

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO
CHEMIJOS INSTITUTAS

Renata Česūnienė

**CHROMO KOMPLEKSINIO DAŽIKLIO IR VARIO(II) JONŲ
ADSORBCIJA AKTYVINTOSIOMIS ANGLIMIS**

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius,
2013

Disertacija rengta 2007 – 2013 metais FTMC, Chemijos institute, Cheminių technologijų skyriuje.

Mokslinė vadovė:

doc. dr. Audronė Gefenienė (FTMC, Chemijos institutas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P)

TURINYS

IVADAS.....	5
Ginamieji disertacijos teiginiai	7
Darbo mokslinis naujumas ir aktualumas.....	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA	9
1.1. Aktyvintosios anglis	9
1.2. Aktyvintųjų anglių paviršiaus savybės	11
1.2.1. Funkcinės grupės	11
1.2.2. Anglių bazinių grupių prigimtis.....	13
1.3. Adsorbcijos mechanizmas	15
1.4. pH įtaka metalų jonų sorbcijai.....	18
1.5. Dažikliai ir jais užterštų nuotekų valymas.....	18
1.6. Vario(II) jonų šalinimas iš vandeninių tirpalų.....	21
1.7. Konkurencinė adsorbcija (mišrūs tirpalai).....	22
1.8. Aktyvintųjų anglių modifikavimo metodai	24
1.8.1. Apdorojimas rūgštimi	26
1.8.2. Apdorojimas bazėmis	27
1.8.3. Apdorojimas plazma.....	27
1.8.4. Impregnavimas kitomis cheminėmis medžiagomis.....	28
1.9. Sorbcija dinaminėmis sąlygomis	33
1.9.1. Dinaminės adsorbcijos modeliai.....	35
1.10. Adsorbcijos izotermės	39
1.10.1. Adsorbcijos pusiausvyros modeliai	40
1.11. Kinetika.....	41
1.11.1. Kinetiniai adsorbcijos modeliai	42
1.11.2. Vidinės difuzijos (Weber - Morris) modelis.....	43
1.11.3. Kinetinių modelių taikymas.....	44
2. TYRIMŲ METODIKA.....	50
2.1. Medžiagos ir tirpalai	50
2.1.1. Dažiklis	50
2.1.2. Sorbentai	50
2.1.3. Reagentai ir medžiagos.....	51
2.2. Tyrimams naudota aparatūra	51
2.3. Dažiklių tirpalų paruošimas.....	52
2.4. Aktyvintųjų anglių impregnavimas	53
2.5. Vario(II) jonų nustatymas.....	53
2.6. Aktyvintųjų anglių tipo nustatymas.....	53
2.7. Adsorbento nulinio krūvio taško nustatymas	53
2.8. Funkcinių grupių nustatymas <i>Boehm</i> 'o titravimo metodu	54

2.9. Potenciometrinis titravimas	54
2.10. Adsorbicija statinėmis sąlygomis	55
2.11. Dažiklio LanasyN Navy ir vario(II) adsorbicija (pakopinė ir vienalaikė) dinaminėmis sąlygomis naudojant mini kolonėlę.....	55
2.12. Vario (II) jonų ir dažiklio LanasyN Navy adsorbicijos kinetikos tyrimas	58
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	59
3.1. Aktyvintųjų anglių paviršiaus fizikinių ir cheminių savybių tyrimas	59
3.1.1. Aktyvintųjų anglių tyrimas SEM ir FTIR metodais	59
3.1.2. Aktyvintųjų anglių tipo nustatymas.....	61
3.1.3. Paviršiaus funkcinių grupių kiekybinis nustatymas	61
3.1.4. Adsorbentų paviršiaus krūvis	63
3.1.5. Aktyvintųjų anglių potenciometrinis titravimas	65
3.2. Metalų jonų šalinimas modifikuotomis aktyvintosiomis anglimis.....	68
3.3. Vario(II) jonų adsorbicija dažikliu LanasyN Navy sotintomis aktyvintosiomis anglimis: kinetika ir pusiausvyra	71
3.4. Pakopinės vario(II) jonų adsorbicijos tyrimas taikant kinetinius modelius.....	81
3.5. Metalo kompleksinio dažiklio ir vario(II) jonų šalinimas aktyvintosiomis anglimis iš mišraus tirpalo	84
3.6. Vario(II) ir metalo kompleksinio dažiklio adsorbicijos aktyvintosiomis anglimis iš mišrių ir vienkomponenčių tirpalų kinetika	96
3.7. Tirpalo pH priklausomybė nuo tirpalo sudėties ir temperatūros	107
3.8. Temperatūros įtaka	108
3.9. Sąveikos laiko ir vario(II) koncentracijos įtaka.....	111
3.10. Dažiklio įtaka vario(II) jonų šalinimui	113
3.11. Adsorbicijos kinetikos tyrimas	113
3.11. Pakopinė ir vienalaikė chromo kompleksinio dažiklio LanasyN Navy ir vario(II) jonų adsorbicija dinaminėmis sąlygomis	118
IŠVADOS	126
LITERATŪROS SĄRAŠAS	128

ĮVADAS

Pastaraisiais dešimtmečiais vis labiau kreipiamas dėmesys į aplinkos apsaugą, kadangi daugelio gamybos procesų metu į aplinką patenka kietos, skystos ir dujinės atliekos. Jos teršia aplinką ir kenkia žmogaus sveikatai, todėl komercinės aktyvintosios anglis (KAA) yra plačiai naudojamos geriamajam vandeniui ir nuotekoms valyti.

Aktyvintosios anglis yra grafito forma, kuriai būdinga netvarkinga ar amorfinė struktūra, su įvairaus dydžio – nuo matomų plika akimi iki molekulinio dydžio plyšeliais. Jos gaunamos iš kokoso riešutų kevalų, medžio anglies, lignino, naftos kokso, kaulų anglies, durpių, suodžių, ryžių lukštų, cukraus, žuvies, persikų kauliukų, trąšų atliekų, gumos atliekų ir t. t. [1] Paprastos anglis labai skiriasi nuo aktyvintųjų, pastarosios specialiai gaminamos tam, kad adsorbuotų kenksmingas medžiagas (ištirpusias organines medžiagas, sunkiųjų metalų jonus, bakterijas ir kt.). Aktyvintosios anglis gaminamos skirtingo dydžio porų, kad gebėtų pašalinti įvairaus dydžio daleles. Šių sorbentų efektyvumą nulemia aktyvintųjų anglių paviršiaus cheminis ir geometrinis heterogeniškumas. Rūgštinės ir bazinės funkcinės grupės, esančios anglies paviršiuje, sudaro sąlygas aktyvintosioms anglims sorbuoti įvairios prigimties cheminius junginius.

Vienos iš kenksmingų cheminių medžiagų yra įvairūs dažikliai, plačiai naudojami tekstilės, gumos, popieriaus, plastmasių, kosmetikos pramonėje [2]. Dažikliai yra cheminiai junginiai, kurie reaguodami su kita medžiaga suteikia jai spalvą. Per metus pasaulyje pagaminama apie $7 \cdot 10^5$ tonų 100000 rūšių dažiklių. Pramonėje plačiausiai naudojami sintetiniai organiniai dažikliai, kurių apie 60–70 % sudaro azodažikliai. Yra žinoma, kad kasmet su nuotekomis apie 2 % dažiklių patenka į aplinką iš dažiklių gamybos ir 10 % iš tekstilės ir su ja susijusių gamybos sričių. Patekę iš gamybos procesų į nuotekas, suteikia joms spalvą, kuri gali sumažinti į paviršinius vandens telkinius patenkančios šviesos kiekį ir pakeisti augmenijos fotosintezės procesus. Tam, kad aplinka nebūtų teršiama, panaudotas vanduo turi būti išvalomas [3].

Sunkiųjų metalų (Cu, Zn, Co ir kt.) junginiai – tai teršalai, aptinkami įvairių pramonės šakų nuotekose. Jų šalinimui kuriamos įvairios technologijos. Dažnai naudojamas nusodinimas, tačiau šio proceso efektyvumas priklauso nuo nuotekų sudėties. Be to, susidaro daug dumblo, kurį taip pat reikia apdoroti. Vienas iš efektyvių metalų jonų šalinimo metodų yra adsorbicija aktyvintosiomis anglimis, kurios turi didelį paviršiaus plotą ir funkcinių grupių (aktyvių adsorbicijos centrų). Norint taikyti aktyvintąsias anglis nuotekų valymui, reikia gerai suprasti adsorbicijos mechanizmą. Du adsorbicijos proceso aspektai yra adsorbicijos pusiausvyra ir adsorbicijos kinetika. Visuomet siekiama parinkti aktyvintąsias anglis, kurioms būtų būdinga ir didelė adsorbicinė geba, ir didelis adsorbicijos greitis. Šiame darbe buvo pabandyta išsiaiškinti, ar aktyvintosios anglis, naudotos organiniam junginiui metalo kompleksiniam dažikliui Lanasy Navy šalinti, gali adsorbuoti vario(II) jonus, nuo kokių faktorių priklauso adsorbicinė geba, kaip vyksta šio dažiklio ir vario(II) jonų adsorbicija iš mišrių tirpalų, koks šių teršalų tarpusavio poveikis jų šalinimo proceso metu.

Darbo tikslas: ištirti vienalaikės ir pakopinės chromo kompleksinio dažiklio ir vario(II) jonų adsorbicijos aktyvintosiomis anglimis dėsningumus statinėmis ir dinaminėmis sąlygomis.

Tikslui pasiekti buvo iškelti šie uždaviniai:

1. Ištirti pasirinktų aktyvintųjų anglių chemines savybes ir nustatyti paviršiaus modifikavimo (sotinimo dažikliu) poveikį.
2. Ištirti vario(II) jonų adsorbiciją chromo kompleksiniu dažikliu sotintomis aktyvintosiomis anglimis statinėmis ir dinaminėmis sąlygomis.
3. Ištirti chromo kompleksinio dažiklio ir vario(II) jonų adsorbiciją iš mišrių tirpalų statinėmis ir dinaminėmis sąlygomis.
4. Nustatyti įvairių faktorių (tirpalo pH, adsorbatų koncentracijos, temperatūros, sąveikos laiko) įtaką adsorbicijos kinetikai ir pusiausvyrai.

5. Įvertinti chromo kompleksinio dažiklio ir vario(II) jonų tarpusavio sąveikos skirtingomis sąlygomis įtaką jų šalinimo efektyvumui.

Ginamieji disertacijos teiginiai

Darbo rezultatai leidžia ginti šiuos svarbiausius teiginius:

1. Chromo kompleksinio dažiklio Lanasyn Navy M-DNL ir vario(II) jonų adsorbcijos aktyvintosiomis anglimis Norit PK 1-3 ir Norit RB 0.8CC metu kinta tirpalo pH vertė. Pokyčio dydis priklauso nuo pradinės pH vertės, vario(II) koncentracijos ir nulemia teršalų šalinimo mechanizmą.
2. Bazinės aktyvintosios anglis Norit PK 1-3 ir Norit RB 0.8CC pasižymi adsorbcine geba anijoniniam dažikliui ir vario(II) jonams vykstant pakopinei jų adsorbcijai iš vienkomenčių tirpalų arba vienalaikiai adsorbcijai iš mišrių tirpalų.
3. Vario(II) jonų šalinimas vyksta dėl adsorbcijos ir dėl nuosėdų susidarymo adsorbento paviršiuje ir tirpalo tūryje, chromo kompleksinio dažiklio anijonai ar molekulės adsorbuojasi aktyvintųjų anglių ir susidariusių nuosėdų paviršiuje.

Darbo mokslinis naujumas ir aktualumas

Anijoninio chromo kompleksinio dažiklio ir vario(II) jonų adsorbcijos bazinėmis aktyvintosiomis anglimis proceso tyrimas taikant pakopinės ir vienalaikės adsorbcijos būdus, mūsų žiniomis, nėra tyrinėtas. Pakopinės adsorbcijos atveju tirta galimybė vienam iš vandens teršalų – metalo kompleksiniam dažikliui šalinti naudotas anglis taikyti Cu(II) jonams adsorbuoti, nagrinėta dažiklio šalinimo metu įvykstančios adsorbento paviršiaus modifikacijos įtaka kito teršalo – vario(II) jonų adsorbcijai. Atlikta optimalių sąlygų paieška chromo kompleksinio dažiklio ir vario(II) jonams šalinti iš vienkomenčių bei mišrių tirpalų. Literatūroje neaptikta duomenų

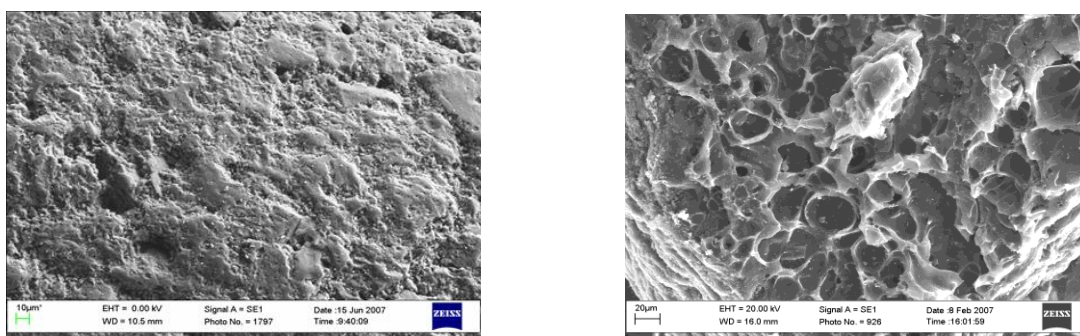
apie sistemos „aktyvintosios anglis- chromo kompleksinio dažiklio ir vario(II) chlorido vandeninis tirpalas“ tyrimą.

Darbas aktualus ir praktiniu požiūriu, nes pramonėje susidaranti nuotekos paprastai būna įvairių medžiagų – neorganinių ir organinių – mišinys, todėl svarbu išsiaiškinti jų tarpusavio įtaką vandens valymo efektyvumui. Svarbu išsiaiškinti sunkiųjų metalų, taigi, ir vario(II) jonų bei organinių metalo kompleksinių dažiklių šalinimo universaliu adsorbentu aktyvintosiomis anglimis galimybes ir variantus.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Aktyvintosios anglis

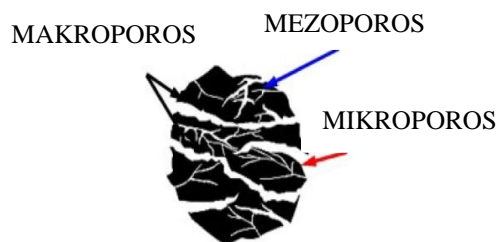
Aktyvintosios anglis - tai juoda kieta miltelių ar granulių pavidalo natūrali medžiaga, gaunama iš akmens anglių, lignito, medienos, kokoso riešutų kevalų ir t.t. Aktyvintosios anglis pasižymi ypatingai dideliu porėtumu ir savituoju paviršiaus plotu (1 pav.). Teršalų sulaikymas aktyvintųjų anglių paviršiuje vadinamas adsorbicija. Anglis ir aktyvintosios anglis nėra tas pats. Paprastos anglis praktiškai nešalina teršalų iš vandens [4].



1 pav. Aktyvintųjų anglių paviršiaus struktūra [5]

Jos aktyvinamos keliais būdais. Anglių dalelės yra aktyvinamos laikant jas aktyvinančios medžiagos aplinkoje, garuose aukštoje temperatūroje. Šio proceso metu susidaro poringa, trimatė grafito gardelės struktūra. Porų dydis priklauso nuo apdorojimo: kuo ilgiau jis užtrunka, tuo didesnės poros susidaro [6].

Pagal IUPAC (Tarptautinės teorinės ir taikomosios chemijos sąjungos) nutarimą, sorbentų poros (2 pav.) yra skirstomos į mikroporas (skersmuo < 2 nm), mezoporas (2-50 nm) ir makroporas (>50 nm).



2 pav. Poringa aktyvintųjų anglių struktūra.

Aktyvintosios anglis plačiai taikomos aplinkosaugoje kaip organinių junginių ir sunkiųjų metalų jonų adsorbentas. Tačiau jeigu anglyse didesnę porų tūrio dalį sudaro mikroporos (< 2 nm), sulėtėja adsorbato difuzija ir toks adsorbentas ne visais atvejais tinka. Pramonėje efektyvus adsorbentas gali būti mezoporinės anglinės medžiagos, pasižyminčios dideliu paviršiaus plotu, taisyklinga porų struktūra, dideliu bendru porų tūriu, optimaliu porų skersmeniu. Dėl mezoporinės struktūros ir porų atvirumo mezoporinės aktyvintosios anglis yra pranašesnė už įprastą aktyvintąsias anglis difuzijos ir adsorbcijos požiūriu. Padidėja sąveikos tarp adsorbento ir adsorbato plotas, todėl sugerama daugiau medžiagos. Be to, sutrumpėja laikas, būtinas adsorbcijos pusiausvyrai pasiekti. Tačiau hidrofobinė ir inertiška mezoporinių anglių prigimtis kai kuriais atvejais nepalanki. Todėl atliekamas poringų anglių medžiagų paviršiaus modifikavimas ar funkcionalizavimas, tokiu būdu pakeičiamos jų hidrofobinės – hidrofiliinės savybės, jos tampa tinkamos selektyviam teršalų šalinimui [7].

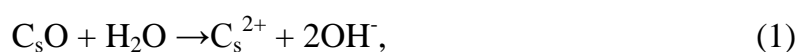
Yra pasiūlyta įvairių aktyvintųjų anglių modifikavimo būdų naudojant įvairias chemines medžiagas. Modifikavimas gali pakeisti aktyvintųjų anglių fizikines ir chemines savybes, taigi ir sorbcinę gebą. Pavyzdžiui, nustatyta, kad rūgštinti apdorotos aktyvintosios anglis (Calgon F400, Calgon Carbon Corp., JAV) kitaip sugeria fenolį, nes pasikeičia aktyvintųjų anglių paviršiuje esančios funkcinės grupės [1].

Nustatytas aktyvintųjų anglių apdorojimo paviršinio aktyvumo medžiagomis (PAM) poveikis jų paviršiaus elektrostatinėms savybėms. Padaryta išvada, kad joninių PAM adsorbcija veikiant hidrofobinei sąveikai, sukuria aktyvintųjų anglių paviršių, kuris turi krūvį [8].

Aktyvintosios anglis efektyviai sugeria dideles organines molekules, tačiau žymiai blogiau mažas ir polines: metalų jonus ir oksianijonus, pavyzdžiui, 1 g aktyvintųjų anglių gali pašalinti tik kelis miligramus chromo ar arseno. Egzistuoja ir anglių regeneravimo problema.

1.2. Aktyvintųjų anglių paviršiaus savybės

Aktyvintosios anglis pasižymi didele sorbcine geba organinių teršalų atžvilgiu. Tai susiję su jų paviršiaus cheminių grupių įvairove lyginant su neorganiniais sorbentais, pavyzdžiui, metalų oksidais. Aktyvintųjų anglių paviršiuje gali būti karboksi-, laktono, fenolio, karbonilo ir kitų grupių. Todėl aktyvintųjų anglių paviršiaus chemija yra sudėtinga. Pagal rūgštinę ir bazinę prigimtį, t.y., pagal tai, kokia vandeninės dispersijos pH vertė, aktyvintosios anglis skirstomos į dvi grupes: L-tipo anglis yra labiau rūgštinės prigimties, o H-tipo - labiau bazinės. Rūgštinės anglis, t.y., anglis gebančios neutralizuoti bazines gali būti gautos laikant anglis deguonies atmosferoje 200-300 °C temperatūroje. Didžiausias rūgštingumo laipsnis pasiekiamas, kai temperatūra apie 400 °C [9]. H-anglis adsorbuoja daugiau H⁺ jonų negu OH⁻ jonų ir susidaro suspensija, kurios pH > 7,0. L-anglių suspensijos pH < 7,0, paviršiuje yra neigiamo krūvio perteklius. H-tipo anglių sąveiką su vandeniu galima aprašyti lygtimi [10]:



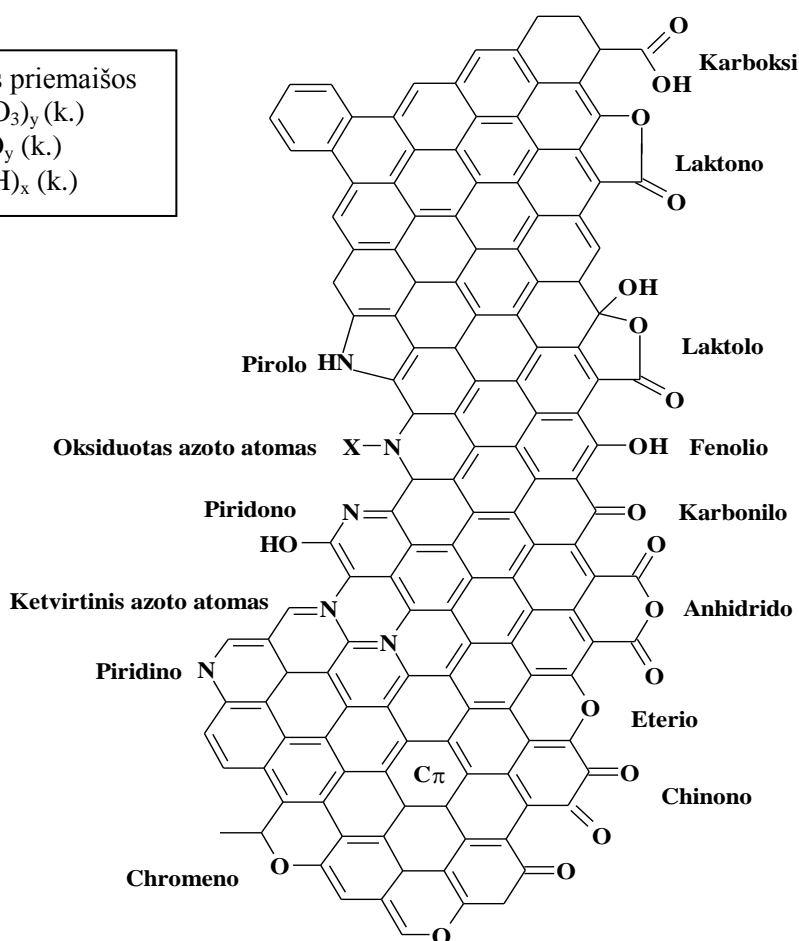
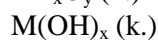
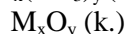
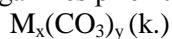
čia: C_sO – anglių paviršiaus oksidas

C_s²⁺ - teigiamai įkrautos anglių dalelės.

1.2.1. Funkcinės grupės

Heteroatomai (O, N, H, Cl, S ir kt.) prisijungę prie anglinių medžiagų grafeno sluoksnių pakraščių sukuria paviršiaus funkcinių grupių įvairovę (3 pav.). Kai naudojamas azoto turintis prekursorius (pirmtakas) arba kai vyksta reakcija su azoto turinčiu reagentu, susidaro azoto turinčios grupės. Geriausiai ištyrinėtos deguonies turinčios grupės, kadangi jos susidaro savaime laikant anglines medžiagas ore. Šių grupių koncentracija dar gali būti padidinta naudojant oksidatorius ir apdorojant anglis dujinėje arba skystoje fazėje [11]. Anglinių medžiagų paviršių oksiduojant įvairiais oksidatoriais koncentruotomis (azoto ir sieros rūgštimis, ozonu) dažniausiai susidaro -COOH grupės [12].

Neorganinės priemaišos



3 pav. Įvairios deguonies ir azoto turinčios funkcinės grupės, susidaranti aktyvintųjų anglių paviršiuje [11].

Kai kurias iš šių susidariusių grupių galima selektyviai pašalinti taikant terminį apdorojimą (didinant temperatūrą). Rūgštines funkcines grupes sudaro karboksirūgščių ir jų anhidridų, laktono arba laktolo bei fenolio grupės, karbonilo ir eterio grupės yra neutralios arba gali sudaryti bazines struktūras, pavyzdžiui, chinono, chromeno ir pirono grupės, dėl kurių prigimties vis dar diskutuojama. Be to, anglių bazingumui didelės įtakos turi bazalinių plokštumų π elektronai. Sorbentai skiriasi funkcinių grupių pasiskirstymu, kuris gali būti išreikštas kaip paviršiaus krūvio tankis (surface charge density SCD). Paviršiaus krūvio tankis (cm^{-2}) gali būti apskaičiuotas pagal formulę [13]:

$$SCD = (SHC \cdot F/SA) \quad (2)$$

čia SHC - paviršiaus rūgštingumas, mmol/g ; SA - paviršiaus plotas, m^2/g ; F - Faradėjaus konstanta, $96,5 \text{ C/mmol}$.

Reikia pažymėti, kad rūgštinių grupių kiekis ir paviršiaus krūvio tankis yra atvirkščiai proporcingi vidutiniam dalelių skersmeniui.

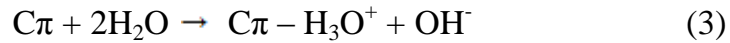
Boehm'as (Boehm) ir kt. savo pirmuosiuose tyrimuose apibūdino rūgštines deguonies turinčias grupes titravimo įvairaus stiprumo bazėmis metodu. Baziniai centrai buvo įvertinti titruojant HCl rūgšties tirpalais. Kitas analizės metodas, alternatyvus Boehm'o titravimui, yra potenciometrinis titravimas, tačiau abu šie metodai negali nustatyti viso deguonies kiekio, esančio anglinėje medžiagoje, pavyzdžiui, esančio eterinėse ir karbonilo grupėse. Anglių paviršiaus cheminei sudėčiai apibūdinti taikoma infraraudonųjų spindulių spektroskopija. Be to, gana naudingas metodas identifikuojantis paviršiaus funkcines grupes yra difuzinė atspindinčioji spektroskopija (diffuse reflectance spectroscopy DRIFTS). Kiekybinės informacijos apie atskiras grupes ant anglinių medžiagų paviršiaus gali suteikti rentgeno spindulių fotoelektrinė spektroskopija (XPS). Temperature programmed desorption (TPD) metodu galima nustatyti visą deguonies kiekį, esantį skirtinguose aktyvintųjų anglių paviršiaus oksiduose kaitinant anglis iki skirtingo laipsnio. Taikant XPS metodą deguonis taip pat nustatomas, tai susiję su aktyvintųjų anglių mikroporine struktūra. Taikant skirtingus metodus duomenys geriau sutampa mezoporinių anglių atveju, todėl TPD metodas ypač tinka mažo poringumo anglių deguonies funkcinėms grupėms apibūdinti [11].

1.2.2. Anglių bazinių grupių prigimtis

Nagrinėjant anglių paviršiaus chemines savybes išskiriamos dvi skirtingos bazingumo priežastys. Pirmoji - tai paviršiaus funkcinės grupės, veikiančios kaip elektronų donoriai, ir π elektronai, esantys bazalinėse plokštumose. Dar vienas faktorius, į kurį reikia atsižvelgti tiriant anglių bazingumą, yra neorganinės mineralinės priemaišos.

León y León su bendradarbiais 1992 m. eksperimentiškai nustatė, kad protonai gali būti adsorbuoti anglių bazalinėmis plokštumomis vykstant elektrostatinei

sąveikai su grafeno struktūrų π elektronų sistema. Šie autoriai mano, kad egzistuoja $C\pi$ centrai, kuriuose vyksta donorinė – akceptorinė sąveika. Šie centrai veikia kaip Lewis bazės (t.y. elektronų porų donoriai), o sąveika gali būti išreikšta lygtimi:



Pagal šią hipotezę $C\pi$ centrai greičiausiai yra išsidėstę anglių kristalitu bazalinėse plokštumose, srityse, nutolusiose nuo kristalito pakraščių [14].

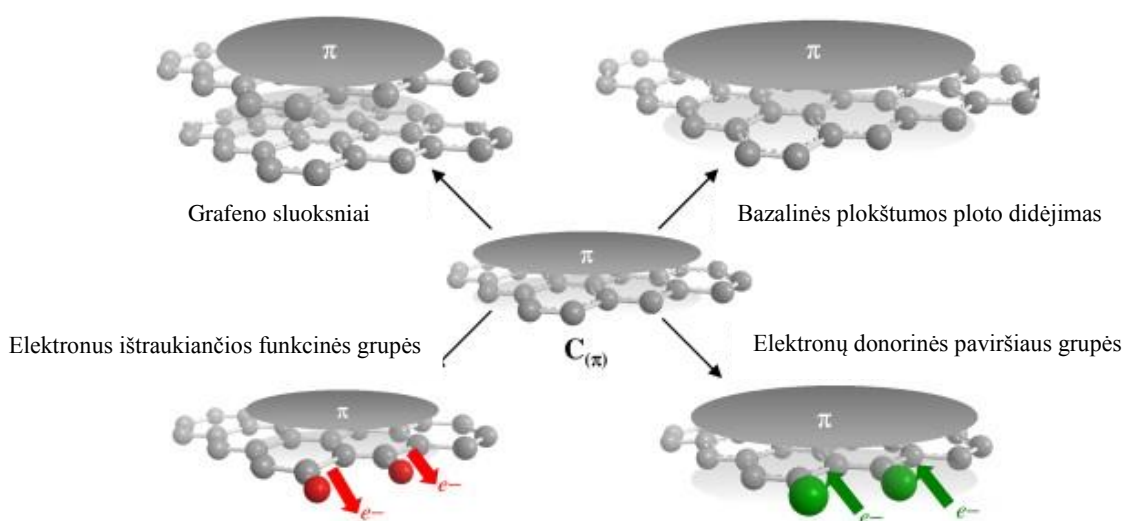
$C\pi$ centrų, kaip bazių, stiprumas labai priklauso nuo funkcinių grupių, esančių grafeno sluoksnio pakraščiuose, tipo ir kiekio. Kai bazalinių plokštumų pakraščiuose yra elektronus pritraukiančios funkcinės grupės (pavyzdžiui, deguonies turinčios paviršinės grupės), $C\pi$ centrų bazingumas sumažės, nes sumažės grafeno sluoksnių π elektronų tankis (4 pav.). Priešingai, jeigu yra elektronų donorinių funkcinių grupių, π elektronų tankis padidės, taigi padidės $C\pi$ centrų, kaip bazių, stiprumas.

Yra eksperimentinių duomenų, parodančių, kad protonai gali adsorbuotis ant bazalinių plokštumų dėl elektrostatinės sąveikos su grafeno struktūros π elektronų sistema. H_3O^+ katijonai ir bazalinės anglies paviršiaus plokštumos gali sudaryti struktūras dėl sąveikos tarp katijonų ir π elektronų, kurioje aromatiniai žiedai veikia kaip vandenilinio ryšio akseptoriai, priešjoniai atskirti tirpiklio užtikrina elektrinį neutralumą. Tačiau atrodo, jog bazalinių plokštumų bazingumas daug mažesnis nei pirono tipo grupių, pavyzdžiui, H_3O^+ ir pirono tipo struktūrų sąveikos energija dujų fazėje yra apie 30-40 kcal/mol didesnė negu ryšio tarp H_3O^+ ir bazalinių plokštumų energijos. Todėl galima manyti, kad visą bazinių anglių bazingumą nulemia pirono tipo grupės, jeigu tik yra pakankamai elemento deguonies jo paviršiuje. Tai patvirtina faktas, kad įvairių sintetinių ultragrynų grafitų, kurie gali būti laikomi anglinėmis medžiagomis, turinčiomis daug bazalinių plokštumų ir praktiškai jokių kitų elementų, tik anglių, $pH < 7$, tuo tarpu daugelio bazinių anglių pH būtų didesnis.

Pirono tipo struktūra yra sudaryta iš nesančių kaimynystėje karbonilo ir eterinės grupės, kurios išsidėsčiusios grafeno sluoksnio pakraščiuose. Manoma, kad šios grupės susidaro anglių paviršiuje, kai aukštoje temperatūroje

apdorotos anglis liečiasi su oru. Buvo nustatyta, kad aktyvintųjų anglių bazingumas padidėja po paviršiaus apdorojimo siekiant padidinti elemento azoto kiekį. Susidaro piridino tipo struktūros. Iki šiol labai mažai dėmesio buvo skiriama neorganinėms priemaišoms anglyse ir jų įtakai visam jų bazingumui, tačiau yra atlikti tyrimai lyginant plautų vandeniui ir neplautų anglių pH. Buvo nustatyta, kad anglių pH prieš plovimą 10,6, pelenų kiekis jose 6 %, tuo tarpu anglis kruopščiai praplovus vandeniui, anglių pH sumažėja iki 9,8, o pelenų jose 4,7 % [15].

Apibendrinant galima teigti, kad pirono tipo funkcinės grupės yra reikšmingiausios bazinės grupės, tačiau negalima nekreipti dėmesio ir į azoto turinčias grupes bei neorganines priemaišas. Manoma, kad išsamesniam anglių bazingumo apibūdinimui molekuliniam lygyje būtini tolimesni teoriniai ir eksperimentiniai tyrimai [16].



4 pav. Paviršiaus funkcinių grupių įtaka bazalinės plokštumos π elektronų tankiui.

1.3. Adsorbcijos mechanizmas

Norint aktyvintąsias anglis naudoti nuotekų valymui reikia gerai suprasti adsorbcijos mechanizmą. Adsorbcijos pusiausvyra ir adsorbcijos kinetika yra

du adsorbcijos proceso aspektai. Visuomet pageidautina rasti tokias anglis, kurios pasižymėtų ir didesne adsorbcine geba, ir didesniu adsorbcijos greičiu. Klasikinės empirinės adsorbcijos izotermos (Freundlich ir Langmuir lygtys) tinka daugelio organinių medžiagų adsorbcijai aprašyti, tačiau jos negali būti naudojamos aprašant metalų jonų adsorbciją plačiame pH intervale, nes šių modelių parametrai paprastai priklauso nuo pH verčių. Be to, šie empiriniai modeliai nesuteikia žinių apie tai, kaip vyksta metalų jonų adsorbcija. Siekiant išspręsti šias problemas pastaruosius kelis dešimtmečius buvo atliekama daug tyrimų. Metalų jonų adsorbcijos mechanizmui apibūdinti buvo sukurti keli paviršinių kompleksų susidarymo modeliai, galintys įvertinti įvairių faktorių (pH, joninės jėgos ir t.t.) įtaką. Buvo nustatyta, kad šie modeliai labai sėkmingai numato metalo jonų adsorbciją oksidais, aktyvintosiomis anglimis ir biosorbentais [17].

Aktyvintųjų anglių sudėtyje yra tam tikras neorganinių priemaišų kiekis, įvairiose anglyse jis svyruoja nuo 1 iki 15 – 20 %. Neorganinių priemaišų kiekis anglyse priklauso nuo anglių pirmtakų prigimties ir nuo jų apdorojimo metodo. Pagal pirmtako kilmę komercinės aktyvintosios anglys gali būti suskirstytos į anglis, gautas iš akmens anglies ir gautas iš biomasės [18]. Pelenuose, likusiuose iš šių žaliavų, yra beveik tie patys elementai: Na, K, Ca, Mg, Si, Al, Fe, P ir S, be to, aktyvintosiiose anglyse, gautose iš akmens anglies, būna sunkiųjų metalų [19]. Aktyvintųjų anglių bazingumą lemia tai, kad jose yra silikatų, fosfatų, sulfatų, karbonatų, oksidų/hidroksidų. Jeigu anglys gautos iš biomasės, aptinkama chloridų, nitratų ir organinių rūgščių druskų, pavyzdžiui oksalatų.

Neorganinių priemaišų sudėtis priklauso nuo aktyvintųjų anglių gamybos sąlygų. Neorganinės priemaišos liekančios anglyse gali būti suskirstytos į dvi grupes:

1. Vandenyje tirpūs junginiai, vyksta jų hidrolizės reakcijos. Tai šarminių ir šarminių žemių metalų oksidai, hidroksidai ir karbonatai.
2. Vandenyje netirpūs junginiai, arba tirpūs, tačiau nevyksta jų hidrolizė.

Neorganiniai junginiai nėra funkcinės anglių grupės. Jie egzistuoja „nepriklausomų“ kruopelių pavidalu, tačiau kaip ir funkcinės grupės gali prijungti protonus ir padidinti anglių bazingumą. Vandeniniuose tirpaluose vyksta neorganinių dalelių hidrolizės reakcijos ir jos palaipsniui tirpsta ir pereina į skystą fazę, t.y. bazingumas pernešamas nuo anglių paviršiaus į vandeninį tirpalą. Šį bazingumą galime vadinti homogenišku. Anglyse esančios neorganinės medžiagos bazingumas vandeniniame tirpale priklauso ne tik nuo šio junginio, kaip bazės, stiprumo, bet ir nuo jo tirpumo. Tačiau net menkai tirpūs Ca ir Mg hidroksidai ar karbonatai gali nulemti vidutiniškai bazinių tirpalų susidarymą ($9 < \text{pH} < 11$). Šios pH vertės yra gerokai didesnės negu daugumos anglių bazinių funkcinių grupių pK_a vertės, taigi gali būti, kad bazinės neorganinės priemaišos, jeigu jų pakankamai daug, labiausiai nulemia anglių bazingumą, ypač vandeniniuose tirpaluose. Manoma, kad tik tada, kai anglyse yra nemaži bazinių neorganinių junginių kiekiai, vandeninių suspensijų $\text{pH} > 10$.

Iš FTIR spektrų buvo nustatyta, kad aktyvintųjų anglių paviršiuje yra polinės funkcinės grupės (C=O, S=O, -OH), kurios gali sudaryti cheminius ryšius su metalų jonais ir nulemti jų adsorbciją. Pb(II) ir Zn jonų adsorbcija anglių paviršiuje gali vykti pagal du mechanizmus [20]:



Čia P⁻, HP - anglių paviršiuje esančios polinės grupės.

Kiekviena adsorbcinė vieta pasižymi tam tikru adsorbcijos energijos dydžiu. Visų pirma adsorbcija vyksta tose vietose, kurios turi didžiausią adsorbcijos potencialą, t.y., tos vietos pasižymi didžiausia adsorbcijos energija. Kai adsorbcijos procesas tęsiasi, šios didelės energijos vietos užimamos ir adsorbentas toliau adsorbuojasi ant mažesnę energiją turinčių vietų. Procesas tęsiasi tol, kol panaudojamos ir mažiausios energijos adsorbcinės vietos. Adsorbcinių vietų su skirtingu adsorbcijos potencialu kiekis ir pasiskirstymas priklauso nuo anglių prigimties, pavyzdžiui, komercinių anglių Minotaur

(Calgon Carbon Corporation ir PUR, RF pagamintų iš akmens anglių) atveju pirma, greičiausia, adsorbcijos stadija tęsiasi apie 1 val [21].

1.4. pH įtaka metalų jonų sorbcijai

Metalų šalinimas aktyvintosiomis anglimis labai priklauso nuo pH, kai pH yra nuo 1 iki 6. Ši įtaka mažiau reikšminga, kai $\text{pH} > 6$. Metalų adsorbcija šiek tiek padidėja, didėjant joninei jėgai, nes suspaudžiamas dvigubas elektrinis sluoksnis [22]. Metalų jonų šalinimo efektyvumas didėja, didėjant tirpalo pH, tai gali būti paaiškinama konkurencijos tarp vandenilio ir metalų jonų dėl paviršiaus vietų sumažėjimu. Taip pat didėjant pH mažėja adsorbentų paviršiaus teigiamas krūvis, dėl to silpnėja elektrostatinės atostūmio jėgos tarp paviršiaus ir metalų jonų. Taigi metalų jonų adsorbcija didėja, kai $\text{pH} > 6$, o Pb(II) ir Zn(II) jonai nusėda hidroksidų $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ir $\text{Pb}(\text{OH})_2$ pavidalu [20]. Pb(II) jonų adsorbcijos ant komercinių aktyvintųjų anglių, gautų iš palmių kamienų žievės, rezultatai parodė, kad Pb(II) jonų adsorbcija buvo didesnė, kai tirpalo pH 5, negu tuo atveju, kai tirpalo pH 3. Tai aiškinama mažesne konkurencija tarp protonų ir Pb(II) jonų, kai pH vertė didesnė [23].

1.5. Dažikliai ir jais užterštų nuotekų valymas

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 [24].

Dažikliai plačiai naudojami dažų gamybos, tekstilės, gumos, odos, popieriaus, plastiko, kosmetikos ir kitose pramonės šakose. Spalvotos nuotekos susidaro dažų pramonėje, o taip pat tekstilės ir kitose pramonės šakose. Kadangi pasirenkami tokie dažikliai, kurie būtų atsparūs skilimui, nieko

nuostabaus, kad biologiškai valant nuotekas tik nedaugelis iš jų suskyla. Iš 100 ištirtų azodažiklių tik keletas aerobinėmis sąlygomis suskyla. Azodažiklių stabilumas aerobinėmis sąlygomis tiesiog proporcingas jų molekulių sudėtingumui [25]. Vandens, užteršto organiniais dažikliais, spalva sumažėja tuomet, kada suyra $-N=N-$, $-C=C-$ ryšiai, heterocikliniai ir aromatiniai žiedai [26]. Sudėtinga aromatinė dažiklių struktūra atspari šviesos poveikiui, ozonui, sunkiai suyra biologiškai. Skylant dažikliams atsipalaiduoja toksiški aminai. Platus azodažiklių vartojimas parodė, kad kai kurie iš jų ar jų skilimo produktai, pavyzdžiui, aromatiniai aminai yra kancerogeniški. Taip pat atsipalaiduoja dažiklių sudėtyje buvę sunkieji metalai: Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II). Pavyzdžiui, tekstilės pramonės nuotekose chromo koncentracija būna nuo 0,35 iki 170 mg/L, Cu(II) – 0,12-4,2 mg/L, Ni – 0,1-0,96 mg/L, Pb – 0,1-4,0 mg/L, Zn – 0,1-58 mg/L, Mg – 0,5-10 mg/L.

Tekstilės pramonės nuotekų valymui ir dažiklių šalinimui naudojami trijų rūšių metodai: fizikiniai, cheminiai ir biologiniai [27]. Vienas iš nuotekų valymo metodų yra adsorbcijos metodas. Jis naudojamas tuomet, kai šalinami teršalai biologiškai neskyla. Tekstilės pramonės nuotekose paprastai būna 0,6 – 0,8 g/l dažiklio. Spalvos pašalinimas yra dažiklių adsorbcijos ant sorbentų rezultatas. Šio proceso efektyvumas priklauso nuo dažiklio ir sorbento sąveikos prigimties ir laiko, sorbento paviršiaus, jo porų struktūros, sorbentų dalelių dydžio, dažiklio molekulių dydžio ir struktūros, dažiklio koncentracijos, temperatūros, terpės pH [28].

