

Ukrainian Journal of Natural Sciences № 9 Український журнал природничих наук № 9

> ISSN: 2786-6335 print ISSN: 2786-6343 online

УДК 544.723:546.32:547.869 DOI https://doi.org/10.32782/naturaljournal.9.2024.12

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ АДСОРБЦІЇ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЬОГО ПОВЕРХНЕЮ КАЛІЙ ТИТАНАТУ

С. В. Писаренко¹, О. М. Камінський², Р. О. Денисюк³, О. С. Євдоченко⁴, О. В. Анічкіна⁵, С. В. Авдєєв⁶

Чиста природна питна вода необхідна для кожного аспекту життя людини. Останніми роками досить гостро стоїть проблема якості питної води.

Забруднення навколишнього середовища викидами різних галузей промисловості призводить до ряду негативних наслідків, які відображаються на життєдіяльності всіх живих організмів. Відповідно очистка стічних вод залишається актуальною проблемою сьогодення. Існує значна кількість методів очистки води, проте методи адсорбції знаходять найбільш широке застосування. Особливо перспективним їх використання є для сполук, які біологічно не розкладаються, зокрема для штучних барвників. Ефективність адсорбції залежить від багатьох факторів,

¹ доктор філософії з галузі знань 16 Хімічна інженерія та біоінженерія асистент кафедри хімії (Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир) e-mail: snezhunka1107@gmail.com ORCID: 0000-0002-5978-487X ² кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії (Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир) e-mail: alexkamin@ukr.net ORCID: 0000-0003-1971-8437 ³ кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії (Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир) e-mail: denisuknet@ukr.net ORCID: 0000-0003-3077-3795 ⁴ доктор філософії з галузі знань 01 Освіта/Педагогіка, доцент кафедри хімії (Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир) e-mail: evdochenko_lena@ukr.net ORCID: 0000-0001-6338-5372 ⁵ кандидат педагогічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії (Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир) e-mail: eva kvitka@meta.ua ORCID: 0000-0003-4843-0707 ⁶ старший викладач кафедри хімії (Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир) e-mail: avdeevssv@gmail.com ORCID: 0009-0001-0340-3150

одним з найважливіших є хімічна природа адсорбенту. Серед групи адсорбентів досить перспективними є сполуки титану.

В роботі досліджено процес адсорбції метиленового синього з водного розчину. В якості адсорбенту використано калій титанат, який синтезовано методом лужного вилуговування ільменітового концентрату Іршанської групи родовищ калій гідроксидом. Встановлено, що максимальний ступінь вилучення метиленового синього, понад 44 % досягаеться при використанні калій титанату масою 0,005 г протягом 10 хвилин від початку контакту поверхонь адсорбенту та адсорбату. Визначено, що експериментальні кінетичні криві адсорбції метиленового синього поверхнею калій титанату адекватно описуються кінетичним рівнянням псевдо-другого порядку (Хо-Маккея). Даний механізм адсорбції водночає враховує взаємодію на межі поділу «адсорбат-адсорбент» та міжмолекулярні взаємодії адсорбованих речовин на поверхні. Розраховано, що початкова швидкість адсорбції становить 2,81 мг/г·хв.

Встановлено, що адсорбційна ємність калій титанату щодо барвника метиленового синього становить 21,92 мг/г. За даних умов коефіцієнт розподілу між розчином барвника та поверхнею калій титанату досягає величини 3346,57 мл/г, що свідчить про значну спорідненість поверхні адсорбенту до молекул метиленового синього. Показано, що процес адсорбції задовільно описується моделлю ізотерми Тьомкіна, тобто молекули барвника адсорбуються на потенційно неоднорідних поверхнях, що мають рівномірний розподіл адсорбційних центрів. Розрахована величина енергії адсорбції вказує на фізичний характер взаємодії на межі поділу «адсорбат-адсорбент». Показано перспективність використання калій титанату в якості адсорбенту метиленового синього з водного розчину.

Ключові слова: адсорбція, кінетичні моделі, ізотерми адсорбції, метиленовий синій, калій титанат.

