

## The Obtaining of Filtering Material with Nanomaterials Use for Drains Purification of Heavy Metals

*Antonenko L.P., Chuchulina N.V., Bogatyreva G.P.,  
Marinich M.A., Ilnitskaja G.D., Demyshok T.I.*

*National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev*

The process of heavy metal ions sorption by the example of copper (II) with diamond nanopowder of detonation synthesis is investigated. The filtering material with the powder application is manufactured. The possibility of the material application for water purification from heavy metals ions is considered

**Key words:** adsorption, heavy metals, diamond nanopowder, filter material

Received June 6, 2011

УДК 628.349.094.3:547.562.1

## Кинетика и термодинамика процесса удаления фенола на угле Filtrasorb 300

*Хохотва А.П., Панасюк Н.В.*

*Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев*

Исследованы кинетические и термодинамические параметры процесса удаления фенола из водных растворов активированным углем Filtrasorb 300 и углем этой же марки, на поверхности которого осаждена пленка  $MnO_2$ . Кинетика сорбции фенола на модифицированном и немодифицированном угле описывается уравнением псевдо-второго порядка. Сорбция фенола на обоих образцах угля является эндотермическим процессом, причем с повышением температуры скорость сорбции на модифицированном угле возрастает значительно быстрее, чем на немодифицированном. Энергия активации сорбции на модифицированном угле втрое выше, чем на немодифицированном, а ее значение приближается к границе, которая разделяет физическую сорбцию и хемосорбцию.

**Ключевые слова:** сточные воды, фенолы, активированный уголь,  $MnO_2$ , гетерофазное окисление.

Досліджено кінетичні та термодинамічні параметри процесу видалення фенолу з водних розчинів активованим вугіллям Filtrasorb 300 та цим же вугіллям, на поверхні якого осаждена плівка  $MnO_2$ . Кінетика сорбції фенолу на модифікованому і немодифікованому вугіллі описується рівнянням псевдо-другого порядку. Сорбція фенолу на обох зразках вугілля є ендотермічним процесом, причому з підвищенням температури швидкість сорбції на модифікованому вугіллі зростає значно швидше, ніж на немодифікованому. Енергія активації сорбції на модифікованому вугіллі втричі вища, ніж на немодифікованому і за своїм значенням наближається до межі, яка розділяє фізичну сорбцію від хемосорбції.

**Ключові слова:** стічні води, феноли, активоване вугілля,  $MnO_2$ , гетерофазне окиснення.

Фенол является одним из широко используемых компонентов для производства эпоксидных смол, клеящих веществ и пластиков, поэтому он неизбежно попадает в сточные воды большого числа предприятий. Фенолы проявляют токсические свойства даже при низких кон-

центрациях, поэтому перед сбросом промышленных стоков в поверхностные водоемы их необходимо удалять.

При относительно невысоких концентрациях фенола экономически обоснованными методами удаления его из воды являются химиче-

ское окисление [1], сорбция на активированном угле [2], биоразложение в аэробных или анаэробных условиях [3], окисление озоном [4], электрохимическое окисление [5].

Как отмечалось в работе [6], перспективным методом очистки воды от фенолов может быть их окисление на суспензии  $MnO_2$ . Недостаток метода — достаточно низкая удельная окислительная поверхность частиц  $MnO_2$  — может быть преодолен осаждением кристаллов  $MnO_2$  на пористый носитель с развитой поверхностью. К таким носителям относится активированный уголь, который сам является высокоэффективным сорбентом.

Цель данной работы — исследование кинетики и термодинамики процесса удаления фенола на активированном угле до и после осаждения на его поверхности окислительной пленки диоксида марганца.

Модификацию угля проводили, обрабатывая 100 г угля Filtrasorb 300 раствором  $KMnO_4$  концентрацией 0,025 моль-экв/дм<sup>3</sup> и объемом 500 см<sup>3</sup> в течение 15 мин. После этого уголь отмывали от непрореагировавшего перманганата, отделяли от водной фазы декантацией и высушивали на воздухе до постоянной массы. Вторую порцию угля такой же массы промывали водой для удаления пыли и посторонних включений, затем уголь декантировали и высушивали на воздухе до постоянной массы.

