spektrų užrašymą ir konsultacijas juos analizuojant.