STUDY OF THE PROCESS OF ADSORPTION OF METHYLENE BLUE BY THE SURFACE OF POTASSIUM TITANATE

S. V. Pysarenko, O. M. Kaminskyi, R. O. Denysiuk, O. S. Yevdochenko, O. V. Anichkina, S. V. Avdieiev

Clean natural drinking water is necessary for every aspect of human life. In recent years, the problem of the quality of drinking water has become quite acute. Pollution of the environment by emissions from various industries leads to a number of negative consequences that are reflected in the vital activities of all living organisms. Accordingly, wastewater treatment remains an urgent problem today. There are a significant number of water purification methods, but adsorption methods are the most widely used. Their use is especially promising for compounds that are not biodegradable, in particular for artificial dyes. Adsorption efficiency depends on many factors, one of the most important being the chemical nature of the adsorbent. Among the group of adsorbents, titanium compounds are quite promising. The paper investigates the process of methylene blue adsorption from an aqueous solution. As an adsorbent, potassium titanate was used, which was synthesized by the method of alkaline leaching of ilmenite concentrate of the Irshan group of potassium hydroxide deposits. It was established that the maximum degree of extraction of methylene blue, more than 44%, is achieved when using potassium titanate weighing 0.005 g within 10 minutes from the beginning of contact between the adsorbent and adsorbate surfaces. It was determined that the experimental kinetic curves of methylene blue adsorption on the surface of potassium titanate are adequately described by the pseudo-second-order (Ho-McKay) kinetic equation. This adsorption mechanism simultaneously takes into account the interaction at the "adsorbate-adsorbent" interface and intermolecular interactions of adsorbed substances on the surface. It is calculated that the initial rate of adsorption is 2.81 mg/h·min.

It was established that the adsorption capacity of potassium titanate for methylene blue dye is 21.92 mg/g. Under these conditions, the partition coefficient between the dye solution and the surface of potassium titanate reaches 3346.57 ml/g, which indicates a significant affinity of the adsorbent surface for methylene blue molecules. It is shown that the adsorption process is satisfactorily described by the Tiomkin isotherm model, i.e. dye molecules are adsorbed on potentially heterogeneous surfaces with a uniform distribution of adsorption centers. The calculated value of the adsorption energy indicates the physical nature of the interaction at the "adsorbateadsorbent" separation boundary. The perspective of using potassium titanate as an adsorbent of methylene blue from an aqueous solution is shown.

Key words: adsorption, kinetic models, adsorption isotherms, methylene blue, potassium titanate.

Вступ

фундаментальним компонен-Вода E том, що підтримує біологічні процеси, регулює клімат, забезпечує гігієну та здоров'я, а також є важливою для сільського господарства та промисловості (Kusuma et al., 2024). Проблема якості питної води є однією з найважливіших екологічних та соціальних питань сучасності. Незважаючи на значний прогрес у водопостачанні, мільйони людей по всьому світу стикаються з труднощами, пов'язаними з доступом до безпечної питної води. Як зазначається в Угоді про асоціацію з ЄС та затвердженій Директиві ЄС (Directive..., 2020) вода є головним харчовим продуктом, тому пошук ефективних методів очистки води до якості питної залишається актуальним.

Велика кількість небезпечних барвників, пігментів, іонів металів, що використовуються при виробництві текстилю, а також целюлози і паперової промисловості, викидаються у водойми (Tichapondwa et al., 2020). Видалення таких забруднювачів дуже важливо, оскільки якість води значною мірою залежить від їх наявності. Барвники навіть у невеликій кількості дуже помітні та небажані, крім того, багато з них є токсичними, а деякі є навіть канцерогенними. Колір барвників може частково зберігатись навіть після промислової очистки води. Відповідно забарвлена стічна вода потрапляє до водойм та перешкоджає проникненню світла, що в свою чергу впливає на процес фотосинтезу та життєдіяльність водних мешканців (Zou et al., 2024).

Одним із барвників, який часто використовується в промисловості, є метиленовий синій. Оскільки даний барвник має канцерогенні та мутагенні властивості, він може спричинити серйозні захворювання у людей. Існує значна кількість методів видалення шкідливих забруднювачів із навколишнього середовища, а саме мембранна фільтрація, біологічна обробка, фотокаталітична деструкція, іонний обмін, хімічне осадження, адсорбція (Shi et al., 2019; Zhang, 2019; Pysarenko et al., 2022; Li et al., 2024). Кожен з перерахованих вище методів має свої переваги і недоліки. Однак, згідно з даними, наведеними в літературі, адсорбція є високоефективним підходом для видалення стійких забруднювачів, включаючи барвники, порівняно з іншими методами очищення (Wang et al., 2019). Перевагою процесу адсорбції є не тільки економічна доцільність, але й висока продуктивність,

що забезпечується доступністю та простотою даного методу. На величину адсорбції впливають фізико-хімічні параметри, такі як: хімічна природа як адсорбента, так і адсорбата, площа поверхні адсорбенту, функціональні групи поверхні, розмір частинок, pH середовища, температура, тривалість контакту та взаємодія між адсорбатом і адсорбентом (Dalmaz et al., 2024).