Эксперименты по исследованию кинетики сорбции проводились одновременно для образцов немодифицированного и модифицированного угля. Фенол сорбировали из модельных растворов объемом 100 см<sup>3</sup>, выдержанных на водяных банях при 10, 20, 30 и 40 °С (283, 293, 303 и 313 К), с концентрацией 200 мг/дм<sup>3</sup> навесками угля 1 г. Через промежутки 30–50 мин отбирали пробы и определяли концентрацию фенола спектрофотометрическим методом по его собственному поглощению в УФ-части спектра при 270 нм. Общее время контакта 4 ч.

Полученные данные по зависимости остаточной концентрации от времени контакта при разных температурах были проанализированы на соответствие кинетическим моделям псевдо-первого (1) и псевдо-второго (2) порядка.

$$dq_t/dt = k_1 (q_e - q_t); \quad (1)$$

$$dq_t/dt = k_2 (q_e - q_t)^2; \quad (2)$$

где  $q_e$  — количество адсорбированного фенола в состоянии равновесия, мг/г;  $q_t$  — количество фенола, адсорбированного в момент времени  $t$ , мг/г;  $k_1$  — константа Лагергрена скорости реакции псевдо-первого порядка, мин<sup>-1</sup>;  $k_2$  —

константа скорости реакции псевдо-второго порядка, г/(мг·мин);  $t$  — время адсорбции, мин.

Уравнения (1) и (2) были преобразованы в линейную форму соответственно (3) и (4) интегрированием (граничные условия:  $q_e = 0$  при  $t = 0$ ;  $q_e = q_e$  при  $t = t$ ):

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e) t. \quad (4)$$

Начальную скорость адсорбции рассчитывали по следующей формуле, мг/(г·мин):

$$h = k_2 q_e^2. \quad (5)$$

Энергию активации процесса сорбции рассчитывали, используя уравнение Аррениуса (6), в линейной форме записи имеющего вид (7):

$$k = A e^{-E_a/(R T)}; \quad (6)$$

$$\ln k = \ln A - E_a/(R T), \quad (7)$$

где  $k$  — константа скорости реакции;  $A$  — фактор Аррениуса;  $E_a$  — энергия активации адсорбции, кДж/моль;  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/(моль·К);  $T$  — температура раствора, К.

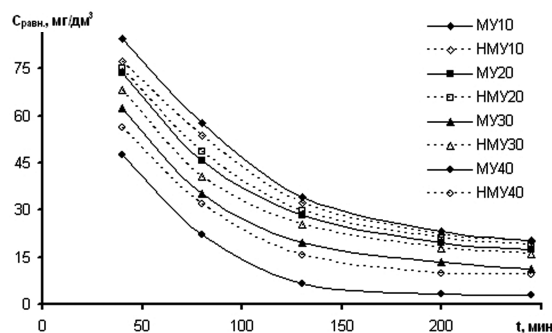


Рис. 1. Зависимость концентрации фенола от времени контакта с модифицированным (МУ) и немодифицированным (НМУ) углем ( $C_{нач} = 200$  мг/дм<sup>3</sup>) при разных температурах.

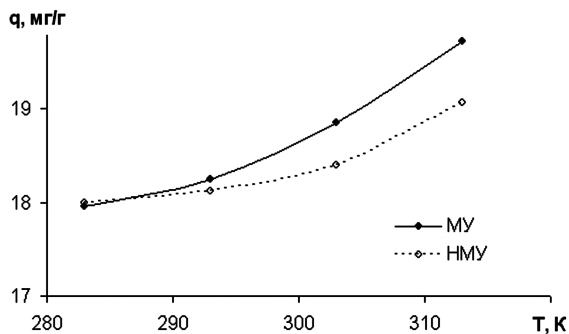


Рис. 2. Зависимость удельной адсорбции фенола на модифицированном (МУ) и немодифицированном (НМУ) угле от температуры раствора.