Dažikliams adsorbuoti naudojami ceolitai, kurie sorbcinėms savybėms pagerinti modifikuojami įvairiomis cheminėmis medžiagomis, pavyzdžiui, katijoninėmis PAM. Buvo tiriama kolonėlės aukščio įtaka dažiklio (Geltonojo 176) spalvos pašalinimo efektyvumui. Kolonėlė buvo regeneruojama naudojant NaCl ir NaOH tirpalų mišinį. Nustatyta temperatūros įtaka desorbcijai: didėjant temperatūrai nuo 30 iki 60 °C, desorbcijos efektyvumas padidėja nuo 23 iki 90,6 % [29].

Trifenilmetanų grupės dažikliui metilo violetiniam šalinti iš nuotekų, susidarančių gaminant spausdinimo dažus, dažant šilką, popierių, odą, buvo

panaudotas dumblas ir sojos išspaudos. Šios atliekos pasižymėjo geromis sorbcinėmis savybėmis. Buvo ištirta sorbcijos efektyvumo priklausomybė nuo sąveikos su valomomis nuotekomis laiko, dažiklio koncentracijos, pH. Didėjant temperatūrai, atliekos sugeria daugiau dažiklio per tą patį sąveikos laiką, didėjant dažiklio koncentracijai, nuotekų išvalymo laipsnis šiek tiek sumažėjo. Didžioji dažiklio dalis (70-80 %) sugerama per 1 val. Metilo violetinio desorbcija atlikta naudojant HCl tirpalą, kurio pH 3 [30].

Nustatyta, kad potencialus metalo kompleksinių dažiklių sorbentas yra pušų pjuvenos, galinčios išvalyti vandenį, kuriuose dažiklio koncentracija nuo 500 iki 2000 mg/L. Dažiklio adsorbcija didėja mažinant pjuvenų dalelių dydį, didinant adsorbento masę. Mažėjant pH, adsorbcinė talpa didėja, nes adsorbento paviršius tampa teigiamas. Adsorbcijai turi įtakos sąveikos laikas, nustatyta, kad pusiausvyra pasiekama per 120 min., o pusiausvyrai pasiekti būtinas laikas nepriklauso nuo pradinės dažiklio koncentracijos. Nustatyta, kad metalo kompleksinio dažiklio adsorbcijai ant pjuvenų aprašyti geriausiai tinka Langmiuro izoterma [31].

Kongo raudonasis yra pirmas sintetinis dažiklis, kuriuo buvo galima tiesiogiai dažyti medvilnę. Kongo raudonojo yra tekstilės, dažymo ir spausdinimo, popieriaus, gumos ir plastmasės pramonės nuotekose. Tai azodažiklis, kurio molekulės paviršiaus plotas $557,6 \text{ \AA}^2$. Šis dažiklis turi stabilią molekulės struktūrą, todėl sunkiai biologiškai skyla. Tačiau nuotekas, kuriuose yra Kongo raudonojo, galima valyti fizikocheminiais arba cheminiais metodais. Tokioms nuotekoms valyti gerai tinka adsorbcija naudojant aktyvintą anglį. Aktyvintosios anglis buvo panaudotos toksiško dažiklio Kongo raudonojo šalinimui. Ištirta įvairių faktorių įtaka (pradinės dažiklio koncentracijos, sąveikos laiko, pH ir temperatūros) Kongo raudonojo adsorbcijai naudojant tą patį aktyvintųjų anglių kiekį (1g/l). Tyrimas atliktas statinėmis sąlygomis, tirpalą nuolat maišant. Maksimali dažiklio adsorbcija (apie 100 %) nustatyta, kai tirpalo pH 2, o dažiklio koncentracija 50-100 mg/l. Dažiklio adsorbcijos kinetiniai duomenys geriausiai atitiko pseudoantrojo laipsnio kinetinį modelį. Taip pat pasiūlytas kinetinis modelis dažiklio

desorbcijai iš aktyvintųjų anglių. Nustatyta, kad dažiklio desorbcijai geriau tinka ne katijoninės, bet anijoninės paviršinio aktyvumo medžiagos (APAM). Dažiklio desorbcija paviršinio aktyvumo medžiagomis (PAM) palyginta su jo desorbcija naudojant skirtingų pH verčių vandeninius rūgšties ir šarmo tirpalus. Nustatyta, kad dažiklį geriau iš anglių pašalina PAM [32]. Be aktyvintųjų anglių, Kongo raudonojo adsorbicija buvo tiriama naudojant sorbentą – hektoritą [33] arba Ni(OH)₂ ir NiO nanoplokšteles [34].

Jonizuota Kongo raudonojo forma turi neigiamą krūvį, todėl anijonai gali gerai adsorbuotis ant teigiamai įkrauto paviršiaus. Vario(II) katijonai gali neutralizuoti Kongo raudonojo neigiamą krūvį. Tarp Kongo raudonojo ir vario(II) jonų gali susidaryti kompleksinis junginys [35]. Konkuruojanti Kongo raudonojo ir vario(II) jonų sorbcija chitozano hidrogelio granulėmis buvo tiriama binarinėje sistemoje. Norint išsiaiškinti jų tarpusavio sąveikos įtaką, buvo atlikti kinetiniai tyrimai ir spektrinė analizė. Nustatyta, kad chitozano granulės geriau adsorbuoja Kongo raudonąjį ne iš mišinio, bet iš atskiro tirpalo. Pridėjus vario(II) druskos, Kongo raudonojo adsorbicija sumažėja 25 %. Tuo tarpu vario(II) adsorbicija, tirpale esant Kongo raudonajam, padidėjo. Adsorbicija iš mišinio sumažėja todėl, kad abu adsorbatai konkuruoja dėl amino ir hidroksilo grupių, kurias turi adsorbentas. Binarinėje adsorbicinėje sistemoje tarp Kongo raudonojo ir vario(II) jonų susidaro kompleksinis junginys. Vario(II) jonai chitozano granulėse prisitvirtina laisvų jonų pavidalu arba komplekso su Kongo raudonuoju pavidalu. Tai padidina adsorbuoto Cu(II) kiekį. Chitozanas geriau sugeria laisvus vario(II) jonus, negu Kongo raudonojo ir vario(II) jonų kompleksą. Nustatyta, kad Kongo raudonojo ir vario(II) kompleksinis junginys trukdo laisvų vario(II) jonų adsorbicijai [35].

1.6. Vario(II) jonų šalinimas iš vandeninių tirpalų

Vario(II) jonai kaip pavojingas teršalas dažnai sutinkamas metalurgijos, galvanikos, spausdinimo plokščių, trašų pramonėje. Jei ilgą laiką žmogaus organizmas gauna per didelį Cu(II) kiekį, gali būti pažeistos kepenys.

Vario(II) jonų koncentraciją nuotekose galima mažinti įvairiais metodais: elektrocheminiais, atvirkštinio osmoso arba naudojant cheminius reagentus [36]. Tačiau šie metodai yra per brangūs, kai Cu(II) jonų koncentracijos nedidelės. Viena iš alternatyvų yra adsorbcijos metodų taikymas naudojant ceolitus arba aktyvintąsias anglis [4].

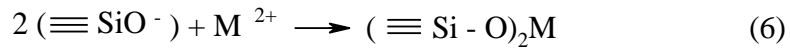
Granuliuotosios aktyvintosios anglis, gautos iš graikinių riešutų kevalų cheminės aktyvacijos 400 °C temperatūroje būdu, naudojant cinko arba kalio chloridą, panaudotos vario(II) jonų šalinimui. Gautų aktyvintųjų anglių kaip adsorbento tinkamumas tikrintas šalinant vario(II) jonus nuotekose. Vario(II) jonų adsorbcijai tirti buvo taikomi Freundlichio ir Langmiuro adsorbcijos modeliai [37]. Vario(II) adsorbcijos eksperimentiniai rezultatai sutapo su Freundlichio modeliu. Taip pat buvo tirta ir vario(II) jonų adsorbcijos kinetika. Bandymo metu naudoti skirtingų pradinių koncentracijų vario(II) tirpalai. Esant pradinei koncentracijai tirpale iki 300 mg/L, adsorbcijos greitis didesnis proceso pradžioje. Per pirmąsias 30 min. sugeriami 63 % vario(II) jonų, vėliau adsorbuotas vario(II) jonų kiekis didėja nežymiai ir po 60 min. pasiekiami pusiausvyra. Tačiau pradinis proceso greitis sumažėja, kai pradinė vario(II) koncentracija mažesnė (50 mg/L). Daroma išvada, kad tokius kitimus lemia lėtesnė adsorbato difuzija pro skysčio plėvelę, gaubiančią adsorbento dalelių paviršių.

1.7. Konkurencinė adsorbcija (mišrūs tirpalai)

Vykstant adsorbcijai iš mišrių tirpalų gali pasireikšti sinergizmas (iš mišinio atskiri adsorbatai sugeriami geriau negu iš vienkomenčių tirpalų) arba antagonizmas (iš mišraus tirpalo atskirų adsorbatų sugeriami mažiau negu iš vienkomenčių tirpalų). Galimas trečias atvejis, kai kito komponento buvimas mišriame tirpale neturi įtakos pirmojo adsorbato adsorbcijai. Dažiklių rūgštinio mėlynojo-25, bazinio mėlynojo-9, bazinio violetinio-3 ir katijonų švino(II), nikelio(II), cinko(II) ir kadmio(II) adsorbcija mineraliniais sorbentais klinoptilolitu ir erionitu buvo tirta vienkomenčių ir binarinėse sistemose.

Vykstant adsorbicijai iš mišrių tirpalų antagonistinis efektas pasireiškė tuo atveju, kai tirpale buvo baziniai (katijoniniai) dažikliai ir sunkiųjų metalų jonai [38]. Taip pat buvo tirta boro ir malono rūgšties ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$) įtaka Pb(II) jonų sorbcijai. Boro rūgštis padidina Pb(II) adsorbiciją, ypač kai pH 5, tuo tarpu malono rūgštis žymiai sumažina metalų jonų adsorbiciją esant pH vertėms pH 3 ir pH 5, nes susidaro švino malonato kompleksas [39]. Nuotekose, susidarančiose dažų pramonėje, yra ir dažiklių, ir sunkiųjų metalų: Cd(II), Cu(II), Ni(II). Jie adsorbuojasi konkuruodami tarpusavyje ir modifikuoja sorbentą. Kaip adsorbentas buvo pasiūlytas anglių pelenai, kurio pagrindinės sudėtinės dalys yra Si, Al ir Fe oksidai bei neišdegusi anglis. Buvo tirta dažiklio metileno mėlynojo, adsorbuoto ant anglių pelenų paviršiaus, įtaka Cd(II), Cu(II) ir Ni(II) jonų šalinimo iš mišraus dažiklio ir metalų katijonų tirpalo efektyvumui. Nustatyta, kad fly ash modifikavus 2 N NaOH, tuo pačiu sorbentu galima šalinti metileno mėlynojo dažiklį ir Cd(II), Cu(II) ir Ni(II) jonus, didžiausias efektyvumas pasiekiamas, kai sąveikos laikas 60 min. Dažiklis adsorbuojasi ant anglių pelenų, nustatyta, kad naujas sorbento paviršius pasižymi didesniu giminingumu vario(II) jonams negu Cd(II) ir Ni(II). Tai gali būti paaiškinta tuo, kad esant pH 4,8 – 5,3 susidaro vario(II) tetrahidratiniai kompleksai. Vario(II) tetrahidratinių kompleksų mobilumas didesnis lyginant su Cd(II) ir Ni(II) heksakompleksais. Didelis adsorbicijos efektyvumas nustatytas tuomet, kai sunkiųjų metalų jonų koncentracijos mažesnės nei 0,01 mol/L, tokiu atveju anglių pelenai tinkamas vienalaikiam sunkiųjų metalų ir metileno mėlynojo pašalinimui iš nuotekų, susidariusių dažiklių pramonėje. Kai teršalų koncentracija didėja, pasireiškia konkurencija dėl adsorbicijos centrų, tai sumažina atskirų teršalų šalinimo efektyvumą. Metileno mėlynasis gali veikti kaip papildoma, kompleksus galinti sudaryti medžiaga, todėl adsorbavęsis ant anglių pelenų paviršiaus gali padidinti sorbento giminingumą sunkiųjų metalų jonams. Šio dažiklio molekulės, kurias sudaro trys aromatiniai žiedai, gali veikti kaip elektronų donoras sąveikoje su sunkiųjų metalų jonais. Sunkiųjų metalų ir dažiklių šalinimas anglių pelenais priklauso nuo pH: Cd(II), Ni(II) ir Cu(II) jonų adsorbuota mažiausiai, kai

anglių pelenai buvo apdoroti 2N HCl. Tokį poveikį sukelia teigiamas paviršiaus krūvis, pasireiškia atostūmio jėgos tarp paviršiaus ir metalo jonų. Anglių pelenus apdorojus NaOH tirpalu atsiranda naujų aktyvių adsorbcijos centrų, leidžiančių susidaryti metalų kompleksams sorbento paviršiuje [40].:



1.8. Aktyvintųjų anglių modifikavimo metodai

Nors aktyvintųjų anglių, kaip adsorbentų, efektyvumas yra plačiai ištirtas, atliekama vis daugiau aktyvintųjų anglių modifikavimo tyrimų, siekiant padidinti jų giminingumą tam tikriems teršalams, šalinamiems iš įvairių tipų pramoninių nuotekų. Todėl svarbu suprasti, kokie faktoriai turi įtakos aktyvintųjų anglių adsorbcinei talpai, kad modifikuodami galėtume suteikti tokias fizikines ir chemines savybes, kurios padidintų aktyvintųjų anglių giminingumą metalų jonams, neorganiniams ar organiniams junginiams, esantiems vandeniniuose tirpaluose [41].

Šie faktoriai – tai savitasis paviršiaus plotas, porų pasiskirstymas pagal dydį, porų tūris, paviršiaus funkcinės grupės. Paprastai adsorbcinė talpa didėja didėjant savitajam paviršiaus plotui, nes yra pakankamai adsorbcijos vietų. Mikroporų kiekis glaudžiai susijęs su aktyvintųjų anglių sudėtimi, priklauso nuo aktyvacijos laipsnio ir nuo to, kiek kartų anglis regeneruota. Aktyvintųjų anglių modifikavimo metodai gali būti suskirstyti į tris grupes. Tai cheminis, fizikinis ir biologinis modifikavimas [1]. Pastaraisiais metais tapo populiarus aktyvintųjų anglių modifikavimas mikrobangine radiacija. Šis metodas pasižymi mažomis laiko ir energijos sąnaudomis, o apdorotos anglis – cheminiu reaktyvumu [42]. Liu su bendradarbiais modifikavo iš bambukų gautas aktyvintąsias angliš mikrobangų krosnyje N₂ atmosferoje. Po modifikavimo sorbento paviršiuje sumažėjo rūgštinių grupių, tačiau padidėjo paviršiaus bazingumas ir padidėjo pH_{NKT}. Šios anglis pasižymėjo didesne

dažiklio metileno mėlynojo adsorbicini geba ir didesniu adsorbicijos greičiu [43].

Aktyvintosios anglis, gautos iš kokoso riešutų kevalų, buvo modifikuojamos 10 ir 15 % natrio acetato tirpalais. Jos buvo panaudotos vario(II) jonų adsorbicijai tirti kolonėlėje dinaminėmis sąlygomis. Modelinės nuotekos, kuriose vario(II) jonų koncentracija 258 mg/L, buvo filtruojamos pro dvi atskiras kolonėles: viena užpildyta neapdorotomis, kita – modifikuotomis aktyvintosiomis anglimis. Nemodifikuotos aktyvintosios anglis adsorbavo 20 mg/g vario(II) jonų, o modifikuotos 10 % natrio acetato tirpalu – 33 mg/g. Didžiausia sorbcine geba (45 mg/g) pasižymėjo 15 % natrio acetatu modifikuotos anglis, jų sorbcinė geba 2,2 karto didesnė negu neapdorotų aktyvintųjų anglių. Aktyvintasis anglis, modifikuotas 10 ir 15 % natrio acetato tirpalais, regeneravus 0,71 M natrio šarmu, adsorbicija padidėjo iki 60 mg/g, tai yra adsorbuota 3 kartus daugiau nei nemodifikuotomis aktyvintosiomis anglimis. Modifikuotos aktyvintosios anglis adsorbavo vario(II) jonų daugiau todėl, kad padidėjo funkcinių karboksigrupių skaičius absorbento paviršiuje [44]. Manoma, kad vario(II) jonų adsorbicija vyksta pagal jonų mainų mechanizmą, sorbentas veikia kaip katijonitas:



Kiti autoriai tyrė vario(II) jonų adsorbicijos priklausomybę ne tik nuo tirpalo pH, temperatūros, bet ir nuo tirpalo maišymo greičio bei aktyvintųjų anglių masės [45]. Buvo nustatyta, kad didinant maišymo greitį nuo 300 iki 900 apsisukimų per minutę arba temperatūrą nuo 31 iki 65 °C tirpale likusių vario(II) jonų kiekis žymiai sumažėja, adsorbicija didėja. Ištirta pH įtaka: kai pH 1, beveik visas vario(II) jonų kiekis lieka tirpale, ir aktyvintosios anglis jų neadsorbuoja, bet padidinus tirpalo pH iki pH 5, adsorbicija vyksta labai efektyviai. Kai pH 10, didžiausia vario(II) jonų dalis nusėda vario(II) hidroksido pavidalu, kuris gali būti adsorbuojamas. Taip pat šio tyrimo metu nustatyta, kad padidinus aktyvintųjų anglių masę nuo 1 iki 2 gramų tokiam pat pradiniam vario(II) jonų kiekiui sugerti, po tam tikro laiko tirpale vario(II) jonų

lieka mažiau. Tokia tendencija aiškinama didesniu adsorbicinių centrų skaičiumi.

Yra žinoma, kad aktyvintųjų anglių paviršius pasižymi rūgštinėmis, bazinėmis savybėmis arba yra neutralus. Apdorojant aktyvintąsias anglys paviršiaus funkcinės grupės gali pasikeisti, pokyčiai priklauso nuo jų prigimties. Manoma, kad cheminių medžiagų pašalinimas aktyvintosiomis anglimis vyksta susidarant paviršiniams kompleksams tarp sugeriamų dalelių ir paviršiaus funkcinų grupių [46].

Tai ypač svarbu neorganinių medžiagų ir metalų jonų šalinimo iš vandeninių tirpalų atveju, kai aktyvintosios anglys paprastai yra mažiau efektyvios, lyginant su organinių junginių pašalinimu. Aktyvintųjų anglių modelį galima įsivaizduoti taip: tai tinklas defektuotų heksagoninių anglies plokštumų, kurios tarpusavyje surištos alifatiniais tilteliais. Į šį tinklą gali būti įsiterpę ir heteroatomai (S, N, O). Panašiai kaip organiniuose junginiuose, heteroatomai, esantys paviršiuje, nulemia funkcinų grupių prigimtį ir jos reaguoja su įvairiomis cheminėmis medžiagomis panašiu būdu. Rūgštinės ir bazinės funkcinės grupės suteikia aktyvintųjų anglių paviršiui polinių savybių, šių paviršiaus funkcinų grupių jonizacija labai priklauso nuo tirpalo pH. Anglių paviršius, besiliečiantis su tirpalu, įgyja krūvį. Keičiant terminio arba cheminio apdorojimo sąlygas galima gauti specialios paskirties adsorbentus, kadangi didinant arba mažinant funkcinų grupių kiekį, galima padidinti arba sumažinti aktyvintųjų anglių paviršiaus gebą jonizuotis [47].

Tai nulemia aktyvintųjų anglių adsorbicinės talpos padidėjimą arba sumažėjimą bei jos atrankumą tam tikram adsorbatui dujinėje arba skystoje fazėje [48].

1.8.1. Apdorojimas rūgštimi

Geresnei metalų jonų sugerčiai iš vandeninių tirpalų, anglių paviršius modifikuojamas siekiant padidinti rūgštinių paviršiaus funkcinų grupių kiekį. Šios funkcinės grupės – tai karboksi, karbonilo, laktono, hidroksilo ir

karboksigrupių anhidrido. Jos gali adsorbuoti sunkiųjų metalų jonus susidarant chelatiniams kompleksams [49]:



1.8.2. Apdorojimas bazėmis

Tiriant aktyvintųjų anglių apdorojimo bazėmis poveikį metalo jonų sorbcijai, pastebėta, kad metalų jonų sugertis sumažėja. Park ir Jang nustatė, kad Cr(VI) adsorbcija sumažėjo apie 2 kartus naudojant aktyvintąsias anglias, apdorotas natrio šarmu [50]. Šį sumažėjimą jie aiškina paviršiaus ploto arba mikroporų tūrio sumažėjimu. Manoma, kad šarminėje aplinkoje OH⁻ jonai reaguoja su aktyvintųjų anglių paviršiaus funkcinėmis grupėmis. Nustatyta, kad aktyvintųjų anglių, apdorotų natrio šarmu, paviršiuje padidėja fenolinių funkcinių grupių koncentracija. Tyrimai, atlikti naudojant bazėmis apdorotas anglias, parodė, kad šis sorbentų paruošimas turi teigiamą poveikį organinių medžiagų sugerčiai iš vandeninių tirpalų. Apdorojus aktyvintąsias anglias dujiniu amoniaku 400-800°C temperatūroje fenolio adsorbcija iš vandeninio tirpalo padidėjo iki 29 % [51]. Be to, apdorojus amoniaku aktyvintųjų anglių paviršių 650-700°C temperatūroje ir perchlorato adsorbcija padidėjo 4 kartus [52, 53].

1.8.3. Apdorojimas plazma

Kadangi įprastinis apdorojimas oksiduojančiomis medžiagomis sumažina aktyvintųjų anglių paviršiaus plotą, bandoma taikyti alternatyvius metodus, galinčius padidinti rūgštinių paviršiaus funkcinių grupių kiekį be nepageidaujamo poveikio. Vienas iš perspektyvių metodų yra apdorojimas deguonies plazma. Egzistuoja hipotezė, kad plazmos dalelės nesiskverbia į vidinę anglių struktūrą, nes deguonies radikalai pasižymi dideliu aktyvumu ir pakeičia paviršių, nepaveikdami mikroporingumo. Ši hipotezė gali būti patvirtinta atliktais tyrimais, kuriais nustatyta, kad funkcinės grupės, atsiradusios apdorojus paviršių deguonies plazma, yra išsidėsčiusios išoriniame

paviršiuje, o apdorojus anglis vandeniniais $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ir H_2O_2 tirpalais, funkcinės grupės susidaro ir išoriniame, ir vidiniame paviršiuje. Tačiau apdorojus aktyvintąsias anglis helio ir deguonies plazma, paviršiaus plotas sumažėjo 22,5 % dėl porų sienelių destrukcijos. Taigi, ne visuomet apdorojimas plazma nepažeidžia adsorbento struktūros [54].

1.8.4. Impregnavimas kitomis cheminėmis medžiagomis

Aktyvintųjų anglių paviršiaus modifikavimas yra patrauklus būdas sunkiųjų metalų šalinimo efektyvumui didinti. Skirtingų metalų jonai pasižymi skirtingu giminingumu įvairioms paviršiaus funkcinėms grupėms. Modifikavimas gali būti atliktas adsorbuojant anglių paviršiumi organinius junginius, nes gerai žinoma, kad aktyviosios anglys efektyviai juos sugeria iš vandeninių tirpalų. Paviršiaus modifikavimui Ravindran ir kt. aktyvintąsias anglis impregnavo 8-hidroksichinolinu ir buvo nustatyta, kad anglys adsorbavo daug daugiau kadmio(II), švino(II) ir cinko jonų [55].

Lakov ir kt. modifikavo aktyvintąsias anglis 3-metil-1-fenil-pirazolonu-5(HMPP). Vario(II) jonų adsorbcija padidėjo 50 %, nors savitasis paviršiaus plotas sumažėjo 80 % [56]. Monser ir Adhoum apdorojo aktyvintąsias anglis amonio tetrabutilamoniu (TBA) arba natrio dietilditiokarbamatu (SDDC) ir nustatė, kad apdorojus aktyvintąsias anglis tetrabutilamoniu, cianido jonų pašalinta 5 kartus daugiau, o apdorojus natrio dietilditiokarbamatu, vario(II) jonų sorbcija padidėjo 4 kartus, taip pat padidėjo ir Zn(II), Cr(VI) adsorbcija atitinkamai 4 ir 2 kartus. Manoma, kad jonų pašalinimas vyko ne tik dėl adsorbcijos aktyvintosiomis anglimis, bet ir dėl jonų mainų su impregnuojančių medžiagų molekulių funkcinėmis grupėmis. Aktyvintųjų anglių modifikavimui taip pat buvo pasirinkta citrinų rūgštis, kadangi yra biologiškai skali ir plačiai naudojama maisto ir farmacijos pramonėje. Anglys buvo modifikuojamos 1 M citrinų rūgšties tirpalu, o po to paveiktos 1 M NaOH tirpalu vario(II) jonų adsorbcijai pagerinti. Nustatyta, kad po paviršiaus modifikavimo savitasis paviršiaus plotas sumažėjo 34 %, o nulinio krūvio

taškas (pH_{NKT}) pakito 0,5 vieneto [54]. Buvo tiriama vario(II) adsorbcijos kinetika ir pusiausvyra, o jai aprašyti naudotos Langmiuro ir Freundlichio (Langmuir and Freundlich) izotermų lygtys. Pusiausvyros tyrimai parodė, kad modifikavimas citrinų rūgštimi padidino anglių sorbcinę gebą nuo 6,14 mg/g iki 14,92 mg/g, t.y. adsorbcija padidėjo 140 %. Kuo didesnė pradinio tirpalo pH vertė, tuo geriau vyko vario(II) adsorbcija. Pradinio tirpalo pH vertės įtaka modifikuotų anglių atveju buvo nedidelė, tačiau ji reikšminga, kai naudojamos nemodifikuotos anglys. Modifikuotos anglys gerai sugėrė metalo jonus plačiame pH verčių intervale. Ištyrus adsorbcijos kinetiką nustatyta, kad vario(II) jonų adsorbcija modifikavus anglys vyksta lėčiau negu nemodifikavus, tačiau modifikavimas nepakeičia išorinės ir vidinės difuzijos savybių. Manoma, kad adsorbcijos kinetika sulėtėja todėl, kad adsorbento ertmės užpildomos citrinų rūgšties molekulėmis ir tai apsunkina metalo jonų pernašą iš tirpalo prie adsorbcijos centrų [58].

Aktyvintųjų anglių paviršiaus savybės pakito po humuso rūgščių adsorbcijos, nes humuso rūgštys pasižymi giminingumu metalo jonams. Kadangi humuso rūgštys pasižymi geba su metalų jonais sudaryti kompleksus, ši savybė gali būti pritaikyta komplekso susidarymui anglių paviršiuje. Humuso rūgščių įtaka metalų jonų adsorbcijai buvo tiriama tirpale esant ir kitoms kompleksams su metalų jonais galinčioms sudaryti medžiagoms, t.y. citrinų rūgščiai arba EDTA. Buvo nustatyta, kad egzistuoja kritinė humuso rūgščių koncentracija: kai ji mažesnė už kritinę, vario(II) jonų adsorbcija mažėja, kai didesnė – padidėja. Be to, buvo nustatyta, kad aktyvintųjų anglių sorbcinė geba vario(II) jonams padidėja, didėjant tirpalo joninei jėgai. Vario(II) adsorbcija padidėja, kai tirpale yra citrinų rūgšties, tačiau EDTA šią sorbciją šiek tiek sumažina [59].

Aktyvintosios anglys impregnuojamos cheminėmis medžiagomis dėl kelių priežasčių [1]. Viena iš jų – skatinti aktyvintųjų anglių ir impregnuojančių medžiagų sinergetinį veikimą. Kita svarbi įgyjama aktyvintųjų anglių savybė – padidėjęs jų katalitinis veikimas. Trečia priežastis yra ta, kad impregnuojanti medžiaga gali pasiskirstyti dideliame vidinio paviršiaus plote, kuris prieinamas

reikiamam reagentui. Tiriama, kokie galėtų būti impregnuotų anglių gavimo pramoniniai metodai. Šiam tikslui galėtų būti naudojamos besisukančios krosnys ar vonios su tam tikrais skysčiais. Tam tikrais atvejais, kai impregnuojanti medžiaga yra hidroksidų, karbonatų, chromatų ar nitratų formos, aktyvintosios anglys veikiama termiškai (150-200 °C temperatūroje), kad suskiltų anijonai.

Taip pat ištirta, kad aktyvintųjų anglių impregnavimas sidabro(I) arba nikelio(II) junginiais padidina cianidų pašalinimo iš vandeninių tirpalų efektyvumą [60]. Apdorojus aktyvintąsias anglys sidabro(I) druska, cianidų pašalinama 2 kartus daugiau, nei impregnavus nikelio(II) druska ir net 4 kartus, lyginant su neapdorotomis anglimis. Cianidų sugertis impregnuotomis anglimis gali vykti dėl adsorbcijos ar jonų mainų būdu, arba susidarant kompleksams: $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$. Ištirtas aktyvintųjų anglių, impregnuotų tetrabutilamoniu ir variu(II) efektyvumas šalinant ftalatus iš pramoninių nuotekų. Nustatyta, kad variu(II) impregnuotų aktyvintųjų anglių sorbcinė talpa yra beveik 2 kartus didesnė negu neapdorotų, o tetrabutilamoniu impregnuotos aktyvintosios anglys ftalatų sugeria 1,7 karto daugiau negu neapdorotos anglys [61].

Aktyvintųjų anglių impregnavimas metalų druskomis, siekiant pagerinti adsorbcinę talpą, taip pat yra tiriamas. Apdorojus aktyvintąsias anglys geležies(III) druskos tirpalu arseno(V) pašalinta 10 kartų daugiau, lyginant su neapdorotomis anglimis. Šis adsorbcijos padidėjimas aiškinamas geležies arsenato kompleksų susidarymu [62]. Buvo tiriamas aliuminio druska impregnuotų aktyvintųjų anglių efektyvumas šalinant fluorida jonus iš vandeninių tirpalų. Aktyvintosios anglys impregnuojamos aliuminio nitrato tirpalu, o po to kaitintos inertiškoje aplinkoje 300°C temperatūroje. Buvo nustatyta, kad impregnuotų aktyvintųjų anglių adsorbcinė talpa fluorida jonams yra nuo 3 iki 5 kartų didesnė, negu neimpregnuotų anglių. Optimalus aktyvintųjų anglių impregnavimui naudoto aliuminio nitrato tirpalo pH 3,5. Kai $\text{pH} < 3$, aliuminis ant aktyvintųjų anglių nesiadsorbuoja, kai $\text{pH} > 4$, impregnavimas negalimas, nes tirpale susidaro nuosėdos [63]. Impregnavus aktyvintąsias anglys geležimi(III) ir po to aukštoje temperatūroje apdorojus

amoniaku padidėja ištirpusių organinių medžiagų pašalinimas iš gamtinių vandenų [64]. Nustatyta, kad aktyvintųjų anglių impregnavimas vandenilio fluoridu turi teigiamą poveikį gyvsidabrio(II) adsorbicijai: adsorbcinė talpa dinaminėmis sąlygomis padidėja nuo 2 iki 3 kartų, lyginant su neapdorotomis aktyvintosiomis anglimis [65].

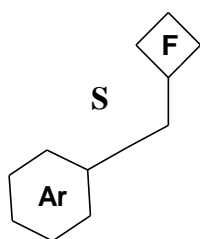
Geležimi(III) impregnuotos aktyvintosios anglis buvo panaudotos Cu(II) šalinti. Nustatyta, kad impregnuotos geležies(III) druska anglis pasižymi didesne vario(II) adsorbicija, tai aiškinama paviršiaus komplekso susidarymu. Atlikus adsorbicijos tyrimus kolonėlėje dinaminėmis sąlygomis nustatyta, kad modifikuotos geležimi(III) anglis tiktų filtrui užpildyti ir rūgštinėms vario(II) jonais užterštomis nuotekoms valyti [66].

Atominės adsorbcinės spektroskopijos pagalba analizę galima atlikti greitai, tačiau aplinkos pavyzdžiuose sunkiųjų metalų jonų nustatymas sudėtingas dėl mažų šių jonų koncentracijų. Šie sunkumai gali būti įveikti naudojant koncentravimo – atskyrimo metodą. Šiam tikslui plačiai naudojama kietafazė ekstrakcija, nes tai efektyvus, paprastas ir greitas sunkiųjų metalų koncentravimo būdas, sunaudojantis mažai medžiagų, ypač nuodingų organinių tirpiklių. Didesnei metalų sorbcinei gebai naudojami ligandais modifikuoti kieti sorbentai, kad susidarytų chelatiniai kompleksai su metalo jonais [49].

Adsorbicijos metodu funkcionalizuojant anglis karboksimetilintu polietileniminu buvo paruoštas kompozitas. Gauta medžiaga buvo stabili vandeniniuose tirpaluose nuo pH 3 iki pH 7 ir pasižymėjo puikomis chelatinėmis savybėmis. Šios medžiagos adsorbcinė geba buvo išbandyta sorbuojant vario(II) jonus iš 0,02 mol/l tirpalo, didžiausia sorbcinė talpa, kai tirpalo pH 5, yra 44,3 mg/g sorbento. Rentgeno struktūrinė analizė parodė, kad funkcionalizuojanti sorbentą medžiaga ir vario(II) jonai yra pasiskirstę ir sorbento dalelių paviršiuje, ir jų viduje [67].

Svarbus aspektas kuriant tinkamas aktyvintąsias anglis metalų jonams sugerti yra paviršiaus cheminis funkcionalizavimas. Įprastiniais cheminiais aktyvinimo metodais tai pasiekti sunku, paprastai tokie procesai efektyvūs

ruošiant anglis pageidaujamos paviršiaus tekstūros charakteristikomis, t.y. tam tikru paviršiaus plotu ir tam tikro dydžio poromis, tačiau jie nėra efektyvūs norint priverinti specifines chemines grupes. Naujas metodas, kuriuo siekiama padidinti anglių sorbcinę gebą, paremtas molekulių metalo jonų akceptorių įtvirtinimu sorbento paviršiuje. Šie akceptoriai - tai organinės molekulės sudarytos iš aromatinio pirimidino žiedo Ar, funkcinės grupės F ir jungiančiosios grandies S, kuri yra polimetileno fragmentas (5 pav.)



5 pav. Molekulinis metalo jonų akceptorius. **Ar** - pirimidino aromatinis žiedas, **F** - funkcinė grupė, **S** - jungiančioji grandis.

Aromatinė dalis skatina organinės molekulės įsitvirtinimą paviršiuje, o funkcinė grupė veikia kaip metalo akceptorius. Buvo tiriama 5-nitrozo-6-oksopirimidino su penkiais skirtingais aminorūgščių pakaitais adsorbcija aktyvintosiomis anglimis iš vandeninio tirpalo esant kelioms skirtingoms pH vertėms. Nustatyta, kad visais atvejais adsorbcija yra negrįžtamoji, nes pasireiškia stipri π - π elektronų sąveika tarp areno centrų anglyse ir adsorbatų pirimidino žiedo. Šios sąveikos egzistavimą patvirtina rentgeno struktūrinė analizė. Buvo nustatyta, kad pusiausvuruose tirpaluose ligandų nėra, vario(II) jonų adsorbcijos metu jų desorbcija nevyko.

Organinių molekulių adsorbcijos dėka anglių paviršiuje atsiranda funkcinės karboksigrupės, be to, liganduose yra $\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-}$; $\text{CH}_2\text{-OH}$ ir amido funkcinės grupės. Funkcionalizuotos anglys pasižymi didesne vario(II) jonų sorbcine geba, negu nefunkcionalizuotos anglys. pH įtaka adsorbcinei gebai tiesiogiai susijusi su karboksigrupių geba sudaryti kompleksinius junginius su vario(II) jonais. Mažiausia kompleksų sudarymo geba nustatyta tuomet, kai tirpalo pH 2,5, nes esant tokiai pH vertei karboksigrupių deprotonizacija yra minimali - apie 10 %. Didžiausia adsorbcinė geba, kai tirpalo pH 4,5, nes visos

karboksigrupės gali kompleksinti vario(II) jonus; kai pH 6,0, vario(II) adsorbicija šiek tiek sumažėja lyginant su pH 4,5. Manoma, kad taip yra dėl to, kad esant pH 6,0 vyksta konkuruojantis procesas, t.y. CuOH^+ dalelių susidarymas [68].

1.9. Sorbcija dinaminėmis sąlygomis

Sorbento patalpinimas į kolonėlę yra viena iš efektyviausių konstrukcijų, leidžiančių vykdyti ciklinės adsorbicijos – desorbicijos procesus. Paprastai kolonėlės veikimas apibūdinamas proveržio kreivėmis, kurios gaunamos brėžiant filtrato koncentracijos priklausomybę nuo laiko. Tiriama įvairių faktorių (sorbento įkrovos aukščio, tirpalo tekėjimo greičio, tirpalo sudėties) įtaka kolonėlėje vykstančiai dinaminei adsorbicijai. Adsorbicijos tyrimas dinaminėmis sąlygomis naudojant kolonėles yra svarbus pramoninių adsorbicijos procesų projektavimui. Adsorbento efektyvumas tam tikromis sąlygomis gali būti įvertintas iš proveržio kreivių.

Kolonėlės veikimui apibūdinti naudojamas proveržio laikas t . Tai laikas, kai adsorbato koncentracija filtrate pasiekia 5 % pradinės koncentracijos vertės. Tai reiškia, kad tuo metu kolonėlė dar yra aktyvi ir gali būti naudojama toliau. Taip pat naudojamas prisotinimo laikas t_e (exhaustion time), kuris parodo, kad adsorbato koncentracija filtrate yra didesnė nei 95% pradinės jos vertės. Visa adsorbato masė adsorbuota kolonėlėje gali būti apskaičiuojama pagal lygtį [69]:

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} \left(1 - \frac{C_{eff}}{C_0}\right) dt \quad (10)$$

čia $\left(1 - \frac{C_{eff}}{C_0}\right)$ - adsorbato koncentracija (mg/l); Q – tekėjimo greitis (ml/min):

$$Q = \frac{V_{eff}}{t_{total}} \quad (11)$$

Visas kolonėlėje esantis adsorbato kiekis gali būti apskaičiuotas pagal lygtį:

$$m_{total} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot t_e}{1000} \quad (12)$$

Sorbuojamos medžiagos pašalinimo iš tirpalo laipsnis gali būti apskaičiuotas pagal lygtį:

$$R = \frac{q_{total}}{m_{total}} \cdot 100 \quad (13)$$

čia q - yra adsorbuota teršalo masė, o m – masė, keliavusi per kolonėlę. Pusiausviroji adsorbicinė geba gali būti apskaičiuota:

$$q_e = \frac{q_{total}}{m} \quad (14)$$

čia m – adsorbento masė (g).

Pusiausviroji adsorbato koncentracija (mg/L) gali būti apskaičiuota:

$$c_e = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_{eff}} \cdot 1000 \quad (15)$$

Kolonėlės adsorbicinė talpa q_{ed} (mg/g) apskaičiuojama pagal lygtį [70]:

$$q_{ed} = \frac{C_0 V_0 - \sum C_n V_n}{m} \quad (16)$$

čia, C_0 – pradinė koncentracija (mg/L), V_0 – tirpalo tūris (L), C_n – koncentracija mėginyje n(mg/L), V_n – mėginio tūris (L), m – adsorbento masė (g).

Masės pernašos zona (MTZ) – tai kolonėlės sritis, kurioje vyksta didžioji adsorbicijos dalis. Ji slenka bėgant laikui. Masės pernašos zoną galima apskaičiuoti:

$$MTZ = L \frac{t_e - t_b}{t_e} \quad (17)$$

L – kolonėlės aukštis (cm), t_b – laikas, per kurį pasiekiamas proveržis (min), t_e – laikas, per kurį pasiekiamas prisotinimas (min).

Kolonėlėse vykstantiems adsorbicijos procesams kolonėlėse aprašyti ir palyginti paprastai naudojama proveržio sąvoka ir kolonėlės tūrių kiekis. Kolonėlės tūrių kiekis yra lygus:

$$\text{Kolonėlės tūrių kiekis} = \frac{\text{Išvalyto tirpalo tūris}}{\text{Įkrovos tūris}} = \frac{\text{sorbicijos laikas}}{\text{EBCT}} \quad (18)$$

$$EBCT = V_R/Q \quad (19)$$

čia V_R – įkrovos tūris (ml), Q – tirpalo tekėjimo greitis (ml/min), EBCT (empty bed contact time) – laikas, per kurį tirpalo porcija prateka per įkrovą. Buvo atlikti eksperimentiniai tyrimai įtekančio tirpalo pH, joninės jėgos, metalo jonų koncentracijos ir EBCT įtakai nustatyti, vario(II) jonų sorbcijai aktyvintosiomis anglimis įkrautoje kolonėlėje.

1.9.1. Dinaminės adsorbcijos modeliai

Kolonėlės kinetinėms konstantoms ir adsorbcinei gebai apskaičiuoti taikomi įvairūs metodai, leidžiantys numatyti proveržio kreives.

Adam's-Bohart modelis [71, 72]:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = k_{AB} C_0 t - k_{AB} N_0 \frac{z}{f} \quad (20)$$

Tai paprasčiausias modelis, kuriuo naudojantis galima greitai numatyti adsorberio konstrukciją ir veikimą. Šiame modelyje santykis C_0/C_t matematiškai susiejamas su kolonėlės veikimo laiku t . Čia C_0 – į kolonėlę įtekančio tirpalo koncentracija; C_t – ištekančio tirpalo koncentracija k_{AB} (l/mg min) adsorbcijos greičio konstanta. f (cm/min) yra linijinis greitis, kuris apskaičiuojamas dalinant tirpalo tekėjimo greitį (cm^3/min) iš kolonėlės skerspjūvio ploto (cm^2), N_0 (mg/l) prisotinimo koncentracija, t – laikas (min), Z (cm) yra adsorbento įkrovos aukštis kolonėlėje. Naudojant kvazicheminę kinetinę greičio išraišką galima nustatyti būdinguosius parametrus: prisotinimo koncentraciją¹ N_0 ir adsorbcijos greičio konstantą k_{AB} . Pagal šį modelį adsorbcijos greitis yra proporcingas nepanaudotai adsorbento adsorbcinei talpai ir adsorbuojamų dalelių koncentracijai. Adam's - Bohart modelio tinkamumas gali būti įvertintas naudojant tiesinę priklausomybę $\ln C_t/C_0 = f(t)$. Iš tiesės nuolinkio kampo galima nustatyti greičio konstantą k_{AB} , o iš jos susikirtimo su ordinačių ašimi taško - N_0 .