Слід зазначити, що набір фізико-хімічних властивостей адсорбенту відіграє важливу роль в ефективності процесу адсорбції. Для видалення барвників із водних розчинів використовують різноманітні адсорбенти. Найбільш розповсюдженими серед них є алюміній оксид, титан діоксид, силікагель, ферити, активоване вугілля, тверді сільськогосподарські відходи, хітозан, натрій альгінат, різні глини, полімерні матеріали та біоадсорбенти (Lyu et al., 2020; Lima et al., 2020; Khnifira et al., 2021; Sangor et al., 2023).

Сполуки титану є перспективними адсорбентами для очищення води, повітря та інших середовищ від різноманітних забруднювачів. Вони мають унікальні властивості, що дозволяють ефективно видаляти як органічні, так і неорганічні забруднювачі. Проте дослідження процесів адсорбції барвників, таких як метиленовий синій, з водних розчинів поверхнею синтетичного калій титанату вивчені не достатньо, що і є метою даної роботи.

Матеріал і методи

З метою дослідження процесу адсорбції метиленового синього з водного розчину використано калій титанат синтезований способом лужного вилуговування за реакцією:

$4FeTiO_3 + 8KOH + O_2 \rightarrow 4K_2TiO_3 + 2Fe_2O_3 + 4H_2O$

Вихідними матеріалами для синтезу є ільменітовий концентрат Іршанської групи родовищ (96%) та кристалічний калій гідроксид марки «ч.д.а». Синтез та очистку одержаного калій титанату проводили за методикою описаною в роботі (Писаренко та ін., 2021).

Одержані зразки калій титанату досліджено методами скануючої електронної мікроскопії з рентгеноспектральним елементним мікроаналізом, ІЧ-Фур'є спектроскопії та рентгенівської дифракції.

На рис. 1 зображено ІЧ-Фур'є спектр калій титанату.

Визначено, що наявність піку 938 см⁻¹ відповідає валентними та деформаційними коливаннями TiO₃²⁻ у зразку калій титанату,



Рис. 1. ІЧ-Фур'є спектр калій титанату

що, як зазначають автори (Gonzalez et al., 2015) дозволяє відрізнити утворений калій титанат від вихідного ільменіту, в якого такий рефлекс на спектрі відсутній.

Для вивчення процесів адсорбції барвника метиленового синього з розчинів використано установку, яка схематично зображена на рис. 2.

Для дослідження залежності від маси адсорбенту адсорбцію метиленового синього проводили в статичному режимі при перемішуванні протягом 10 хвилин за температури 293 К. Об'єм розчину барвника, використаний для адсорбції 20 мл, початкова концентрація становила 10 мг/л, а діапазон маси калій титанату знаходився в межах 5–120 мг. Відповідну наважку адсорбенту





1 – склянка з розчином барвника та калій титанату; 2 – магнітна мішалка поміщали в склянку, додавали зазначений об'єм розчину барвника та перемішували на магнітній мішалці (див. рис. 2). Після завершення процесу адсорбції адсорбент відділяли від розчину за допомогою центрифуги протягом 5 хвилин зі швидкістю 2500 об/хв

та визначали залишкову концентрацію барвника. Концентрацію розчинів до та після адсорбції визначали спектрофотометрично за допомогою спектрофотометра UV-1200 за довжини хвилі 670 нм.

Ємність адсорбенту А, мг/г розраховували за формулою:

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \qquad (1)$$

де C_0 і C_p – концентрація вихідного розчину та розчину після адсорбції (мг/л);

V - об'єм розчину (л);

т – наважка адсорбенту (г).

Коефіцієнт розподілу Е (мл/г) на межі фаз «поверхня адсорбенту – розчин» обраховували за формулою:

$$E = \frac{A}{C_p} \cdot 1000$$
 (2)

Ступінь вилучення барвників Х, % з водних розчинів визначали за формулою:

$$X = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100 \%, \qquad (3)$$

де C_0 і C_p – концентрація вихідного розчину та розчину після адсорбції (мг/л).