С увеличением температуры остаточная концентрация фенола падала (рис.1), а величина удельной сорбции увеличивалась (рис.2), что указывает на эндотермический характер процесса сорбции.

При относительно низкой температуре окисление фенола почти не наблюдалось, а снижение его концентрации происходило лишь за счет адсорбции. При обработке угля раствором перманганата образующиеся кристаллы  $MnO_2$  оседают в порах и уменьшают их диаметр, поэтому площадь поверхности модифицированного угля меньше, чем немодифицированного, так как адсорбция фенола происходит на меньшей площади. Лимитирующей стадией является диффузия фенола в порах сорбента.

При удалении фенола на модифицированном угле с повышением температуры диффузия вещества в порах перестает быть лимитирующей стадией, и снижение концентрации фенола, очевидно, происходит также за счет окисления. При этом вклад окисления при повышении температуры раствора возрастает.

Исследование кинетики сорбции проводили, используя кинетические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Параметры кинетической модели псевдо-первого порядка были получены из линейной графической зависимости, построенной в координатах  $\ln(q_e - q_t) - t$  для модифицированного и немодифицированного угля при разных температурах (таблица). Для получения коэффициентов кинетической модели псевдо-второго порядка (таблица), были построены линейные графические зависимости в координатах  $t/q_t - t$  для модифицированного и немодифицированного угля при разных температурах.

При сравнении величин коэффициентов детерминации  $R^2$  в таблице видно, что подавляющее большинство их значений для модели псевдо-первого порядка находится в пределах 0,93–0,95, а для модели псевдо-второго порядка  $R^2 \geq 0,99$ . То есть модель псевдо-второго порядка более адекватно описывает кинетику сорбции

### Параметры кинетической модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка для сорбции фенола модифицированным и немодифицированным углем

Температура, К	Кинетическая модель Лагенгрена псевдо-первого порядка			Кинетическая модель псевдо-второго порядка			
	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$q_e$ , мг/г	$R^2$	$k_2$ , г/(мг·мин)	$q_e$ , мг/г	$h$ , мг/(г·мин)	$R^2$
283	0,0258/0,0284	23,81/25,31	0,942/0,934	0,002705/0,00404	18,80/18,73	1,22/1,42	0,990/0,992
293	0,0283/0,0281	23,92/24,04	0,936/0,931	0,004093/0,004415	18,94/18,80	1,62/1,56	0,994/0,994
303	0,0267/0,0280	19,96/21,99	0,954/0,940	0,006018/0,005234	19,42/18,98	2,08/1,88	0,996/0,996
313	0,0306/0,0307	19,53/23,23	0,990/0,986	0,009493/0,006106	20,24/19,65	2,88/2,36	0,998/0,997

Примечание. В числителе — данные по модифицированному углю, в знаменателе — по немодифицированному.

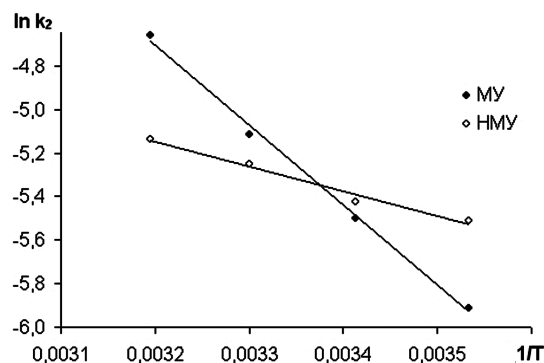


Рис.3. Уравнение Аррениуса в линейной форме для адсорбции фенола на модифицированном (МУ) и немодифицированном (НМУ) угле.

фенола на немодифицированном и на модифицированном угле.