Thomas modelis

Thomas modelis tinka adsorbcijos procesams, kuriuose adsorbcijos greičio neriboja vidinė ir išorinė difuzija. Taikant šį modelį daroma prielaida, kad adsorbcijai aprašyti tinka Langmiuro izotermė ir antrojo laipsnio grįžtamosios reakcijos kinetinis modelis. Thomas modelio tiesinė forma [72], [73]:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{k_{Th} q_{Th} W}{Q} - k_{Th} C_0 t \quad (21)$$

Čia k_{Th} (ml/min mg) yra Thomas greičio konstanta, q_{Th} (mg/g) yra numatoma įkrovos adsorbcinė talpa, W (g) - adsorbento masė, Q (ml/min) - tirpalo tekėjimo greitis.

Iš tiesinės priklausomybės $\ln(C_0/C_t - 1) = f(t)$ galima apskaičiuoti numatomą adsorbento įkrovos talpą ir Thomas greičio konstantą k_{Th} .

$$k_{Th} \frac{C_{eff}}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp((k_{Th} q_{Th} m/Q - k_{Th} C_0 t))} \quad (22)$$

Yan modelis

$$k_{Th} \frac{C_{eff}}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + ((Q(k_y q_y m) \cdot V_{eff}) k_y C_0 / Q)} \quad (23)$$

Čia C – filtrato koncentracija (mg/l), C_0 – pradinė tirpalo koncentracija (mg/l), Q – tekėjimo greitis (ml/min), V_{eff} – filtrato tūris (ml); m – adsorbento masė (g), t – laikas (min); k_{Th} – adsorbcijos greičio konstantos; k_y - adsorbcijos greičio konstantos (mg/min), q_{Th} – didžiausia adsorbcinė geba.

Naudojant linijinės regresinės analizės metodą [62] Thomo modelio konstantos k_{Th} ir k_y gali būti nustatytos iš brėžinio:

$$\frac{C_{eff}}{C_0} = f(t) \quad (24)$$

Yan modelio konstantos k_y ir q_y gali būti gautos iš brėžinio:

$$\frac{C_{eff}}{C_0} = f(V_{eff} \text{ filtrato}) \quad (25)$$

Thomas ir Bohart – Adams modeliai buvo taikyti dinaminei vario(II) jonų adsorbcijai *Sargassum* biomase apibūdinti. Padaryta išvada, kad taikyti

modeliai yra tinkami vario(II) jonų adsorbicijai dinaminėmis sąlygomis kolonėlėse su biomasės įkrova optimizuoti ir projektuoti [63].

Jeigu iš sorbcijos izotermės matyti, kad adsorbentas yra giminingas adsorbentui, Thomas modelis pereina (redukuojasi) į Bohart – Adams modelį [64].

Yoon – Nelson modelis [74]:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_0 - C_t} \right) = k_{YN} t - \tau k_{YN} \quad (26)$$

Čia k_{YN} yra Yoon – Nelson greičio konstanta (1/min), o τ - laikas (min), per kurį įvyksta 50% adsorbato proveržis. Modelio parametrai k_{YN} ir τ nustatomi iš tiesinės priklausomybės $C_t/C_0 - C_t = f(t)$. Yoon – Nelson ir Thomas modeliai buvo taikyti amonio azoto adsorbicijai iš tamarindų vaisių kauliukų gautomis aktyvintosiomis anglimis aprašyti. Yoon – Nelson greičio konstanta k_{YN} didėjo didėjant tirpalo tekėjimo greičiui ir mažėjo didėjant įkrovos aukščiui. Taikant Thomas modelį nustatyta adsorbento įkrovos talpa q_{Th} mažėjo didėjant tirpalo tekėjimo greičiui ir didėjo didėjant adsorbento įkrovos aukščiui [65].

Clark modelis [75]:

$$\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 = A e^{-rt} \quad (27)$$

Šis modelis paremtas masės pernašos samprata ir susijęs su Freundlichio izotermės lygtimi.

n – Freundlichio parametras; A ir r – Clark konstantos. Iš tiesinės formos galima apskaičiuoti r (h^{-1}) iš tiesės nuolinkio kampo, o A - iš tiesės susikirtimo su ordinačių ašimi taško:

$$\ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right] = \ln A - rt \quad (28)$$

Wolborska modelis [75]

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{\beta_a C_0}{N_0} t - \frac{\beta_a Z}{U_0} \quad (29)$$

$$\beta_a = \frac{U_0^2}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta_0 D}{U_0}} - 1 \right) \quad (30)$$

β_a – kinetinės išorinės masės pernašos koeficientas (h^{-1}), D – aksialinis difuzijos koeficientas (mm^2/h), β_o – išorinės masės pernašos koeficientas, kai koeficientas D nedidelis; N_o – adsorbcinė talpa (mg^{-1}), U_o – skysčio tekėjimo greitis (mm/h); Z – kolonėlės aukštis (mm) [67].

Taikytas *Hall modelis*[76]:

$$t^* = \frac{L}{v} \left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \right] \cdot \frac{q_o}{C_o} \quad (31)$$

Čia L – įkrovos aukštis (cm); v – aksialinis greitis (cm/s); ε - poringumas; q_o – adsorbcinė geba ($mmol/g$); C_o – pradinė tirpalo koncentracija ($mmol/g$); t^* - laikas, per kurį pasiekama filtrate koncentracija dvigubai mažesnė už pradinę koncentraciją [68].

Tyrimams buvo naudotos H - tipo aktyvintosios anglis Filtrasorb 400 Calgon Carbon (USA). Nustatyta, kad didėjant įtekančio į kolonėlę tirpalo pH vertei adsorbcija žymiai pagerėja. Kai tirpalo pH 3,0, pastebėtas vario(II) jonų koncentracijos filtrate padidėjimas dėl vario(II) desorbcijos nuo anglių paviršiaus. Didėjant joninei jėgai, adsorbcija didėja, tačiau jos įtaka žymiai mažesnė negu pH įtaka. Kuo didesnė metalo jonų koncentracija, tuo mažesnis išvalyto tirpalo kiekis iki proveržio. Buvo pastebėta, kad eksperimento pradžioje filtrato pH staigiai padidėja, o vėliau mažėja ir pasiekia daug mažesnes vertes.

Nustatyta, kad adsorbcija vyksta silpniau, kai naudojama iš anksto distiliuotu vandeniu praplautos kolonėlės įkrova, kurioje buvo palaikomas pastovus pH. Metalų jonų sorbcijos praplautose kolonėlėse modeliavimas buvo atliktas taikant du modelius: hydrogeochem ir fiksuoto kolonėlės įkrovos modelis [77]. Buvo tiriama vienalaikė dažiklio rūgštinio mėlynojo 25 (AB 25) ir sunkiųjų metalų jonų: cinko, nikelio(II), kadmio(II) adsorbcija aktyvintosiomis anglimis, modifikuotomis tirpalu gautu iš kiaušinių lukštų ir acto rūgšties. Šis tirpalas buvo naudojamas anglių adsorbcinėms savybėms pagerinti. Eksperimentiniai tyrimai atlikti siekiant identifikuoti ir apibūdinti sinergetinius adsorbcijos efektus tuo pačiu metu šalinant abiejų rūšių teršalus. Adsorbcijos duomenims apdoroti buvo taikyta išplėstinė Langmiuro, nmodifikuota

Langmiuro ir Sipsio multikomponentinės adsorbcijos izotermės. Tyrimai parodė, kad esant dažikliui, metalų jonų adsorbcija padidėja. Ši sinergetinė adsorbcija priklauso ir nuo metalų jonų, ir nuo dažiklio koncentracijos. Jos dydis tirtiems metalams yra skirtingas. Mišriame tirpale esantys metalų jonai, dažiklio beveik nepaveikia ir adsorbuotas dažiklio kiekis yra praktiškai toks pats ir iš vienkomponenčio, ir binarinio tirpalo. Toks adsorbcijos vyksmas galimas dėl to, kad anijoninis dažiklis elektrostatiškai sąveikauja su metalų jonais arba gali sukurti naujas savitas adsorbcijos vietas. Remiantis rezultatais, daroma prielaida, kad sunkiųjų metalų jonai gali sąveikauti su dažiklio SO₃ - grupe ir su Ca₃(PO₄)₂ modifikuotų anglių hidroksilo ir fosfatinėmis grupėmis. Manoma, kad multikomponentinės adsorbcijos procesas yra sudėtingos dėl daugelio veikiančių faktorių. Vienalaikis dažiklio ir sunkiųjų metalų jonų, šalinimas gali vykti veikiant įvairiems mechanizmams [68].

Atlikus dinaminę vario(II) ir švino(II) jonų adsorbciją kapotais šiaudais (spaliais), nustatyta šios adsorbcijos priklausomybė nuo tirpalo pH, tekėjimo greičio, metalo jonų koncentracijos. Projektuojant adsorbcijos procesą svarbiems kolonėlės parametrams nustatyti taikytas Thomas modelis. Nustatyta, kad metalo jonų adsorbcijos efektyvumas yra didelis. Adsorbcinė geba atitinkamai variui(II) ir švinui(II) yra 1,98 ir 6,72 mg/g. Taip pat nustatyta, kad visa spalių adsorbcinė talpa nesumažėjo, kai vyko vienalaikė vario(II) ir švino(II) adsorbcija ir iš mišinio [78].

1.10. Adsorbcijos izotermės

Adsorbcijos pusiausvyrai apibūdinti taikomi įvairūs modeliai: Langmuir, Freundlich ir Sips. *Langmuir modelis* remiasi prielaida, kad adsorbcija vyksta monosluoksnyje ir visi adsorbcijos aktyvieji centrai yra identiški bei energetiškai ekvivalentiški [79]:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (32)$$

čia q_e yra adsorbato adsorbcija (mg/g), C_e adsorbato koncentracija tirpale (mg/l) nusistovėjus adsorbcijos pusiausvyrai, q_m yra teorinė didžiausia adsorbcinė geba (mg/g), b (l/mg) yra Lagmuir pusiausvyros konstanta. Parametrai q_m ir b randami iš tiesinės lygties formos grafiko.

Freundlich modelis yra empirinė lygtis taikoma heterogeniniams paviršiams [80]:

$$q_e = K_f C_e^{1/N} \quad (33)$$

čia K_f ($\text{mg}^{1-1/N} \text{L}^{1/N} \text{g}^{-1}$) ir N yra rodikliai, apibūdinantys sistemą “adsorbentas – adsorbatas”, kurie gali būti nustatyti lygtį išlogaritnavus ir gavus tiesinę priklausomybę.

Sips izotermė yra modelis, kuris apjungia Langmuir ir Freundlich modelius, kai koncentracija maža. Sips modelis pereina į Freundlich izotermę, o kai koncentracijos didesnės, pagal šį modelį galima numatyti monosluoksniu adsorbcinę gebą, kuri būdinga Langmuir izotermei.

Sips modelio lygtis [81]:

$$q_e = \frac{q_s a_s C_e^{n_s}}{1 + a_s} \quad (34)$$

čia q_s yra teorinė didžiausia sorbcinė geba (mg/g), a_s ($\text{L}^{n_s}/\text{mg}^{n_s}$) ir n_s yra Sips izotermės parametrai.

1.10.1. Adsorbcijos pusiausvyros modeliai

Eksperimentiniams adsorbcijos pusiausvyros rezultatams analizuoti taikomi dviejų parametru (1-4) ir trijų parametru (5-9) izotermių modeliai [82], [83]:

1 lentelė. Izotermių modeliai.

Eilės Nr.	Izotermių modeliai	Lygtis	Nustatomi dydžiai
1.	Langmuir	$q_e = q_m k_L C_e / (1 + k_L C_e)$	q_m, k_L
2.	Freundlich	$q_e = k_F C_e^{n_F}$	k_F, n_F
3.	Jovanovic	$q_e = q_m (1 - e^{-k_J C_e})$	q_m, k_J

4.	Dubinin – Radushkevich (D-R)	$q_e = q_m \exp(-b_{DR}(RT \ln(1 + 1/C_e))^2)$	q_m, b_{DR}
5.	Temkin	$q_e = (RT/b_T) \ln(k_T C_e)$	b_T, k_T
6.	Khan	$q_e = q_m k_K C_e / (1 + k_K C_e) n_K$	q_m, k_K, n_K
7.	Koble – Corrigan (K – C)	$q_e = q_m k_{KC} C_e n_{KC} / (1 + k_{KC} C_e n_{KC})$	q_m, k_{KC}, n_{KC}
8.	Radke – Prausnitz (R – P)	$q_e = a k_{RP} C_e n_{RP} / (a + k_{RP} C_e (n_{RP}^{-1}))$	a, k_{RP}, n_{RP}
9.	Fritz – Schlunder (F – S)	$q_e = q_m k_{FS} C_e / (1 + q_m C_e n_{FS})$	q_m, k_{FS}, n_{FS}
10.	Sips	$q_e = \frac{qm (ksCe)ms}{1+(ksCe)ms}$	q_m, k_s, m_s
11.	Toth	$q_e = q_m C_e (b_{To} + C_e^{n_{To}})^{-1/n_{To}}$	q_m, b_{To}, n_{To}
12.	Vieth - Sladek	$q_e = k_{VS} C_e + \frac{qm \beta_{VS} C_e}{1 + \beta_{VS} C_e}$	q_m, k_{VS}, β_{VS}
13.	Brouers - Sotolongo	$q_e = q_m (1 - \exp(-k_{BS}(C_e)^\alpha))$	q_m, k_{BS}, α

Čia K_L – Langmuir konstanta; q_m – didžiausia sorbcinė geba; $k_F = n_F$ – Freundlich konstantos; k_J – Jovanovic konstanta; b_{DR} – Dubinin – Raduškevič konstanta; R – universalioji dujų konstanta; T – absoliutinė tirpalo temperatūra; b_T, k_T – Temkin konstantos; $K_K = n_K$ – Khan konstantos; K_{KC}, n_{KC} – Koble – Corrigan konstantos; K_{RP} ir n_{RP} – Radke - Prausnitz konstantos; k_{FS}, n_{FS} – Fritz - Schlunder konstantos; k_s, m_s – Sips konstantos; b_{To}, n_{To} – Toth konstantos; k_{VS}, β_{VS} – Vieth – Sladek konstantos; α – Brouers – Sotolongo konstanta.

1.11. Kinetika

Sorbcinė geba – viena iš svarbiausių sorbento charakteristikų, nes ji parodo, kiek teršalų gali būti pašalinta iš valomo tirpalo sorbento masės vienetu. Tačiau norint valymą taikyti plačiai, didelės sorbcinės gebos nepakanka. Adsorbcijos kinetika yra antras svarbus bruožas, kuris nulemia sorbento tinkamumą. Lėta sorbcijos kinetika žymiai prailgina valymo laiką, ir toks valymo procesas yra netinkamas.

1.11.1. Kinetiniai adsorbcijos modeliai

Banghamo lygtis

Adsorbcijos greičio konstanta K_r gali būti apskaičiuota taikant paprasčiausią Banghamo lygties formą. Banghamo lygties diferencialinė forma[84]:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{qt}{m \cdot t} \quad (35)$$

Banghamo lygties integralinė forma:

$$d_t = K_r \cdot t^{1/m} \quad (36)$$

Šią lygtį išlogaritnavus gaunama tiesinė priklausomybė:

$$\log q_e = \log K_r + \frac{1}{m} \log t \quad (37)$$

čia K_r – adsorbcijos greičio konstanta, o parametras $1/m$ parodo, kokio laipsnio kinetinė lygtis būdinga nagrinėjamai sistemai [72].

Pseudopirmojo laipsnio modelis

Pseudopirmojo laipsnio lygties diferencialinė forma [33]:

$$\frac{dq}{dt} = k_f (q_e - q_t) \quad (38)$$

Čia q_t (mg/g) yra adsorbato kiekis, sugertas per laiką t , q_e (mg/g) – adsorbcinė geba pasiekus pusiausvyrą, k_f (min^{-1}) – pseudopirmojo laipsnio greičio konstanta, t (min) – adsorbcijos trukmė.

Integruojant nuo $q_t = 0$, kai $t = 0$, iki $q_t = q_t$, kai $t = t$, gauname lygtį:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_f \frac{t}{2,303} \quad (39)$$

Tai tiesės lygtis. Iš tiesės nuolinkio ir jos susikirtimo su ordinačių ašimi taško randama adsorbcijos greičio konstanta k_f ir pusiausviroji adsorbcinė geba q_e .

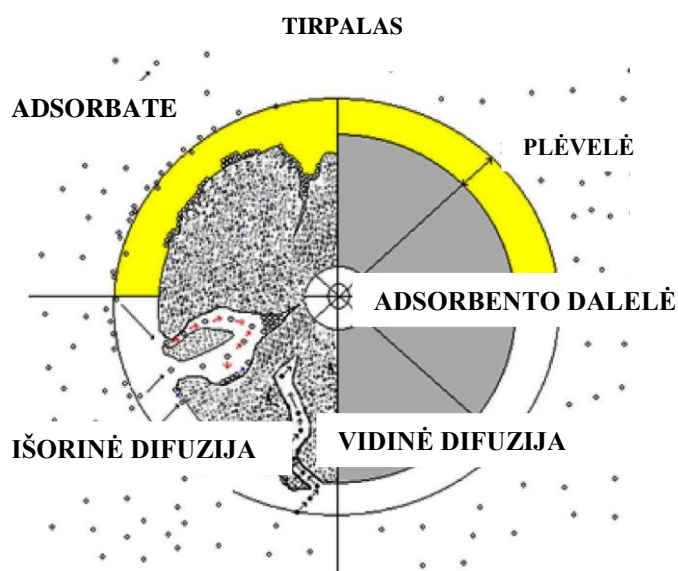
1.11.2 Vidinės difuzijos (Weber - Morris) modelis

Weber - Morris pasiūlė empirinę lygtį, tinkančią daugeliui adsorbcijos procesų [85]. Pagal šią lygtį ryšys tarp adsorbuotos medžiagos kiekio ir adsorbcijos trukmės yra toks:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + c \quad (40)$$

Čia k_{id} – vidinės difuzijos (difuzijos adsorbento dalelės viduje) greičio konstanta. Jeigu adsorbcijos mechanizmas yra vidinės difuzijos procesas, priklausomybė tarp q_t ir $t^{1/2}$ turi būti tiesinė, iš tiesės nuolinkio galima nustatyti k_{id} . Parametro C dydis atspindi skysčio plėvelės, supančios adsorbento dalelę, storį. Kuo didesnė parametro C vertė, tuo didesnis plėvelės efektas.

Jeigu grafikas $q_t = f(t^{0.5})$ yra tiesė, einanti per koordinatų pradžią, tai viso adsorbcijos proceso metu adsorbcijos greitį nulemia vidinė difuzija (5 pav.). Jeigu grafikas sudarytas iš kelių tiesinių atkarpų, tai adsorbcijos procesas sudarytas iš dviejų ar daugiau pakopų, kurių greičiai skirtingi [86].



5 pav. Adsorbato išorinė ir vidinė difuzija poringo adsorbento dalelėje [87]

1.11.3. Kinetinių modelių taikymas

Nustatyta, kad vario(II) adsorbcijos greitis mažėja didėjant pradinei vario(II) koncentracijai, tai aiškinama tuo, kad esant mažesnei vario(II) jonų koncentracijai aktyvių sorbcijos centrų skaičius anglinių sorbentų paviršiuje yra didesnis ir tai greitina sorbcijos procesą [13].

Adsorbcijos kinetika apima dvi stadijas. I – oje stadijoje šalinimas vyksta greitai, II – oje stadijoje - žymiai lėtesnis. Nustatyta, kad pagrindinis faktorius šalinimo metu yra masės pernaša. Vario(II) jonų adsorbcijos kinetinės savybės buvo tiriamos statinėmis ir dinaminėmis sąlygomis. Izoterminės adsorbcijos tyrimai parodė, kad granuliuotų aktyvintųjų anglių Filtrasorb-200 sorbcinė geba vario(II) jonams didėja didėjant joninei jėgai. Kai tirpale buvo EDTA, vario(II) jonų adsorbcija sumažėjo. Adsorbcijos kinetikai apibūdinti buvo taikyti vidinės difuzijos, fiksuotos įkrovos modeliai. Adsorbcijos kinetika buvo greitesnė, kai tirpalo pH nebuvo reguliuojamas, greičiausiai dėl to, kad dalis metalo jonų nusėdo ant adsorbento paviršiaus menkai tirpių junginių pavidalu. Taikant minėtus modelius buvo apskaičiuoti masės pernašos ir difuzijos koeficientai. Buvo nustatyta, kad šie koeficientai didėja, didėjant filtravimo greičiui [22].

Švino(II) jonų adsorbcijai anglių suodžiais aprašyti buvo taikyti įvairūs kinetiniai modeliai. Pseudopirmojo laipsnio lygtis adsorbcijos procesui gali būti parašyta taip:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (41)$$

čia k_1 – greičio konstanta

q_e – mmol/g yra švino(II) jonų kiekis adsorbuotas pasiekus pusiausvyrą.

Buvo laikoma, kad švino(II) jonas adsorbuojasi užimdamas vieną adsorbcinį centrą anglies suodžių paviršiuje:



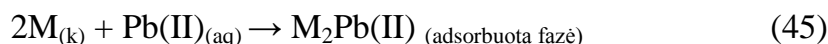
Tačiau rezultatai parodė, kad pseudopirmojo laipsnio lygtis netinka Pb(II) jonų adsorbcijai ant anglies suodžių aprašyti.

Taip pat buvo taikyta ir Ritchie antrojo laipsnio lygtis bei modifikuota antrojo laipsnio lygtis:

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \left[\frac{1}{1+k_2t} \right] \right\} \quad (43)$$

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \left[\frac{1}{\beta+k_2t} \right] \right\} \quad (44)$$

Buvo laikoma, kad viena adsorbato dalelė adsorbuojasi užimdama du paviršiaus adsorbacinius centrus, pagal cheminę lygtį:



Dujų chemisorbcijai kietais adsorbentais aprašyti dažnai naudojama *Elovich lygtis* modifikuota Chien'o ir Clayton'o:

$$q_t = a + b \ln(t) \quad (46)$$

Tačiau pastaruoju metu ši lygtis taikoma ir sorbcijai iš skystos fazės. Pagrindinė šios kinetinės lygties esmė yra tai, kad kintant sorbento paviršiaus padengimo laipsniui keičiasi chemisorbcijos energija. Laikant, kad švino(II) jonų adsorbcija ant anglies suodžių didžia dalimi yra chemisorbcija, šiai sistemai Elovich lygtis gali būti panaudota. Tyrimai parodė, kad taikant Elovich lygtį gauti parametrai gerai sutampa su eksperimentiniais duomenimis. Tai patvirtina, kad tarp aktyvių adsorbacijos centrų anglies suodžių paviršiuje ir švino(II) jonų iš tikrųjų vyksta cheminė sąveika. Koeficientų *a* ir *b* vertės kito priklausomai nuo pradinės švino(II) jonų ir adsorbentų koncentracijos. Tačiau cheminė šių konstantų reikšmė nėra aiški.

Parabolinis difuzijos modelis gali būti pavaizduotas lygtimi:

$$q_t = k_3 t^{0.5} + s \quad (47)$$

čia $k_3 - 1/\text{min}^{0.5}$ yra konstanta, *s* - mmol/l

Šie modeliai naudojami patikrinti, ar reakcijos greitį kontroliuoja difuzija. Gauti rezultatai parodė, kad parabolinis difuzijos modelis taip pat gerai aprašo švino(II) jonų adsorbacijos procesą pradiniam adsorbacijos etape, kai adsorbacijos $t < 60$ min. Taigi nustatyta, kad švino(II) adsorbcija vyko kaip tipiškas kinetinis procesas, kurio pirmasis etapas greita adsorbcija, o po jos adsorbcija sulėtėja. Švino(II) jonų adsorbcija anglių suodžiais gali būti

sėkmingai apibūdinta modifikuota Ritchie antrojo laipsnio lygtimi ir Elovich lygtimi [20].

2 lentelė. Kinetinių modelių taikymas adsorbacijai apibūdinti.

Sorbentas	Adsorbatai	Taikyti kinetiniai modeliai	Geriausiai tikę kinetiniai modeliai	Litera - tūros šaltinis
<i>Ceiba pentandra</i> lukštai	Švinas(II) Cinkas (II)	Pseudopirmojo laipsnio modelis, pseudoantrojo laipsnio modelis	Pseudoantrojo laipsnio modelis. Greitį limituojanti stadija - cheminė sorbcija	[20]
Ceolitas 13X	Varis(II)	Lagergreen negrįžtamosios I – jo laipsnio reakcijos modelis, pseudoantrojo laipsnio modelis, vidinės difuzijos (Weber – Morris) modelis	Vidinės difuzijos (Weber – Morris) modelis	[88]
Anglys iš kviečių atliekų	Švinas(II)	Pseudopirmojo laipsnio modelis, Ritchie, Pseudo - antrojo laipsnio modelis, Elovich, vidinės difuzijos (Weber – Morris) modelis	Ritchie Elovich, Vidinės difuzijos (Weber – Morris) modelis	[89]
<i>Ulva Lactuca</i> džiovinti jūrų dumbliai	Varis(II), nikelis(II), kadmio(II) ir švinas(II)	Pseudopirmojo laipsnio modelis, pseudoantrojo laipsnio modelis	Pseudopirmojo laipsnio modelis	[90]
Paparčio medžio žievė	Kadmio(II)	Pseudoantrojo laipsnio modelis	Pseudoantrojo laipsnio modelis	[91]

Aktyvintosios anglis, angliniai nanovamzdeliai, anglies ir geležies nanodalelės	Varis(II)	Pseudopirmojo laipsnio modelis, pseudoantrojo laipsnio modelis, Elowich, vidinės difuzijos (Weber – Morris) modelis	Elowich	[13]
Aktyvintosios anglis iš lignoceliuliozės	Nikelis(II)	Pseudoantrojo laipsnio modelis	Pseudoantrojo laipsnio modelis	[92]
<i>Posidonia oceanica</i> pluoštas	Metalo kompleksinis dažiklis – alpacidas pilkasis	Lagergrean, negrįžtamosios pirmojo laipsnio reakcijos modelis, grįžtamosios pirmojo laipsnio reakcijos modelis, pseudoantrojo laipsnio modelis, vidinės difuzijos (Weber – Morris) modelis	Pseudoantrojo laipsnio modelis, vidinės difuzijos (Weber – Morris) modelis	[93]
Cukrinių runkelių išspaudos	Dažiklis Gemazolis turkio mėlynasis – G	Pseudopirmojo laipsnio modelis, pseudoantrojo laipsnio modelis, vidinės difuzijos (Weber – Morris) modelis	Pseudopirmojo laipsnio modelis, pseudoantrojo laipsnio modelis, Vidinės difuzijos (Weber – Morris) modelis	[94]
Komercinės aktyvintosios anglis Chemviron, anglis iš guminių padangų	Dažiklis rūgštinis mėlynasis – 113	Lagergrean modelis, pseudoantrojo laipsnio modelis, Boyd modelis.	Boyd modelis	[95]
Aktyvintųjų anglių ir chitozano kompozitas	Metileno mėlynasis ir rūgštinis mėlynasis – 29	Pseudopirmojo laipsnio modelis, pseudoantrojo laipsnio modelis	Pseudoantrojo laipsnio modelis	[96]

Aktyvintosios anglis iš apelsinų žievelių	Tiesioginis mėlynasis – 86	Pseudopirmojo laipsnio modelis, pseudoantrojo laipsnio modelis, Elowich, vidinės difuzijos (Weber – Morris) modelis	Pseudoantrojo laipsnio modelis, vidinės difuzijos (Weber – Morris) modelis	[26]
Granuliuotos sojos atliekos	Metilo violetinis	Lagergrean modelis, Boyd modelis	Boyd modelis	[30]
Aktyvintosios anglis (iš augalų šaknų)	Metileno mėlynasis	Pseudopirmojo laipsnio modelis, pseudoantrojo laipsnio modelis, vidinės difuzijos (Weber – Morris) modelis, Brouers, Weron and Sotolongo modelis	Brouers, Weron and Sotolongo	[97]
Silicio oksidas padengtas anglinėmis medžiagomis	Metiloranžinis, metileno mėlynasis	Lagergrean modelis, pseudoantrojo laipsnio modelis, multieksponentinė lygtis.	Multieksponentinė lygtis	[98]
Medžio pjuvenos	Bazinis mėlynasis - 69, Rūgštinis mėlynasis - 25	Pseudopirmojo laipsnio modelis, pseudoantrojo laipsnio modelis, vidinės difuzijos (Weber – Morris) modelis	Pseudoantrojo laipsnio modelis	[99]
Aktyvintosios anglis	Joniniai organiniai junginiai	Pseudopirmojo laipsnio modelis, pseudoantrojo laipsnio modelis, Elowich	Modelis priklausė nuo aktyvintųjų anglių tipo	[100]
Chitozanas	Kongo raudonasis ir varis(II)	Pseudopirmojo laipsnio modelis, pseudoantrojo laipsnio modelis	Pseudoantrojo laipsnio modelis	[35]

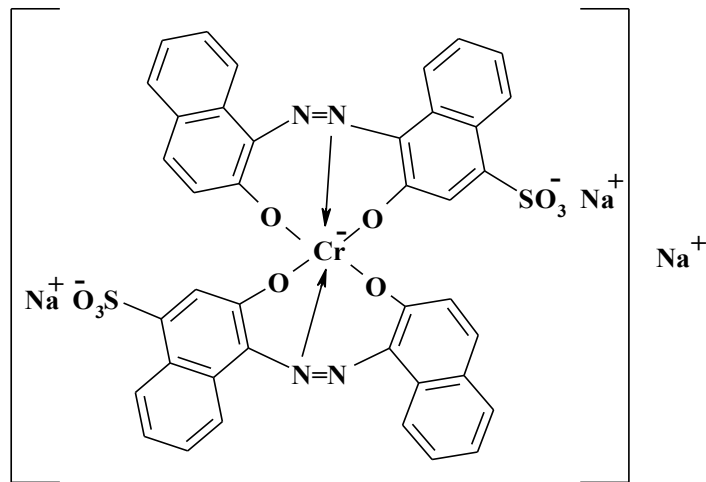
Durpēs	Rūgštinis mēlynasis – 25 Bazinis mēlynasis – 69, varis(II).	Pseudoantrojo laipsnio modelis, vidinēs difuzijas (Weber – Morris) modelis	Pseudoantrojo laipsnio modelis	[101]
---------------	---	--	-----------------------------------	-------

2. TYRIMŲ METODIKA

2.1. Medžiagos ir tirpalai

2.1.1. Dažiklis

Lanasyn Navy M-DNL (anijoninis azodažiklis trinatrio bis [3- hidroksi -4- [(2- hidroksi-1- naftil)azo]naftilen-1-sulfonato (3-)]chromatas(3-) (Clariant AB, Švedija)). Molinė masė 834 g/mol;



6 pav. Lanasyne Navy M-DNL struktūrinė formulė [102]

2.1.2. Sorbentai

Darbe naudotos komercinės anglys (pav.)

- NORIT PK 1-3 94027 – 5 (granuliuotos)
- NORIT RB 0.8 CC (presuotos)

Pagrindinės šių medžiagų charakteristikos, pateiktos gamintojų 1 lentelėje.

3 lentelė. Aktyvintųjų anglių charakteristika

Savybės	Norit PK 1-3	Norit RB 0.8CC	Purolite AC - 20
Adsorbento dalelių forma	Netaisyklingos formos granulės	Cilindro formos dalelės	Netaisyklingos formos granulės
Savitasis paviršiaus plotas (B.E.T.) m ² /g	875	1150	900 – 1000
Dalelių dydis, mm	1,2	0,6	0,6 – 0,7
Pelenų kiekis, %	8	7	Duomenų nėra
Drėgmės kiekis, %	2	2	2

2.1.3. Reagentai ir medžiagos

Visi neorganiniai junginiai buvo analitiškai grynai, todėl naudojami be papildomo gryninimo.

0,1 M KNO₃; 0,1 – 10 mM CuCl₂; 2 – 10 M HNO₃

0,1 mM Chromazurolas S; 0,1 mM PAR – 4-(2- piridilazo) rezorcinolis ; 0,1 mM KHP – kalio vandenilio ftalatas; 0,1 mM Eriochromas juodasis T; 0,1 mM LanasyN Navy M-DNL

Metanolis (MeOH), etanolis (EtOH),

0,01 – 1 M NaOH, 0,01 – 0,1 M HCl,

KCl, NaCl, 0,05 N Na₂CO₃, 0,05 N NaHCO₃

Urotropinas; Indikatoriai: mureksidas, PAN, chromozurolas S, metiloranžas. Na₂EDTA.

2.2. Tyrimams naudota aparatūra

Cu(II) koncentracija CuCl₂ tirpaluose ir mišiniuose su dažikliu LanasyN Navy nustatyta atominės absorbcijos spektrometru „Perkin Elmer

603“ ir indukuotos plazmos optinės emisijos spektrometru „Optima 7000DV Perkin Elmer“ (dr. A. Selskienė, dr. J. Vaičiūnienė, ChI).

IR spektrai užrašyti spektrofotometru FT-IR Spectrum BX II (Perkin – Elmer) KBr tabletėse. (dr. O. Nivinskienė, ChI ir dr. vyr. specialistė A. Karosienė VU, CHF).

Sorbentų paviršiaus morfologija buvo ištirta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) EVO 50 EP („Carl Zeiss SMT AG“). Sąlygos: žemo vakuumo režimas, slėgis pavyzdžio aplinkoje 60 Pa, įtampos didinimas 20 kV, elektronų srauto srovė 90 pA.

Elementinė mėginių sudėtis analizuota rentgeno spindulių dispersiniu spektrometru („Oxford Instruments“). Sąlygos: aukšto vakuumo režimas įtampos didinimas 20 kV, elektronų srauto srovė 550 pA. (dr. A. Selskienė, ChI).

Tirpalų elektrinis laidumas matuotas konduktometru LF – 318 (Vokietija).

Tirpalų pH matuotas pH-metru 211 (Hanna instruments, Portugalija), kurio matavimo tikslumas +/- 0,01 pH. pH–metras buvo kalibruojamas naudojant pH 4,01 ir pH 7,01 standartinius buferinius tirpalus.

Sorbcijos kinetiniams tyrimams naudota termostatuojama mechaninė purtyklė UVMT – 12 – 250 (Elion).

2.3. Dažiklių tirpalų paruošimas

Tiksliai ($\pm 0,0001$ g tikslumu) pasverti dažiklių kiekiai tirpinami distiliuotame vandenyje. Pagaminami 0,1 mmol/l ar 1 mmol/l koncentracijos tirpalai, kurie naudojami mažesnės koncentracijos tirpalams ruošti. Gaminant rūgštintą dažiklio Lanasyn Navy tirpalą, rūgštinama 1M HCl tirpalu.

Sorbcijos eksperimentams dinaminėmis sąlygomis paruošti šie dažiklių tirpalai:

- 1) vienkomponenčio dažiklio tirpalo – 0,1 mmol/l;

- 2) mišrus tirpalas, sudarytas iš 0,05 mmol/l Lanasyn Navy ir 0,05 mmol/l CuCl_2 .

2.4. Aktyvintųjų anglių impregnavimas

Aktyvintosioms anglims impregnuoti buvo imama 50 ml 0,1 mmol/l impregnavimui skirto tirpalo ir juo užpilama 0,2 g aktyvintųjų anglių porcija. Po trijų parų tirpalas nufiltruojamas, aktyvintosios anglys praplaunamos nedideliu dejonizuoto vandens kiekiu (apie 50 ml) ir džiovinamos kambario temperatūroje. Taip modifikuotos anglys toliau naudojamos vario(II) jonų adsorbicijai. Modifikavimas buvo atliekamas naudojant 0,1 mmol/l Lanasyn tirpalus, kurių pH 6,3 (natūralus) ir pH 2 (rūgštintatas tirpalas).

2.5. Vario(II) jonų nustatymas

Vario(II) jonų koncentracija nustatyta kompleksometriškai, titruojant EDTA dinatrio druska ir naudojant indikatorių PAR. Mažoms vario(II) koncentracijoms (0,1–1 mmol/l) nustatyti buvo atliekama IPOE spektrometrinė analizė.

2.6. Aktyvintųjų anglių tipo nustatymas

Aktyvintųjų anglių tipui nustatyti 1,0 g sausų anglių virinama 5 min. dejonizuotame virintame vandenyje (100 ml), kurio pH 7. Greitai atšaldžius iki kambario temperatūros vandenį, kuris buvo sąveikoje su anglimis, pH išmatuotas naudojant pH–metrą pH 211 (Hanna instruments, Portugalija).

2.7. Adsorbento nulinio krūvio taško nustatymas

Aktyvintųjų anglių nulinio krūvio taškas nustatytas pH slinkio metodu [102]. 100 mg sorbento porcijos užpilamos 50 ml 0,1 M KNO_3 tirpalo, Erlenmejerio kolbutės maišomos purtyklėje 24 val. kambario (293 K) temperatūroje. Pradinio KNO_3 tirpalo pH reguliuojamas nuo 2 iki 12 naudojant 0,1 M HNO_3 ir 0,1 M KOH tirpalus. Nusistovėjus tirpalų, kurie buvo sąveikoje su aktyvintosiomis anglimis, pusiausvyrai, matuojamas pH. Pusiausvyroji

tirpalo pH vertė, kuri nesikeičia didinant pradinį pH, laikoma sorbento nulinio krūvio tašku (pH_{NKT}).

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

1,0 g anglių porcijos užpilamos 50 ml tirpalo. Naudoti 0,05 N $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , NaOH, HCl tirpalai. Užpiltas sorbentas laikomas 3 paras kambario (293 K) temperatūroje. Rūgštinėms anglių grupėms neutralizuoti sunaudotas $NaHCO_3$ arba Na_2CO_3 kiekis nustatytas atvirkštinio titravimo (retitravimo) būdu. Į kolbutę su 20 ml 0,05N $NaHCO_3$ arba 0,05N Na_2CO_3 tirpalo įpilama po 30 ml 0,1M HCl. Rūgšties perteklius nutitruotas 0,1 M NaOH. Po sąveikos su aktyvintosiomis anglimis likęs NaOH ir HCl kiekis nustatytas tiesioginio titravimo būdu. Titravimui naudoti 0,1 M NaOH arba 0,1 M HCl tirpalai. Pagal Boehm'ą $NaHCO_3$ tirpalu gali būti neutralizuotos tik stipriai rūgštinės karboksigrupės, Na_2CO_3 neutralizuoja ir laktono grupes. NaOH papildomai neutralizuoja silpnai rūgštines hidroksi (fenolio) grupes [103, 104].

2.9. Potenciometrinis titravimas

Aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 potenciometriniam titravimui atlikti pasveriami 0,1g aktyvintųjų anglių ir užpilama 10 ml 0,1M NaCl tirpalu, pagamintu iš fiksanalio. Po 60 min titruojama 0,01 M HCl lašinant po 0,1 ml ir laukiant, kol nusistovės pH vertė [105]. Analogiškas tyrimas atliktas su smulkintomis grūstuvėje anglimis.

Potenciometrinis titravimas atliktas ir naudojant modifikuotas aktyvintąsias angliš. Aktyvintosioms anglims modifikuoti naudoti dažiklio LanasyN Navy tirpalai (50 ml), kurių pH vienu atveju buvo pH 2,0, ir kitu - pH 6,3. Palyginimui atliktas potenciometrinis titravimas naudojant aktyvintąsias angliš apdorotas distiliuotu vandeniu (50 ml), kurio pH sutampa su dažiklio LanasyN Navy pradine pH verte. Tam distiliuotas vanduo buvo rūgštinamas 0,1 M HCl tirpalu.

2.10. Adsorbicija statinėmis sąlygomis

Pusiausviroji vario(II) jonų adsorbicija statinėmis sąlygomis buvo tiriama, aktyvintųjų anglių bandinius po 0,1 g, impregnuotus įvairiais organinių junginių tirpalais, užpilant 25 ml CuCl₂ tirpalo porcijomis, kuriose pradinė Cu(II) koncentracija 1–10 mmol/l. Bandiniai laikomi septynias paras. Bandymui naudoti vario(II) chlorido tirpalai gauti, skiedžiant pradinę 10 mmol/l tirpalą. Po septynių parų, nusistovėjus adsorbicijos pusiausvyrai, tirpalai dekantuojami ir analizuojami kompleksometriiniu metodu naudojant 0,01N Na₂EDTA ir indikatorių mureksidą.

Pusiausvyros tyrimai atliekami kambario (18-20°C) temperatūroje. Kai kuriais atvejais vario(II) jonų adsorbicijos metu tirpale susidaro nuosėdos. Tirpalas buvo dekantotas, o nuosėdos prieš analizę tirpinamos HCl tirpalu.

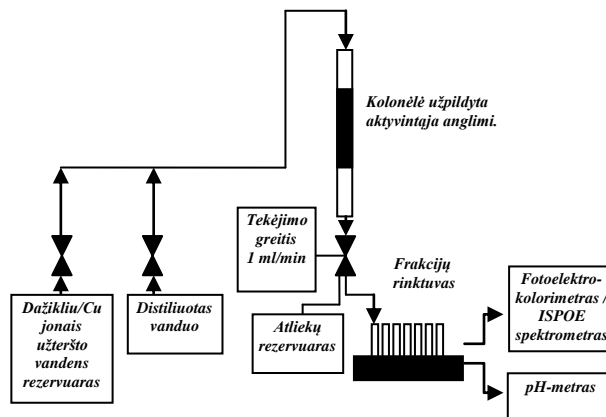
Sorbuotos medžiagos kiekis (q) apskaičiuojamas iš pradinės ir pusiausvyrosios koncentracijų skirtumo [75]:

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (48)$$

čia C_0 – pradinė koncentracija (mg/l), C_e – pusiausviroji koncentracija (mg/l), V – tirpalo tūris (l), m – adsorbento masė (g).