Кінетику процесу адсорбції метиленового синього поверхнею калій титанату досліджували з використанням адсорбенту масою 5 мг, який попередньо просіювали до фракції з розмірами частинок

d ≤ 71 мкм та відважували на аналітичних вагах. У широку хімічну склянку об'ємом 50 мл поміщали адсорбент та додавали 20 мл розчину метиленового синього з концентрацією 8 мг/л. Процес адсорбції проводили в статичному режимі з використанням установки, зазначеної на рис. 2. Діапазон часу контакту «адсорбат-адсорбент» становив: 5; 8; 10; 12 та 15 хвилин. Після завершення адсорбційного процесу адсорбент відділяли центрифугуванням. Концентрацію до та після адсорбції визначали фотометрично. Одержані кінетичні проаналізовано залежності відповідно до моделей псевдо-першого порядку Лагергрена (лімітуючою стадією є дифузія молекул адсорбата в поверхневі шарі адсорбента) та псевдо-другого порядку Хо-Маккея (лімітуючою стадією є хімічна взаємодія компонентів на межі поділу фаз).

Модель псевдо-першого порядку Лагергрена в лінійному вигляді можна зобразити так:

$$\ln(A_{\max} - A_t) = \ln A_p - k_1 t, \qquad (4)$$

де A_{max} – адсорбційна ємність моношару, мг/г;

А_p – експериментальна (рівноважна) адсорбційна ємність моношару, мг/г;

 A_t – адсорбційна ємність в момент часу, мг/г;

 k_1 – константа швидкості псевдопершого порядку, хв⁻¹;

t – час, хв.

Модель псевдо-другого порядку Хо-Маккея в лінійному вигляді можна зобразити так:

$$\frac{\mathrm{t}}{\mathrm{A}_{\mathrm{t}}} = \frac{1}{\mathrm{U}_{\mathrm{0}}} + \frac{\mathrm{t}}{\mathrm{A}_{\mathrm{p}}},\tag{5}$$

де U_o – початкова швидкість адсорбції, мг/г·хв.

Початкову швидкість адсорбції розраховано за формулою:

$$U_0 = k_2 A_{\text{reop}}^2 , \qquad (6)$$

де k_2 – константа швидкості псевдодругого порядку, г/мг·хв.

Для побудови ізотерм адсорбції використано калій титанат масою 5 мг, об'єм розчину барвника 20 мл та час контакту 10 хвилин. Діапазон концентрацій метиленового синього становив 2, 4, 6, 8, та 10 мг/л відповідно. Процес адсорбції здійснювали в статичному режимі, потім розчини центрифугували, а концентрацію визначали фотометрично.

Для обробки одержаних ізотерм адсорбції метиленового синього з водних розчинів використано математичні моделі адсорбції Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна та Дубініна-Радушкевича.

Рівняння Ленгмюра, яке описує процеси адсорбції барвника на гомогенних (однорідних) центрах поверхні за умови, що всі активні центри є енергетично однорідними і на поверхні може утворюватись лише мономолекулярний шар адсорбату, в лінійній формі виглядає так (Onyango et al., 2004; Tripathy et al., 2008):

$$\frac{C_p}{A} = \frac{C_p}{A} + \frac{1}{K_a \cdot A_\infty},\tag{7}$$

де A – ємність адсорбенту (мг/г); C_p – рівноважна концентрація барвника після адсорбції (мг/л); A_{∞} – максимальна адсорбційна ємність моношару, мг/г; K_{π} – константа Ленгмюра, що описує термодинамічні умови адсорбції, л/мг.

Рівняння Фрейндліха, що описує мономолекулярну адсорбцію на гетерогенних центрах поверхні, де відбувається нерівномірний розподіл за енергіями, в лінійній формі виглядає так (Onyango et al., 2004; Tripathy et al., 2008):

$$\ln A = \ln K_{\phi} + \frac{1}{n} \ln C_p, \qquad (8)$$

де K_{ϕ} та n – константи Фрейндліха, що характеризують адсорбційну ємність та інтенсивність адсорбції відповідно.

Рівняння Тьомкіна використовується для опису потенційно неоднорідних поверхонь, на яких відбувається рівномірний розподіл адсорбційних центрів за енергією, в лінійній формі має вигляд (Onyango et al., 2004; Tripathy et al., 2008):

$$A = b_t \ln K_T + b_t \ln C_p, \qquad (9)$$

де b_t – константа, що характеризує теплоту адсорбції; K_T – константа Тьомкіна, яка відповідає максимальній енергії взаємодії «адсорбат-адсорбент» на межі поділу фаз.