С увеличением температуры константа скорости сорбции на модифицированном угле увеличивалась быстрее и в пределах исследованных температур возрастала более чем в 3 раза, а в случае немодифицированного угля — менее чем в 1,5 раза.

При температуре модельных растворов фенола 10 °С начальная скорость сорбции на немодифицированном угле выше, чем на модифицированном. Это может быть связано с тем, что зерна  $MnO_2$  частично занимают поверхность угля и адсорбционная площадь уменьшается. При повышении температуры окисление фенола начинает играть все большую роль, скорость удаления фенола на модифицированном угле превышает соответствующую величину для немодифицированного угля.

Поскольку кинетическая модель псевдо-второго порядка более точно описывает динамику сорбции фенола, ее константы скорости  $k_2$  были использованы для расчета энергии активации сорбции с помощью уравнения Аррениуса. Для этого строили графическую зависимость в координатах  $\ln k_2 - 1/T$  (рис.3). Рассчитанные значения величин энергии активации сорбции фенола составили 30,26 кДж/моль для угля с

осажденной пленкой  $MnO_2$  и 9,48 кДж/моль для немодифицированного угля. Величина энергии активации в пределах 5–40 кДж/моль указывает на то, что процесс контролируется диффузией.

Таким образом, в случае применения обоих сорбентов имеет место физическая сорбция. Особенно это характерно для немодифицированного угля, где процесс сорбции, вероятно, носит ионообменный характер. Хотя для модифицированного угля величина энергии активации также находится в диапазоне величин, характерных для физической сорбции, она втрое выше, чем для немодифицированного угля, и по своему значению приближается к границе, которая условно разделяет физическую и химическую сорбцию. То есть в случае угля, на поверхности которого осажден  $MnO_2$ , процесс сорбции все-таки зависит от диффузии фенола в порах угля, но хемосорбция, а точнее, окисление играет заметную роль в снижении содержания фенола в воде.

### Список литературы

1. Fan C., Sun Y., Min Y. et al. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solution using  $TiO_2/Ti$  thin film photocatalyst // *Trans. Nonferrous Met. Soc. Chin.* — 2003. — № 13. — P. 1008–1012.
2. Khan A.R., Al-Bahri T.A., Al-Haddad A. Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multicomponent dilute aqueous solutions // *Water Res.* — 1997. — № 8. — P. 2102–2112.
3. Fang H.H., Chen O. Toxicity of phenol towards aerobic biogranules // *Ibid.* — № 31. — P. 2229–2242.
4. Wu J., Rudy K., Sapark J. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase // *Adv. Environ. Res.* — 2000. — № 4. — P. 339–346.
5. Canizares P., Martinez F., Diaz M. et al. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and non-active electrodes. // *J. Electrochem. Soc.* — 2002. — № 149. — P. 118–124.
6. Хохотва А.П., Мельникова Н.В. Очистка фенолсодержащих вод окислением на суспензии  $MnO_2$  // *Энерготехнологии и ресурсосбережение.* — 2008. — № 5. — С. 59–61.

Поступила в редакцию 14.06.11

## The Kinetics and Thermodynamics of Phenol Removal Process by Filtrasorb 300 Coal

*Khokhotva O.P., Panasiuk N.V.*

*National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev*

The kinetics and thermodynamic parameters of phenol removal process from water solutions by active carbon Filtrasorb 300 and the same type carbon with precipitated  $MnO_2$  film on its surface are investigated. The sorption kinetics of phenol by modified and non-modified carbon is described by pseudo-second order equation. The sorption process of phenol by both carbon samples is endothermal process. Adsorption rate by modified carbon increases significantly faster than by non-modified carbon with temperature increase. The sorption activation energy on modified carbon is three times higher than on non-modified carbon. The energy value approaches to the level of physical and chemical adsorption types separation.

**Key words:** waste water, phenol, active carbon,  $MnO_2$ , heterophase oxidation.

Received June 14, 2011