

KINETIKA ADSORPCIJE REAKTIVNE BOJE NA PEPELU*

Dragan Đorđević, Dejan Stojković, Grozdan Stamenković, Miodrag Šmelcerović

Tehnološki fakultet, Leskovac, Srbija

U cilju ispitivanja mehanizma adsorpcije zaostale boje iz tekstilne industrije na otpadnom pepelu gradske toplane, nastalom sagorevanjem mrkog uglja, određene su karakteristične konstante sorpcije korišćenjem jednačine Langergren-a za pseudo-prvi i pseudo-drugi red. Kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda mogu zajedno obezbediti jednostavno ali zadovoljavajuće objašnjenje adsorpcionog procesa za reaktivnu boju. Prema karakterističnim dijagramima kao i rezultatima kinetičkih parametara procesa adsorpcije reaktivne boje na pepelu, za primenjene količine adsorbenta i različite početne koncentracije boje, može se konstatovati da se brzina sorpcije, pri datim eksperimentalnim uslovima, potpuno funkcionalno opisuje modelom pseudo-drugog reda. Prema rezultatima konstanta brzine pseudo-drugog reda dostiže maksimalnu vrednost 435 g/mg·min za koncentraciju boje 10 mg/dm³.

Ključne reči: kinetika, reaktivna boja, adsorpcija, pepeo.

UVOD

Adsorpcija boje na čvrstom adsorbentu, a samim tim i proces dekolorizacije, uobičajeno se vezuju za procese prečišćavanja obojenih otpadnih voda, uglavnom tekstilne ili neke druge industrije. Zaostala boja je važan faktor kada se radi o bezbednosti otpadne vode pre njenog ispuštanja u vodene tokove. Osim estetskog problema, najveća briga u pogledu boja je njihova adsorpcija i refleksija sunčeve svetlosti i samim tim ometanje fotosinteze vodenih biljaka što utiče na značajan porast bakterija do nivoa nedovoljne biološke degradacije nečistoća u vodi, što rezultuje remećenjem ekološke ravnoteže.

Boje mogu prouzrokovati probleme na više načina: mogu imati akutne i/ili hronične efekte na izloženim organizmima u zavisnosti od vremena izloženosti kao i

* Rad saopšten na IX Simpozijumu "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Leskovac, 21. i 22. oktobar 2011. godine

Adresa autora: Dragan Đorđević, Tehnološki fakultet, Bulevar oslobođenja 124,
16000 Leskovac, Srbija
E-mail: drag_64@yahoo.com

koncentracije boje. Osim toga, boje se odlikuju dovoljnom stabilnošću na svetlost i prema oksidacionim agensima. Dakle, prisustvo boje u vodenom toku će znatno smanjiti kvalitet samog vodenog toka i tako učiniti vodu beskorisnom za bilo kakvu upotrebu. Osim toga, ustanovljeno je da su boje opasne supstance sa mogućnošću da prouzrokuju iritaciju gastrointestinalnog trakta, skraćenje udisaja i kašljanje [1, 2].

Među brojnim tehnikama za uklanjanje boja, postupak adsorpcije daje dobre rezultate pošto se može koristiti za uklanjanje različitih vrsta obojivih materijala. Najviše komercijalnih sistema koristi aktivni ugalj kao sorbent za uklanjanje boje iz otpadnih voda, zbog njegove odlične adsorpcione sposobnosti. Iako se aktivnom ugljeniku daje prednost kao sorbentu, njegova rasprostranjena upotreba je ograničena zbog visoke cene.

Do sada su proučavani relativno brojni prilazi za razvoj jeftinijih i efikasnijih adsorbentata. Nekoliko istraživača je predlagalo mnoge neuobičajene i jeftine adsorbente, uključujući prirodne minerale, biosorbente i otpadne materijale iz industrije i poljoprivrede. Ovi materijali bi se mogli koristiti kao adsorbenti za uklanjanje boja iz rastvora: glineni materijali (bentonit, kaolinit), zeolit, silicijumovi materijali (silicijumove granule, alunit, perlit), poljoprivredni otpadak (biomasa šećerne trske, klip kukuruza, ljuska pirinča, omotač kokosovog oraha), industrijski otpadni proizvodi (otpadna cementna kaša, mulj metalnih hidroksida), biosorbenti (hitozan, treset, biomasa) i drugi (skrob, ciklodekstrin, pamuk) [3-7].