2.11. Dažiklio Lanasy Navy ir vario(II) adsorbicija (pakopinė ir vienalaikė) dinaminėmis sąlygomis naudojant mini kolonėlę

Adsorbicijos tyrimai dinaminėmis sąlygomis buvo atlikti naudojant Pyrex stiklo kolonėles. Tiksliai pasverto 2,00 g ($\pm 0,0001$ g) adsorbento porcija supilama į mini-kolonėlę, kurios aukštis 270 mm, skersmuo – 10 mm. Adsorbento įkrovos (*angliškai – bed*) aukštis 125 mm, adsorbento įkrovos tūris 10 cm³.



7 pav. Dinaminės adsorbcijos kolonėlėje schema.

Įkrovos aukščio ir kolonėlės vidinio skersmens santykis ~ 13 (>10). Įkrovos aukštis turi būti bent 10 kartų didesnis už kolonėlės vidinį skersmenį, kad būtų išvengta įsiveržimo efekto (tirpalo greito nutekėjimo).

Siekiant išvengti oro tarpų, kolonėlė pirmiausiai užpildoma dejonizuotu vandeniu ir atsargiai supilama adsorbento suspencija. Leidžiama aktyvintųjų anglių granulėms lėtai nusėsti, nedideliu greičiu šalinant vandenį. Kolonėlės viršuje įkrova padengiama stiklo rutuliukais, kad įkrovoje nesusidarytų ertmių. Valomo tirpalo tekėjimo kryptis kolonėlėje – iš viršaus į apačią, tekėjimo greitis – 1,0 ml/min. Filtratas renkamas 20 ml porcijomis (tai atitinka du įkrovos tūrius BV).

Praleisto tirpalo ir adsorbento įkrovos tūrių santykis **BV** (*bed volumes*) skaičiuojamas pagal formulę [77]:

$$\mathbf{BV} = \frac{\text{Praleisto tirpalo tūris (ml)}}{\text{Sorbento tūris (ml)}} \quad (49)$$

Matuojamas filtrato pH ir savitasis elektrinis laidis. Vario(II) analizė atlikta IPOE spektroskopijos metodu, o dažiklio Lanasyne Navy - UV - vis spektrometrija metodu.

Aktyvintųjų anglių adsorbcinė talpa (ST) (mg/ml arba mg/g) dinaminėmis sąlygomis apskaičiuojama pagal formulę [34]:

$$ST = \frac{V_t \cdot C_0}{V_s} \text{ arba } ST = \frac{V_t \cdot C_0}{m} \quad (50)$$

čia C_0 – pradinė koncentracija (mg/l), m – įkrovos masė (g), V_t – praleisto tirpalo tūris (l) iki proveržio, V_s – sorbento tūris (ml).

Pakopinės dinaminės adsorbcijos metu pirmiausiai granuluotosios anglys buvo sotinamos leidžiant 0,1 mmol/l anijoninio dažiklio tirpalą 1,7 ml/min greičiu. Vėliau dažikliu prisotintos anglys buvo panaudotos vario(II) jonams šalinti.

Vienalaikės sorbcijos metu granuluotosios anglys buvo sotinamos leidžiant mišrų tirpalą sudarytą (jų sudėtis nurodyta 4 lentelėje).

4 lentelė. Dinaminės adsorbcijai tirti naudotų tirpalų sudėtis

Adsorbcijos pobūdis	Pakopi-nė LN→Cu (II)	Vienalaikė Mišinys 1:1	Vienalaikė Mišinys 1:1	Vienalaikė Mišinys 1:1
Tirpalai				
LN tirpalo, pH ₀	6,41 (natūralus)	1,97		
C ₀ (LN), mmol/l	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₀ (Cu(II)), mmol/l	1	1	2	2
pH ₀ CuCl ₂ tirpalo	5,06 (natūralus)	4,71		
C ₀ (LN mišinyje), mmol/l		0,05	0,05	0,05
C ₀ (CuCl ₂) mišinyje, mmol/l		0,5	1	1
Mišinio pH ₀		2,73	6,00	2,70

2.12. Vario (II) jonų ir dažiklio Lanasyne Navy adsorbcijos kinetikos tyrimas

Pakopinė adsorbcija

Dažiklio adsorbcijos ir vario(II) jonų adsorbcijos dažikliu Lanasyne Navy sotintomis anglimis kinetiniai tyrimai atlikti atskirų bandinių metodu naudojant 0,1 mmol/l Lanasyne Navy ir 5 mmol/l ir 10 mmol/l CuCl_2 tirpalus (pH 4) ir pastovią aktyvintųjų anglių masę (0,2 g). Kinetikos eksperimentai buvo atlikti 250 ml kūginėse kolbose. Sorbento masės ir tirpalo tūrio santykis (g/l) vienos bandinių serijose 1:250, kitose 1:125. Bandiniai maišyti 165 aps./min greičiu naudojant mechaninę maišyklę. Dažiklio ir metalo jonų adsorbcijos greitis nustatytas matuojant jų koncentraciją tirpale prieš ir po sorbcijos. Praėjus tam tikram laiko tarpui (5, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 180 min.) tiriamas vienas iš bandinių: matuojamas tirpalo pH ir nustatoma koncentracija.

Vienalaikė adsorbcija

Tyrimas atliktas 250 ml kūginėse kolbose. Aktyvintųjų anglių masė 0,4g tirpalo (mišraus arba vienkomponenčio) tūris 100 ml. Bandiniai maišyti 190 aps./min greičiu. Vario(II) koncentracijai nustatyti tam tikrais laiko tarpais buvo imama 0,001 l tirpalo, dažiklio koncentraciją nustatčius spektrometriškai tirpalo mėginys buvo supilamas atgal į tiriamąjį tirpalą su sorbentu. Visose eksperimentuose pradinė tirpalo pH vertė 5,0, tačiau vėliau tirpalo pH nebuvo reguliuojamas ir nenaudoti buferiniai tirpalai siekiant sumodeliuoti realias nuotekas.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

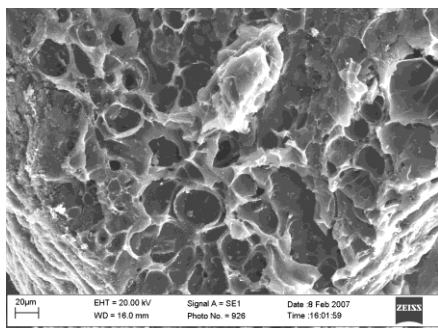
3.1. Aktyvintųjų anglių paviršiaus fizikinių ir cheminių savybių tyrimas

Aktyvintųjų anglių adsorbcinę gebą nulemia jų paviršiaus fizikinės ir cheminės savybės. Neorganinių ir organinių junginių adsorbcija iš vandeninių tirpalų priklauso nuo anglių paviršiaus cheminės prigimties, o taip pat nuo adsorbento porų dydžio ir formos.

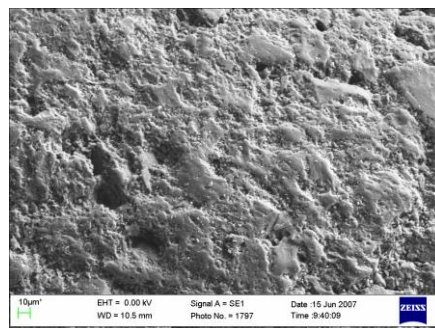
Vienas iš faktorių, turintis įtakos katijoninių ir anijoninių teršalų šalinimui aktyvintosiomis anglimis yra sorbento paviršiaus cheminės savybės: funkcinių grupių prigimtis ir jų skaičius. Valymo sistemų kūrimas paprastai yra paremtas empiriniais tyrimais, nes dėl heterogeninės aktyvintųjų anglių paviršiaus prigimties katijoninių ir anijoninių teršalų adsorbcijos jomis mechanizmas nėra visiškai aiškus. Todėl norint planuoti tolimesnius tyrimus ir paaiškinti gautus rezultatus reikia nustatyti aktyvintųjų anglių tipą ir chemines savybes.

3.1.1. Aktyvintųjų anglių tyrimas SEM ir FTIR metodais

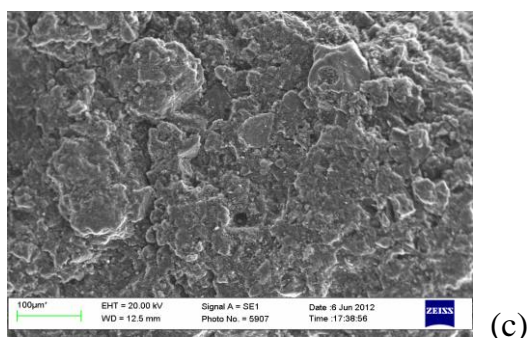
Aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 (NKP) ir AC-20 (Purolite Ltd) paviršiaus morfologinis tyrimas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu parodė, kad šie sorbentai sudaryti iš netaisyklingos formos dalelių (granulių), kuriose yra ir makroporų, ir mikroporų (8 a ir 8 pav.). Presuotų aktyvintųjų anglių Norit RB 0.8 CC paviršius yra lygesnis, vyrauja mikroporos (8 b pav.).



(a)

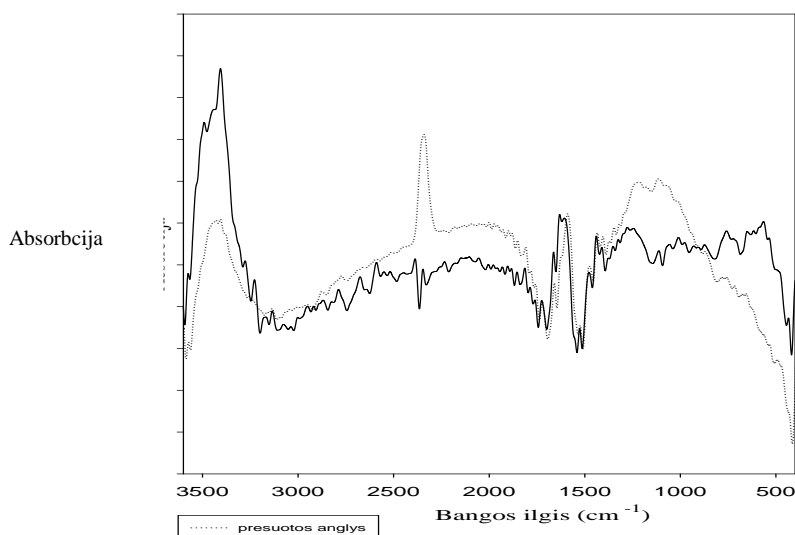


(b)



8 pav. Aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 (a), Norit RB 0.8 CC (b) ir Purolite AC – 20 (c) paviršiaus morfologija prieš adsorbciją.

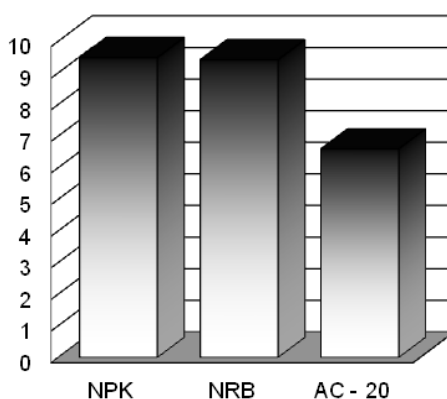
Anglinių adsorbentų tyrimai FTIR metodu leido nustatyti keletą funkcinų grupių. Gautuose aktyvintųjų anglių spektruose 3600 -3200 cm^{-1} srityje matyti O – H svyruojančių judesių juosta, parodanti, kad adsorbento paviršiuje yra hidroksilo grupių ir chemiškai sorbuoto vandens [105] (9 pav.) Spektruose taip pat matyti ryški juosta ties 2006 cm^{-1} , kuri rodo C=C vibravimus aromatinuose žieduose. Smailė ties 1650 cm^{-1} gali būti priskirta chinono, ketono ir pirono struktūroms (C=O). Smailė ties 2300 cm^{-1} gali būti priskirta ketono paviršinėms grupėms, o smailė esanti ties 2400 cm^{-1} gali būti priskirta eterio, epoksido ir fenolio struktūroms įvairiose cheminėse aplinkose.



9 pav. Naujų nenaudotų aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 ir Norit RB 0.8CC FTIR spektrai

3.1.2. Aktyvintųjų anglių tipo nustatymas

Vienas iš būdų nustatyti aktyvintųjų anglių tipą yra jų virinimas dejonizuotame vandenyje (pH 7,0) ir vandeninės ištraukos pH matavimai. Kaip matyti iš 10 pav., aktyvintosios anglis NPK ir NRB pasižymi bazinėmis savybėmis, nes dejonizuoto vandens, kontaktuojančio su aktyvintosiomis anglimis, pH vertė po 5 min padidėja nuo 7,0 iki 9,15 (NPK) ir iki 10,38 (NRB). Aktyvintųjų anglių AC-20 vandeninės ištraukos terpė artima neutraliai (pH 6,6.)



10 pav. Aktyvintųjų anglių vandeninės ištraukos pH.

3.1.3. Paviršiaus funkcinų grupių kiekybinis nustatymas

Aktyvintųjų anglių paviršiaus cheminės savybės priklauso nuo heteroatomų (O ar N). Dažniausiai aptinkamos funkcinės grupės yra grupės, kurių sudėtyje yra deguonies. Jos gali pasižymėti ir rūgštinėmis, ir bazinėmis savybėmis [103]. Rūgštingumas/bazingumas ir pH_{PZC} yra svarbūs adsorbento chemines savybes apibūdinantys rodikliai, nuo kurių priklauso adsorbento, esančio tirpale, paviršiaus krūvis [106]. Aktyvintųjų anglių paviršiaus cheminės savybės buvo nustatytos Boehm'o metodu ir pH slinkio metodu.

Rūgštinių ir bazinių grupių kiekiui nustatyti plačiai naudojamas Boehm'o titravimo metodas. Juo naudojantis nustatytas ne tik bendras rūgštinių grupių kiekis, bet ir atskirai karboksi, laktono, fenolio grupių kiekis.

Funkcinių grupių koncentracija, kuri buvo nustatyta titravimo metodu, pateikta 5 lentelėje. Tyrimai parodė, kad aktyvintuose anglyse, išskyrus Norit RB 0.8 CC, yra ir rūgštinių, ir bazinių funkcinių grupių, tačiau bazinių grupių kiekis, tenkantis adsorbento masės vienetui, yra žymiai didesnis.

5 lentelė. Aktyvintųjų anglių funkcinių grupių kiekybinė sudėtis (mmol/g)

Aktyvintosios anglys	Bazinės grupės	Rūgštinės grupės	Karboksi-grupės	Laktono grupės	Fenolio grupės
Norit PK 1-3	1,250	0,125	0,025	0,050	0,050
AC-20	0,638	0,250	0,175	0,025	0,050
Norit RB 0.8 CC	0,880	-	-	-	-

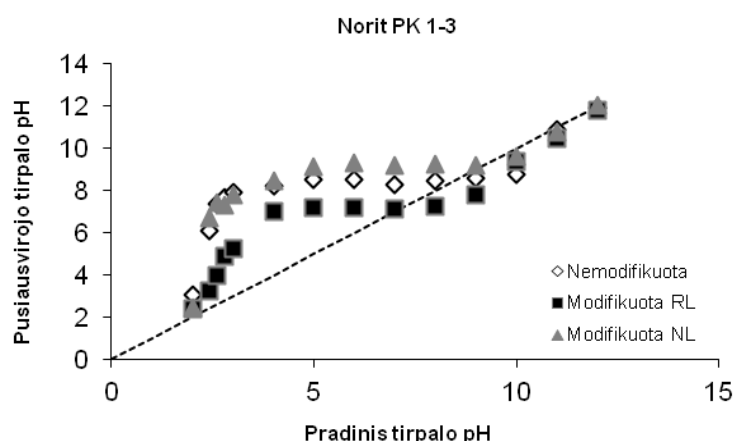
Iš 5 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 paviršiuje rūgštinių grupių yra 0,125 mmol/g, iš jų: 0,025 mmol/g karboksigrupių, 0,050 mmol/g laktono grupių ir 0,050 mmol/g fenolio grupių. Aktyvintųjų anglių AC-20 paviršiuje rūgštinių grupių aptikta 2 kartus daugiau (0,250 mmol/g), iš jų 0,175 mmol/g karboksi - grupių, 0,025 mmol/g laktono grupių ir 0,050 mmol/g fenolio grupių. Nagrinėjant gautus duomenis, galime pastebėti, kad aktyvintuose anglyse AC-20 bazinių funkcinių grupių kiekis beveik 2 kartus mažesnis, o rūgštinių – 2 kartus didesnis negu Norit PK 1-3 aktyvintuose anglyse. Naudojant Boehm'o titravimo metodu aktyvintuose anglyse Norit RB 0.8 CC rūgštinių grupių neaptikta, tik bazinės funkcinės grupės, kurių koncentracija – 0,88 mmol/g.

Paviršiaus funkcinės grupės turi įtakos metalų jonų sorbcijai dėl tiesioginės sąveikos ir dėl to, kad jos keičia išorinio tirpalo pH. Tirtų aktyvintųjų anglių funkcinių grupių kiekybinės sudėties skirtumai atsispindėjo jų elgsenoje atliekant sorbcijos tyrimus.

Aktyvintųjų anglių cheminėms savybėms įtakos turi ir mineralinės priemaišos, kurių tirtose anglyse Norit PK 1-3 yra 8 %, o Norit RB 0.8 CC – 7 %. Visų funkcinių grupių cheminės savybės nulemia adsorbento paviršiaus nulinio krūvio taško skaitinę vertę.

3.1.4. Adsorbentų paviršiaus krūvis

Svarbus parametras, apibūdinantis sorbento fizikochemines savybes, yra jo paviršiaus nulinio krūvio taškas pH_{NKT} . Tai pH vertė, virš kurios aktyvintųjų anglių paviršius turi neigiamą krūvį. Kai tirpalo $pH < pH_{NKT}$, sorbento paviršius įkraunamas teigiamai. Aktyvintųjų anglių pH_{NKT} nustatyta pH slinkio metodu iš grafiko $pH_{galutinis} = f(pH_{pradinis})$. Tai pH vertė, kurioje gauta kreivė kerta tiesę $pH_{galutinis} = pH_{pradinis}$ (11 pav.)

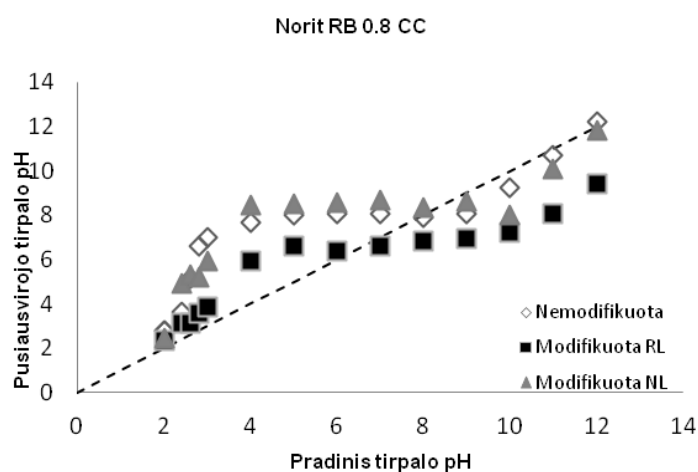


11 pav. Aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 (nemodifikuotų, po dažiklio adsorbcijos iš rūgštinio tirpalo (modifikuota RL) bei nerūgštinto dažiklio tirpalo (modifikuota NL) nulinio krūvio taško nustatymas pH slinkio metodu.

Nemodifikuotų aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 nulinio krūvio taškas KNO_3 vandeniniame tirpale yra tuomet, kai jo pH 8,5, (11 pav.) taigi šis sorbentas pasižymi bazinėmis savybėmis. Nuo aktyvintųjų anglių cheminių savybių priklauso, kokia bus adsorbento paviršiaus sąveika (trauka ar stūma) su adsorbatu. Sunkiųjų metalų adsorbcijai palanku, kai adsorbento paviršius turi

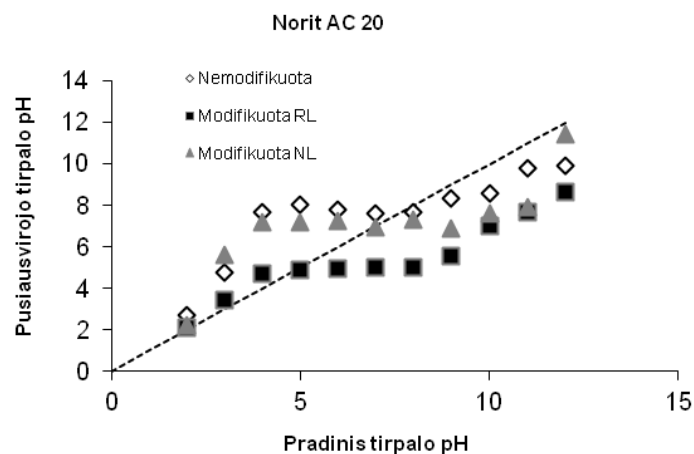
neigiamą krūvį ir kai metalų katijonai pritraukiami elektrostatiškai. Dažiklių molekulių adsorbcijos atveju adsorbento paviršiaus krūvis taip pat labai svarbus. Anijoninių dažiklių difuziją ir adsorbciją skatina teigiamai įkrautas aktyvintųjų anglių paviršius. Kadangi buvo planuojami vario(II) adsorbcijos eksperimentai su dažikliu Lanasyne Navy sotintomis aktyvintosiomis anglimis, iš kilo poreikis išsiaiškinti, kaip adsorbuotas dažiklis pakeičia aktyvintųjų anglių nulinio krūvio tašką pH_{NKT} . Tyrimai atlikti naudojant pH slinkio metodą parodė, kad apdorojus aktyvintąsias angles Norit PK 1-3 dažiklio tirpalu (0,1 mmol/l), kai adsorbento ir tirpalo santykis (w/v 1:250), jų nulinio krūvio taškas pakinta. Aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 (sotintų dažiklio tirpalu, kurio pH 6,0,) pH_{NKT} padidėja nuo 8,5 iki 9,0, o sotintų dažiklio tirpalu, kurio pH 2,0, ryškiai sumažėja – nuo 8,5 iki 7,0. Nulinio krūvio taško padidėjimas po savitosios anijonų adsorbcijos nurodomas literatūroje [107]. Taip pat teigiama, kad katijonų adsorbcija, priešingai, sumažina pH_{NKT} .

Analogiškai po apdoravimo dažiklio tirpalu (pH 6) padidėjo ir aktyvintųjų anglių Norit RB 0.8 CC pH_{NKT} nuo 8,0 (naujų, nenaudotų anglių) iki 8,3 po dažiklio adsorbcijos. Adsorbento paviršiaus modifikavimas rūgštiniu dažiklio Lanasyne Navy tirpalu (pH 2) pH_{NKT} sumažino iki 6,2 (12 pav.).



12 pav. Aktyvintųjų anglių Norit RB 0.8 CC (nemodifikuotų, po dažiklio Lanasyne Navy adsorbcijos iš rūgštinio tirpalo (modifikuota RL) bei nerūgštinto tirpalo (modifikuota NL) nulinio krūvio taško nustatymas pH slinkio metodu.

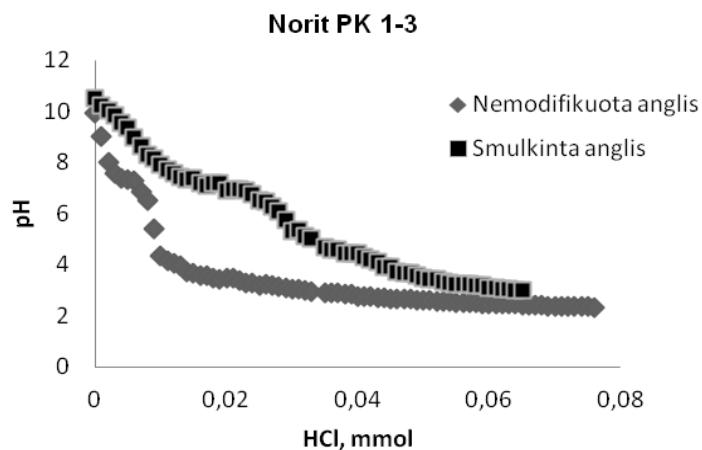
Iš trijų tirtų (13 pav.) aktyvintųjų anglių adsorbento AC – 20 bazinės savybės silpniausiai pasireiškia, jų $pH_{NKT} = 7,7$ (13 pav.). Po dažiklio adsorbcijos nulinio krūvio taškas sumažėja iki $pH_{NKT} 7,0$, kai dažiklio adsorbcija vyksta iš nerūgštinto tirpalo, ir iki $pH_{NKT} = 5,0$ po anglių sąveikos su rūgštiniu dažiklio LanasyN Navy tirpalu (pH 2).



13 pav. Aktyvintųjų anglių AC - 20 (nemodifikuotų, po dažiklio LanasyN Navy adsorbcijos iš rūgštinio tirpalo (modifikuota RL) bei nerūgštinto tirpalo (modifikuota NL)) nulinio krūvio taško nustatymas pH slinkio metodu.

3.1.5. Aktyvintųjų anglių potenciometrinis titravimas

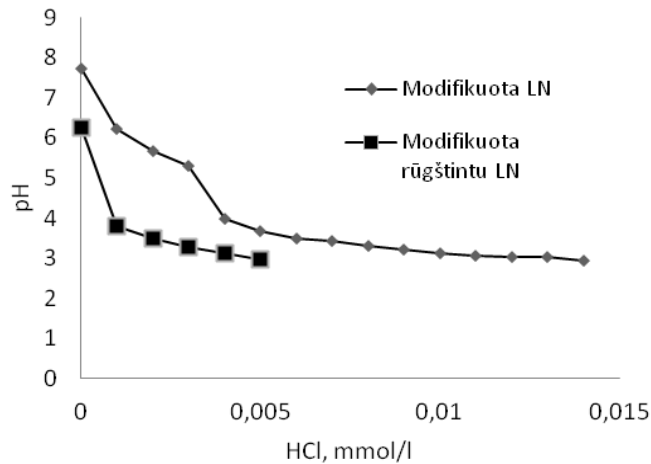
Aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 bazinėms savybėms tirti panaudotas ir potenciometrinis titravimo metodas.



14 pav. Aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 potenciometrinio titravimo kreivės.

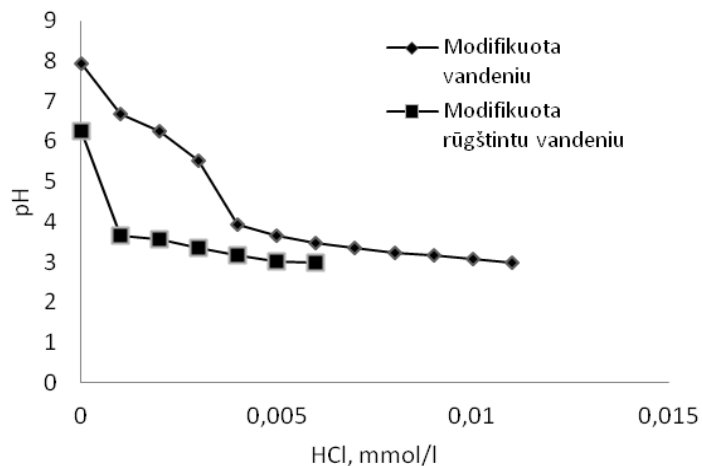
Iš titravimo kreivių matyti (14 pav.), kad titruojant 0,01 M HCl tirpalu įvyksta du pH kitimo šuoliai, todėl galime manyti, kad aktyvintųjų anglių paviršiuje yra bent dvi grupės skirtingo bazingumo aktyvių centrų, galinčių prijungti protonus iš tirpalo. Pirmasis šuolis įvyksta, kai pH ~ 9, antrasis - kai pH ~ 5. Titravimas atliktas naudojant nesmulkintas ir susmulkintas aktyvintąsias anglys. Abiem atvejais šuolių vieta (pH kitimo požiūriu) titravimo kreivės nepakinta, tik smulkintoms anglims neutralizuoti sunaudota daugiau rūgšties (didesnis neutralizacijos reakcijoje dalyvaujančių bazinių grupių skaičius).

Potenciometriškai nutitruotos ir aktyvintosios anglys po dažiklio LanasyN Navy adsorbcijos iš nerūgštinto ir rūgštinto tirpalo (15 pav.). Palyginimui atliktas adsorbento titravimas jį palaikius tokios pačios kaip ir dažiklio tirpalo pH vertės distiliuotame vandenyje (16 pav.) (sąveikos trukmė ir skystos bei kietos fazės masių santykis abiem atvejais toks pats).



15 pav. Aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 po dažiklio LN adsorbcijos potenciometrinio titravimo kreivės.

Apdorotų nerūgštintu dažiklio Lanasyn Navy tirpalu aktyvintųjų anglių titravimo pradžioje pH vertė sumažėjusi apie 2 pH vienetus lyginant su nemodifikuotomis anglimis (15 pav.). Rūgštintame dažiklio tirpale išmirkytų anglių gebėjimas prijungti protonus dar labiau sumažėjęs. Panaši titravimo kreivių eiga aktyvintąsias angliš apdorojus nerūgštintu ir rūgštintu vandeniu (16 pav.). Titravimo pradžioje pH vertė sumažėjusi lyginant su naujomis neapdorotomis anglimis, ties pH ~ 5 titravimo kreivėje matyti šuolis.



16 pav. Aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3, mirkytų rūgštintame ir nerūgštintame distiliuotame vandenyje, potenciometrinio titravimo kreivės.

Literatūroje [108] taip pat nurodoma, kad naujas anglis praplovus vandeniui, jų bazingumas sumažėja. Visų pirma, matyt išsiplauna mineralinės priemaišos, kurių yra ir tiriamosiose aktyvintose anglyse Norit PK 1-3 (pelenų kiekis 8 %, elementinė analizė parodė, kad yra nedideli Ca, Mg, P, Si, Al, K kiekiai).

3.2. Metalų jonų šalinimas modifikuotomis aktyvintosiomis anglimis

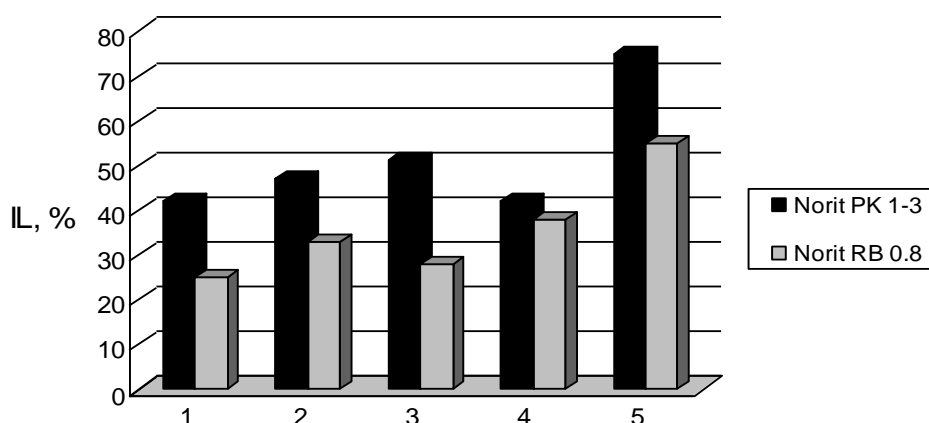
Aktyvintosios anglis yra vienas iš adsorbentų, pasižyminčių didele paviršiaus įvairove. Adsorbinei gebai padidinti jų paviršiaus chemines savybes galima kryptingai keisti taikant tam tikrus terminio ir cheminio apdorojimo būdus. Aktyvintųjų anglių paviršiuje, be Brionstedo bazingumo, kurį nulemia deguonies turinčios grupės (pirono ir chromeno tipo struktūros), ant grafeno sluoksnio yra ir deguonies neturinčių Lewis bazinių centrų. Oksiduojuojant anglių paviršių įvairiais oksidatoriais (koncentruota azoto arba sieros rūgštimi, ozonu) galima suformuoti įvairias funkcinės grupes, dažniausiai karboksigrupes – COOH [12]. Oksiduojuojant aktyvintąsias anglias, padidėja jų adsorbicinė geba sunkiųjų metalų jonams, tačiau po oksidacijos labai sumažėja organinių medžiagų adsorbicija [109]. Taikant aktyvintųjų anglių modifikavimą optimizuojamos adsorbento savybės, padidėja geba šalinti metalų jonus, lyginant su neapdorotomis anglimis [110]. Kai adsorbento paviršius padengiamas impregnuojančia medžiaga, galima tikėtis kompleksinių junginių su sunkiųjų metalų jonais susidarymo. Kaip modifikuojantys junginiai buvo pasirinktos organinės medžiagos, kurių galima aptikti įvairių pramonės šakų nuotekose (azodažiklių, trifenilmetano grupės dažiklių bei kitų organinių teršalų, pavyzdžiui, kalio vandenilio ftalato KHP) [111]. Tokiu būdu, adsorbuojuojant šias medžiagas, galima sukurti adsorbentus, pasižyminčius didesne sunkiųjų metalų jonų adsorbicine geba, be to, adsorbentų nereikia specialiai apdoroti arba modifikuoti. Naujos nenaudotos aktyvintosios anglis buvo sotintos įvairiais organiniais junginiais (6 lentelė) jas laikant tų junginių vienodos koncentracijos, tačiau skirtingos pH vertės tirpaluose (tirpalų pH natūralus, nekoreguotas).

6 lentelė. Rūgštinės bazinės pusiausvyros sistemose „adsorbentas – tirpalas“.

Eilės Nr.	Modifikuojanti medžiaga	Modifikuojančio tirpalo koncentracija	Modifikuojančio tirpalo pradinis pH (V=50 ml)	Modifikuojanti kietoji fazė (m = 0,2 g)	Skystosios fazės pH (V=25 ml)	1 mM Cu(II) pradinio tirpalo pH	Cu(II) pusiausvyros tirpalo pH
1.	Chromazurolas S	0,1 mM	5,87	NPK - Chr	7,99	4,78	6,45
				NRB - Chr	9,93	4,78	6,26
2.	PAR	0,1 mM	5,51	NPK – PAR	6,44	4,78	5,72
				NRB – PAR	9,46	4,78	6,15
3.	KHP	0,1 M	3,55	NPK – KHP	3,82	4,78	3,02
				NRB – KHP	3,86	4,78	2,93
4.	Eriochromas juodasis T	0,1 mM	4,81	NPK - Er1	7,95	4,78	6,35
				NRB - Er1	8,81	4,78	5,72
5.	Lanasyn Navy	0,1 mM	6,3	NPK - LN	10,38	4,78	7,36
				NRB - LN	9,41	4,78	6,61

Aktyvintųjų anglių paviršiuje įterpus organinių junginių, sunkiųjų metalų jonų šalinimo mechanizmas taip pat gali pasikeisti. Sunkiųjų metalų jonai gali būti pašalinti ne tik dėl adsorbcijos ant nepadengto anglių paviršiaus, bet ir

susidarant paviršiniams kompleksams bei vykstant jonų mainams tarp metalų jonų ir rūgštinių funkcinių grupių katijonų. Modifikuojančių medžiagų hidrofobinės grupės adsorbuojamos ant aktyvintųjų anglių paviršiaus, o joninės grupės, nukreiptos į tirpalą, gali veikti kaip chelatinės grupės ir kaip katijonitai. Norint išsiaiškinti optimalias adsorbcijos sąlygas, reikia nagrinėti įvairius parametrus: impregnuojančios medžiagos tirpalo koncentraciją ir pH (6 lentelė), kietos ir skystos fazės masės santykį, o taip pat impregnavimo laiką. Vienalaikė arba pakopinė metalo jonų ir dažiklio arba kito organinio teršalo adsorbcija ant to paties paviršiaus yra patraukli ekonominiu požiūriu, kai adsorbentams, paruošti naudojamos medžiagos aptinkamos pramonės nuotekose.



17 pav. Vario(II) jonų pašalinimo efektyvumas (išvalymo laipsnis (IL, %) aktyvintosiomis anglimis Norit PK 1-3 ir Norit RB 0.8 CC, modifikuotomis organinėmis medžiagomis: Chromazurolu S (1); PAR (2); KHP (3); Eriochromas juodasis T (4); LanasyN Navy (5). Pradinė vario(II) koncentracija 1 mmol/l. Sąveikos laikas 7 paros.

Vario(II) jonų adsorbcijos skirtingais organiniais junginiais modifikuotomis anglimis parodė, kad metalo kompleksinis dažiklis LanasyN Navy, iš tirtųjų yra palankiausias pirmtakas tolesnei vario(II) adsorbcijai. Naudojant aktyvintąsias

anglis, sotinta šiuo dažikliu, pasiektas didžiausias vario(II) jonų pašalinimo efektyvumas. Tam, galbūt, turėjo įtakos ne tik dažiklio molekulių struktūra, jų giminingumas adsorbentams bei vario(II) jonams, bet ir netiesioginis veiksnys - modifikuojančio bei pusiausvirojo vario(II) tirpalo pH vertė – ji didžiausia lyginant su kitomis tirtomis sistemomis. Remiantis gautais eksperimentiniais duomenimis ir atsižvelgiant į tai, kad dažiklis LanasyN Navy pramonėje plačiai naudojamas (skirtos vilnai dažyti), tolesni tyrimai atlikti sistemoje “aktyvintosios anglis – dažiklio tirpalas – CuCl_2 tirpalas” statinėmis ir dinaminėmis sąlygomis.

Adsorbicija buvo tirama kaip pakopinis procesas, t.y. nagrinėjama adsorbento adsorbcinė geba vario(II) jonams po organinio junginio adsorbcijos ir kaip viena laikis procesas, siekiant išsiaiškinti galimas sąveikas tarp adsorbcinės sistemos komponentų ir tų sąveikų poveikį šalinimo efektyvumui.

3.3. Vario(II) jonų adsorbicija dažikliu LanasyN Navy sotintomis aktyvintosiomis anglimis: kinetika ir pusiausvyra

Šiame skyriuje nagrinėjama aktyvintųjų anglių, naudotų chromo kompleksiniam dažikliui šalinti, sorbcinė geba vario(II) jonams, adsorbicijos kinetika ir pusiausviroji adsorbicija skirtingomis eksperimentinėmis sąlygomis. Sorbentai buvo sotinami anijoniniu dažikliu LanasyN Navy M-DNL iš 0,1 mmol/l rūgštintų (pH 2) ir nerūgštintų (pH 6) vandeninių tirpalų (sotinimo trukmė 2-3 paros). Palyginimui tyrimai atlikti su aktyvintosiomis anglimis apdorotomis atitinkamų pH verčių dejonizuotu vandeniu. Dėl difilinės prigimties adsorbuoti dažiklio anijonai padidina sorbento paviršiaus hidrofiliškumą ir giminingumą hidratuotiems vario(II) jonams. Dažikliu sotintų anglių paviršius įgyja didesnę neigiamą krūvį, kuris palankus metalo jonų adsorbicijai dėl elektrostatinės sąveikos. Iš kitos pusės, dažiklio molekulės ar anijonai užima dalį adsorbicijos centrų. Tyrimų rezultatai rodo (7-11 lentelės), kad sotintos dažikliu ir nenaudotos, tik dejonizuotame vandenyje mirkytos anglis pasižymi panašaus dydžio sorbcine geba vario(II) jonams. Tačiau

rūgštintų dažiklio tirpalu (pH 2) sotintų anglių, taip pat ir parūgštintame dejonizuotame vandenyje laikytų anglių sorbcine geba vario(II) jonams mažesnė nei sorbentų, sotintų dažikliu iš didesnės pH vertės (pH 6) tirpalų. Padidėjęs teigiamas adsorbento paviršiaus krūvis bei sumažėjęs dažiklio funkcinių grupių jonizacijos laipsnis – tai veiksniai, nepalankūs katijonų vario(II) adsorbacijai. Iš eksperimentinių rezultatų matyti, kad vario(II) jonų adsorbicija didėja didinant pradinę vario chlorido tirpalų pH vertę nuo pH 3 iki pH 5. Tačiau pusiausvyrųjų vario(II) tirpalų pH vertę labiau nulemia ne pradinė CuCl_2 tirpalo pH vertė, o pirmasis adsorbicijos pakopos metu naudoto dažiklio LanasyN Navy tirpalo pradinė ir pusiausviroji vertė. Be to, šiek tiek skirtingos dažiklio tirpalų pH vertės po sąveikos su vienodos masės anglių mėginiais byloja apie adsorbentų granulių geometrinį ir cheminį heterogeniškumą.

Aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 adsorbcinė geba dažikliui LanasyN Navy didesnė nei anglių Norit RB 0.8CC ir nepriklauso nuo tirpalo rūgšttingumo (7 lentelė).

7 lentelė. Pakopinė chromo kompleksinio dažiklio ir vario(II) jonų adsorbicija aktyvintosiomis anglimis Norit PK 1-3. Pradinė CuCl_2 koncentracija 4,5 mmol/l.

Bandinio Nr.	Pirmoji adsorbicijos pakopa*				Antroji adsorbicijos pakopa**			
	Tirpalas	pH prad.	pH gal.	q(LN), mg/g	Tirpalas	pH prad.	pH gal.	q(Cu(II)), mg/g
1	0,1 mM LN	6,16	8,28	13,51	4,5 mM CuCl_2	3,0	5,45	13,46
g2			10,55	12,08		4,0	5,50	17,21
3			8,89	12,27		5,0	5,50	14,73
1	0,1 mM LN + HCl	2,02	4,66	13,40		3,0	4,64	4,51
2			3,94	12,64		4,0	4,82	6,92
3			4,23	12,83		5,0	4,97	7,62

1	H ₂ O	6,06	10,06	4,5 mM CuCl ₂	3,0	5,54	9,53
2			9,08		4,0	5,49	16,83
3			8,62		5,0	5,46	14,73
1	H ₂ O + HCl	2,02	3,53	4,5 mM CuCl ₂	3,0	4,32	4,51
2			3,52		4,0	4,64	6,1
3			3,61		5,0	4,67	4,45

Sąlygos: *aktyvintųjų anglių masė 0,2 g; dažiklio tirpalo tūris 50 ml, sąveikos trukmė 2 paros; **CuCl₂ tirpalo tūris 25 ml, sąveikos trukmė 8 paros.

Aktyvintosios anglis Norit RB 0.8 CC dažiklį adsorbuoja geriau iš rūgštinio tirpalo (9 ir 10 lentelės). Aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 adsorbcinė geba vario(II) jonams taip pat didesnė nei anglių Norit RB 0.8CC. Viena iš priežasčių, kodėl anglis Norit PK 1-3 pašalina daugiau vario(II), galėtų būti didesnės pusiausvirųjų vario(II) chlorido tirpalų pH vertės, ypač kai vario(II) koncentracija mažesnė (1,8 mM) (8 lentelė).