Рівняння Дубініна-Радушкевича, описує фізичну та хімічну адсорбцію барвника і в лінійній формі має вигляд (Onyango et al., 2004; Tripathy et al., 2008):

$$\ln A = \ln A_{\infty} - k\varepsilon^2, \qquad (10)$$

де k – константа, що пов'язана з енергією адсорбції, моль²/кДж²; є – потенціал Поляні, який характеризує роботу перенесення

адсорбату з об'єму розчину до поверхні адсорбенту, кДж/моль.

Модель Дубініна-Радушкевича дає можливість визначити природу адсорбції на межі поділу фаз і може бути використана для розрахунку середньої вільної енергій адсорбції (Onyango et al., 2004; Tripathy et al., 2008):

$$E = -(2k)^{-0.5} \tag{11}$$

Величина енергії адсорбції вказує на характер міжмолекулярної взаємодії на межі поділу фаз. Якщо її значення не перевищує 8 кДж/моль, то процес адсорбції носить суто фізичний характер, якщо ж дана величина знаходиться в межах 8–16 кДж/моль, то адсорбційний процес протікає за іонообмінним механізмом, у разі коли енергія адсорбції становить більше 16 кДж/моль, то це вказує на хемосорбцію на поверхні.

Результати та їх обговорення

Для дослідження процесів адсорбції метиленового синього з водних розчинів поверхнею калій титанату від маси адсорбентів проведено ряд експериментальних досліджень, за результатами яких побудовано залежності ступеня вилучення барвника від маси адсорбенту (рис. 3).

Встановлено, що за мінімальної маси адсорбенту (0,005 г) значення ступеня вилучення метиленового синього становить 44,3% для калій титанату. Визначено, що фактично в усьому діапазоні мас адсорбенту ступінь вилучення барвників з водних розчинів змінюється не більше ніж на ±10%.

На рис. 4 зображено графік залежності ступеня вилучення барвника від часу контакту з поверхнею калій титанату.



Рис. 3. Залежність ступеня вилучення метиленового синього з водних розчинів поверхнею калій титанату від маси адсорбенту



Рис. 4. Залежність ступеня вилучення метиленового синього з водних розчинів поверхнею калій титанату від часу контакту

Як видно з рис. 4, за перші 5 хвилин від початку контакту «адсорбат-адсорбент» поверхнею калій титанату адсорбується 26,3% метиленового синього з розчину. Максимальної величини ступеня вилучення досягається протягом 10 хвилин від початку контакту та становить 44,2%. Характер кривої вказує на те, що рівновага процесу адсорбції настає через 10 хвилин. Показано, що подальше збільшення часу контакту розчину з адсорбентами суттєво не змінює величину ступеня вилучення.

З метою визначення можливого механізму процесу адсорбції метиленового синього поверхнею калій титанату, часові залежності було проаналізовано за кінетичними моделями Лагергрена та Хо-Маккея.

На рис. 5 показано графіки кінетичних моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядків.

Встановлено, що кінетичні залежності адекватно описуються в координатах рівняння псевдо-другого порядку (Хо-Маккея), що видно з коефіцієнта кореляції (R² = 0,959). Даний механізм адсорбції дозволяє враховувати як взаємодії на межі поділу адсорбат-адсорбент, так і міжмолекулярні взаємодії адсорбованих речовин на поверхні. Розраховано, що початкова швидкість адсорбції становить 2,81 мг/г·хв.

На рис.6 зображено ізотерму адсорбції метиленового синього з розчинів поверхнею калій титанату.

Встановлено, що адсорбційна ємність калій титанату щодо барвника метиленового синього становить 21,92 мг/г. Як



Рис. 5. Кінетичні залежності адсорбції метиленового синього поверхнею калій титанату відповідно до моделей псевдо-першого (*a*) та псевдо-другого (*б*) порядків



Рис. 6. Ізотерми адсорбції барвників метиленового синього з водних розчинів поверхнею калій титанату.

видно з рис. 6, характер кривої ізотерми має форму з виходом на насичення, що нагадує криві ізотерм Ленгмюра (L – тип) відповідно до класифікації Гільса.