Cilj ovog rada je da predstavi kinetiku adsorpcije tipične reaktivne boje iz tekstilne industrije na otpadnom pepelu, čime se može doći do dragocenih podataka vezanih za mogućnost šire primene, npr. kod prečišćavanja otpadnih obojenih voda. Kinetika sorpcije koja opisuje brzinu upijanja zagađivača (boje) je jedna od važnijih karakteristika koja definiše efikasnost sorpcije i sposobnost upotrebe adsorbenta u kontrolisanju zagađivanja vode. Otuda je kinetika uklanjanja reaktivne boje izvedena da bi se razumelo adsorpciono ponašanje adsorbenta s obzirom na koncentraciju adsorbata.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijali

Kao adsorbent korišćen je kotlovski pepeo iz gradske toplane dobijen sagorevanjem mrkog uglja. Posle sakupljanja i sušenja vršeno je prosejavanje do veličine čestica od 0,5 mm. Sirovi pepeo je obilno ispiran destilovanom vodom, sušen na vazduhu, opet prosejan i tako pripremljen korišćen je u eksperimentu.

U procesu adsorpcije korišćena je reaktivna boja *Tecofix Blue BF-BR, Textilcolor*, Švajcarska (u daljem tekstu Tecofix).

Postupak adsorpcije

Test adsorpcije izveden je u staklenim erlenmajerima u kojima je suspendovan adsorbent u rastvoru boje - adsorbat. Erlenmajeri su postavljeni na drmalici sa 160 o/min na određenoj temperaturi i držani u toku određenog vremena. Količina pepela je

bila 2 g, dok je rastvor u konstantnoj količini od 100 ml, sadržavao boje koncentracija: 10, 30, 50, 70 i 100 mg/dm³. Vreme obrade, uz neprekidno mešanje, iznosilo je: 5, 10, 20, 30, 45 i 60 min. pH rastvora u kome se dešava adsorpcija bio je 3 (1 M rastvor sumporne kiseline). Temperatura rastvora pri adsorpciji bila je 20 °C.

Po završetku adsorpcije rastvori boja i pepela su propušteni kroz filter papir. Sledilo je određivanje apsorpcije rastvora na spektrofotometru UV-VIS (*Cary 100 Conc UV-VIS, Varian*) na 616 nm. Reproductivnost podataka je varirao u opsegu od ±1.5 %.

Difrakciona merenja su izvršena na difraktometru *BRUKER D8 Advance* u θ/θ „scan-step“ modu u opsegu difrakcionih uglova 2θ od 10° do 90° sa korakom od 0,05° i ukupnom ekspozicijom od 5 s po koraku.

Hemijski sastav adsorbenta prikazan je tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav pepela prema difraktogramu

Sastojci	Maseni sadržaj, %
Ca(SO ₄)·2H ₂ O	28,5
SiO ₂	26,5
CaCO ₃	13,2
Al ₃ (HSO ₄)(SO ₄) ₄ ·9H ₂ O	13,0
K ₂ Ca(CO ₃) ₂	6,6
FeSO ₄ ·7H ₂ O	6,4
CaS	4,5
FeSO ₃	1,3

Stepen uklanjanja boje izračunavan je na osnovu koncentracije boje pre i posle tretiranja:

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

gde su C_0 i C_t početna i završna koncentracija rastvora boje (mg/dm³), respektivno.

Količina adsorbovane boje (adsorbata) po jedinici mase pepela (adsorbenta), q_t (mg/g), bila je određena izrazom:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (2)$$

u kojoj su: m , g - masa adsorbenta; V , dm³ - zapremina rastvora iz kojeg je vršena adsorpcija.

Adsorpcioni kinetički podaci su opisani *Lagergren-ovim* modelom, što je najranije poznata jednačina koja opisuje brzinu adsorpcije na bazi kapaciteta adsorpcije.

Lagergren-ova jednačina pseudo-prvog reda se obično izražava na sledeći način [8]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

gde su: q_e i q_t - kapaciteti adsorpcije u ravnoteži i posle vremena t , respektivno (mg/g); k_1 - konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (1/min).

Grafik $\log(q_e - q_t)$ prema t daje linearnu zavisnost odakle se mogu odrediti k_1 i q_e iz nagiba i odsečka, respektivno.

Kinetika adsorpcije može da se opiše modelom pseudo-drugog reda koji se obično daje na sledeći način [8]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

gde su: k_2 - konstanta brzine adsorpcije drugog reda (g/mg·min); q_e i q_t - kapaciteti adsorpcije u ravnoteži i posle vremena t , respektivno (mg/g).