8 lentelė. Pakopinė chromo kompleksinio dažiklio ir vario(II) jonų adsorbcija aktyvintosiomis anglimis Norit PK 1-3. Pradinė CuCl₂ koncentracija 1,8 mmol/l.

Bandinio Nr.	Pirmoji adsorbcijos pakopa*				Antroji adsorbcijos pakopa**			
	Tirpalas	pH prad.	pH gal.	q(LN), mg/g	Tirpalas	pH prad.	pH gal.	q(Cu(II)), mg/g
1	0,1 mM LN	6,04	10,28	17,02	1,8 mM CuCl ₂	3,0	6,43	13,21
2			10,45	16,04		4,0	6,44	14,41
3			10,00	16,04		5,0	6,53	14,67
1	0,1 mM LN +	2,02	2,88	16,42		3,0	4,70	2,54
2			3,31	17,17		4,0	4,87	2,79

3	HCl		3,31	17,92	1,8 mM CuCl ₂	5,0	4,67	1,27
1	H ₂ O	6,06	9,34			3,0	6,19	12,89
2			9,38			4,0	6,36	13,97
3			9,41			5,0	6,40	13,78
1	H ₂ O + HCl	2,04	3,20			3,0	4,78	1,97
2			2,91			4,0	4,98	1,21
3			2,79			5,0	4,99	2,1

Sąlygos: *aktyvintųjų anglių masė 0,2 g; dažiklio tirpalo tūris 50 ml, sąveikos trukmė 3 paros; **CuCl₂ tirpalo tūris 25 ml, sąveikos trukmė 8 paros.

Naudojant 2 mM CuCl₂ tirpalą ištirta pakopinė dažiklio ir metalo jonų adsorbcija aktyvintosiomis anglimis AC-20. Dėl silpnesnių bazinių savybių dažiklio ir vario(II) tirpalų pH vertės po adsorbcijos mažesnės negu kitų dviejų anglių atveju. Taip pat gerokai mažesnė adsorbcinė geba vario(II) jonams.

9 lentelė. Pakopinė chromo kompleksinio dažiklio ir vario(II) jonų adsorbcija aktyvintosiomis anglimis Norit RB 0.8 CC. Pradinė CuCl₂ koncentracija 4,5 mmol/l.

Bandinio Nr.	Pirmoji adsorbcijos pakopa*				Antroji adsorbcijos pakopa**			
	Tirpalas	pH prad.	pH gal.	q(LN), mg/g	Tirpalas	pH prad.	pH gal.	q(Cu(II)), mg/g
1	0,1 mM LN	6,07	9,96	3,77	4,5 mM CuCl ₂	3,0	5,35	10,1
2			9,81	4,14		4,0	5,41	14,29
3			10,16	4,14		5,0	5,37	11,18
1	0,1 mM LN +	2,03	2,69	10,54		3,0	3,47	1,27
2			2,69	12,05		4,0	4,21	1,84

3	HCl		2,68	10,17	4,5 mM CuCl ₂	5,0	3,95	1,02
1	H ₂ O	6,01	9,14			3,0	5,32	10,03
2			8,87			4,0	5,38	13,72
3			10,09			5,0	5,37	12,45
1	H ₂ O + HCl	2,01	2,58			3,0	3,51	0,25
2			2,62			4,0	3,82	1,84
3			2,61			5,0	4,11	1,02

Sąlygos: *aktyvintųjų anglių masė 0,2 g; dažiklio tirpalo tūris 50 ml, sąveikos trukmė 3 paros; **CuCl₂ tirpalo tūris 25 ml, sąveikos trukmė 7 paros.

10 lentelė. Pakopinė chromo kompleksinio dažiklio ir vario(II) jonų adsorbicija aktyvintosiomis anglimis Norit RB 0.8 CC. Pradinė CuCl₂ koncentracija 1,8 mmol/l.

Bandinio Nr.	Pirmoji adsorbicijos pakopa*				Antroji adsorbicijos pakopa**			
	Tirpalas	pH prad.	pH gal.	q(LN), mg/g	Tirpalas	pH prad	pH gal.	q(Cu(II)), mg/g
1	0,1 mM LN	5,97	9,96	2,26	1,8 mM CuCl ₂	3,0	5,69	7,94
2			9,81	2,26		4,0	5,84	9,08
3			10,16	2,64		5,0	5,80	9,91
1	0,1 mM LN + HCl	2,03	2,69	6,43		3,0	3,08	2,22
2			2,69	7,18		4,0	3,34	2,29
3			2,68	7,94		5,0	3,27	2,48
1	H ₂ O	5,81	9,14			3,0	5,88	7,81
2			8,87			4,0	5,94	9,72
3			10,09			5,0	5,28	9,27

1	H ₂ O + HCl	2,01	2,58	1,8 mM CuCl ₂	3,0	3,06	1,72
2			2,62		4,0	3,25	2,03
3			2,61		5,0	3,34	2,60

Sąlygos: *aktyvintųjų anglių masė 0,2 g; dažiklio tirpalo tūris 50 ml, sąveikos trukmė 2 paros; **CuCl₂ tirpalo tūris 25 ml, sąveikos trukmė 8 paros.

11 lentelė. Pakopinė chromo kompleksinio dažiklio ir vario(II) jonų adsorbcija aktyvintosiomis anglimis AC-20. Pradinė CuCl₂ tirpalo koncentracija 2,04 mmol/l.

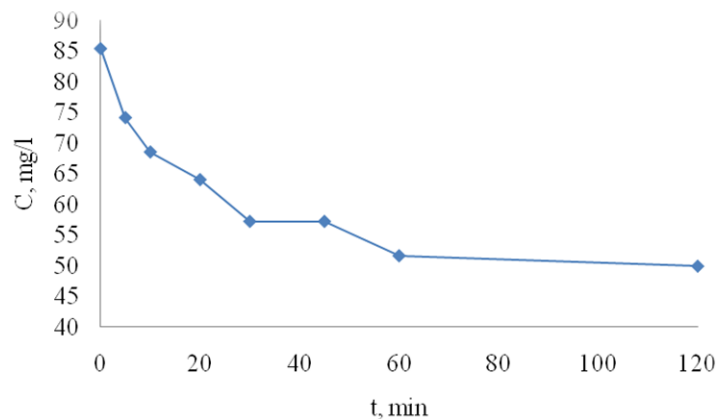
Bandinio Nr.	Pirmoji adsorbcijos pakopa*			Antroji adsorbcijos pakopa**			
	Tirpalas	pH prad.	pH gal.	Tirpalas	pH prad	pH gal.	q(Cu(II)), mg/g
1	0,1 mM LN	6,05	7,51	2,04 mM CuCl ₂	3,0	5,74	4,51
2			8,23		4,0	5,74	5,59
3			7,54		5,0	5,52	6,35
1	0,1 mM LN + HCl	2,03	2,31		3,0	3,17	5,40
2			2,30		4,0	3,34	5,40
3			2,54		5,0	3,42	1,33
1	H ₂ O	6,03	6,79		3,0	5,53	5,14
2			6,89		4,0	5,75	5,97
3			6,74		5,0	5,77	6,92
1	H ₂ O + HCl	2,08	2,25		3,0	3,10	0,57
2			2,29		4,0	3,33	0,64
3			2,23		5,0	3,45	1,27

Sąlygos: *aktyvintųjų anglių masė 0,2 g; dažiklio tirpalo tūris 50 ml, sąveikos trukmė 2 paros; **CuCl₂ tirpalo tūris 25 ml, sąveikos trukmė 7 paros.

Taigi apibendrinant galime teigti, kad vario(II) adsorbcija dažikliu sotintomis anglimis priklauso nuo anglių prigimties, dažiklio tirpalo pradinės pH vertės, vario(II) druskos tirpalo pradinės pH vertės bei koncentracijos. Keičiantis sąlygoms adsorbcinėje sistemoje aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 adsorbcinė geba, vario(II) jonams, iš pradinio 4,5 mmol/l koncentracijos tirpalo gali svyruoti nuo 0,07 iki 0,271 mmol/g.

Vario(II) jonų adsorbcijos kinetika tirta aktyvintosiomis anglimis Norit PK 1-3, sotintomis rūgštiniu dažiklio LN tirpalu (pradinė pH vertė 2,2), kad būtų išvengta vario(II) nuosėdų susidarymo. Nors dažiklis buvo sugeriamas bazinio tipo anglimis, kurios turi sąvybę pritraukti iš tirpalo H^+ jonus, tačiau dėl didelės vandenilio jonų koncentracijos tirpale jo pH vertė adsorbcijos metu pakinta nežymiai.

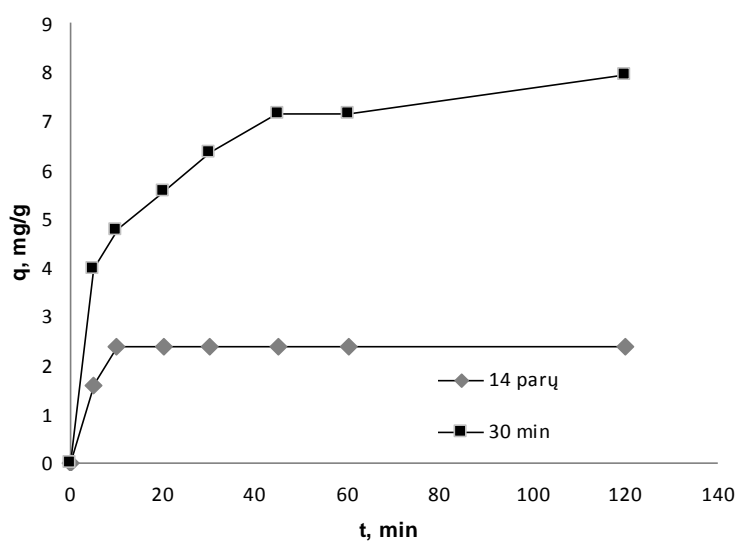
Didžiausias dažiklio LanasyN Navy adsorbcijos greitis yra pirmąsias 30 min. (18 pav.), vėliau adsorbcijos greitis sumažėja, o praėjus 120 min. nuo adsorbcijos pradžios dažiklio tirpalo koncentracija yra beveik tokia pati, kaip ir po 60 min., t. y., artėjama prie adsorbcijos pusiausvyros. Iš tiesų, tolesni tyrimai parodė, kad praėjus 14 parų nuo sąveikos pradžios adsorbuoto dažiklio kiekis buvo padidėjęs tik nežymiai. Per 30 min. aktyvintosios anglys statinėmis sąlygomis sugėrė 7,0 mg/g dažiklio, t.y., apie 70 % viso adsorbuoto kiekio.



18 pav. Dažiklio LN tirpalo koncentracijos kitimas adsorbcijos metu. C_0 (LanasyN Navy) = 0,1 mmol/l; $pH_0 = 2,2$; V (tirpalo) = 50 ml, adsorbento masė 0,2 g, maišymo greitis 165 aps/min.

Buvo tiriama vario(II) jonų adsorbcijos priklausomybė nuo sotinimo dažikliu trukmės. Nustatyta, kad sotinant aktyvintąsias anglis dažikliu Lanasyn Navy 14 parų, sorbuoto dažiklio Lanasyn Navy masė padidėja nuo 7 mg/g po 30 min adsorbcijos iki 10,5 mg/g po 14 parų. Nors sugerto dažiklio masė padidėjo tik apie 30 %, tai turėjo lemiamos įtakos vario(II) jonų adsorbcijai: po 2 val. trukusio adsorbcijos proceso išryškėja adsorbentų adsorbcinės gebos skirtumai (19 pav.): anglių, sotintų dažikliu Lanasyn Navy 14 parų, adsorbcinė geba vario(II) jonams tris kartus mažesnė (0,04 mmol/g) negu anglių sotintų 30 min (0,12 mmol/g). Galima priežastis – pasikeitusi dažiklio molekulių erdvinė konfigūracija adsorbento paviršiuje, porų užblokavimas.

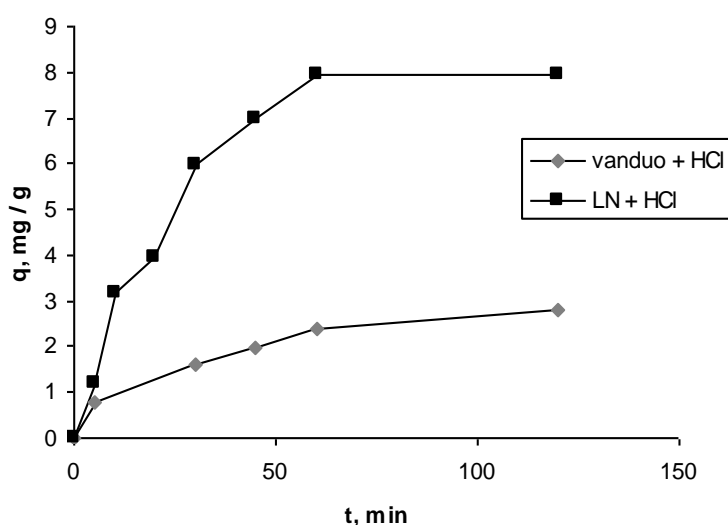
Naudojant 14 parų dažikliu sotintas anglis, visos galimos Cu(II) jonų adsorbcijos vietos užpildomos per pirmąsias 10 min., vėliau nusistovi pusiausvyra. Kai Cu(II) jonai sugeriami 30 min. dažikliu sotintomis anglimis, didžiausias adsorbcijos greitis pirmąsias 5 min., vėliau išlieka beveik pastovus iki 45 min., praėjus 60 min. nuo adsorbcijos pradžios adsorbcija artėja prie pusiausvyros ir vyksta lėtai (19 pav.) Vario(II) adsorbcijos metu tirpalo pH kito nuo pH 3,7 iki 3,8, taigi, tirpalas rūgštėjo (pradinė pH vertė 4,06) dėl protonų desorbcijos ar jonų mainų su vario(II) jonais.



19 pav. Vario(II) jonų adsorbcijos dažikliu sotintomis anglimis Norit PK 1-3 kinetinės kreivės. C_0 (Cu(II)) = 5 mmol/l, $pH_0 = 4,06$, V (tirpalo) = 50 ml.

Kadangi trumpesnė aktyvintųjų anglių sotinimo dažiklio trukmė buvo labiau palanki vėliau vykstančiai vario(II) jonų adsorbacijai, kituose tyrimuose naudotas sorbentas sotintas dažikliu tik 30 min.

Aktyvintųjų anglių sotinimo dažiklio įtakai vario(II) jonų adsorbacijos kinetikai nustatyti, buvo atlikti analogiški tyrimai su dažikliu sotintomis ir nesotintomis anglimis, kurios vietoje dažiklio tirpalo buvo mirkytos tokios pačios pH vertės parūgštintame distiliuotame vandenyje (tūris toks pats).

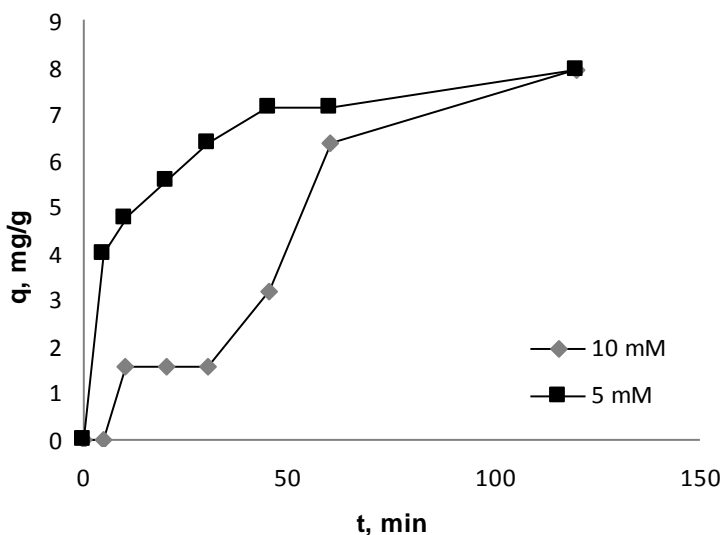


20 pav. Vario(II) jonų adsorbacijos dažikliu Lanasin Navy sotintomis anglimis kinetinė kreivė. C_0 (Cu(II)) = 5 mmol/l, pH_0 = 4,06, V (tirpalo) = 25 ml.

Iš 20 pav. matyti, kad dažikliu sotintas adsorbentas pasižymi didesniu giminingumu vario(II) jonams ir per tą patį laiką sugeria žymiai daugiau metalo jonų iš tirpalo.

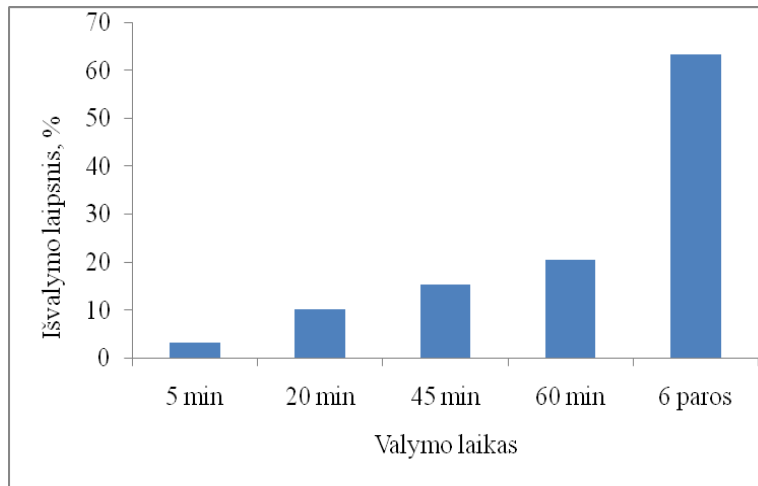
Pakopinės vario(II) adsorbacijos tyrimai naudojant skirtingų koncentracijų $CuCl_2$ tirpalus (5 ir 10 mmol/l) parodė, kad pradiniam adsorbacijos etape didesnis proceso greitis užfiksuotas tuo atveju, kai vario(II) jonų koncentracija prieš valymą yra 5 mmol/l (21 pav.), nes didesnė paviršiuje esančių aktyvių adsorbacijos centrų koncentracija, tenkanti vienam milimoliui vario(II) jonų. Nuo adsorbento ir $CuCl_2$ tirpalo sąveikos pradžios praėjus 60 min, pradinės vario(II) jonų koncentracijos įtaka

adsorbicinei gebai mažėja. Kadangi adsorbento masės vienetas per 2 val. sugėrė tą patį vario(II) jonų kiekį, geriau išvalomas tas tirpalas, kurio koncentracija mažesnė, t.y. ne 10 mmol/l, o 5 mmol/l.



21 pav. Vario(II) jonų adsorbicijos dažikliu sotintomis anglimis Norit PK 1-3 kinetinės kreivės. $pH_0 = 4,06$, V (tirpalo) = 50 ml.

Užteršto vandens išvalymo efektyvumas įvertinamas apskaičiuojant išvalymo laipsnį. Skirtingomis sąlygomis tiriant pakopinę vario(II) jonų adsorbiciją nustatyta, kad didesnis išvalymo laipsnis gaunamas, kai aktyvintosios anglis prieš vario(II) jonų adsorbiciją buvo sotintos dažikliu LanasyN Navy tik 30 min., o adsorbento koncentracija tirpale buvo 8 g/l. Vario(II) jonų pašalinimo efektyvumas didėja ilginant valymo laiką. Gauti eksperimentiniai duomenys pateikti 22 pav. pavaizduotoje diagramoje.



22 pav. Tirpalo išvalymo nuo vario(II) jonų laipsnio priklausomybė nuo sąveikos su Norit PK 1-3 laiko. $C_0(\text{CuCl}_2) = 5 \text{ mmol/l}$, $\text{pH}_0 = 4,06$, $m(\text{adsorbento}) = 0,2 \text{ g}$.

Iš diagramos matyti, kad statinėmis sąlygomis valant vario(II) jonais užterštą vandenį 6 paros išvalymo laipsnis padidėja apie 3 kartus lyginant su išvalymo laipsniu pasiektu per 60 min. Tirpalas nuolat buvo maišomas tik 60 min, vėliau – tik kartą per parą 1 min.

3.4. Pakopinės vario(II) jonų adsorbcijos tyrimas taikant kinetinius modelius

Vario(II) jonų adsorbcijos dažiklio sotintomis anglimis eksperimentiniai kinetiniai duomenys buvo apdoroti taikant pseudoantrojo laipsnio [99, 101] ir vidinės difuzijos modelius [85].

Pseudoantrojo laipsnio integralinės kinetinės lygties tiesinė forma yra:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (51)$$

čia k_2 yra pseudoantrojo laipsnio adsorbcijos lygties greičio konstanta ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$);

q_e (mg/g) – adsorbuotos medžiagos kiekis pasiekus adsorbcijos pusiausvyrą;

q (mg/g) – adsorbuotas medžiagos kiekis per tam tikrą laiką t (min).

Pusiausviresios adsorbcijos dydį q_e ir konstantą k_2 galima nustatyti iš tiesės $t/q = f(t)$ nuolinkio kampo ir tiesės susikirtimo su y ordinačių ašimi taško.

Gauti kinetiniai parametrai pateikti 12 lentelėje. Iš jos matyti, kad pseudoantrojo laipsnio modelis netinka, kai pradinė vario(II) jonų koncentracija 10 mmol/l.

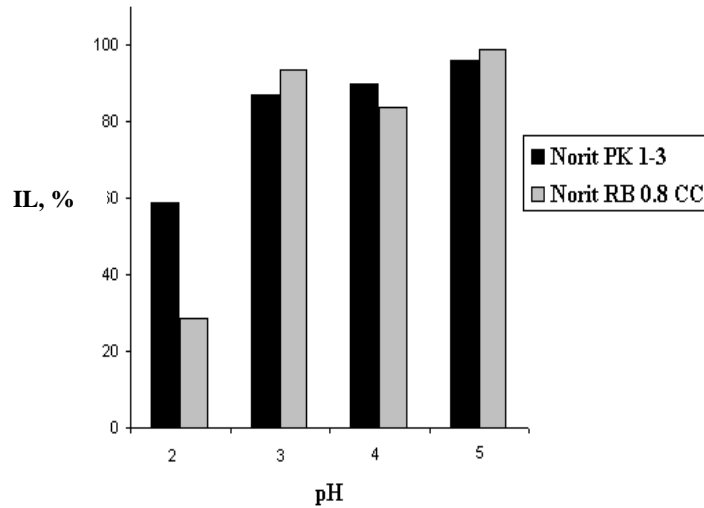
12 lentelė. Pseudoantrojo laipsnio kinetinio modelio ir difuzijos modelio parametrai vario(II) jonų adsorbicijai dažikliu sotintomis anglimis Norit PK 1-3.

Pirmasis adsorbantas	Adsorbicijos laikas	C ₀ (CuCl ₂) mmol/l	CuCl ₂ tirpalo tūris, ml	q _e eksperimentinė (mg/g)	q _e teorinė (mg/g)	Pseudoantrojo laipsnio modelis			Vidinės difuzijos modelis	
						k ₂ (g/mg min)	h (mg/g min)	R ²	k _{id} (mg/g min ^{0.5})	R ²
LN + HCl	14 parų	5	50	2,54	2,41	$5,67 \cdot 10^{-1}$	3,281	0,9995	0,9034	0,9324
LN + HCl	30 min	5	50	7,94	8,40	$1,42 \cdot 10^{-2}$	1,002	0,9978	0,6000	0,9553
LN + HCl	30 min	10	50	15,88	12,92	$7,76 \cdot 10^{-2}$	0,1296	0,2387	0,1431	0,9918
LN + HCl	30 min	5	25	7,94	10,11	$3,80 \cdot 10^{-3}$	0,3920	0,9621	0,5738	0,9147
H ₂ O + HCl	30 min	5	25	3,97	3,28	$1,26 \cdot 10^{-2}$	0,1353	0,9777	0,3592	0,9833

3.5. Metalo kompleksinio dažiklio ir vario(II) jonų šalinimas aktyvintosiomis anglimis iš mišraus tirpalo

Statinėmis sąlygomis buvo atlikti pusiausvirošios adsorbcijos tyrimai siekiant nustatyti optimalias sąlygas metalo kompleksiniam dažikliui Lanasyne ir vario(II) jonams šalinti iš mišraus tirpalo. Šalinimo proceso pusiausvyros tyrimas yra reikalingas norint optimizuoti adsorbcijos reaktorių veikimą. Tirtas šalinimo procesas buvo sudėtingas, apėmė įvairias fizikines ir chemines sąveikas. Buvo nustatyta, kad labai svarbus veiksnys, turintis įtakos šalinimo procesui, yra tirpale vykstantys cheminiai procesai. Teršalų šalinimas adsorbentais gali vykti keliais mechanizmais: fizikinė, cheminė adsorbcija, jonų mainai, nuosėdų susidarymas, kompleksinių junginių susidarymas. Sąveikos mechanizmo samprata (jo išsiaiškinimas) gali padėti optimizuojant adsorbcijos procesą multikomponentėje sistemoje. Buvo tiriama dažiklio ir vario(II) jonų koncentracijos, tirpalo pH, bei adsorbento ir tirpalo masių santykio įtaka teršalų šalinimo efektyvumui.

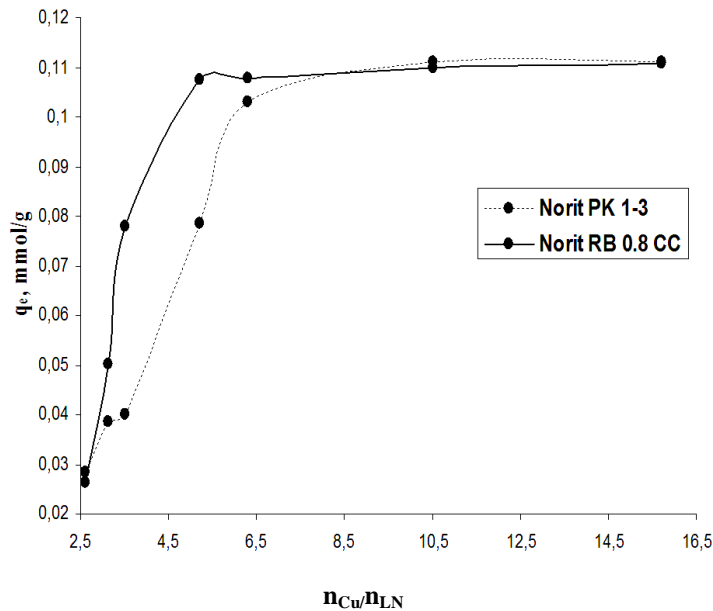
Statinėmis sąlygomis adsorbcijos tyrimai atlikti skirtingų pH verčių tirpaluose. Mišraus, metalo kompleksinio dažiklio Lanasyne ir vario(II) jonų turinčio, tirpalo pH – svarbus rodiklis, turintis įtakos teršalų šalinimo efektyvumui. Tirpalo pH vertė paveikia adsorbcijos procesą ne tik keisdama aktyvintųjų anglių paviršiaus krūvį bei adsorbento aktyviuose centruose esančių funkcinių grupių disociaciją, bet ir tirpale vykstančius cheminius procesus. Vario(II) jonų ir dažiklio šalinimo mechanizmas skirtingų pH verčių tirpaluose buvo skirtingas, kadangi pH turi įtakos adsorbento paviršiaus ir adsorbato cheminei formai. Vario(II) ir dažiklio adsorbcija aktyvintosiomis anglimis buvo tirta naudojant tirpalus, kurių pradinė pH vertė svyravo nuo pH 2 iki pH 5 (23 pav.)



23 pav. Tirpalo pradinės pH vertės įtaka vario(II) jonų šalinimo iš mišraus tirpalo efektyvumui. Pradinė vario(II) koncentracija 0,55 mmol/l, dažiklio LN koncentracija 0,05 mmol/l.

Kai pradinė tirpalo pH vertė mažesnė nei pH 3, vario(II) jonų adsorbcija sumažėja. Tai gali būti paaiškinta konkurencija tarp H^+ ir Cu^{2+} jonų užimant neigiamą krūvį turinčius paviršiaus adsorbcinius centrus. Vis tik tai net esant mažoms tirpalo pH vertėms dažiklio ir vario(II) jonų sorbcija vyksta. Dažiklio anijonams maža tirpalo pH vertė yra palanki, kadangi šiuo atveju adsorbento paviršinis krūvis teigiamas. Šalinimo proceso metu tirpalo pH vertė didėjo. Vario(II) jonų šalinimui optimali pradinė tirpalo pH vertė yra pH 5.

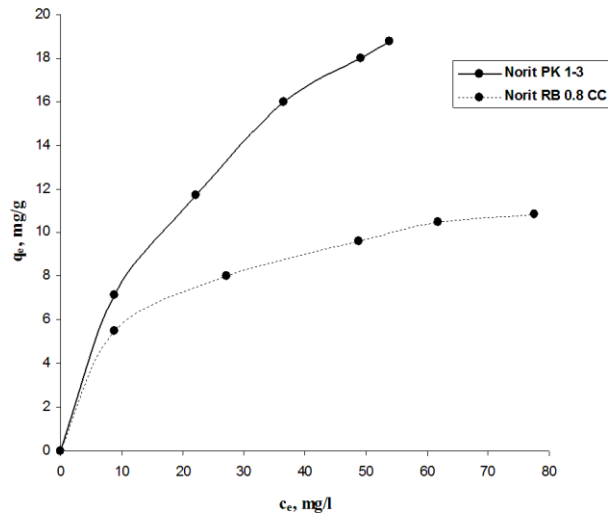
Vario(II) ir Lanasyne Navy adsorbcijos aktyvintosiomis anglimis iš mišraus tirpalo tyrimai pirmiausiai buvo atlikti statinėmis sąlygomis keičiant adsorbento ir tirpalo masės santykį. Binarinėje sistemoje, sudarytoje iš 25 ml 1 mM $CuCl_2$ ir 0,1 mM dažiklio tirpalo, dažiklio tirpalo tūris buvo keičiamas nuo 10 iki 100 ml, taigi tokiu būdu kito adsorbento ir tirpalo masės santykis. Šie tyrimai parodė, kad mišriame tirpale vyko konkuruojanti dažiklio Lanasyne Navy ir vario(II) jonų adsorbcija. Didėjant dažiklio koncentracijai mišriame tirpale vario(II) jonų adsorbcija žymiai sumažėja. Buvo nustatyta ribinė vario(II) ir dažiklio molinio santykio vertė (24 pav.)



24 pav. Vario(II) ir dažiklio LanasyN Navy molinio santykio tirpale įtaka vario(II) jonų šalinimo iš mišraus tirpalo efektyvumui.

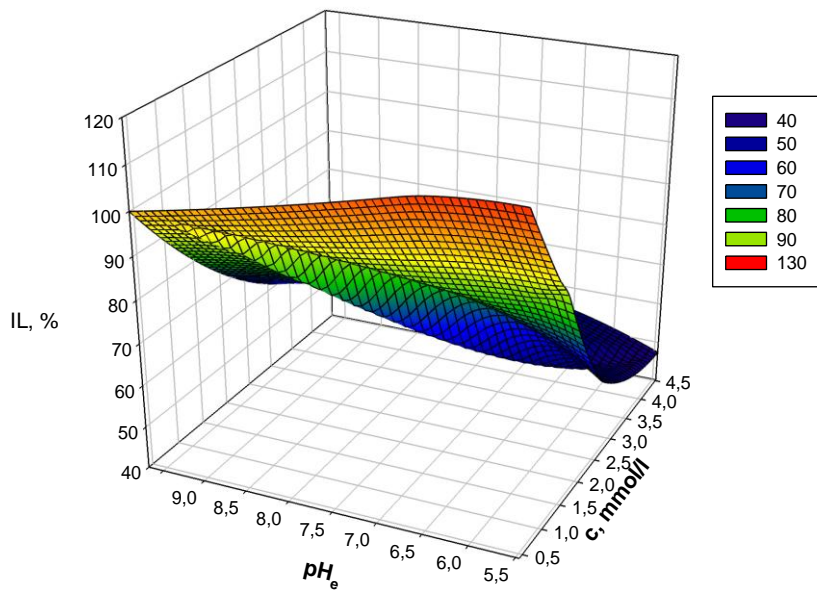
Kaip matyti iš 24 pav., vario(II) adsorbcija sumažėja, kai molinis santykis n_{Cu}/n_{LN} dažiklio yra mažesnis nei 5,5.

Vario(II) jonų adsorbciją dažiklis LanasyN Navy paveikė dėl jo didesnio gimingumo adsorbentui aktyvintosioms anglims. Aktyvintųjų anglių paviršiuje esančios bazinės funkcinės grupės suteikia šiam adsorbentui galimybę adsorbuoti organinius anijonus. Jie yra adsorbuojami protonuotomis bazinėmis paviršiaus grupėmis ir elektrofilinėmis aktyvintųjų anglių paviršiaus grupėmis. Be to organinių junginių adsorbcija aktyvintosiomis anglimis vyksta ir dėl hidrofobinės sąveikos. Adsorbcijos tyrimai izoterminėmis sąlygomis parodė, kad dažiklio LanasyN Navy adsorbcija aktyvintosiomis anglimis didėjo didėjant pradinei dažiklio koncentracijai tirpale (25 pav.)



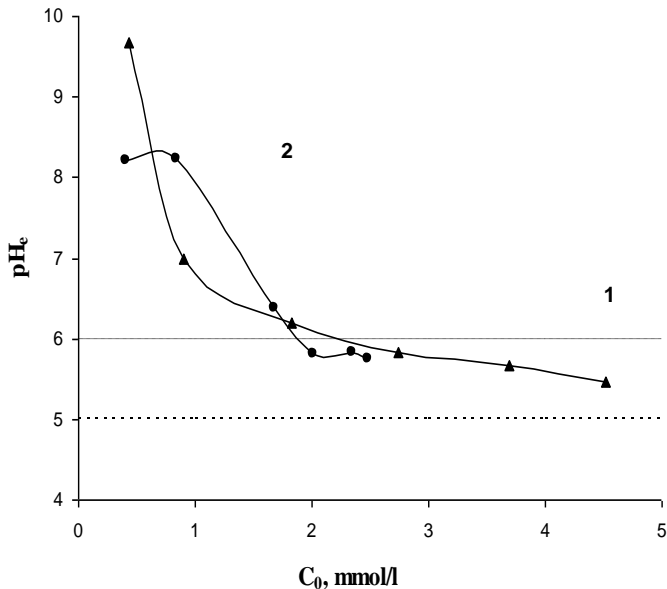
25 pav. Chromo kompleksinio dažiklio Lanasyne Navy adsorbcijos iš mišraus tirpalo izotermės.

Tyrimai parodė, kad didėjant pradinei vario(II) jonų koncentracijai, vario(II) jonų pašalinimo iš mišraus tirpalo efektyvumas sumažėja. Vario(II) jonų pradinę koncentraciją padidinus nuo 0,4 iki 4,5 mmol/l vario(II) jonų pašalinimo efektyvumas sumažėja nuo 100 iki 47 % (26 pav.)



26 pav. Vario(II) jonų pašalinimo iš mišraus tirpalo efektyvumo priklausomybė nuo pradinės vario(II) koncentracijos ir pusiausvirojo tirpalo pH. Pradinė dažiklio koncentracija 0,55 mmol/l, pradinis tirpalo pH 5.

Kai vario(II) jonų pradinė koncentracija nedidelė, aktyvintųjų anglių paviršiuje pakanka aktyvių adsorbcijos centrų, tai skatina adsorbcijos procesą [13]. Be to, aktyvintųjų anglių paviršiaus bazinė prigimtis turėjo įtakos adsorbuotam vario(II) jonų ir dažiklio kiekiui ne tik tiesiogiai, bet ir dėl išorinio tirpalo pH pokyčio [102]. Vykstant adsorbcijai iš tirpalų, kuriuose pradinė pH vertė tokia pati, bet vario(II) koncentracija skirtinga, tirpalų pH vertės nusistovėjus adsorbcijos pusiausvyrai skirtingos. Pavyzdžiui, kai adsorbcijos tyrimai statinėmis sąlygomis buvo atliekami naudojant tirpalus, kuriuose pradinė vario(II) jonų koncentracija 0,4 mmol/l, o pradinė tirpalo pH vertė pH 5,0, pusiausvirojo tirpalo pH padidėja iki 9,7 (27 pav.)



27 pav. Pusiausvirojo mišraus tirpalo pH vertės priklausomybė nuo pradinės vario(II) koncentracijos ir pradinės tirpalo pH vertės. **1** – pradinis pH 5,0; **2** – pradinis pH 6,0.

Toks tirpalo pH vertės padidėjimas sukelia paviršines nuosėdų susidarymo reakcijas (28 pav.), dėl šių reakcijų vario(II) ir dažiklio pašalinimo efektyvumas padidėja. Pašalinimo efektyvumas esant didesnėms tirpalo pH vertėms buvo nustatytas statinėmis, vėliau - ir dinaminėmis sąlygomis. Pašalinimo efektyvumas esant didesnėms tirpalo pH vertėms padidėja dėl vario(II) hidroksido nuosėdų susidarymo:

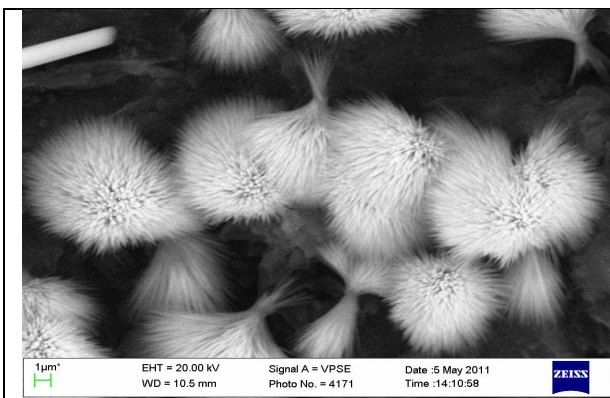


Dėl šių nuosėdų senėjimo efekto vėliau susidaro CuO [77].

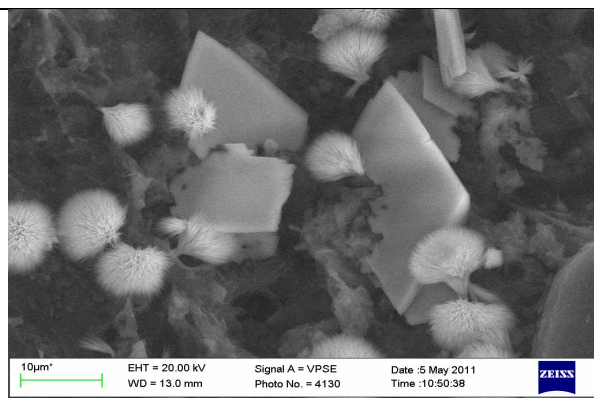
Norint išsiaiškinti vario(II) junginių susidarymą aktyvintųjų anglių paviršiuje ir šio reiškinio priklausomybę nuo pradinės vario(II) koncentracijos ir pradinės tirpalo pH vertės, buvo atlikti adsorbento paviršiaus tyrimai skleidžiančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodu. Šie tyrimai parodė, kad aktyvintųjų anglių paviršiuje susidaro įvairių formų vario(II) junginių agregatai (nanoplokštelės, gelių žiedus primenančios struktūros). Susidariusių struktūrų forma priklauso nuo mišraus tirpalo parametrų (pradinės tirpalo pH vertės, dažiklio ir vario(II) jonų koncentracijos (13 lentelė).

Aktyvintųjų anglių paviršiuje susidariusių nuosėdų (įvairios formos darinių) elementinė sudėtis buvo tirta naudojant rentgeno spindulių dispersinę spektrometriją. Taip pat buvo ištirta ir nenaudotų aktyvintųjų anglių paviršiaus elementinė sudėtis. Elementinė analizė parodė, kad nuosėdose yra elemento sieros, kuris gali būti priskirtas anijoninio dažiklio SO_3^- grupėms (13 lentelė). Dėl nuosėdų susidarymo adsorbcijos centrų skaičius padidėja, todėl mišriame tirpale esant vario(II) jonams dažiklio adsorbcija padidėja.