Одержані експериментальні дані щодо адсорбції метиленового синього поверхнями адсорбентів наведено в таблиці 1.

Відповідно до даних таблиці, коефіцієнт розподілу між розчином барвника та поверхнею калій титанату становить 3346,57 мл/г, що вказує на те, що поверхня калій титанату має значну спорідненість до молекул метиленового синього і сили міжмолекулярної взаємодії на межі поділу фаз переважають над взаємодіями в об'ємі розчину.

В таблиці 2 наведено розрахункові дані відповідно до моделей адсорбції Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна та Дубініна – Радушкевича метиленового синього з розчинів на поверхнею калій титанату.

Як видно з таблиці, ізотерма адсорбції метиленового синього поверхнею калій титанату задовільно описується моделлю Тьомкіна, в порівнянні з іншими моделями, на що вказує коефіцієнт кореляції ($\mathbb{R}^2 =$ 0,980). Це означає, що адсорбція барвника відбувається на неоднорідних поверхнях, на якій відбувається енергетично рівномірний розподіл центрів адсорбції.

Розрахована енергія адсорбції (*E*) за рівнянням Дубініна-Радушкевича для поверхні адсорбенту не перевищує 2 кДж/моль що вказує на фізичну адсорбцію молекул барвника на поверхні калій титанату.

Висновки

Методом лужного вилуговування синтезовано калій титанат з ільменітового концентрату Іршанської групи родовищ (96%) шляхом сплавляння з кристалічним калій гідроксидом. Очищені зразки калій титанату досліджено методами скануючої електронної мікроскопії з рентгеноспектральним елементним мікроаналізом, ІЧ-Фур'є спектроскопії та рентгенівської дифракції. За допомогою ІЧ-Фур'є спектроскопії визначено, що наявність піку 938 см⁻¹ відповідає валентними та деформаційними коливаннями TiO₃²⁻ в зразку калій титанату, що підтверджує його структуру.

Встановлено, що максимальний ступінь вилучення метиленового синього з роз-

Таблиця 1

Bienepiikentaibin dani Hode adeepedii kerimenebere emibere nebepiinete namin mitanarj								
Поверхня	С ₀ , мг/л	С _р , мг/л	А, мг/г	Е, мл/г				
	2,52	1,63	3,56	2184,05				
	5,48	2,68	11,20	4179,10				
K ₂ TiO ₃	8,15	4,54	14,44	3180,62				

5,21

6,55

Експериментальні дані щодо адсорбції метиленового синього поверхнею калій титанату

Таблиця 2

3900,19

3346,57

Розрахункові дані відповідно до моделей адсорбції метиленового синього	D
з розчинів на поверхнею калій титанату	

K ₂ TiO ₃									
Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха						
А _{тах} , мг/г	К _л , л/мг	R ²	n		K _P	R ²			
58,038±4,312	0,098±0,070	0,590	1,009±0,12	1,009±0,127 1,8		0,952			
Моде	ель Тьомкіна		Модель Дубініна-Радушкевича						
b _T	K _r	R ²	А _{тах} , ммоль/г	k, моль²/ кДж²	Е, кДж/моль	R ²			
10,991±0,791	1,166±0,103	0,980	5,264±0,257	0,146±0,005	1,850±0,033	0,996			

чину становить 44,3% для маси адсорбенту 0,005 г. Визначено, що фактично в усьому діапазоні мас адсорбенту ступінь вилучення барвників з водних розчинів змінюється не більше ніж на ±10%.

10,29

12,03

Показано, що за перші 5 хвилин від початку контакту «адсорбат-адсорбент» вилучається 26,3% метиленового синього з розчину. Максимальна величина ступеня вилучення досягається протягом 10 хвилин від початку контакту та становить 44,2%.

Встановлено, що кінетичні залежності адекватно описуються в координатах рівняння псевдо-другого порядку (Хо-Маккея), що видно з коефіцієнта кореляції (R² = 0,959). Даний механізм адсорбції дозволяє враховувати як взаємодії на межі поділу «адсорбат-адсорбент», так і міжмолекулярні взаємодії адсорбованих речовин на поверхні. Розраховано, що початкова швидкість адсорбції становить 2,81 мг/г·хв.

Встановлено, що адсорбційна ємність калій титанату щодо барвника метиленового синього становить 21,92 мг/г. Показано, що характер кривої ізотерми має форму з вихо-

дом на насичення, що нагадує криві ізотерм Ленгмюра (L – тип) відповідно до класифікації Гільса.