Grafici t/q_t prema t daju pravu liniju za sve početne koncentracije boje, što potvrđuje primenljivost jednačine pseudo-drugog reda. Vrednosti k_2 i ravnotežnog kapaciteta adsorpcije q_e izračunate su iz odsečka i nagiba krive t/q_t prema t , respektivno.

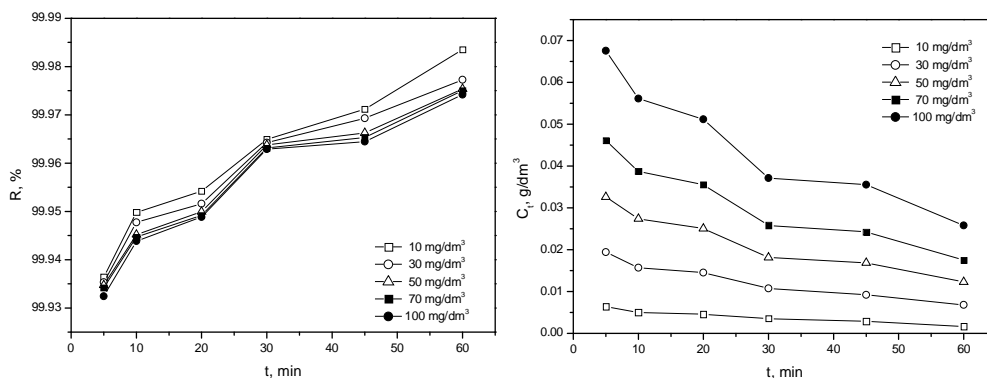
REZULTATI I DISKUSIJA

Uticaj dužine kontakta na adsorpciju, tj. na količinu uklonjene boje i promenu koncentracije zaostale boje u rastvoru u toku vremena, prikazani su dijagramima na slici 1.

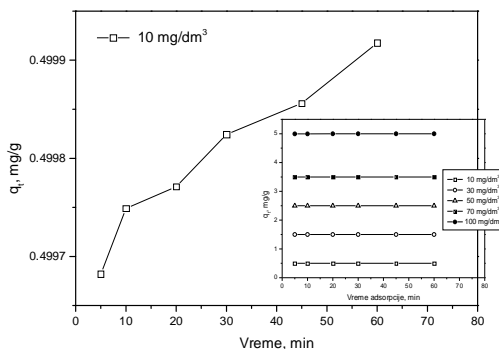
Na osnovu krivih sa pomenutih dijagrama može se potvrditi činjenica da u toku vremena rastu količine boje adsorbovane na pepelu, tj. da sa trajanjem procesa adsorpcije opada koncentracija boje u rastvoru. Razlike su male ali, s obzirom na tendenciju, u svim slučajevima govori se o promenama pojedinih parametara.

Dakle, prisutan je kontinuitet promena u toku vremena, tj. duže vreme omogućava da se adsorbuje veća količina boje po jedinici mase adsorbenta. Takođe, pri najvećim primenjenim koncentracijama boje, dešava se i manja adsorpcija na istoj masi pepela, odnosno kod nižih koncentracija javlja se veći procenat uklonjene boje. S druge strane, posmatrajući generalno parametre - procenat adsorbovane boje, kao i koncentraciju boje, ipak je realno veća količina boje adsorbovana za pepeo kod najveće početne koncentracije. Dakle, procenat uklonjene boje ili procenat adsorpcije se smanjuje sa povećanjem početne koncentracije boje u rastvoru, ali stvarna količina adsorbovane boje raste povećanjem koncentracije boje.

Rezultati promene adsorbovane količine adsorbata na adsorbentu u toku vremena, za najmanju početnu koncentraciju boje, prikazani su dijagramom na slici 2. Diskretno je prikazan u dnu slike dijagram za sve koncentracije. Prisutan je kontinuitet u promenama u toku vremena, tj. duže vreme nosi nešto veću količinu adsorbovane boje po jedinici mase adsorbenta. Takođe, pri najvećim primenjenim koncentracijama boje dešava se i najveća adsorpcija.