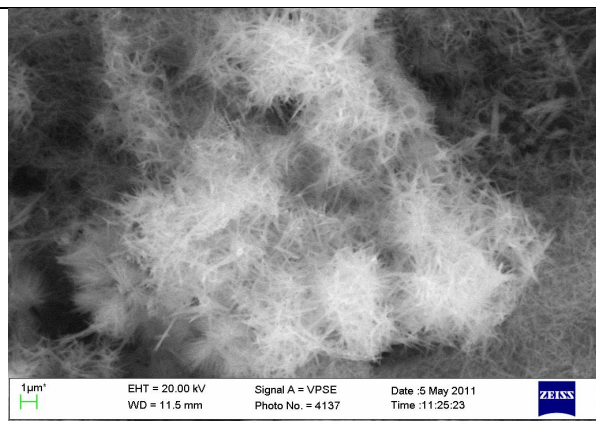
28 pav. Aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 paviršiaus vaizdas po dažiklio Lanasyne Navy ir vario(II) jonų adsorbcijos iš mišraus tirpalo gautas SEM metodu



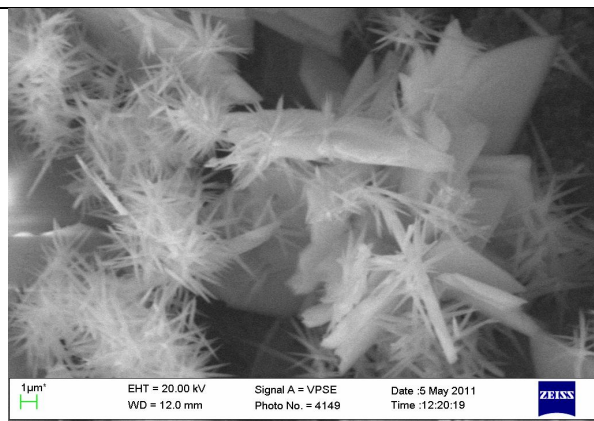
1 a mėginys (didinta 10000 kartų)



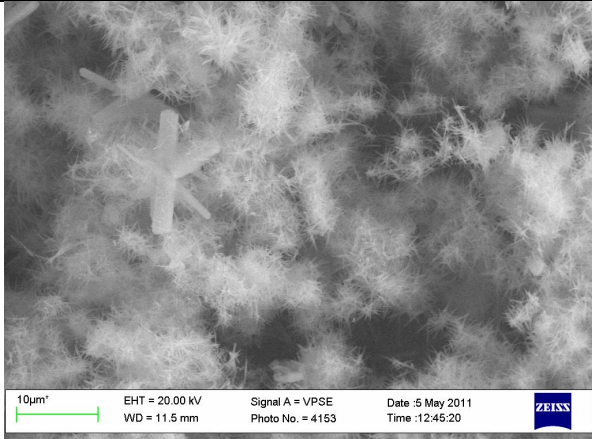
1 b mėginys (didinta 5000 kartų)



2 mėginys (didinta 10 000 kartų)



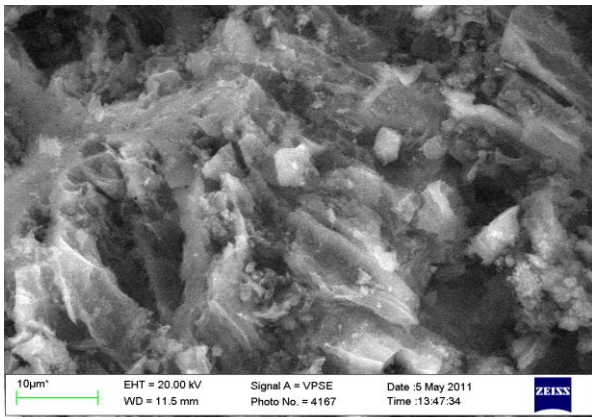
3 mėginys (didinta 10000 kartų)



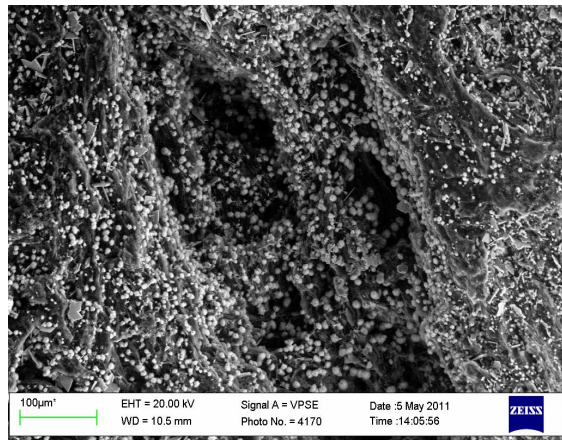
4 mėginys. (didinta 5000 kartų)



5 mėginys. (didinta 1000 kartų)



6* mėginys. Norit PK 1-3 (didinta 5000 kartų)



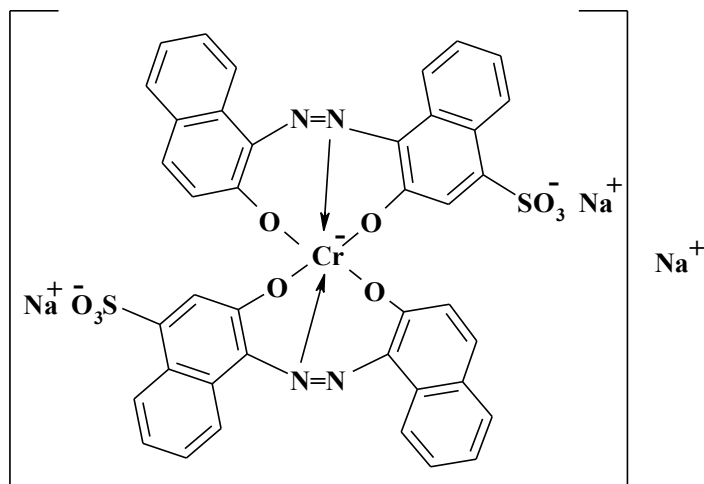
1 a mėginys. (didinta 500 kartų)

13 lentelė. Aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 paviršiuje susidariusių nuosėdų (darinių) elementinė analizė

Mėginio Nr.	Tirpalo sudėtis	Pradinio tirpalo pH vertė	Galutinė tirpalo pH vertė	Paviršiaus darinių elementinė sudėtis				
				O	S	Cl	Cr	Cu
1a	3,5 mM Cu	5,0	5,46	29,59	1,85	8,84	0,06	56,46
1b	0,05 mM LN			45,13	8,09	0,17	0,02	58,67
2	2 mM Cu 0,05 mM LN	6,0	5,82	39,11	2,51	7,11	0,22	63,66
3	2,5 mM Cu 0,05 mM LN	6,0	5,84	34,99	3,44	5,26	0,17	51,09
4	2,3 mM Cu 0,05 mM LN	6,0	5,74	38,74	2,37	8,38	0,09	56,89
5	2,7 mM Cu 0,05 mM LN	5,0	5,83	56,33	7,76	0,13	0,12	47,17
6*				2,22	0,31	0,04	0,01	0

Pastaba: 6* - naujos nenaudotos aktyvintosios anglys Norit PK 1-3. Be lentelėje nurodytų elementų, jose dar aptikta nedideli Ca, Mg, P, Si, Al, K kiekiai.

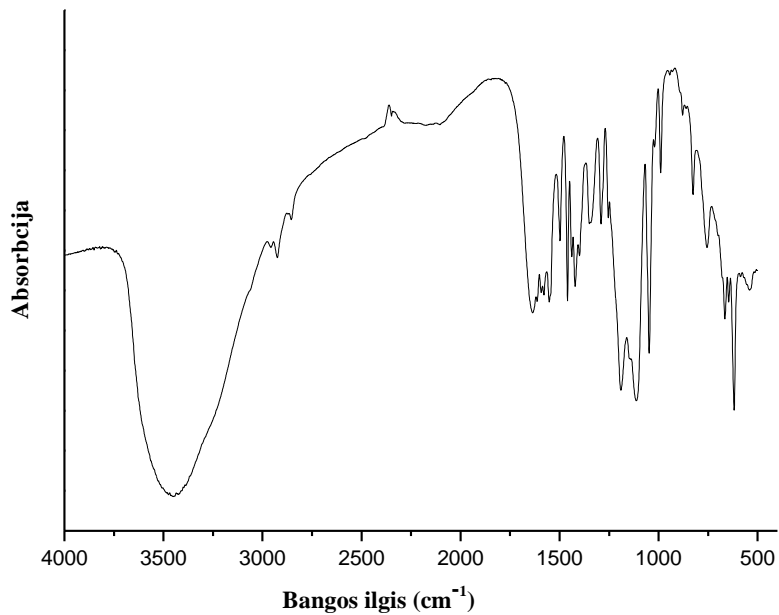
Pradinis dažiklis LanasyN Navy ir nuosėdos, gautos po jo adsorbcijos ant vario(II) hidroksido, buvo tirtos IR metodu. IR spektrai buvo užrašyti kalio bromido tabletėse Perkin–Elmer FT-IR spektrofotometru Spectrum BX II. Adsorbcijos juostų priskyrimas atliktas remiantis literatūriniais duomenimis [113–117].



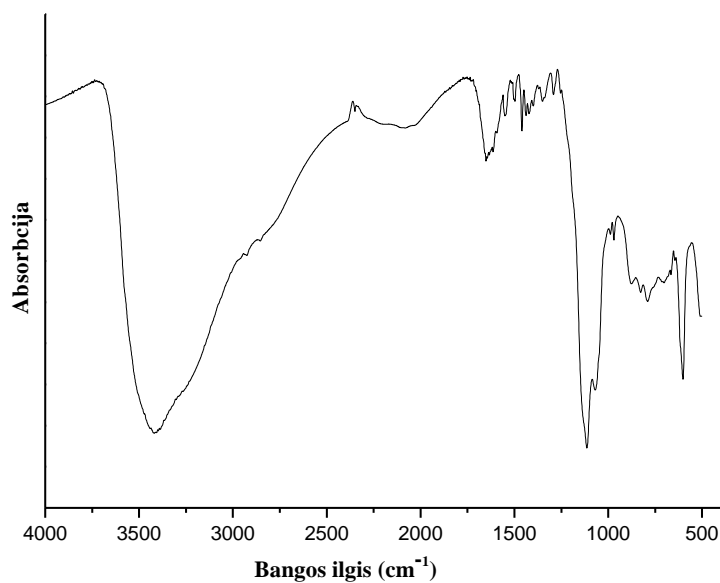
29 pav. Dažiklio Lanasyne Navy struktūrinė formulė

Dažiklio Lanasyne Navy IR spektre (30 pav.) stebimos intensyvios absorbcijos juostos ties 3451 ($\nu_{\text{O-H}}$), 1190, 1112 ir 1048 ($\nu^{\text{as}}\text{SO}_2$ ir $\nu^{\text{s}}\text{SO}_2$) [113–116] 1291 ($\nu_{\text{C-C-O}}$) bei 618 ($\delta_{\text{C-S}}$) cm^{-1} [117]. Aromatinių žiedų skeleto valentiniai virpesiai matyti 1636–1460 cm^{-1} srityje, o azogrupės signalų intensyvumas ties 1552 cm^{-1} [114] ir 1460–1420 cm^{-1} srityje yra vidutinis. Be to, šio dažiklio IR spektre stebima vidutinio intensyvumo Cr–O-grupės absorbcijos juosta ties 756 cm^{-1} , kuri yra būdinga chromo kompleksiniams junginiams [114]. Sugretinus dažiklio Lanasyne Navy ir šio dažiklio, adsorbuoto ant vario hidroksido nuosėdų, IR spektrus (atitinkamai 30 ir 31 pav.) matyti, kad po absorbcijos pirminė dažiklio struktūra neišlieka. Išskirtų nuosėdų, kaip ir pradinio dažiklio, IR spektre (31 pav.) stebimos plačios asocijuotų OH-grupių virpesių ir νSO_2 absorbcijos juostos atitinkamai ties 3418, 1114 ir 1070 cm^{-1} , taip pat azogrupių ir naftaleno žiedų valentinių ir deformacinių virpesių maksimumai, tačiau išnyksta absorbcijos juostos 756 ir 1190 cm^{-1} srityje (gali būti, kad pastaroji juosta pasislenka ir stebima ties 1070 cm^{-1}). Vietoje jų, adsorbuoto dažiklio IR spektre matyti nauja plati juosta, turinti maksimumus ties 874, 825 ir 790 cm^{-1} , o dažikliui Lanasyne Navy būdingas signalas 618 cm^{-1} srityje pasislenka į mažesnių bangos skaičių pusę ir stebimas ties 601 cm^{-1} . Taigi, galima daryti prielaidą,

kad chromo kompleksinis dažiklis adsorbuodamasis ant vario nuosėdų suyra, matyt, sudarydamas anijoninį nekompleksinį dažiklį *Acid Blue 193* ir chromo hidroksidą.

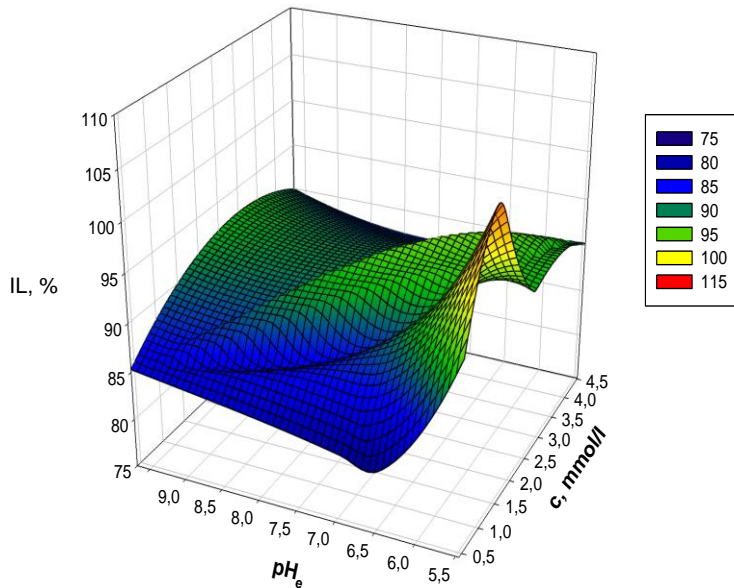


30 pav. Dažiklio Lanasyne Navy IR spektras (KBr)



31 pav. Nuosėdų, gautų po dažiklio Lanasyne Navy adsorbcijos ant vario(II) hidroksido, IR spektras (KBr)

Literatūroje nurodoma [34], kad anijoninis dažiklis Kongo raudonasis gerai adsorbavosi ant $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ir NiO nanoplokštelių, kurios buvo gautos nusodinimo iš homogeninio tirpalo metodu. Mūsų darbe panašios vario(II) junginių struktūros susidarė šalinimo proceso metu, bazinės prigimties aktyviosios anglis veikė ne tik kaip adsorbentas, bet ir kaip nusodiklis. Nustatyta, kad kai pradinė tirpalo pH vertė lygi 5,0, optimali pradinė vario(II) koncentracija dažikliui šalinti yra 3 mmol/l (32 pav.). Šiuo atveju tirpale nuosėdų kiekis minimalus, jos kompaktiškos, tirpalas skaidrus, tirpalo išvalymo nuo dažiklio laipsnis ~ 93%.



32 pav. Dažiklio LN pašalinimo iš mišraus tirpalo efektyvumo priklausomybė nuo pradinės vario(II) koncentracijos ir pusiausvirojo. Pradinė dažiklio koncentracija 0,55 mmol/l, pradinė tirpalo pH vertė pH 5,0. Pastaba: legendoje spalvos parodo tirpalo išvalymo nuo dažiklio laipsnį (%).

Kai pradinė vario(II) koncentracija tirpale mažesnė nei 1 mmol/l, pusiausvirojo tirpalo pH vertė didelė (pH 9,7 – 7,0), ir tirpalo tūryje susidarydavo nuosėdos. Pavyzdžiui, kai pradinė vario(II) koncentracija 0,43 mmol/l tirpale matyti daug purių mėlynos

spalvos nuosėdų, išvalymo laipsnis sumažėja iki 85%. Didėjant pradinei vario(II) jonų koncentracijai nuosėdų tirpale mažėja, o dažiklio pašalinimo efektyvumas didėja. Tirpalo spalvos pašalinimas mažiau komplikotas ir efektyvesnis efektyvesnis tuo atveju, kai tirpaluose pradinė vario(II) koncentracija didesnė (2-3 mmol/l) (32 pav.).

Šio reiškinio priežastis gali būti vario(II) nuosėdų susidarymas aktyvintųjų anglių porose, šis reiškinys vadinamas paviršiniu nusodinimu [77]. Toliau didinant vario(II) koncentraciją iki 4,5 mmol/l išvalymo laipsnis sumažėja iki 90%.

3.6. Vario(II) ir metalo kompleksinio dažiklio adsorbcijos aktyvintosiomis anglimis iš mišrių ir vienkomponenčių tirpalų kinetika

Duomenys apie adsorbcijos kinetiką reikalingi pasirenkant optimalias proceso sąlygas pramonėje. Iš jų galima nustatyti adsorbcijos greitį ir laiką, per kurį pasiekama adsorbcijos pusiausvyra. Kinetiniai tyrimai buvo atlikti dvikomponentėje sistemoje siekiant nustatyti dažiklio Lanasyne ir Cu(II) jonų adsorbcijos aktyvintosiomis anglimis greitį ir greitį limituojančią proceso stadiją. Šioje sistemoje vario(II) jonų koncentracija (2,25 mmol/l) buvo didesnė nei dažiklio (0,05 mmol/l). Palyginimui tokiomis pačiomis sąlygomis (tokia pati tirpalų pradinė koncentracija, pH, temperatūra, adsorbento masė) buvo tiriamos vienkomponentės sistemos (dažiklio LN arba vario(II) jonų turintys tirpalai).

Adsorbcijos procesas priklauso nuo sąveikos tarp tirpinio ir tirpiklio, tirpinio ir sorbento ir nuo sąveikos tarp tirpiklio ir sorbento. Vandeniame tirpale dažiklis Lanasyne (stiprios bazės ir vidutinio stiprumo rūgšties druska) ištirpsta, ir disocijuoja susidarant dažiklio anijonams [118]:



Įvairių vario(II) jonų formų pasiskirstymas vandeniame tirpale priklauso nuo tirpalo pH. Manoma, kad metalo jonų šalinimas aktyvintosiomis anglimis vyksta adsorbuojantis laisviesiems metalo jonams (M^{m+}) ir jų hidroksidams ($M(OH)_1^{(m-1)+}$). Jeigu naudojamos druskos yra chloridai ($MCl_1^{(m-1)+}$), gali būti sorbuojami ir metalų chloridai [119]. Visos

tirpale esančios dalelės sąveikauja su aktyvintosiomis anglimis. Katijonams galimos adsorbcijos pseudoreakcijos yra šios [120]:

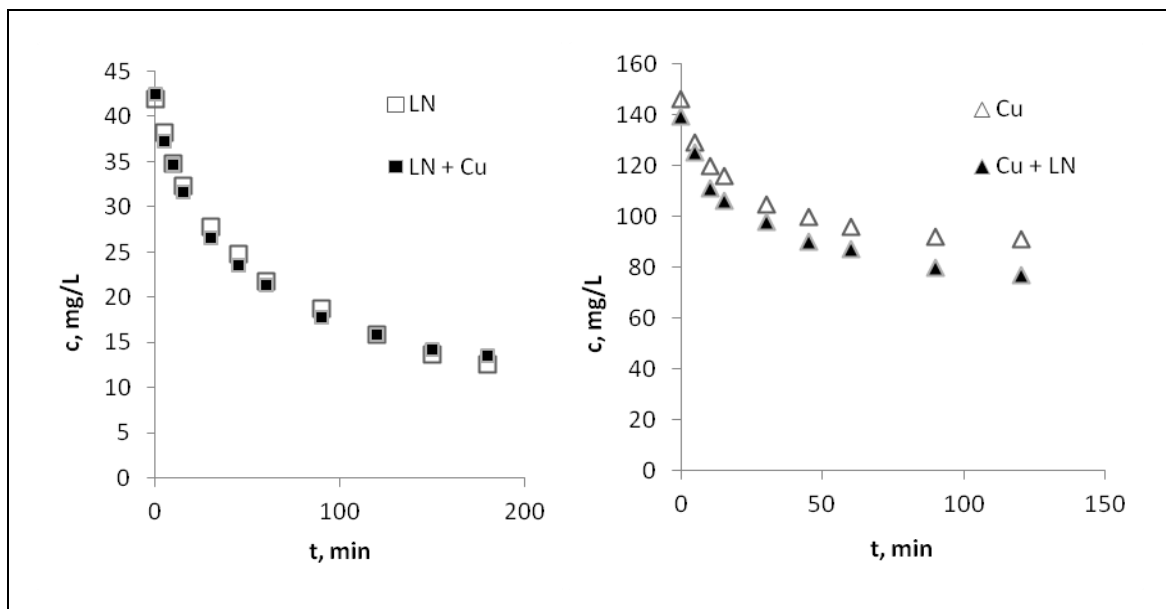


čia σH – rūgštinės ar bazinės funkcinės grupės, σ_n – Luiso bazės, P^+ metalų katijonai, H^+ ir visi kiti tirpale esantys katijonai. Galimos adsorbcijos pseudoreakcijos anijonams yra šios:



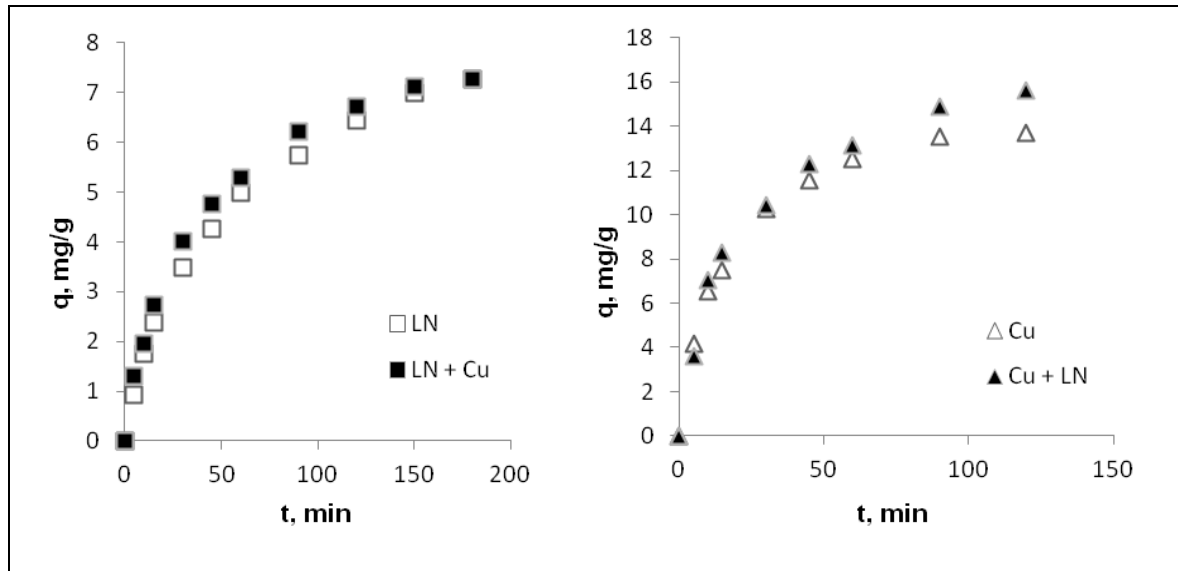
Adsorbcijos procesą galima laikyti lygiagrečių ir pakopinių adsorbcijos reakcijų visuma. Šiose reakcijose aktyvūs adsorbcijos centrai ir tirpale esantys jonai yra tarsi reagentai, o adsorbuotos dalelės - produktai [120]. Aktyvių adsorbcijos centrų, veikiančių kaip Luiso rūgštys ar bazės, yra dėl adsorbento paviršiuje esančių heteroatomų ir dėl grafito sluoksnio struktūros, o taip pat dėl mineralinių priemaišų cheminių savybių [121].

Dažiklio ir vario(II) jonų koncentracijos kitimo bėgant laikui kreivės pateiktos 33 pav.



33 pav. Dažiklio Lanasy Navy M-DNL (kairėje) ir vario(II) jonų (dešinėje) koncentracijos priklausomybė nuo adsorbcijos laiko. Adsorbento ir tirpalo masės santykis 1:250, tirpalo maišymo greitis 190 aps/min.

34 pav. pateiktos kinetinės kreivės parodo, kaip didėja adsorbento adsorbcinė geba (q , mg/g) bėgant laikui, kai vyksta vienalaikė dažiklio LN ir vario(II) jonų adsorbcija aktyvintosiomis anglimis. Palyginimui pateikti ir kiekvieno teršalo adsorbcijos rezultatai gauti tiriant vienkomponentes sistemas.



34 pav. Dažiklio Lanasy Navy M-DNL (kairėje) ir Cu(II) jonų (dešinėje) adsorbcijos aktyvintosiomis anglimis Norit PK 1-3 kinetika. Pradinis pH 5,0, adsorbento ir tirpalo masės santykis 1:250, tirpalo maišymo greitis 190 aps/min.

Iš 34 pav. matyti, kad ilgėjant sąveikos tarp adsorbento ir adsorbato laikui adsorbcinė geba didėjo tol, kol priartėjo prie pusiausvrios. Dažiklio LN adsorbcija proceso pradžioje vyko greitai, vėliau greitis mažėjo, ir buvo pasiekta adsorbcijos pusiausvyra. Ir vienkomentėje, ir dvikomponentėje sistemoje beveik 50 % viso adsorbuoto dažiklio kiekio buvo sugerta per 60 min. Dažiklio adsorbcija vėliau mažėjo dėl to, kad aktyviausi adsorbcijos centrai jau buvo prisotinti, be to, lėtėja dažiklio molekulių difuzija prie adsorbento paviršiaus. Vandeninio tirpalo pH yra svarbus rodiklis, turintis įtakos adsorbcijos procesui. Dažiklio LN tirpale pH padidėja nuo 5,0 iki 7,4 po 10 min sąveikos su aktyvintosiomis anglimis, o dvikomponentėje sistemoje tirpalo pH pakinta nuo 5,0 iki 5,8. Mažesnė dvikomponentinio tirpalo pH vertė palankesnė anijoninio dažiklio adsorbcijai. Tyrimų rezultatai parodė, kad dvikomponentėje sistemoje esantys vario(II) jonai neturėjo konkurencinės įtakos dažiklio Lanasy Navy adsorbcijai.

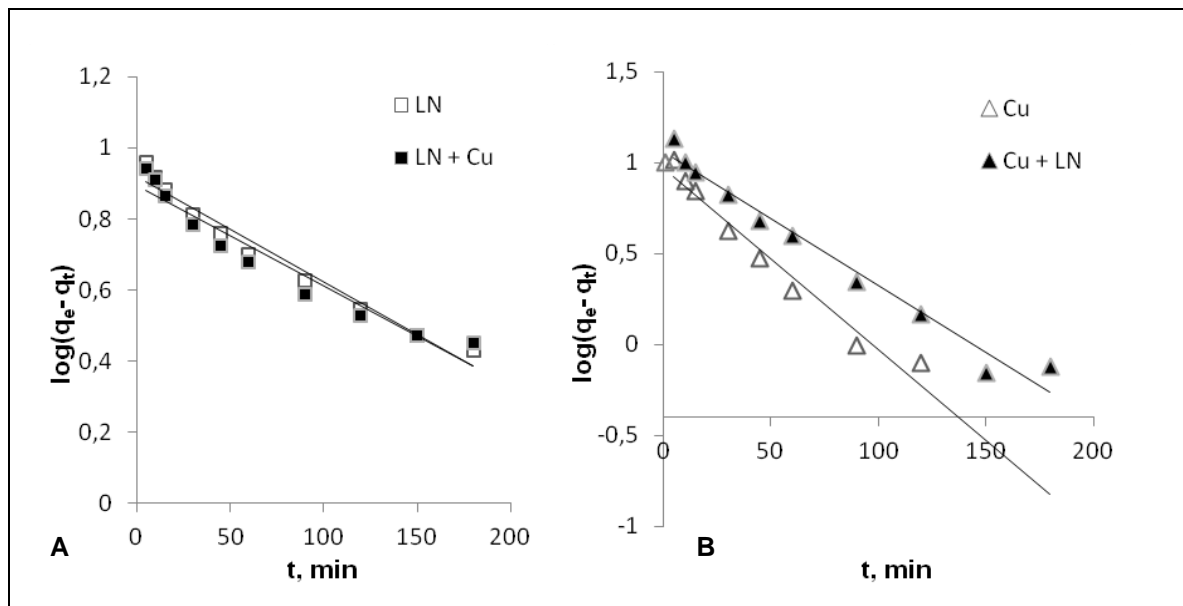
Adsorbuoto vario(II) kiekis adsorbcijos pradžioje (pirmąsias 10 min) buvo tiesiog proporcingas adsorbcijos laikui. Vėliau ši priklausomybė išnyko ir galiausiai buvo

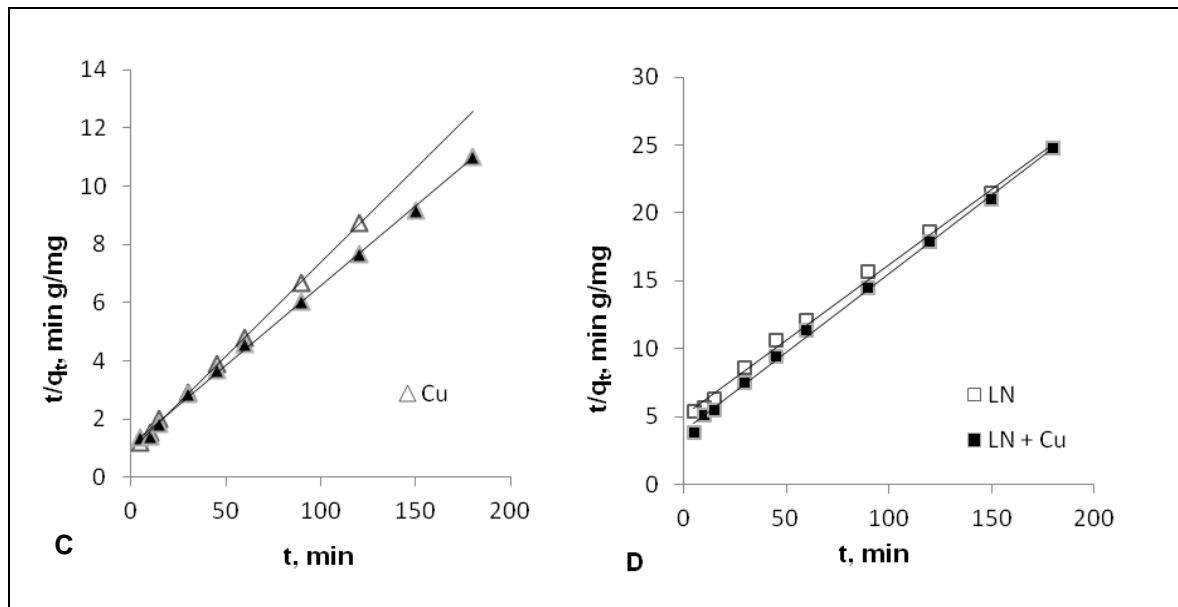
priartėta prie adsorbcijos pusiausvyros. Taigi, didžiausias vario(II) adsorbcijos greitis buvo proceso pradžioje (10 min), vėliau jis vis mažėjo ir mažėjo. Tokie reiškiniai būdingi poringiems adsorbentams, kurių poros yra nevienodos, o jų išsidėstymas netvarkingas [122].

Adsorbcijos proceso pradžioje dvikomponentėje sistemoje esantis dažiklis Lanasyne Navy šiek tiek trukdė vario(II) jonų adsorbcijai. Tačiau, kaip matyti, vėliau išryškėjo teigiamas dažiklio poveikis, kuris bėgant laikui didėjo.

Norint suprasti, kaip vyksta adsorbcija, eksperimentiniai duomenys nagrinėjami pagal įvairius kinetinius modelius. Adsorbcijos proceso greitį gali riboti difuzija per adsorbento daleles gaubiančią plėvelę, vidinė difuzija arba adsorbcija paviršiuje.

Vario(II) ir dažiklio Lanasyne Navy adsorbcijos kinetikos duomenų analizei buvo taikyti trys kinetiniai modeliai: pseudopirmojo laipsnio, pseudoantrojo laipsnio ir vidinės difuzijos. Visoms tirtoms adsorbcijos sistemoms (14 lentelė) priklausomybė $\log(q_e - q) = f(t)$ nėra tiesinė viso adsorbcijos proceso metu.





35 pav. Pseudopirmojo laipsnio (viršuje) ir pseudo antrojo laipsnio (apačioje) kinetinių modelių taikymas dažiklio Lanasyne Navy M-DNL (A, D) ir vario(II) jonų adsorbacijai (B, C) veinkomponentėje ir binarinėse sistemose.

Iš 35 pav. (A ir B) matyti, kad pseudopirmojo laipsnio lygtis gerai tinka adsorbacijai, vykstančiai pirmąsias 30 min, aprašyti. Vėliau eksperimentiniai duomenys nukrypsta nuo šios lygties, taigi šis modelis tinka pradiniam adsorbacijos etapui, kurio metu adsorbacijos greitis didelis, bet jo negalima taikyti visam adsorbacijos procesui. Koreliacijos koeficiento R^2 vertės taikant pseudopirmojo laipsnio modelį tai patvirtina. Be to, eksperimentinės q_e vertės nesutampa su apskaičiuotomis, gautomis iš grafiko. Todėl buvo padaryta išvada, kad pseudopirmojo laipsnio adsorbacijos modelis nėra tinkamas nei dažiklio Lanasyne Navy, nei Cu(II) jonų adsorbacijos kinetikai apibūdinti. 14 lentelėje pateiktos greičio konstantų k_1 vertės skirtingoms adsorbacijos sistemoms.

Tiesinės priklausomybės $t/q = f(t)$ (35 pav., C ir D) parodo, kad pseudoantrojo laipsnio kinetinis modelis yra tinkamas, o eksperimentiniai duomenys gerai sutampa su apskaičiuotais taikant šį modelį. Koreliacijos koeficientų R^2 vertės taikant pseudoantrojo laipsnio kinetinį modelį yra daug didesnės nei taikant pseudopirmojo laipsnio kinetinį modelį. (14 lentelė) Koreliacijos koeficientų R^2 vertės gautos taikant pseudoantrojo

laipsnio adsorbcijos modelį yra pakankamai didelės ($>0,99$) abiejų adsorbatų atveju, o adsorbcinė geba, apskaičiuota pagal šį modelį, yra panašaus dydžio kaip ir nustatytoji eksperimentiškai. Taigi, galima daryti išvadą, kad pseudoantrojo laipsnio adsorbcijos modelis labiau tinka dažiklio LanasyN Navy ir vario(II) jonų adsorbcijos kinetikai vienkomponentėse ir binarinėse adsorbcijos sistemose aprašyti. Visi dažiklio LanasyN Navy ir vario(II) jonų adsorbcijos aktyvintosiomis anglimis kinetiniai duomenys, gauti grafiniu metodu, patalpinti 14 lentelėje.

Vario(II) jonų adsorbcijos binarinėje sistemoje greičio konstanta k_2 yra mažesnė negu vienkomponentėje sistemoje.

14 lentelė. Dažiklio Lanasyn Navy M-DNL ir vario(II) jonų adsorbcijos vienkomponentėje ir binarinėje sistemoje kinetiniai parametrai. Pradinė dažiklio koncentracija 0,05 mmol/l, vario(II) – 2,25 mmol/l, temperatūra 20°C.

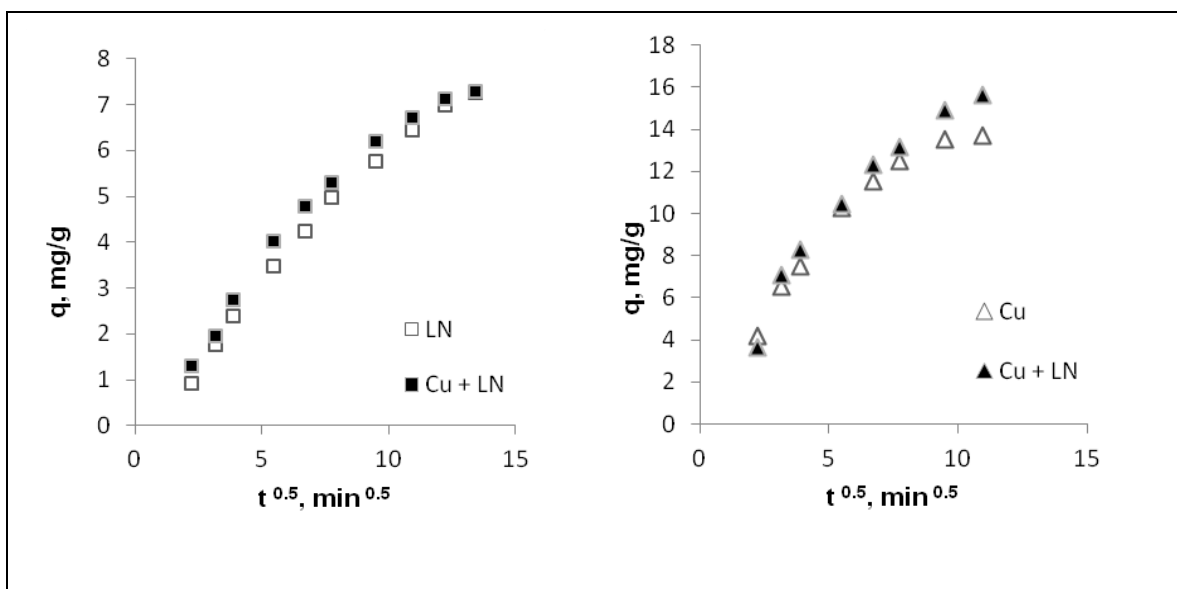
Adsorbantas	q _e (mg/g) Eksperimentiniai duomenys	Pseudopirmojo laipsnio kinetinis modelis			Pseudoantrojo laipsnio kinetinis modelis			Vidinės difuzijos modelis		
		q _e (mg/g) Apskaičiuoti dydžiai	k ₁ (1/min)	R ²	q _e (mg/g) Apskaičiuoti dydžiai	k ₂ (g/mg · min)	R ²	k _{id} (mg/g · min ^{0,5})	C (mg/g)	R ²
LN	10,46	8,33	6,9 · 10 ⁻³	0,9701	8,97	2,46 · 10 ⁻³	0,9966	0,4490	1,5009	0,9997
LN + Cu(II)	10,03	7,81	6,4 · 10 ⁻³	0,9393	8,60	3,49 · 10 ⁻³	0,9981	0,4293	1,9760	0,9882
Cu(II)	14,50	9,43	2,3 · 10 ⁻²	0,9662	15,46	4,46 · 10 ⁻³	0,9993	0,9931	4,8388	0,9991
Cu(II) + LN	17,10	11,51	1,7 · 10 ⁻²	0,9737	18,22	2,76 · 10 ⁻³	0,9985	1,2437	3,4537	0,9880

Dažiklio Lanasy *Navy* k_2 vertės, priešingai, didesnės binarinėje adsorbcijos sistemoje. Tai gali būti paaiškinta didesniu aktyvintųjų anglių paviršiaus teigiamu krūviu, susidarančiu binariniame tirpale. Taigi, tarp aktyvintųjų anglių paviršiaus ir dažiklio Lanasy *Navy* elektrostatinė trauka padidėja.

Adsorbato adsorbcijos procesas paprastai vyksta keliomis viena po kitos einančiomis pakopomis: pernaša tirpale, difuzija plėvelėje, difuzija porose ir adsorbcija paviršiuje ar porose. Lėčiausia pakopa nulemia viso adsorbcijos proceso greitį. Literatūroje nurodoma, kad dažnai adsorbcijos greitį nulemia difuzija plėvelėje ir vidinė difuzija (difuzija į dalelių poras)[123]. Norint išsiaiškinti, kuri adsorbcijos pakopa nulemia dažiklio Lanasy *Navy* ir vario(II) adsorbcijos aktyvintosiomis anglimis greitį vienkomponentėse ir binarinėse adsorbcijos sistemose eksperimentiniai duomenys buvo apdoroti taikant Weber-Morris lygtį:

$$q = k_{id}t^{1/2} + C \quad (59)$$

34 pav. pateiktos dažiklio Lanasy *Navy* (kairėje) ir vario(II) jonų (dešinėje) adsorbcijos gebos (q) priklausomybės nuo $t^{0.5}$.



36 pav. Vidinės difuzijos modelio taikymas dažiklio Lanasy *Navy* M-DNL ir vario(II) jonų adsorbcijai vienkomponentėje ir binarinėje sistemose.

Iš 36 pav. matyti, kad priklausomybės sudarytos iš kelių segmentų, parodančių, kad adsorbcijos procesas vyksta daugiau nei dviem pakopomis. Pirmoji pakopa (adsorbcija

išoriniame paviršiuje) tęsiasi nuo adsorbcijos pradžios iki 20 min. vario(II) jonų atveju ir iki 45 min. dažiklio LanasyN Navy atveju. Antroji pakopa - vidinės difuzijos procesas, kuris tęsiasi nuo 20 iki 90 min. vario(II) jonams, ir nuo 45 iki 150 min. dažiklio LanasyN Navy atveju. Šiam difuzijos etapui taikyto Weber-Morris modelio koreliacijos koeficientai yra didesni nei 0,98, tai parodo, kad dažiklio ir vario(II) jonų adsorbcijos greitį riboja vidinė difuzija. Vidinės difuzijos greičio konstantos pateiktos 15-oje lentelėje. Iš eksperimentinių duomenų matyti, kad vario(II) jonų difuzijos greitis didesnis negu dažiklio LanasyN Navy ir vienkomponentėse, ir binarinėse adsorbcijos sistemose.

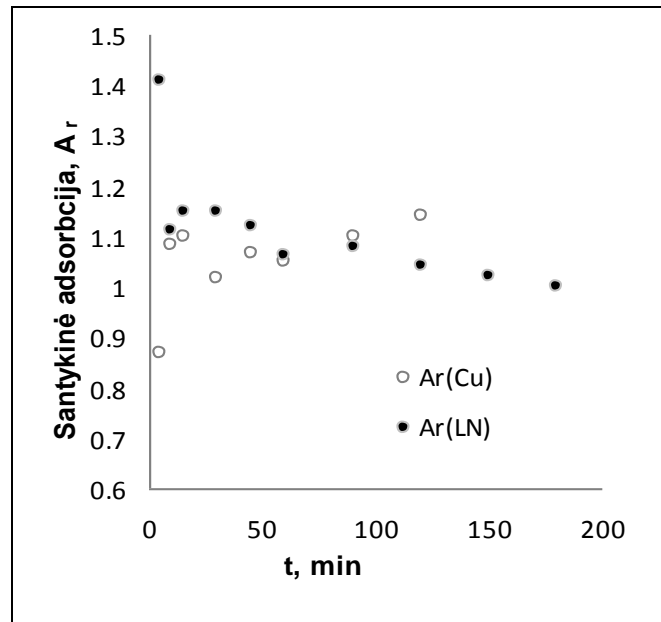
Vario(II) jonų ir dažiklio molekulių difuzijos proceso skirtumai gali būti dėl to, kad dažiklio molekulės yra didesnės nei vario(II) jonai, joms sunkiau difunduoti į aktyvintųjų anglių poras [124].

Antrąją adsorbcijos pakopą lydi paskutinė pakopa – adsorbcijos pusiausvyra. Weber-Morris modelio lygties parametro C vertės didesnės vario(II) jonams nei dažikliui LanasyN Navy. Taigi, vario(II) jonų atveju difuzija plėvelėje adsorbcijos procesui turi didesnę įtaką.

Dažiklio LanasyN Navy ir vario(II) jonų santykinė adsorbcija A_r buvo apskaičiuota pagal lygtį [124]:

$$A_r = [q]_B/[q]_S \quad (60)$$

čia $[q]_B$ ir $[q]_S$ yra adsorbato adsorbcinė geba binarinėje ir vienkomponentėje sistemoje tam tikru laiko momentu t , kai pradinė adsorbato koncentracija vienoda. Jei $A_r > 1$, tai adsorbato adsorbciją dvikomponentėje sistemoje esantis kitas adsorbatus skatina, jei A_r lygus 1, tai adsorbato adsorbcinė geba dvikomponentėje sistemoje tokia pati kaip ir vienkomponentėje, t. y. kita medžiaga jo adsorbcijos nepaveikia. Jeigu $A_r < 1$, tai tirpale esančios medžiagos viena kitos adsorbciją sumažina.



37 pav. Dažiklio Lanasyn Navy M-DNL ir vario(II) jonų santykinės adsorbcijos priklausomybė nuo laiko.

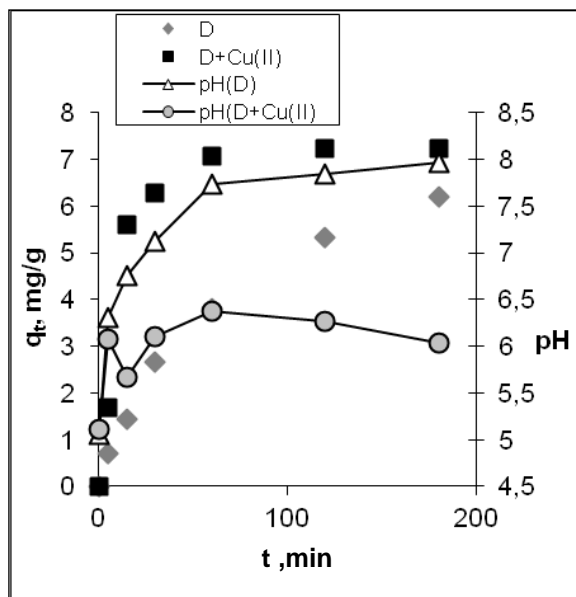
37 pav. pavaizduota, kaip kinta dažiklio Lanasyn Navy ir vario(II) jonų santykinės adsorbcijos dydis nuo adsorbcijos pradžios, 180 min. laikotarpyje iki adsorbcijos pusiausvyros. Kaip matyti iš 35 pav., dažiklio Lanasyn Navy santykinė adsorbcija buvo didelė adsorbcijos pradžioje, praėjus 5 min. nuo adsorbcijos pradžios, A_r lygus 1,4. Tai parodo, kad binarinėje adsorbcijos sistemoje dažiklio Lanasyn Navy adsorbciją skatina esantys vario(II) jonai. Tuo tarpu pirmąsias adsorbcijos minutes santykinė vario(II) jonų adsorbcija yra mažesnė už 1 ($A_r < 1$). Vėliau dažiklio Lanasyn Navy santykinė adsorbcija mažėja ir artėja prie pastovios vertės ($A_r = 1$), o vario(II) jonų santykinė adsorbcija lėtai didėja. Taigi dažiklio Lanasyn Navy molekulės binariniame tirpale skatina vario(II) jonų adsorbciją aktyvintosiomis anglimis. Kaip matyti iš 35 pav., abiejų rūšių dalelėms (ir dažiklio Lanasyn Navy molekulėms, ir vario(II) jonams, kitas tirpale esantis komponentas turėjo teigiamą poveikį adsorbcijos kinetikai ($A_r \geq 1$), išskyrus pradinį 5 min. periodą vario(II) jonų adsorbcijai.

Toliau vario(II) ir dažiklio Lanasyn Navy adsorbcijos kinetiniai tyrimai buvo atlikti, siekiant išsiaiškinti temperatūros ir vario(II) jonų koncentracijos įtaką dažiklio ir vario(II) adsorbcijos kinetikai ir jų šalinimo efektyvumui.

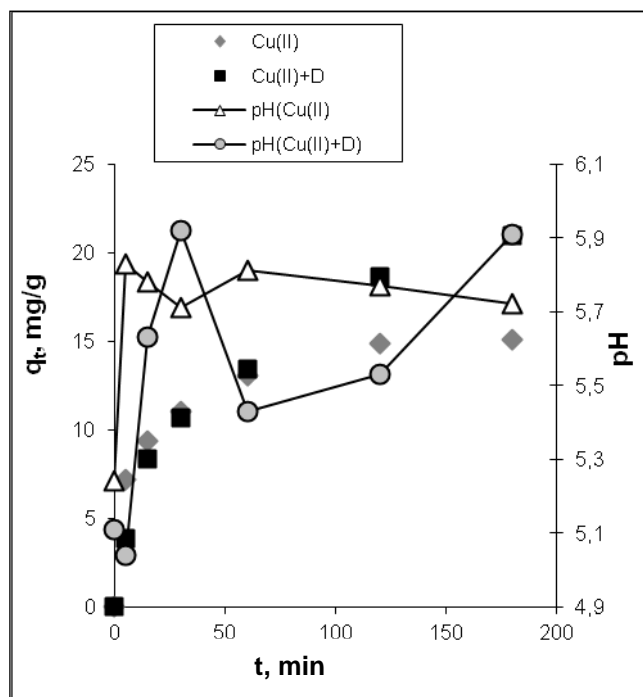
3.7. Tirpalo pH priklausomybė nuo tirpalo sudėties ir temperatūros

Vienas iš svarbiausių rodiklių turinčių įtakos adsorbcijos procesui yra tirpalo pH vertė, nes kintant tirpalo pH kinta adsorbento paviršiaus krūvio tankis [12]. Tyrimai parodė, kad vykstant sąveikai tarp aktyvintųjų anglių vienkomponenčių ir dvikomponenčių tirpalų, kinta tirpalo pH vertė (38 pav.). Adsorbcijos procesui, kuris tęsiantis 180 min, didėjo tirpalo pH. pH padidėjimas gali būti paaiškintas vandenilio jonų adsorbcija iš tirpalo ir mineralinių priemaišų, esančių aktyvintųjų anglių granulėse, ištirpimu [125].

Pastebėta, kad tirpalų pH kito visose tirtose sistemose nepriklausomai nuo adsorbcijos sistemos temperatūros (20 – 60 °C). Didėjant vario(II) jonų koncentracijai, pH pokytis mažesnis, tai būdinga ir vienkomponenčiams, ir dvikomponenčiams tirpalams. Esant tai pačiai vario(II) jonų koncentracijai, tirpalo pH pokytis tuo mažesnis, kuo aukštesnė tirpalo temperatūra. Pastebėta, kad adsorbcinėse sistemose, kurių temperatūra 40 ar 60 °C, praėjus 15-60 min nuo adsorbcijos pradžios didėjusi pH vertė vėl sumažėja, o vėliau vėl didėja (39 pav.) Šio reiškinio galima priežastis - hidrolizės reakcija, kurios metu susidarantys H^+ jonai padidina tirpalo rūgštingumą. Vienkomponenčių dažiklio Lanasyne Navy tirpalų pH adsorbcijos metu laipsniškai didėja ir per 180 min. pakinta nuo pradinio pH 5,0 iki galutinio pH 7,4 – 8,0 (38 pav.)



38 pav. Dažiklio Lanasyne Navy adsorbcija ir tirpalo pH kitimas vienkomponentėje ir dvikomponentėje sistemoje. $C_0(Cu(II)) = 1$ mmol/l, tirpalo pradinė pH vertė 5,0. Tirpalo ir adsorbento santykis 250:1, maišymo greitis 190 aps/min, temperatūra 60°



39 pav. Vario(II) jonų adsorbcija ir tirpalo pH kitimas vienkomponentėje ir dvikomponentėje sistemoje. Tirpalo pradinė pH vertė 5,0, $C_0(\text{Cu(II)}) = 2 \text{ mmol/l}$. Tirpalo ir adsorbento santykis 250:1, maišymo greitis 190 aps/min, temperatūra 60°C.

Kambario temperatūroje (20°C) skirtumas tarp vienkomponenčio dažiklio tirpalo pH ir mišinio su vario(II) druska pH verčių yra mažesnis negu aukštesnėje temperatūroje. Mažesnės dvikomponenčių tirpalų pH, ypač 40 – 60 °C temperatūroje, palankios anijoninio dažiklio LanasyN Navy adsorbcijai. Mažos vario(II) jonų koncentracijos tirpalų (1 mmol/l) pH vertei padidėjus (pH > 5,6) vario(II) jonų pašalinimo mechanizmas ir efektyvumas pakinta dėl vykstančių nuosėdų susidarymo reakcijų. Kai tirpalo pH vertė padidėja, padidėja hidroksido jonų koncentracija, tai sukelia nuosėdų susidarymą adsorbento paviršiuje ir tirpale [124]. Tačiau tai nėra greiti procesai. Tyrimo metu (nuo adsorbcijos pradžios iki 180 min.) tirpalas nesusidrumstė, buvo vadinamo metastabilios būsenos [126].

3.8. Temperatūros įtaka

Temperatūros įtaka dažiklio ir vario(II) jonų adsorbcijos greičiui buvo tiriama termostatuojant adsorbcines sistemas 20, 40, 60°C temperatūroje. Temperatūra

adsorbcijos procesą paveikė dvejopai: keliant temperatūrą, dėl sumažėjusio tirpalo klampumo, didėja adsorbato molekulių difuzijos pro išorinį paviršinį tirpalo sluoksnį ir vidinės difuzijos adsorbento dalelių porose greitis. Be to, keičiantis temperatūrai, pakinta adsorbento pusiausviroji adsorbcinė geba tam tikram adsorbatui [127].

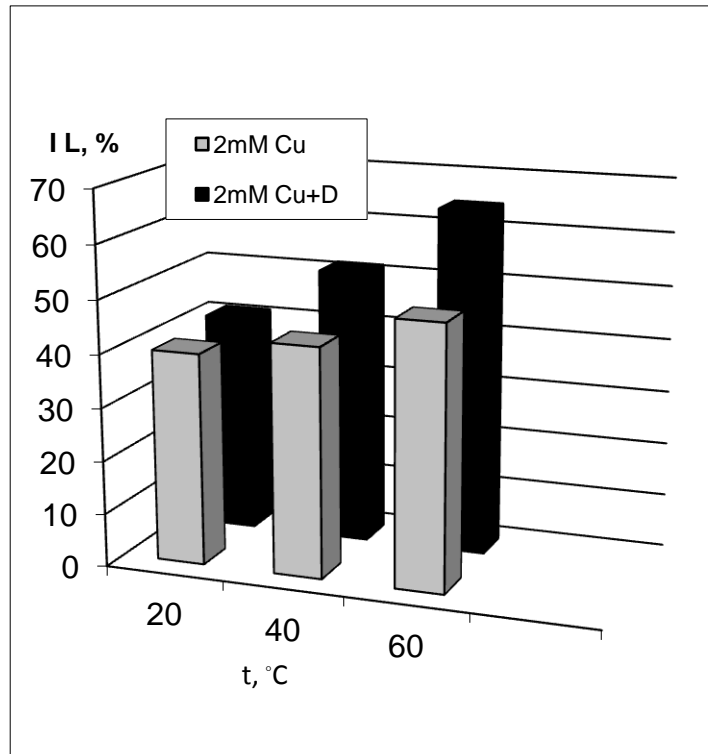
Vario(II) pašalinimo iš vienkomponenčio 2 mmol/l tirpalo efektyvumas padidėja nuo 40 iki 50%, temperatūrai padidėjus nuo 20 iki 60°C (40 pav.),

Tačiau jis išauga net iki 97%, kai adsorbcija vyksta iš 1 mmol/l vario(II) tirpalo.

15 lentelė. Vario(II) ir dažiklio LanasyN Navy pašalinimo iš vienkomponenčių ir dvikomponenčių sistemų efektyvumas. Sąveikos trukmė 180 min.

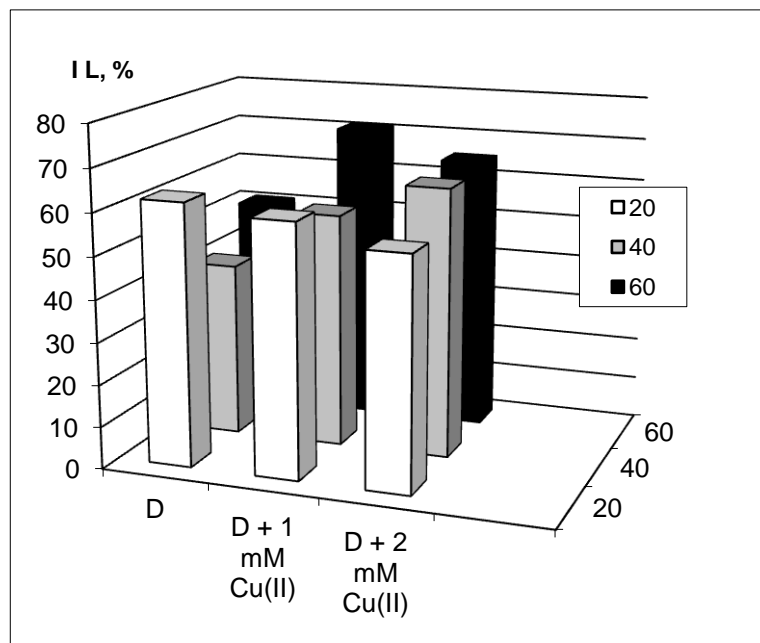
Adsorpcinė sistema			Išvalymo koeficientas (%)		
Adsorbatas	Vienkomponen- tė (s) ar dvikomponentė (b)	C ₀ (Cu(II)), mmol/L	20°C	40°C	60°C
Vario(II)	s	1	52,4	82,2	96,6
	b	1	50,4	64,5	90,1
	s	2	39,9	43,1	49,4
	b	2	41,2	51,6	64,7
	s	4	30,3	–	38,7
	b	4	25,1	–	40,1
LanasyN Navy M-DNL	s	–	62,2	41,4	50,9
	b	1	59,8	55,6	71,2
	b	2	54,9	63,9	65,1
	b	2,6	–	66,3	–
	b	4	54,0	56,1	63,0

Tokios pačios tendencijos buvo nustatytos naudojant dvikomponenčius tirpalus su LanasyN Navy dažikliu. Žymiai didesnis vario(II) pašalinimo efektyvumas iš 1 mmol/l tirpalo gali būti paaiškintas pakankamu adsorbcinių centrų skaičiumi ir metalo hidroksido susidarymu adsorbento paviršiuje. Aukštesnėje temperatūroje tirpale esantis dažiklis LanasyN Navy turėjo teigiamos įtakos vario(II) adsorbcijai iš 2 mmol/l tirpalo (40 pav.). 60°C temperatūroje vario(II) jonų pašalinimo efektyvumas didžiausias ir iš 1, 2 ir 4 mmol/l tirpalų buvo atitinkamai 97, 50 ir 39%.



40 pav. Temperatūros įtaka vario(II) jonų pašalinimo efektyvumui. Pradinė dažiklio Lanasy (D) koncentracija 0,05 mmol/l, pradinis pH 5,0. Maišymo greitis 190 aps/min, sąveikos laikas 180 min.

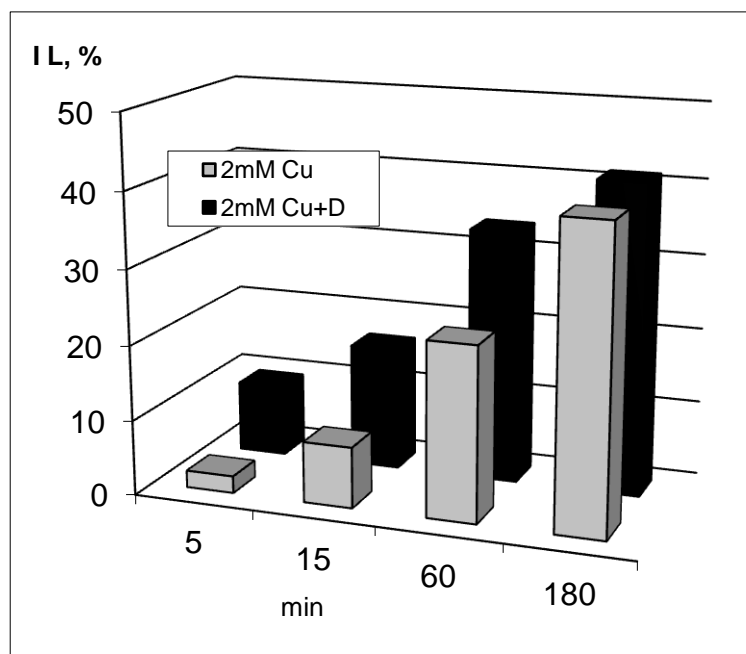
Dažiklio pašalinimo efektyvumo priklausomybė nuo temperatūros nėra visai aiški. Vienkomponenčiams tirpalams didžiausias pašalinimo efektyvumas nustatytas 20°C temperatūroje, tačiau 60°C temperatūroje jis didesnis negu 40°C (41 pav.). Buvo nustatyta, kad keliant temperatūrą išauga dažiklio pašalinimo iš dvikomponenčių tirpalų efektyvumas. 40-60 °C temperatūroje aktyvintųjų anglių adsorbcinė talpa dažikliui iš dvikomponenčio tirpalo yra 15 -20 % didesnė negu iš vienkomponenčio tirpalo (41 pav.).



41 pav. Temperatūros ir tirpalo sudėties įtaka dažiklio Lanasyn Navy pašalinimo efektyvumui. Pradinė dažiklio Lanasyn Navy koncentracija 0,05 mmol/l pradinis pH 5,0. Maišymo greitis 190 aps/min, sąveikos laikas 180 min.

3.9. Sąveikos laiko ir vario(II) koncentracijos įtaka

Pašalinimo efektyvumo priklausomybei nuo laiko nustatyti ir adsorbcijos proceso kinetikai ištirti buvo tiriama vario(II) adsorbcijos aktyvintosiomis anglimis priklausomybė nuo sąveikos laiko, duomenys pateikti 42 pav.



42 pav. Sąveikos laiko ir dažiklio LN (D) įtaka vario(II) pašalinimo efektyvumui. Sąlygos: temperatūra 20°C, pradinė dažiklio koncentracija 0,05 mmol/l, pradinis pH 5,0, maišymo greitis 190 aps/min.

Iš 42 pav. matyti, kad dvikomponentėje adsorbcijos sistemoje varis(II) iš 2mmol/l tirpalo šalinamas greičiau nei vienkomentėje sistemoje, 70 % viso adsorbuoto kiekio sugerama per 1 val. Pateikta stulpelinė diagrama vaizduoja dažiklio LanasyN Navy šalinimo aktyvintosiomis anglimis dinamiką. Ilgėjant sąveikos laikui dažiklio LanasyN Navy pašalinimo laipsnis didėja, pradiniam etape sorbcija vyksta greitai išoriniame adsorbento paviršiuje. Dvikomponentėse adsorbcijos sistemose didžiausias dažiklio LanasyN Navy pašalinimo efektyvumas pasiektas tuomet, kai tirpale vario(II) jonų koncentracija 1-2,6 mmol/l, o sorbcija vyksta 40-60 °C temperatūroje (16 lentelė). Vario(II) pradinės koncentracijos įtakai dažiklio LanasyN Navy ir vario(II) jonų adsorbcijai nustatyti tyrimai atlikti naudojant 1-4 mmol/l vario(II) tirpalus. Kambario temperatūroje vario(II) jonų įtaka dažiklio LanasyN Navy pašalinimo efektyvumui yra nežymi nepriklausomai nuo vario(II) koncentracijos (16 lentelė). Galima manyti, kad vario(II) ir dažiklio LanasyN Navy adsorbcija vyksta nepriklausomai viena nuo kitos ir netrukdo viena kitai. Aukštesnėje temperatūroje (40 - 60°C) dažiklio LanasyN Navy pašalinimo iš dvikomponenčių tirpalų laipsnis 15-20 % didesnis negu iš

vienkomponenčių tirpalų. Viena iš galimų šio padidėjimo priežasčių – mažesnė tirpalo pH vertė.

Tyrimai parodė, kad dažiklio Lanasyne Navy pašalinimo laipsnis susijęs su optimalia vario(II) koncentracija. Pavyzdžiui, 40°C temperatūroje didžiausias dažiklio Lanasyne Navy pašalinimo laipsnis nustatytas, kai vario(II) koncentracija 2-2,6 mmol/l, jai didėjant pašalinimo laipsnis mažėja (16 lentelė).

Vario(II) pašalinimo laipsnis mažėja, didėjant metalo jonų koncentracijai. Pradinę vario(II) koncentraciją dvikomponentėje adsorbcijos sistemoje padidinus nuo 1 iki 4 mmol/l, metalo jonų pašalinimo efektyvumas 20°C temperatūroje sumažėja nuo 50 iki 25 % (16 lentelė). Kai adsorbato koncentracija maža, aktyvių adsorbcijos centrų pakanka, tačiau metalo jonų koncentracijai didėjant jų yra daugiau negu potencialių adsorbcijos vietų [12]. Kuo didesnė adsorbento paviršiaus dalis padengta adsorbatu (šiuo atveju vario(II) jonais), tuo didesnė adsorbcijos reakcijos aktyvacijos energija, tuo sunkiau adsorbuotis metalo jonams [119]. Todėl aukštesnėje temperatūroje vario(II) jonų adsorbcija padidėja.

3.10. Dažiklio įtaka vario(II) jonų šalinimui

Dažiklio Lanasyne Navy įtaka vario(II) jonų šalinimui buvo tiriama nagrinėjant adsorbcijos kinetiką ir nustatant pašalinimo laipsnį. Metalo kompleksinis dažiklis Lanasyne Navy, adsorbuojamas aktyvintosiomis anglimis pakeičia jų paviršiaus hidrofobines - hidrofiline savybes. Kambario temperatūroje dažiklio Lanasyne Navy ir vario(II) jonų tarpusavio įtaka adsorbcijai yra nežymi. Aukštesnėje temperatūroje išryškėja teigiama dažiklio Lanasyne Navy įtaka vario(II) jonų šalinimui, tuo atveju, kai vario(II) koncentracija 2-2,6 mmol/l. Iš kitos pusės, tokia vario(II) jonų koncentracija tirpale palanki ir dažiklio Lanasyne Navy šalinimui. Vario(II) jonų pašalinimo iš dvikomponenčio tirpalo laipsnis svyruoja nuo 25 iki 90%.

3.11. Adsorbcijos kinetikos tyrimas

Kinetiniai tyrimai buvo atlikti siekiant išsiaiškinti adsorbcijos greičius ir adsorbcijos reakcijos dinamiką. Eksperimentiniams duomenims analizuoti taikyti du modeliai: pseudoantrojo laipsnio ir vidinės difuzijos. Tyrimų duomenys apdoroti naudojant Ho ir

McKay [99, 101] pseudoantrojo laipsnio chemosorbcijos kinetinę lygtį. Šio modelio tinkamumui nustatyti, gautos priklausomybės $t/q_t = f(t)$ trijose skirtingose temperatūrose (20, 40, 60°C) esant skirtingoms vario(II) koncentracijoms (1-4 mmol/l). Šis modelis taikytas dažiklio Lanasy Navy ir vario(II) jonų adsorbcijai iš vienkomenčių ir dvikomenčių tirpalų. Iš gautų tiesinių priklausomybių apskaičiuotos greičio konstantos k_2 , teorinės pusiausvyrosios adsorbcijos q_e vertės ir gauti koreliacijos koeficientai, kurie pateikti 17 ir 18 lentelėse.

17 lentelė. Vario(II) jonų adsorbcijos iš vienkomponenčių ir mišrių tirpalų kinetiniai parametrai

Temperatūra (°C)	Tirpalo sudėtis	Pseudoantrojo laipsnio kinetinis modelis				Vidinės difuzijos modelis	
		q_e (mg/g)	k_2 (g/mg min)	h (mg/g min)	R^2	k_{id} (mg/g min ^{0.5})	R^2
20	1 mM Cu(II)	9,24	$3,57 \cdot 10^{-3}$	0,3050	0,9828	0,5922	0,9974
	1 mM Cu(II)+D	11,30	$1,15 \cdot 10^{-3}$	0,1468	0,9745	0,5957	0,9998
	2 mM Cu(II)	14,20	$1,40 \cdot 10^{-3}$	0,2823	0,9887	1,0981	0,9988
	2 mM Cu(II)+D	15,48	$2,86 \cdot 10^{-3}$	0,6853	0,9986	1,5101	0,9781
	4 mM Cu(II)	29,15	$6,92 \cdot 10^{-4}$	0,5883	0,9909	1,5747	0,9923
	4 mM Cu(II)+D	26,11	$1,91 \cdot 10^{-3}$	1,3012	0,9965	1,5399	0,9942
40	1 mM Cu(II)	14,88	$1,89 \cdot 10^{-3}$	0,4190	0,9723	0,9617	0,9953
	1 mM Cu(II)+D	12,18	$1,79 \cdot 10^{-3}$	0,2656	0,9757	0,7982	0,9982
	2 mM Cu(II)	14,60	$3,22 \cdot 10^{-3}$	0,6864	0,9940	1,2749	0,9963
	2 mM Cu(II)+D	19,72	$1,23 \cdot 10^{-3}$	0,4783	0,9869	1,4353	0,9986
	2.6 mM Cu(II)	27,03	$8,99 \cdot 10^{-4}$	0,6566	0,9675	1,6479	0,9749
	2.6 mM Cu(II)+D	29,76	$1,81 \cdot 10^{-3}$	1,6010	0,9965	1,7819	0,9924
60	1 mM Cu(II)	17,15	$2,56 \cdot 10^{-3}$	0,7515	0,9886	0,9176	0,9954
	1 mM Cu(II)+D	16,53	$2,17 \cdot 10^{-3}$	0,5923	0,9809	0,9273	0,9824
	2 mM Cu(II)	15,72	$5,86 \cdot 10^{-3}$	1,4481	0,9881	1,0609	0,9903
	2 mM Cu(II)+D	24,33	$1,18 \cdot 10^{-3}$	0,6985	0,9857	1,4468	0,9964
	4 mM Cu(II)	35,98	$7,10 \cdot 10^{-4}$	0,8920	0,9908	1,7471	0,9935
	4 mM Cu(II)+D	33,67	$2,42 \cdot 10^{-4}$	0,2745	0,9726	1,7349	0,9978

18 lentelė. Dažiklio Lanasy Navy M-DNL adsorbcijos iš vienkomponenčių ir mišrių tirpalų kinetiniai parametrai

Temperatūra (°C)	Tirpalo sudėtis	Pseudoantrojo laipsnio kinetinis modelis				Vidinės difuzijos modelis	
		q_e (mg/g)	k_2 (g/mg min)	h (mg/g min)	R^2	k_{id} (mg/g min ^{0,5})	R^2
20	D	9,49	$2,28 \cdot 10^{-3}$	0,2052	0,9878	0,4236	0,9755
	D +1 mM Cu(II)	9,95	$7,23 \cdot 10^{-4}$	0,0716	0,9642	0,4905	0,9958
	D +2 mM Cu(II)	8,00	$1,54 \cdot 10^{-3}$	0,0986	0,9651	0,4595	0,9868
	D +4 mM Cu(II)	9,11	$2,30 \cdot 10^{-3}$	0,1909	0,9567	0,4162	0,9945
40	D	8,84	$5,69 \cdot 10^{-4}$	0,0445	0,9547	0,3623	0,9979
	D +1 mM Cu(II)	8,27	$1,48 \cdot 10^{-3}$	0,1012	0,9625	0,5529	0,9921
	D +2 mM Cu(II)	7,81	$3,36 \cdot 10^{-3}$	0,2050	0,9816	0,6278	0,9932
	D +2.6 mMCu(II)	8,60	$4,81 \cdot 10^{-3}$	0,3557	0,9868	0,5659	0,9952
60	D	8,29	$1,88 \cdot 10^{-3}$	0,1292	0,9904	0,4875	0,9998
	D +1 mM Cu(II)	7,72	$1,39 \cdot 10^{-2}$	0,8283	0,9950	0,5093	0,9985
	D +2 mM Cu(II)	7,75	$4,68 \cdot 10^{-3}$	0,2811	0,9974	0,5204	0,9861
	D +4 mM Cu(II)	9,47	$2,96 \cdot 10^{-3}$	0,2655	0,9780	0,5832	0,9993

Taip pat remiantis šiuo modeliu buvo nustatyti pradiniai dažiklio Lanasy n Navy ir vario(II) jonų adsorbcijos greičiai h (mg/g min) [128].

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (61)$$

Dažikliui Lanasy n Navy ir vario(II) jonams priklausomybės $t/q_t = f(t)$ koreliacijos koeficientai artimi vienetui. Iš 17 ir 18 lentelių matyti, kad greičio konstantos k_2 didėja, didėjant temperatūrai, tai rodo, jog procesas yra endoterminis. Endoterminė adsorbcijos proceso prigimtis gali būti dėl cheminės sąveikos tarp adsorbato ir adsorbento paviršiuje esančių funkcinių grupių [129]. Pusiausviroji adsorbcinė geba q_e vario(II) jonams taip pat didėja (16 lentelė). Be to, k_2 vertės priklauso ir nuo pradinės vario(II) koncentracijos. Jai didėjant nuo 1 iki 4 mmol/l, pseudoantrojo laipsnio konstantos sumažėja nuo $3,57 \cdot 10^{-3}$ iki $6,92 \cdot 10^{-4}$ g/mg min 20°C temperatūroje ir nuo $2,56 \cdot 10^{-3}$ iki $7,10 \cdot 10^{-4}$ g/mg min 60°C temperatūroje. Tačiau pradinis adsorbcijos greitis h (g/mg min) didėjant vario(II) koncentracijai didėja (17 lentelė). Be to, k_2 vertės priklauso ir nuo pradinės vario(II) koncentracijos. Dažiklio Lanasy n Navy pseudoantrojo laipsnio kinetikos greičio konstanta k_2 didėjant temperatūrai nuo 20 - 60°C didėja, kai adsorbcija vyksta iš dvikomponenčių adsorbcinių sistemų (18 lentelė). Temperatūrai padidėjus nuo 20 iki 60°C, k_2 vertė padidėja nuo $7,23 \cdot 10^{-4}$ iki $1,39 \cdot 10^{-2}$ g/mg min, kai adsorbcija vyksta iš mišinio su 1 mmol/l vario(II) ir nuo $1,54 \cdot 10^{-3}$ iki $4,68 \cdot 10^{-3}$ g/mg min, kai tirpale vario(II) jonų koncentracija 2 mmol/l. Tačiau kai Lanasy n Navy dažiklio adsorbcija vyksta iš vienkomenčio tirpalo, k_2 vertė didžiausia 20°C temperatūroje. Dažiklio Lanasy n Navy adsorbcijos aktyvintosiomis anglimis pusiausviroji adsorbcinė geba q_e nuo temperatūros priklauso nežymiai.

Naudojant Arenijaus lygtį [130] galima apskaičiuoti dažiklio ir vario(II) adsorbcijos aktyvacijos energiją:

$$\ln k_2 = \ln k_0 - E_a/RT \quad (62)$$

čia, k_2 – pseudoantrojo laipsnio konstanta, k_0 - Arenijaus konstanta, E_a - adsorbcijos aktyvacijos energija J/mol, R – universalioji dujų konstanta 8,314 J/mol K, T – tirpalo temperatūra (K). Tačiau pradinis adsorbcijos greitis h (mg/g min) didėjant vario(II) koncentracijai didėja (16 lentelė).

Nubrėžus $\ln k_2$ priklausomybę nuo $1/T$, gaunama tiesė, iš kurios nuolinkio galima nustatyti santykį $-E_a/R$. Iš šio santykio galima apskaičiuoti aktyvacijos energiją. Gauta

aktyvacijos energijos skaitinė vertė leidžia spręsti apie adsorbcijos tipą. Fizikinei adsorbcijai būdinga mažesnė aktyvacijos energija (5 - 50 kJ/mol, cheminei adsorbcijai - didesnė aktyvacijos energija (60 – 800 kJ/mol).

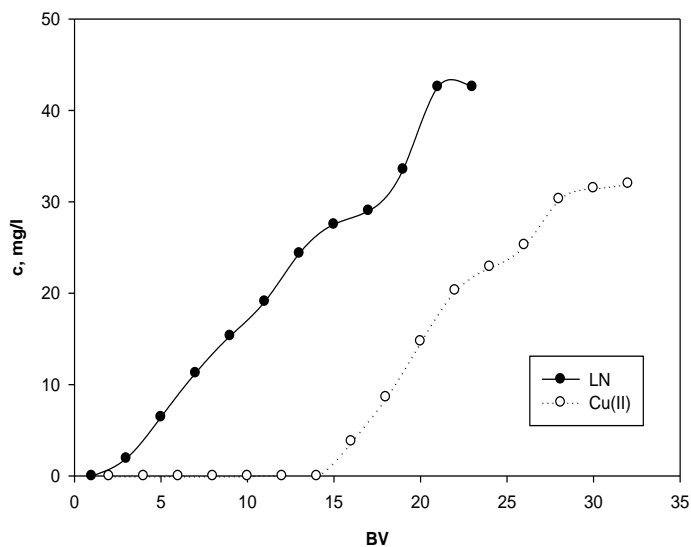
Iš gautų kinetinių duomenų nustatyta, kad vario(II) jonų adsorbcijos iš vienkomponenčio 2 mmol/l tirpalo aktyvacijos energija yra 29,76 kJ/mol, o dažiklio LanasyN Navy adsorbcijos iš dvikomponenčio tirpalo, kuriame vario(II) jonų koncentracija 2 mmol/l, yra 23,24 kJ/mol. Remiantis šiais rezultatais galima teigti, kad vyraujantis vario(II) ir dažiklio LanasyN Navy adsorbcijos aktyvintosiomis anglimis mechanizmas yra fizikinė adsorbcija. Todėl vario(II) jonų ir dažiklio LanasyN Navy giminingumas adsorbentui ir sąveika su juo gali būti apibūdinta kaip elektrostatinė sąveika tarp adsorbato dalelių ir aktyvintųjų anglių paviršiaus. Taip pat adsorbcijos metu veikia ir Van der Valso jėgos. Norint išsiaiškinti, kokią įtaką adsorbcijos procesui turi vidinė difuzija, taikytos Weber – Morris vidinės difuzijos modelis [85]. Visoms tirtoms adsorbcinėms sistemoms 20 – 60°C temperatūroje būdinga tai, jog priklausomybės $q_t = f(t^{0,5})$ sudarytos iš kelių tiesinių segment, parodančių adsorbcijos proceso kaitą. Pirmąsias 5 – 10 min. vyksta adsorbcija išoriniame paviršiuje. Vidinė difuzija nulemia adsorbcijos greitį proceso viduriniajame etape iki 60 – 90 min. Naudojant viduriniąsias tiesines atkarpas buvo apskaičiuotos vidinės difuzijos greičio konstantos k_i vario(II) (17 lentelė) ir dažiklio LanasyN Navy (18 lentelė) adsorbcijai iš vienkomponenčių ir mišrių tirpalų. Gauti rezultatai rodo, dažiklio molekulių ir vario(II) jonų difuzijos greičiai didėja didėjant temperatūrai. Tai būdinga ir vienkomponentėms ir dvikomponentėms sistemoms. Be to, vario(II) vidinės difuzijos koeficientai tiesiogiai susiję su vario(II) koncentracija – didėjant koncentracijai jie didėja nepriklausomai nuo temperatūros.

3.11. Pakopinė ir vienalaikė chromo kompleksinio dažiklio LanasyN Navy ir vario(II) jonų adsorbcija dinaminėmis sąlygomis

Palyginimui buvo tiriama pakopinė ir vienalaikė vario(II) jonų ir dažiklio adsorbcija dinaminėmis sąlygomis. Tam, kad adsorbcijos procesas būtų ekonomiškesnis pabandyta išsiaiškinti, ar panaudotos dažikliui šalinti aktyvintosios anglys gali būti naudojamos dar kartą vario(II) jonams adsorbuoti. Iš pradžių aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 įkrova buvo sotinama anijoniniu dažikliu tol, kol pasiekiamas 50 % proveržis (filtrate dažiklio

koncentracija du kartus mažesnė už pradinę). Šiuo proveržiu baigiasi pirmoji adsorbcijos proceso pakopa, antroje pakopoje naudojant tą pačią adsorbento porciją iš vandeninio 1 mmol/l CuCl_2 tirpalo buvo šalinami vario(II) jonai. Tikslas – kuo greičiau prisotinti dažikliu prisotinti adsorbentą, todėl pirmoje pakopoje filtravimo greitis didesnis (1,7 ml/min) nei antroje – vario(II) šalinimo pakopoje (1 ml/min).

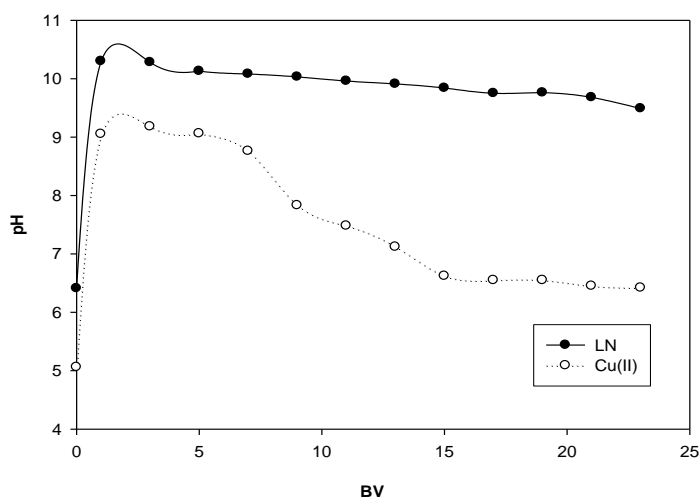
Dažikliu sotintas sorbentas pirmosiose 15 – oje valomo tirpalo porcijų (BV), kurių tūris lygus įkrovos tūriui, sulaukė > 95% vario(II) jonų. Bėgant laikui vario(II) jonų koncentracija filtrate didėjo ir išvalius 30 tūrių 1 mmol/l vario(II) druskos tirpalo, buvo pasiektas 50 % proveržis (43 pav.).



43 pav. Dažiklio LanasyN Navy ir vario(II) proveržio kreivės vykstant pakopinei anijoninio dažiklio ir vario(II) jonų adsorbcijai kolonėlėje aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 įkrova. Dažiklio LanasyN Navy pradinė koncentracija 0,1 mmol/l, pH 6,4, tekėjimo greitis 1,7 ml/min. Pradinė vario(II) koncentracija 1 mmol/l, pH 5,1, tekėjimo greitis 1ml/min. Įkrovos masė 2,0g.

Apdorojimas anijoniniu dažikliu pakeičia aktyvintųjų anglių fizikochemines savybes, paviršius įgyja didesnę neigiamą krūvį, sorbento paviršius tampa labiau hidrofiliškas. Vykstant dažiklio adsorbcijai buvo kontroliuojamas filtrato porcijų pH (44 pav.). Nustatyta, kad adsorbcijos proceso pradžioje pirmose filtrato porcijose tirpalo pH vertė žymiai padidėja lyginant su valomojo tirpalo pH, t.y. išauga nuo 6,4 iki 10,3, vėliau

filtrato pH išlieka panašaus dydžio (pH 10,0 – 9,7). Valant vario(II) druskos tirpalą filtrato pH vertė ryškiai padidėja nuo pH 5,1 iki pH 9,0 pirmose filtrato porcijose, vėliau ji laipsniškai mažėja iki beveik pastovios vertės (pH 6,3). Ši pH vertė buvo nustatyta 5 % proveržio momentu. Filtrato pH vertės padidėjimas lyginant su pradine valomo tirpalo pH verte gali būti paaiškintas bazine naudotų aktyvintųjų anglių prigimtimi. Kadangi, kaip nustatyta, naudotos aktyvintosios anglis yra H-tipo ir jų paviršiuje yra bazinių funkcinų grupių, joms sąveikaujant su neutraliais ar rūgštiniais tirpalais tirpalo pH vertė didėja [131]. Vykstant sąveikai tarp aktyvintųjų anglių ir vandeninio tirpalo, iš tirpalo adsorbuojami vandenilio jonai, todėl tirpalo pH padidėja.

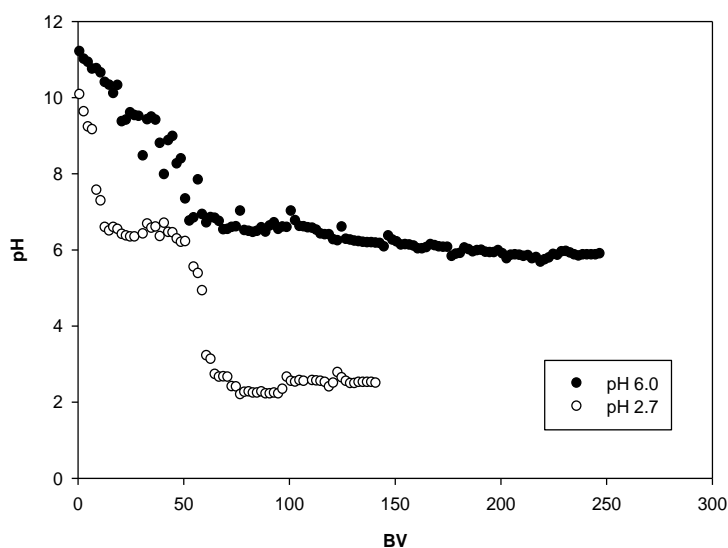


44 pav. Valytų dažiklio LanasyN Navy ir vario(II) tirpalų pH kitimas vykstant pakopinei anijoninio dažiklio ir vario(II) jonų adsorbacijai aktyvintųjų anglių kolonėlėje. Dažiklio pradinė koncentracija 0,1 mmol/l, pH 6,4. Pradinė vario(II) koncentracija 1 mmol/l, pH 5,1.

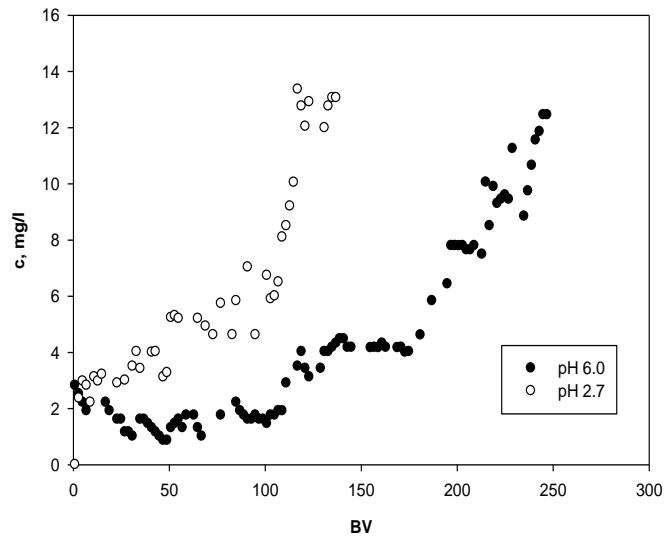
Dinaminėmis sąlygomis buvo ištirta ir vienalaikė anijoninio dažiklio bei vario(II) jonų adsorbacija iš mišraus tirpalo. Tyrimui buvo naudojamas mišrus parūgštintas tirpalas (pH 2,7) ir tirpalas, kurio pH 6,0. Nepriklausomai nuo pradinės tirpalo pH vertės, adsorbacijos proceso pradiniam etape filtrato pH staigiai padidėjo iki pH 10 ir iki pH 11 valant atitinkamai rūgštintą ir nerūgštintą tirpalus. Vėliau filtratų pH vertė mažėjo tol, kol buvo pasiektos pradinės tirpalų pH vertės (45 pav.). Įdomu tai, kad valant rūgštintą tirpalą staigus filtrato pH sumažėjimas buvo nustatytas 2 kartus. Antras staigus pH vertės sumažėjimas buvo pastebėtas tuo metu, kai įvyko ryškus vario(II) jonų proveržis (46, 47

pav.) 10 % dažiklio proveržis. Literatūroje nurodoma, kad anijoninio dažiklio adsorbicijai labiau tinka bazinės aktyvintosios anglis, nes teigiamą krūvį turintis adsorbento paviršius yra palankus anijoninio dažiklio adsorbicijai veikiant elektrostatinei sąveikai [132].