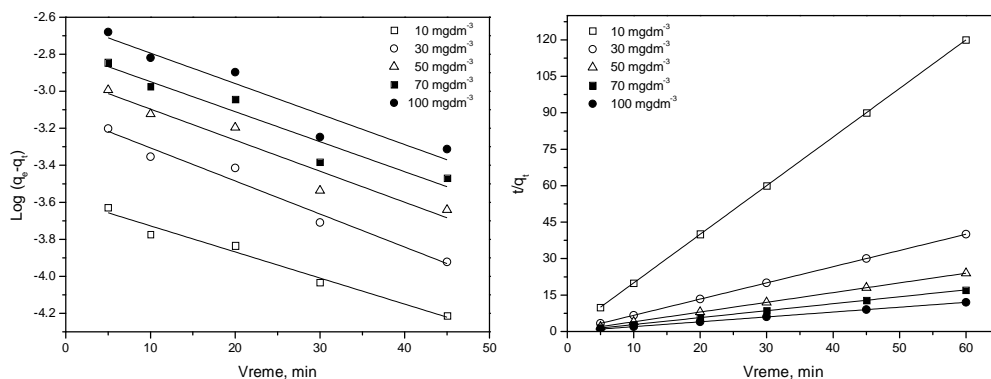
Slika 1. Uticaj vremena adsorpcije na promenu koncentracije i količinu uklonjene boje *Tecofix*



Slika 2. Adsorbovana količina adsorbata za adsorbent u toku vremena

Na slici 3 prikazani su dijagrami sa rezultatima koji se vezuju za kinetiku sorpcije reaktivne boje na pepelu za primenjenu količinu adsorbenta i različite početne koncentracije boje. Prema linearnim formama modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda može se konstatovati da se brzina sorpcije, pri datim eksperimentalnim uslovima, potpuno funkcionalno opisuje modelom pseudo-drugog reda.

Modeli pseudo-prvog reda sa dijagrama na ovoj slici ne pokazuju dobre rezultate za ceo period sorpcije, za razliku od modela pseudo-drugog reda, koji daju funkcionalnu pravu liniju za sve početne koncentracije boje, kako je prikazano na istoj slici što potvrđuje njegovu primenljivost (model pseudo-drugog reda).



Slika 3. Kinetika sorpcije *Tecofix* boje (pseudo-prvi red, levo; pseudo-drugi red, desno) za različite početne koncentracije boje

U tabeli 2 prikazani su rezultati kinetičkih parametara procesa adsorpcije reaktivne boje na pepelu (ravnotežna konstanta brzine kinetike pseudo-prvog i pseudo-drugog reda) za korišćenu količinu adsorbenta, sve početne koncentracije boje, kao i vrednosti za parametar q (izračunati - q_{izr} i eksperimentalni - q_{exp}).

Iako su koeficijenti determinacije (kvadratni koren koeficijenta višestruke korelacije) R^2 za kinetički model pseudo-prvog reda uglavnom veći od 0,9; ipak se dobijaju mnogo manje vrednosti izračunatog parametra (q_{izr}) u odnosu na one za eksperimentalni parametar (q_{exp}). Zbog toga adsorpcija ne može biti najbolje opisana pomoću kinetičkog modela pseudo-prvog reda jer, u mnogim slučajevima, jednačina pseudo-prvog reda ne pokriva adekvatno ceo opseg kontaktnog vremena.

Nasuprot tome, kinetički model pseudo-drugog reda ima u svim slučajevima $R^2 = 1$, čime je postignuta puna funkcionalnost kada model u potpunosti može biti iskorišćen za opisivanje procesa adsorpcije boje na pepelu. Takođe, razlike između parametara q_{izr} i q_{exp} su vrlo minimalne za ovaj model, praktično beznačajne.

Tabela 2. Kinetički parametri procesa adsorpcije *Tecofix* boje na pepelu

Koncentracija boje, mg/dm ³	q_{exp} , mg/g	Pseudo I red			Pseudo II red		
		k_1 , min ⁻¹	q_{izr} , mg/g	R^2	k_2 , g/mg·min	q_{izr} , mg/g	R^2
10	0,4999	0,0325	0,00026	0,977	435,87	0,4999	1
30	1,4996	0,0411	0,00074	0,971	168,43	1,4997	1
50	2,4994	0,0386	0,00118	0,940	103,95	2,4994	1
70	3,4991	0,0373	0,00164	0,932	73,58	3,4992	1
100	4,9987	0,0379	0,00235	0,920	51,87	4,9987	1

Koncentracija boje opada vrlo brzo tokom početnog upijanja, pre nego što difuzija unutar čestica počne da kontroliše kinetiku adsorpcije u svim slučajevima. Povećanje vremena kontakta (ili smanjenje brzine spoljne difuzije) smanjuje otpornost graničnog sloja i time pojačava pokretljivost boje za vreme adsorpcije. Rezultati pokazuju da je

povećanje početne koncentracije boje dovelo do smanjenja početne brzine. Jasno je da se otpornost spoljnjem prenosu mase ne može zanemariti čak i pri visokoj brzini mešanja, mada je otpornost značajna samo za početni period vremena sorpcije.