Nors anijoninio dažiklio adsorbicijai rūgštinė terpė turėtų būti palankesnė, valomo tirpalo spalvos šalinimas buvo efektyvesnis tuo atveju, kai tirpalo pradinis pH 6 (45 pav.). Tai galima paaiškinti tuo, kad vario(II) jonai, sudarydami smulkias netirpių junginių nuosėdas aktyvintųjų anglių granulių paviršiuje ir tarp jų, padidina anijoninio dažiklio adsorbicijai palankių centrų skaičių.

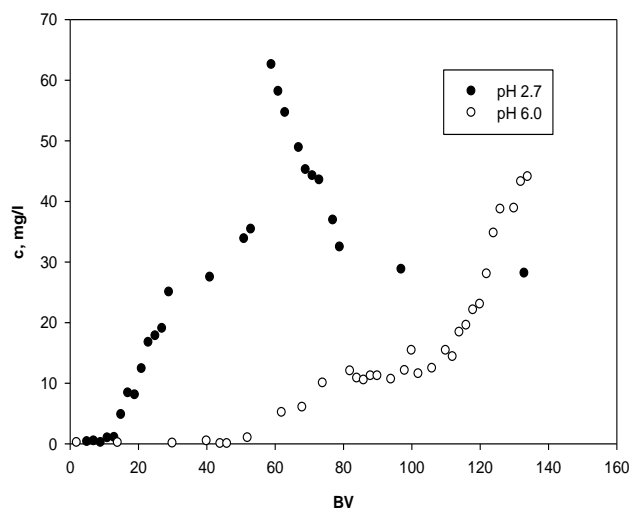


45 pav. Filtrato pH verčių kitimas vykstant vienalaikiai anijoninio dažiklio 0,05 mmol/l ir vario(II) jonų (1 mmol/l) adsorbicijai aktyvintųjų anglių kolonėlėje. Tekėjimo greitis 1 ml/min, įkrovos masė 2,0g.



46 pav. Dažiklio LanasyN Navy proveržio kreivės vykstant vienlaikei dažiklio ir vario(II) jonų adsorbpcija aktyvintųjų anglių kolonėlėje. Dažiklio pradinė koncentracija 0,05 mmol/l. Pradinė vario(II) koncentracija 1 mmol/l, įkrovos masė 2,0g, tekėjimo greitis 1ml/min.

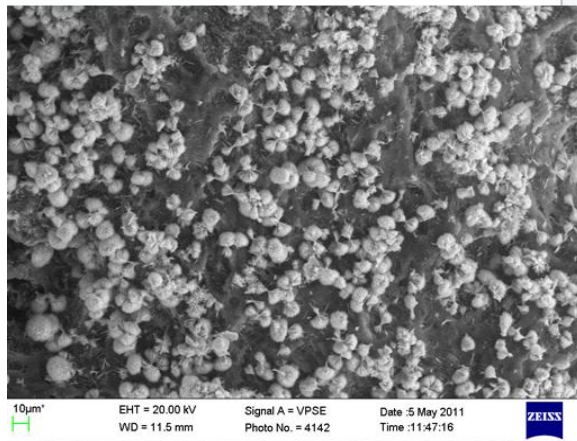
47 pav. pateiktos vario(II) jonų proveržio kreivės. Kai pradinio tirpalo pH 2,7, adsorbpcijos pradžioje visi vario(II) jonai buvo adsorbuojami ir filtrate jų neaptikta. Adsorbpcijai vykstant toliau vario(II) jonai prasiveržia, ir pasiekiamas 10 % proveržis išvalius 150 ml (15 BV) rūgštinio tirpalo arba 600 ml (60 BV) nerūgštinio tirpalo. Vario(II) jonų sorbcija sutrinka, kai tirpalo pH vertė sumažėja iki 2,5. Šio reiškinio priežastis - elektrostatiinių stūmos jėgų poveikis ir konkurencija su vandenilio jonais dėl aktyvių adsorbpcijos centrų. Ši konkurencija sukelia adsorbuotų vario(II) jonų desorbpciją. Aktyvintųjų anglių funkcines grupes ir adsorbpcijos centrus taip pat paveikė tirpalo pH. Rūgštiniuose tirpaluose adsorbpcijos centrai yra protonuojami. Tirpalo pH didėjant, konkurencija tarp protonų ir vario(II) jonų mažėja, taip pat mažėja paviršiaus teigiamas krūvis, todėl silpniau pasireiškia kuloninės prigimties atostūmio jėgos. Rūgštiniame tirpale dėl adsorbpcijos centrų su vario(II) jonais taip pat gali konkuruoti ir dažiklis, ir tokiu būdu sumažinti vario(II) jonų adsorbpciją.



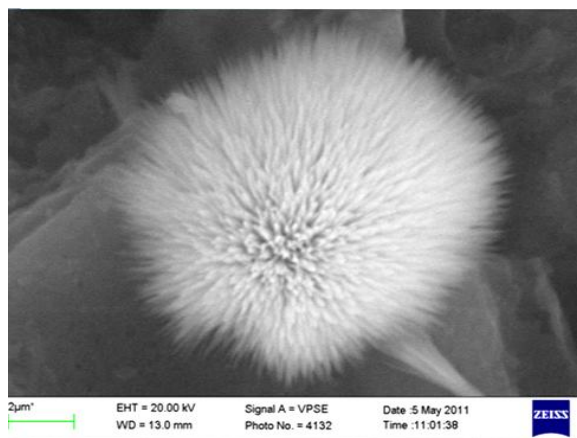
47 pav. Pradinio tirpalo pH įtaka vario(II) adsorbicijai binarinėje sistemoje (anijoninis dažiklis ir vario(II) jonai) aktyvintosiomis anglimis dinaminėmis sąlygomis. Tekėjimo greitis 1 ml/min.

Aktyvintųjų anglių dinaminė adsorbcinė geba gali būti padidinta naudojant nerūgštinius dažiklio LanasyN Navy ir vario(II) tirpalus. Tuo atveju, kai pradinio tirpalo pH vertė 6,0, konkurencija tarp vandenilio ir vario(II) jonų nepasireiškia, 10% proveržis įvyksta išvalius 4 kartus didesnę tirpalo tūrį (600 ml arba 60 BV). Jeigu tirpalo kolonėlėje $\text{pH} > 7$, dalis vario(II) jonų gali nusėsti ant adsorbento paviršiaus vario(II) hidroksido pavidalu. Šio eksperimento sąlygomis toks vario(II) hidroksido nuosėdų susidarymas vyko (matėsi vizualiai) ir tuo galima paaiškinti didesnę adsorbuotą vario(II) jonų ir dažiklio kiekį. Apibendrinant galima daryti išvadą, kad anijoninis dažiklis ir vario(II) jonai gali būti šalinami ir pakopomis, ir vienu metu. Didžiausia dinaminė adsorbcinė geba buvo gauta naudojant mišrius anijoninio dažiklio ir vario(II) druskos tirpalus, kurių pradinė pH vertė 6. Iš vienos pusės, vario(II) jonai turi teigiamą įtaką dažiklio šalinimui, iš kitos pusės dažiklio anijonai suteikia anglies paviršiui daugiau hidrofilinių savybių ir didesnę neigiamą krūvį ir tai palankiai veikia vario(II) jonų adsorbiciją. Norint patvirtinti vario(II) junginių susidarymą aktyvintųjų anglių paviršiuje vykstant dinaminei adsorbicijai, buvo atlikti adsorbento paviršiaus tyrimai skleidžiančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodu. Tam keli adsorbento grūdėliai po adsorbicijos buvo išimti iš kolonėlės, praplauti didstiliuotu vandeniu ir išdžiovinti.

Šie tyrimai parodė, kad aktyvintųjų anglių paviršiuje susidaro įvairių formų vario(II) junginių agregatai (49, 50 pav.).



48 pav. Aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 paviršiaus SEM nuotrauka po sąveikos su mišriu dažiklio Lanasyne Navy $C_0 = 0,05$ mmol/l ir vario(II) (1 mmol/l) tirpalu $pH_0 = 6,0$.



49 pav. Vario (hidr)oksido struktūros aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 paviršiuje po sąveikos su mišriu dažiklio Lanasyne Navy $C_0 = 0,05$ mmol/l ir vario(II) (1 mmol/l) tirpalu dinaminėmis sąlygomis $pH_0 = 6,0$.

Thomas modelis

19 lentelė. Thomas modelio parametrai dažiklio LN ir vario(II) jonų adsorbacijai dinaminėmis sąlygomis iš mišraus tirpalo.

Valomo tirpalo komponentai	Pra-dinis pH	Įkrovos aukštis (cm)	Tekėjimo greitis Q (ml/min)	Thomas greičio konstanta k_{Th} l / min mg · 10 ⁵	Thomas adsorbcinė geba q_{Th} , mg/g	R ²
0,05 mM LN	6,0	14 cm	1,0	2,185	82,45	0,7368
1 mM CuCl ₂	6,0	14 cm	1,0	7,559	39,92	0,9405

Dažiklio Lanasy Navy ir vario(II) jonų adsorbcinei gebai dinaminėmis sąlygomis nustatyti buvo taikyta vienas iš modelių - Thomas modelis [72] (19 lentelė). Gautos koreliacijos koeficientų vertės rodo, kad šis modelis netinka dažiklio adsorbcijos eigai apibūdinti, tačiau patenkinami rezultatai gauti apdorojant vario(II) dinaminės adsorbcijos duomenis.

Dinaminės adsorbcijos tyrimai parodė, kad aktyvintųjų anglių Norit PK 1-3 dinaminė adsorbcinė geba yra didesnė nei statinė. Šią gebą galima būtų pavadinti tariamąja adsorbcine geba, nes dažiklis buvo sugeriamas ne tik anglių paviršiumi, bet ir Cu(OH)₂ nuosėdomis, o tirpalas išvalytas nuo vario(II) jonų ne tik dėl adsorbcijos aktyvintosiomis anglimis, bet ir dėl šio sorbento sukeltos nusodinimo reakcijos.

IŠVADOS

1. Tyrimai taikant potenciometrinio titravimo ir pH slinkio metodus parodė, kad naudotos aktyvintosios anglis Norit PK 1-3 ir Norit RB 0.8CC pasižymi bazinėmis savybėmis: bazinių funkcinių grupių kiekis didesnis nei rūgštinių, bazinės grupės pagal bazingumą gali būti suskirstytos į 2 grupes.
2. Vykstant pakopinei ar vienalaikiai chromo kompleksinio dažiklio ir vario(II) jonų adsorbicijai statinėmis ar dinaminėmis sąlygomis, didėja tirpalo pH vertė. pH pokytis tuo mažesnis, kuo mažesnė pradinė pH vertė ir kuo didesnė pradinė vario(II) koncentracija tirpale; jis nulemia teršalų šalinimo mechanizmą.
3. Chromo kompleksiniu dažikliu Lanasyt Navy M-DNL sotintos aktyvintosios anglis, kaip ir nesotintos pasižymi panašaus dydžio adsorbicine geba vario(II) jonams, kuri priklauso nuo dažiklio tirpalo pH, sotinimo trukmės bei nuo vario(II) tirpalo pH ir koncentracijos.
4. Susidarius pakankamai hidroksido jonų koncentracijai tirpale, chromo kompleksinio dažiklio ir vario(II) jonų adsorbicijos procesą lydi netirpių vario(II) junginių susidarymas aktyvintųjų anglių paviršiuje ir tirpalo tūryje. Nuosėdų kiekis, forma bei pasiskirstymas adsorbicinėje sistemoje priklauso nuo vario(II) koncentracijos bei pradinės tirpalo pH vertės.
5. Vario(II) nuosėdos yra papildomi adsorbicijos centrai chromo kompleksiniam dažikliui, jų susidarymas padidina vario(II) ir dažiklio pašalinimo efektyvumą, ypač tuo atveju, kai procesas vyksta dinaminėmis sąlygomis.
6. Optimalios sąlygos vario(II) jonams ir chromo kompleksiniam dažikliui šalinti iš mišrių tirpalų yra 1-3 mmol/l vario(II) koncentracija ir 40 °C temperatūra.

7. Kinetiniai vienalaikės ir pakopinės adsorbcijos tyrimai parodė, kad chromo kompleksinio dažiklio ir vario(II) jonų adsorbcijai apibūdinti tinka pseudo-antrojo laipsnio reakcijos ir vidinės difuzijos modeliai.

AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SARAŠAS

Moksliniai straipsniai

1. R. Česūnienė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė, J. Vaičiūnienė, A. Selskienė. Kinetics of copper(II) and metal complex dye adsorption on activated carbon in the single and binary systems. *Chemija*, 24 (2) (2013) 88-96. ISSN 0235-7216.
2. R. Česūnienė, A. Gefenienė, K. Albekovaitė, D. Kaušpėdienė, J. Vaičiūnienė. Removal efficiency of anionic dye and copper(II) from aqueous solutions by activated carbon: effect of temperature and solution composition. *Chemija* (priimta) ISSN 0235-7216.

Recenzuota konferencijų medžiaga

1. R. Česūnienė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė. Removal of metal ions by modified activated carbons. „Aplinkos apsaugos inžinerija“. 13-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ straipsnių rinkinys. ISSN 2029-5456. Vilnius, Technika, 2010, 49-55.
2. R. Česūnienė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė. Consecutive and simultaneous sorption of anionic dye and copper(II) ions under dynamic conditions. „Aplinkos apsaugos inžinerija“. 14-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ straipsnių rinkinys. ISSN 2029-5456. Vilnius, Technika, 2011, 47-51.
3. R. Česūnienė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė. Removal of metal complex dye and copper(II) ions from their mixture by activated carbons. „Aplinkos apsaugos inžinerija“. 15-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ straipsnių rinkinys. ISSN 2029-5456. Vilnius, Technika, 2012, 35-40.

Konferencijų tezės

1. R. Česūnienė, R. Jurkevičienė, V. Pažeraitė, A. Selskienė, D. Kaušpėdienė, A. Gefenienė. Vario(II) jonų adsorbcija dažikliu sotintomis aktyvintosiomis anglimis: kinetika ir pusiausvyra. Neorganinių junginių chemija ir technologija. Konferencijos pranešimų medžiaga. ISBN 978-9955-25-468-3. Kaunas, Technologija, 2011, 63-64.
2. R. Česūnienė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė, A. Selskienė. Combined removal of azo dye and copper(II) from aqueous binary solution. 10th International Conference of Lithuanian chemists „Chemistry 2011“. Konferencijos pranešimų medžiaga. ISBN 978-9955-634-65-2, psl.40.
3. R. Česūnienė, A. Gefenienė, K. Albekovaitė, D. Kaušpėdienė, J. Vaičiūnienė. Removal efficiency of anionic dye and copper(II) from aqueous solutions by activated carbon: effect of temperature and solution composition. 18th International Scientific Conference “EcoBalt 2013”, Vilnius, Lithuania, October 25-27, 2013, Abstract book, ISBN 978-609-459-241-6, p. 51.

KITOS PUBLIKACIJOS

1. R. Jancevičiūtė, A. Gefenienė. Sorption of copper(II) and nonionic surfactant by ion exchangers and activated carbon. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. Vilnius: Technika, 14 (4), (2006) 191-197. ISSN 1648-6897.
2. D. Kaušpėdienė, E. Kazlauskienė, R. Česūnienė, A. Gefenienė, R. Ragauskas, A. Selskienė. Removal of the phthalocyanine dye from acidic solutions using resins with the polystyrene divinylbenzene matrix. *Chemija*, 24 (3) (2013) 171-181. ISSN 0235-7216.
3. R. Jancevičiūtė, N. Saveikaitė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė. Removal of lead(II) from aqueous solutions by activated carbons under static and dynamic conditions. *Neorganinių junginių chemija ir technologija. Konferencijos pranešimų medžiaga*. ISBN 978-9955-25-468-3. Kaunas, Technologija, 2008, p. 100-101.
4. Z. Rudnickytė, A. Gefenienė, R. Česūnienė, D. Kaušpėdienė, J. Vaičiūnienė, R. Ragauskas. Removal of silver cyanide complexes and free cyanides by adsorption on modified and nonmodified activated carbons. „Chemistry and Chemical Technology of Inorganic Materials“. Proceedings of scientific conference „Chemistry and Chemical Technology“. ISSN 2029-9222, Kaunas, Technologija, 2012, p. 161-165.
5. R. Česūnienė, R. Ragauskas, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė, A. Selskienė. Purification of silver cyanide effluents using exchangers. „Chemistry and Chemical Technology of Inorganic Materials“. Proceedings of scientific conference „Chemistry and Chemical Technology“. ISSN 2029-9222, Kaunas, Technologija, 2012, p. 172-176.
6. R. Česūnienė, A. Gefenienė, E. Sermontaitė, D. Kaušpėdienė, J. Vaičiūnienė, R. Ragauskas. Evaluation of impregnated activated carbons for removal of free cyanides: kinetics and equilibrium. 11th International Conference of Lithuania's chemists „Chemistry 2013“. Konferencijos pranešimų medžiaga. ISBN 978-609-95511, p.12.

PADĖKOS

Nuoširdžiai dėkoju darbo mokslinei vadovei dr. Audronei Gefenienei už nuoširdų bendravimą, suteiktas žinias, patarimus ir visokeriopą pagalbą doktorantūros studijų metu.

Taip pat dėkoju LEU dėstytojui dr. Vladui Gefeniui ir dr. Živilei Stankevičiūtei už patarimus bei pagalbą rengiant disertacinį darbą.

Nuoširdžiai dėkoju dr. D. Kaušpėdienei už palaikymą ir bendradarbiavimą ruošiant medžiagą konferencijoms bei straipsnius.

Taip pat Chemijos instituto dr. A. Selskienei ir Vaičiūnienei už nustatytas Cr ir Cu koncentracijas atominės adsorbcijos spektrometru "Perkin Elmer 603" ir indukuotos plazmos optinės emisijos spektrometru "Optima 7000DV Perkin Elmer", už atliktus sorbentų paviršiaus morfologijos tyrimus skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM).

Dėkoju dr. O. Nivinskienei už skirtą laiką mokymams dirbti spektrofotometru FT – IR, apdoroti duomenis bei juos analizuoti.

Nuoširdžiai dėkoju visiems kolegoms iš Cheminių technologijų skyriui už pagalbą ir palaikymą.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Ch. Y. Yin, M. K. Aroua, W. M. A. W. Daud. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.* **52** (2007) 403 – 415.
2. S. J. Allen, B. Koumanova. Decolourisation of water/ wastewater using adsorption (review). *Chem. Technol. and Metallurgy.* **40(3)** (2005) 175 -192.
3. Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, G. M. Walker . Effect of solution pH, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes pigments.* **77** (2008) 16 -23.
4. F. Fu, Q. Wang. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* **92** (2011), 407 – 418.
5. R. Česūnienė, A. Gefenienė, D. Kaušpėdienė. Removal of metal ions by modified activated carbons. 13 – osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ straipsnių rinkinys. *Aplinkos apsaugos inžinerija*, (2010), 49 – 53.
6. Prieiga per internetą: <http://www.afssociety.org/education/0209oneminute.html>, Žiūrėta 2010 11 30.
7. G. Rytwo, Y. Gonen. Functionalized activated carbons for the removal of inorganic pollutants. *Desalination Water Treatment* **11** (2009) 318 – 323.
8. A. A. Ahmad, B. H. Hameed. Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon. *J. Hazard. Mater.* **172** (2009) 1538-1543.
9. Ch. A. Toles, W.E. Marshall, M. M. Johns. Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons. *Carbon* **37** (1999) 1207-1214.
10. Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen and M.N. Ahmad. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Res.* **34(3)** (2000) 927 – 935.
11. J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today* **150** (2010) 2 – 7.

12. M. J. Baniamerian, S. E. Moradi, A. Noori, H. Salahi. The effect of surface modification on heavy metal ion removal from water by carbon nanoporous adsorbent. *Appl. Surf. Sci.* **256** (2009) 1347 – 1354.
13. . M. Bystrzejewski, K. Pyrzynska. Kinetics of copper ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes and carbon – encapsulated magnetic nanoparticles. *Colloids Surf., A.* **337** (2011) 402 – 408.
14. C.A. León y León, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon* **30** (1992) 797 – 811.
15. M. A. Montes – Moran, D. Suarez, J.A. Menendez, E. Fuente. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. *Carbon* **42** (2004) 1219 – 1225.
16. L. R. Radovic, I.F. Silva, J.I. Ume, J.A. Menendez, C.A. León y León, A.W. Scaroni. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron - withdrawing and electron–donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon* , **9** (1997) 1339 – 1348.
17. J. Paul Chen, M. Lin. Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon: experimental and modeling studies. *Wat. Res.***35**(10)(2001) 2385-2394.
18. S.V. Vassilev, C.G. Vassileva. A new approach for the combined chemical and mineral classification of the inorganic matter in coal. 1. Chemical and mineral classifications systems, *Fuel* **88** (2009) 235 – 245.
19. S. V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, T.J. Morgan. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel* **94** (2012) 1-33.
20. M. Madhava Rao, G. P. Chandra Rao, K. Seshaiyah, N. V. Choudary, M. C. Wang. Activated carbon from Ceiba pentandra hulls, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions. *Waste Manage.***28**(5) (2008) 849-858.
21. M. Lima, W. E. Marschall. Granular activated carbons from broiler manure: physical, chemical and adsorptive properties. *Bioresour. Technol.* **96** (2005) 699-706.
22. J. P. Chen, L. Wang. Characterization of metal adsorption kinetic properties in bath and fixed – bed reactors. *Chemosphere* **54** (2004), 397 – 404.

23. G. Issabayeva, M. K. Aroua, N. M. N. Sulaiman. Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon. *Bioresource Technology* **97** (2006) 2350 – 2355.
24. K. Hunger (Editor), Industrial dyes, Chemistry, Properties, Applications, Wiley-VCH verlag GmbH & Co. Kga, Weinheim (2003).
25. P. Kaushik, A. Malik. Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential. *Environ. Internat.* **35** (2009) 127-141.
26. E. Nemr, O. Abdelwahab, A. El-Sikaily, A. Khaled. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *J. Hazard Mater.* **161** (2009) 102-110.
27. C.-H. Liu, J.-S. Wu, H.-C. Chiu, S.-Y. Suen, K.-H. Chu. Removal of anionic reactive dyes from water using anion exchange membranes as adsorbers. *Water Research.* **41** (2007) 1491-1500.
28. A. B. dos Santos, F.J. Cervantes, J.B. van Lier. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour. technol.* **98** (2007) 2369 – 2385.
29. A. Faki, M. Turan, O. Ozdemir, A. Z. N. Turan. Analysis of fixed- bed column adsorption of Reactive Yellow 176 onto surfactant- modified zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** (2008) 6999-7004.
30. A. Mittal, V. Gajbe, J. Mittal. Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye, Methyl Violet through adsorption over granulated waste materials. *J. Hazard Mater.* **150** (2008) 364-375.
31. M. Özacar, I. A. Şengil. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresour. technol.* **96** (2005) 791-795.
32. M. K. Purkait, A. Maiti, S. DasGupta, S. De. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *J.Hazard. Mater.* **145** (2007) 287-295.
33. C. Xia, Y. Jing, Y. Jia, D. Yue, J. Ma, X. Yin. Adsorption properties of congo red from aqueous solution on modified hectorite: Kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* **265** (2011) 81-87.

34. B. Cheng, Y. Le, W. Cai, J. Yu. Synthesis of hierarchical Ni(OH)₂ and NiO nanosheets and their adsorption kinetics and isotherms to Congo red in water. *J. Hazard. Mater.* **185** (2011) 889-897.
35. S. X. Teng, S. G. Wang, X. W. Liu, W. X. Gong, X. F. Sun, J. J. Cui, B. Y. Gao. Interaction between congo red and copper in binary adsorption system: spectroscopic and kinetic studies. *Colloids and Surf.*, **340** (2009) 86-92.
36. W. Shen, Z. Li, Y. Liu. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Chem. Eng.* **1** (2008) p. 27-40
37. J.W. Kim, M.H. Sohn, D.S. Kim, S.M. Sohn, Y.S. Kwon. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu(II) ion. *J. Hazard. Mater.* **85(3)** (2001) 301 – 315.
38. V. Hernandez – Montoya, M.A. Perez – Cruz, D.I. Mendoza – Castillo, M. R. Moreno – Virgen, A. Bonilla – Petriciolet. Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures. *J. of Environ. Manage* **116** (2013) 213 – 221.
39. G. Issabayeva, M. K. Aroua, N. M. N. Sulaiman. Study on palm shell activated carbon adsorption capacity to remove copper ions from aqueous solutions. *Desalination* **262** (2010) 94-98.
40. M. Visa, Chr. Bogatu, A. Duta. Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash. *Applied Surface Science* **256**, 2010, 5486 – 5491.
41. D. J. Malik, V. Strelko Jr., M. Streat, A. M. Puziy. Characterisation of novel modified active carbons and marine algal biomass for the selective adsorption of lead. *Water research.* **36** (2002), 1527-1538.
42. A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, M. Sillanpaa. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chem. Eng. J.* **219** (2013) 499-511.
43. Q.-S. Liu, T. Zheng, N. Li, P. Wang, G. Abulikemu. Modification of bamboo based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue. *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 3309 – 3315.

44. D. Mugisidi, A. Ranaldo, J.W. Soedarsono, M. Hikam. Modification of activated carbon using sodium acetate and its regeneration using sodium hydroxide for the adsorption of copper from aqueous solution. *Carbon* **45** (2007) 1081 – 1084.
45. F. Bouhamed, Z. Elouear, J. Bouzid. Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J. Chem. Eng.* **43** (2012) 741 – 749.
46. A. Ucer, A. Uyanik, S. Cay, Y. Ozkan. Immobilisation of tannic acid onto activated carbon to improve Fe(III) adsorption. *Sep. Purif. Technol.* **44** (2005). 11-17.
47. A. Macias-Garcia, V. Gomez-Serrano, M. F. Alexandre-Franko, C. Valenzuela-Calahorra. Adsorption of cadmium by sulphur dioxide treated activated carbon. *J. Hazard. Mater.* **B103** (2003) 141-152.
48. N. Zhao, W. Na, J. Li, Z. Qiao, C. Jing, H. Fei. Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr(VI). *Chem. Eng. J.* **115** (2005) 133-138.
49. M. Ghaedi, F. Ahmadi, Z. Tavakoli, M. Montazerzohori, A. Khanmohammadi, M. Soylak. Three modified activated carbons by different ligands for the solid phase extraction of copper and lead. *J. Hazard. Mater.* **152(3)** (2008) 1248 – 1255.
50. S.J. Park, Y.S. Jang. Pore structure and surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption mechanism and rate of Cr(IV), *J. Coll. Surf.* **249** (2002) 458-463.
51. J. Przepiorski. Enhanced adsorption of phenol from water by ammoniatreated activated carbon. *J. Hazard. Mater.* **135(1-3)** (2006) 453 – 456.
52. W. Chen, F.S. Cannon, J.R. Rangel-Mendez, Ammonia – tailoring of GAC to enhance perchlorate removal, I: characterization of NH₃ thermally tailored GACs. *Carbon* **43** (2005) 573 – 580.
53. W. Chen, F.S. Cannon, J.R. Rangel-Mendez, Ammonia – tailoring of GAC to enhance perchlorate removal. II: perchlorate adsorption. *Carbon* **43** (2005) 581 – 590.
54. D. S. Lee, S. H. Hong, K. H. Paek, W. T. Ju. Adsorbability enhancement of activated carbon by dielectric barrier discharge plasma treatment. *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 2277-2282.

55. Ravindran, M.R. Stevens, B. N. Badriyha, M. Pirbazari. Modeling the sorption of toxic metals on chelant – impregnated adsorbent. *AIChE Journal* 45(5) (1999) 1135 – 1146.
56. Lakov, P. Vassileva, O. Peshev. Sorption of heavy metals on pyrazdnone – containing carbon sorbents. *Carbon* 37 (1999) 1655 – 1657.
57. L. Monser, N. Adhoum. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 26 (2002) 137-146.
58. J. Paul Chen, Shunnian Wu, Kai – Hau Chong. Surface modification of a granular activated Carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon* 41 (2003) 1979 – 1986.
59. J. Paul Chen, Shunnian Wu. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. *J. Colloid and Interface Sci.* 280 (2004) 334 – 343.
60. N. Adhoum, L.Monser. Removal of cyanide from aqueous solution usig impregnated activated carbon. *Chem. Eng. Process.*41 (2002) 17-21.
61. N. Adhoum, L. Monser. Removal of phthalate on modified activated carbon: application to the treatment of industrial wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 233-239.
62. C. P. Huang, L.M. Vane, Enhancing As⁵⁺ removal by a Fe²⁺ - treated activated carbon. *J. Water Pollut. Contam. Fed.* 61(9) (1989) 1596 – 1603.
63. R. Leyva Ramos, J.Ovalle – Turrubiartes, M. A. Sanchez – Castillo. Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminium – impregnated carbon. *Carbon* 37 (1999) 609 – 617.
64. S.A. Dastgheib, T. Karanfil, C. Wei. Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. *Carbon* 42 (2004) 547 – 557.
65. S.B. Ghorishi, R.M. Keeney. Development of a Cl – impregnated activated carbon for entrained – flow capture of elemental mercury. *Environ. Sci. Technol.* 36 (20) (2002) 4454 – 4459.
66. J. K. Yang, H.-J. Park, H.-D. Lee, S. – M. Lee. Removal of Cu(II) by activated carbon impregnated with iron(III). *Coll. Surf. A: Physicochem .Eng. Aspects* 337 (2009) 154 – 158.
67. H. I. Lee, Y. Jung, S. Kim, J.A. Yoon, J.H. Kim, J.S. Hwang, M.H. Yun, J.-W. Yeon

- Preparation and application of chelating polymer – mesoporous carbon composite for copper – ion adsorption. *Carbon* **47(4)** (2009) 1043-1049.
68. M. D. Gutierrez – Valero, M.L. Godino – Salido, P. Arranz – Mascaros, R. Lopez – Garzon, R. Cuesta and J. Garcia – Martin. Adsorption of Designet Pyrimidine Derivative Ligand on Activated Carbon for the Removal of Cu(II) Ions from Aqueous solution. *Langmuir* 2007. 23, 5995 – 6003.
69. Shahbazi, A. Younesi, A. Badiei. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine – based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) ad Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. *Chem. Eng. J.* **168.** (2011) 505-518.
70. W. Li, Q. Yue, P. Tu, Z. Ma, B. Gao, J. Li, X. Xu. Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge. *Chem. Eng. J.* **178** (2011) 197 – 203.
71. K.Y. Foo, L.K. Lee, B.H. Hameed. Preparation of tamarind fruit seed activated carbon by microwave heating for the adsorptive treatment of landfill leachate: A laboratory column. *Biores. Techn.* **133** (2013) 599-605.
72. K.H.Chu. Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart – Adams and Thomas models. *Juornal of Hazardous Materials.***177** (2010) 1006 – 1012.
73. K.Y. Foo, B.H. Hameed. Dynamic adsorption behavior of methylene blue onto oil palm shell granular activated carbon prepared by microwave heating. *Chem. Eng. J.* **203** (2012) 81-87.
74. A.A. Ahmad, B.H. Hameed. Fixed – bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J. Hazard. Mater.***175** (2010) 298-303.
75. O. Hamdaoui. Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100 – MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling. *J. Hazard. Mater.* **161**(2009) 737 – 746.
76. D. Nabarlantz, J. de Celis, P. Bonelli, A.L. Cukierman. Batch and dynamic sorption of Ni(II) ions by activated carbon based on a native lignocellulosic precursor. *J. of Env. Manage.***97** (2012) 109-115.

77. 67. J. P. Chen, J.-T. Yoon, S. Xiadoumi. Effects of chemical and physical properties of influent on copper sorption onto activated carbon fixed – bed columns. *Carbon* **41**(2003) 1635-1644.
78. R. Tovar – Gomez, D.A. Rivera-Ramirez, V. Hernandez-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, C.J. Duran-Valle, M.A. Montes-Moran. Synergic adsorption in the simultaneous removal of acid blue 25 and heavy metals from water using a $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ modified carbon. *Journal of Haz. Mat.* **199-200** (2012) 290-300.
79. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J Am Chem Soc* **38** (1916) 2221-2295.
80. Freundlich HMF. Uber die adsorption in losungen. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie.* **57** (1906) 385-471.
81. Sips R. Structure of catalyst surface. *J.Chem Phys.* **16** (1948) 490-495.
82. L. Wang. Application of activated carbon derived from 'waste' bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *J. of Environ. Manage.* **102**(2012) 79 – 87.
83. A.M.M. Vargas, A.L. Cazetta, A.C. Martins, J.C.G. Moraes, E.E. Garcia, G.F. Gauze, W.F.Costa, V.C.Almeida. Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. *Chemical Eng. J.* **181-182** (2012) 243-250.
84. M. Nadeem, A. Mahomood, S. A. Shahid, S. S. Shah, A. M. Khalid, G. McKay. Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* **B138** (2006) 604-613.
85. W. J. Weber, J. C. Morris. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, **89** (1963). 31
86. Ch. Long, A. Li, H. Wu, Q. Zhang. Adsorption of naphthalene onto macroporous and hypercrosslinked polymeric adsorbent: Effect of pore structure of adsorbents on thermodynamic and kinetic properties. *Colloids Surf.* **333** (2009) 150-155.
87. . K. D. Belaid, S. Kacha, M. Kameche, Z. Derriche. Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. *J. of Chemical Eng.* **1** (2013) 496 – 503.
88. S. Svilović, D. Rušič, A. Bašič. Investigations of different kinetic models of copper ions sorption on zeolite 13X. *Desalination* **259** (2010) 71 – 75.

89. . X. S. Wang, Z. P. Lu, H.H. Miao, W. He, H. L. Shen. Kinetics of Pb(II) adsorption on black carbon derived from wheat residue. *Chemical Eng. J.* **166** (2011) 986 – 933.
90. S. Zakhama, H. Dhaouadi, F. M. Henni. Nonlinear modelisation of heavy metal removal from aqueous solution using *Ulva lactuca* algae. *Bioresource Technology* **102** (2011) 786 – 796.
91. Y. – S. Ho. Second – order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non linear methods. *Water Research* **40** (2006) 119 – 125.
92. D. Nabarlantz, J.de Celis, P. Bonelli, A.L. Cukierman. Bath and dynamic sorption of Ni(II) ions by activated carbon based on a native lignocellulosic precursor. *J. of Eng. Man.* **97**(2012) 109 – 115.
93. M. Chaker Neibi, B. Mahjoub, M. Seffen. Investigation of the sorption mechanisms of metal – complexed dye onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modelling analysis. *Bioresource Technology* **99**(2008) 5582 – 5589.
94. Z. Aksu, I. Alper Isoglu. Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue – G reactive dye from aqueous solution. *J. of Hazardous Materials B* **137** (2006) 418-430.
95. V. K. Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal, A. Nayak. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire an activated carbon for a hazardous azo dye – Acid Blue 113. *J. of Hazardous Materials* **186** (2011) 891 – 901.
96. M. Auta, B. H. Hameed. Coalesced chitosan activated carbon composite for bath and fixed – bed adsorption of cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces B:Biointer faces* **105** (2013) 199-206.
97. S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuelli, J. Lambert, J.- J. Ehrhard, S. Gaspard. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *J. of Hazardous Materials* **165** (2009) 1029 – 1039.
98. .A. D. Marczewska, A.W. Marzewski, Sz. Winter, D. Sternik. Studies of adsorption equilibria and kinetics in the systems: Aqueous solution of dyes – mesoporous carbons. *Applied Surface Science* **256(17)** (2010).5164 – 5170.
99. Y.S. Ho and G. Mc Kay (Fellow). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Trans IChemE*, Vol 76, Part b, May 1998.

100. A. Farooq, L. Reinert, J. – M. Levegia, N. Papaiconamou, N. Irfan, L. Duclaux. Adsorption of ionic liquids onto activated carbons: Effect of pH and temperature. *Microporous and Mesoporous Materials* 158 (2012) 55 – 63.
101. Y. S. Ho, G. Mc Kay. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry* 38 (2003) 1047.
102. Y. Kikuchi, Q. R. Qian, M. Machida, H. Tatsumoto. Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb(II) adsorption from aqueous solution. *Carbon* 44 (2006) 195-202.
103. H. P. Boehm. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons
Carbon, 32, (1994). 759.
104. H. P. Boehm. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40 (2002) 145.
105. P. Chingombe, B. Saha, R.J. Wakeman. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*, 43 (2005) 3132-3143.
106. A. W. M. Ip, J. P. Barford, G. McKay. Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area. *J. Colloid Interface Sci.*, 337 (2009) 32.
107. S.K. Milonjic, M. J. Polovina, B. V. Kaludierovic. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, 37 (1999) 477 – 481.
108. Contescu, M. Vass, Cr. Contescu, K. Putyera, J.A. Schwarz. Acid buffering capacity of basic carbons revealed by their continuous Pk distribution. No 3, Carbon Vol 36 (1997).
109. Machida, M., Mochimaru, T., Tatsumoto, H. Lead(II) adsorption onto the graphene layer of carbonaceous materials in aqueous solution. *Carbon*. (44) 2681-2688 (2006).
110. Monser, L., Adhoum, N. Tartrazine modified activated carbon for the removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III). *J. Hazard. Mater.* (161) 263-269. (2009).
111. Riauka, A. Žemaitaitis, R. Klimavičiūtė, R. Skrebiškienė, R. Ramenytė. Spalvotųjų tekstilės nuotekų valymas bei pakartotinis naudojimas. *J. Environmental Eng. Landscape Management*: 37 – 45. (2006)14.

112. Biniak, S.; Pakula, M.; Szymanski, G.S.; Swiatkowski, A. 1999. Effect of activated carbon surface oxygen- and/or nitrogen containing groups on adsorption of copper(II) ions from aqueous solution. *Langmuir* (15) 6117 – 6122.
113. D. Mickevičius. Cheminės analizės metodai, 1 dalis (Spektrinė analizė).–Vilnius: „Žiburio“ leidykla, 1998.–408 p.
114. E. Yildiz, H. Boztepe. Synthesis of Novel Acidic mono Azo dyes and an Investigation of Their Use in the Textile Industry. *Turk. J. Chem.*, **26** (2002) 897–903.
115. C. W. M. Yuen, S. K. A. Ku, P. S. R. Choi, C. W. Kan, S. Y. Tsang. Determining Functional Groups of Commercially Available Ink–Jet Printing Reactive Dyes Using Infrared Spectroscopy. *RJTA*, **9(2)** (2005) 26–38.
116. E. S. Dragan, I. A. Dinu. Removal of Azo Dyes from Aqueous Solution by Coagulation/Flocculation with Strong Polycations. *Res. J. Chem. Environ.*, **12(3)** (2008) 6–11.
117. M. Vlassa, G. Borodi, A. Biris, G. Blanita, M. Vlassa, C. Silvestru. Characterization by Vibrational Spectroscopy of Coordination Polymers Obtained from Cu^{II}, Ni^{II} and Zn^{II} Cyclam Perchlorate and Amaranth. *Rev. Roum. Chim.*, **56(9)** (2011) 857–867.
118. Sh. Wang, H. Li, Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon
Dyes Pigments, **72**, (2007) 308.
119. J. Paul Chen, M. Lin. Surface charge and metal ion adsorption on an H-type activated carbon: experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach. *Carbon*, **39** (2001).1491.
120. . Di Natale, A. Erto, A. Lancia, D. Musmarra. A descriptive model for metallic ions adsorption from aqueous solutions onto activated carbons. *J. Hazard. Mater.*, **169** (2009) 360.
121. A. Alfara, E. Frackowiak, F. Béguin. The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons. *Appl. Surf. Sci.*, **228** (2004) 84.
122. A. Derylo-Marczewska, K. Mirosław, A. W. Marczewski, D. Sternik. Studies of adsorption equilibria and kinetics of o-, m-, p-nitro- and chlorophenols on microporous carbons from aqueous solutions. *Adsorption*, **16**, (2010) 359 – 375.

123. S. K. Singh, T. G. Townsend, D. Mazyck, T. H. Boyer. Equilibrium and intra-particle diffusion of stabilized landfill leachate onto micro- and meso-porous activated carbon. *Water Res.* **46** (2012). 491.
124. S. Wang, E. Ariyanto. Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. *J. Colloid Interface Sci.*, **314**(2007) 25.
125. D. Mugisidi, A. Ranaldo, J. W. Soedarsono, M. Hikam. Modification of activated carbon using sodium acetate and its regeneration using sodium hydroxide for the adsorption of copper from aqueous solution. *Carbon*, **45** (2007) 1081.
126. M. Bystrzejewski, K. Pyrzynska. Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles. **362** (2010)
102-109.
127. M. Alkan, M. Doğan, Y. Turhan, Ö. Demirbaş, P. Turan. Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.*, **139**, (2008). 213.
128. . M. Özacar, I. A. Şengil. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process. Biochem.*, **40**, 565 (2005).
129. . F. Güzel, H. Yakut, G. Topal. 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.* **153**, 1275 (2008).
130. H. Nollet, M. Roels, P. Lutgen, P. Van der Meeren, W. Verstraete. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere.* **53**, 655 (2003).
131. D. Mohan, S. Chander. Single component and multicomponent adsorption of metal ions by activated carbons. *J. Colloid Interface Sci* **177** (2001) 183-196.
132. M. K. Purkait, S. DasGupta, S.De. Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. *J. Hazard. Mater.* **76** (2005) 135-142.