ZAKLJUČAK

Proučavani su kinetički faktori koji utiču na adsorpciju boje u vodenom rastvoru korišćenjem otpadnog pepela kao adsorbenta. Pokazano je da je nus produkt gradske toplane dobar adsorbent. I jedan i drugi, kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, bez sumnje mogu obezbediti jednostavno, ali zadovoljavajuće objašnjenje adsorpcionog procesa u mnogim sistemima.

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata mogu se doneti sledeći zaključci:

- **Kinetika adsorpcije boje sledila je model pseudo-drugog reda:** eksperimentalne q_{exp} vrednosti se potpuno slažu sa izračunatim q_{izr} vrednostima, koeficijent determinacije u svim slučajevima modela pseudo-drugog reda za primenjenu boju iznosi $R^2=1$ (kod modela pseudo-prvog reda R^2 je ispod 1 ili ispod 0,9).
- **Na osnovu kinetičkih podataka** može se zaključiti da pored hemijske sorpcije (valencione sile kroz podelu ili razmenu elektrona između adsorbenta i adsorbata) postoji i fizička adsorpcija za primenjenu boju.

Zahvalnica

Rad je deo istraživanja u okviru projekta „Razvoj novih i unapređenje postojećih tehnoloških postupaka proizvodnje tehničkih tekstilnih materijala”, br. TR 34020, koji finansira Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije.

Literatura

- [1] A.Wilking, D.Frahne, Tekstilna otpadna voda - postupci obrade 90-tih godina, Tekstil, 44, 4 (1995) 180.
- [2] V.Tongeren, Odstranjivanje bojila iz otpadnih voda tekstilne industrije MAAS postupkom, Tekstil, 54, 8 (2005) 402.
- [3] E.Demirbas, M.Koboya, M.T.Sulak, Adsorption kinetics of basic dye from aqueous solution onto apricot stone activated carbon, Bioresource Tehnology, 99 (2008) 5368.
- [4] X.F.Sun, S.G.Wang, X.W.Liu, W.X.Gong, B.Y.Gao, H.Y.Zhang, Biosorption of Malachite Green from aqueous solution onto aerobic granules: Kinetic and equilibrium studies, Bioresource Tehnology, 99 (2008) 3475.
- [5] R.Malik, D.S.Ramteke, S.R.Wate, Adsorption of malachite green on groundnutshell waste based powdered activated carbon, Waste Management, 27 (2007) 1129.
- [6] H.Dhaouadi, F.M.Henni, Vat dye sorption onto crude dehydrated sewage sludge, Journal of Hazardous Materials, 164 (2009) 448.

- [7] Z.Aksu, A.Tatli, O.Tunc, A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, Chemical Engineering Journal. 142 (2008) 23.
- [8] G.Annadurai, L.Y.Ling, J.F.Lee, Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, Journal of Hazardous Materials, 152 (2008) 337.

SUMMARY

KINETICS OF REACTIVE DYES ADSORPTION ON THE ASHES

(Original scientific paper)

Dragan Djordjevic, Dejan Stojkovic, Grozdan Stamenkovic, Miodrag Smelcerovic

Faculty of Technology, Leskovac, Serbia

In order to investigate the mechanism of the adsorption of a residual dye from the textile industry on the city heating waste ashes by burning coal, some of characteristic constants of sorption are determined by using Langergren equation for the pseudo-first and pseudo-second order. The kinetic models of the pseudo-first order and pseudo-second order can provide a simple but satisfactory explanation of the adsorption process for a reactive dye. According to characteristic diagrams and results of the kinetic parameters of the adsorption of reactive dyes by ashes for the applied amount of adsorbent and different dye concentrations, it can be concluded that the rate of sorption, under experimental conditions, is fully functionally described by the pseudo-second order model. According to the results, the rate constant of the pseudo-second order reaches a value of 435 g/mg·min for 10 mg/dm³ dye concentration.

Key words: kinetics, reactive dye, adsorption, ashes.

Primljen / Received: 15. maj 2011. godine

Prihvaćen / Accepted: 27. maj 2011. godine