20,32

21,92

Розрахований коефіцієнт розподілу між розчином барвника та поверхнею калій титанату становить 3346,57 мл/г вказує на те, що поверхня адсорбенту має значну спорідненість до молекул метиленового синього і сили міжмолекулярної взаємодії на межі поділу фаз переважають над взаємодіями в об'ємі розчину.

Визначено, що ізотерма адсорбції метиленового синього поверхнею калій титанату задовільно описується моделлю Тьомкіна, в порівнянні з іншими моделями, на що вказує коефіцієнт кореляції (R² = 0,980). Це означає, що адсорбція барвника відбувається на неоднорідних поверхнях, на якій відбувається енергетично рівномірний розподіл центрів адсорбції.

За величиною енергії адсорбції визначено фізичну адсорбцію молекул барвника на поверхні калій титанату.

Показано перспективність використання калій титанату в якості адсорбенту метиленового синього з водних розчинів.

Список використаної літератури

Писаренко С.В., Черненко В.Ю., Чигиринець О.Е., Камінський О.М., Мироняк М.О. Лужне вилуговування титану з ільменіту Іршанського родовища. *Питання хімії та хімічної технології*. 2021. № 6. С. 51–56. https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-139-6-51-56.

Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption [Електронний ресурс]. URL: https://www.legislation.gov.uk/eudr/2020/2184 (дата звернення 24.07.2024).

González E.A.Z., García-Guaderrama M., Villalobos M.R., Dellamary F.L., Kandhual S., Rout N.P., Tiznado H., Arizaga G.G.C. Potassium titanate as heterogeneous catalyst for methyl transesterification. *Powder Technol.* 2015. Vol. 280. P. 201–206. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.04.030.

Kusuma H.S., Christa Jaya D.E., Illiyanasafa N., Ikawati K.L., Kurniasari E., Darmokoesoemo H., Amenaghawon A.N. A critical review and bibliometric analysis of methylene blue adsorption using leaves. *Chemosphere*. 2024. 141867 p. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141867.

Li J., Cao Y., Ding K., Ye J., Li F., Ma C., Lv P., Xu Y., Shi L. Research progress of industrial wastewater treatment technology based on solar interfacial adsorption coupled evaporation process. *Sci. Total Environ.* 2024. 172887 p. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172887.

Lima J.P., Alvarenga G., Goszczynski A.C.F., Rosa G.R., Lopes T.J. Batch adsorption of methylene blue dye using Enterolobium contortisiliquum as bioadsorbent: Experimental, mathematical modeling and simulation. *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. Vol. 91. P. 362–371. https://doi.org/10.1016/j. jiec.2020.08.029.

Lyu R., Zhang C., Xia T., Chen S., Wang Z., Luo X., Wang L., Wang Y., Yu J., Wang C. Efficient adsorption of methylene blue by mesoporous silica prepared using sol-gel method employing hydroxyethyl cellulose as a template. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2020. Vol. 606. 125425 p. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125425.

Onyango M., Kojima Y., Aoyi O., Bernardo E., Matsuda H. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Vol. 279 (2). P. 341–350. https://doi.org/10.1016/j. jcis.2004.06.038.

Pysarenko S., Kaminskyi O., Chyhyrynets O., Denysiuk R., Chernenko, V. Photocatalytic destruction and adsorptive processes of methylene blue by potassium titanate. *Mater. Today Proc.* 2022. Vol. 62 (15). P. 7754–7758. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.476.

Sangor F.I.M.S., Al-Ghouti M.A. Waste-to-value: Synthesis of nano-aluminum oxide (nano- γ -Al₂O₃) from waste aluminum foils for efficient adsorption of methylene blue dye. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 2023. Vol. 8. 100394 p. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100394.

Shi D., Huang Y., Wang H., Yuan W., Fu P. Deoiling of oil-coated catalyst using high-speed suspending self-rotation in cyclone. *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 210. P. 117–124. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.059.

Tichapondwa S.M., Newman J.P., Kubheka O. Effect of TiO₂ phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Phys. Chem. Earth.* 2020. Vol. 118-119. P. 102900. https://doi.org/ 10.1016/j.pce.2020.102900.

Tripathy S., Raichur A. Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina. *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 153 (3). P. 1043–1051. https://doi.org/10.1016/j. jhazmat.2007.09.100.

Wang L., Song S., Jiang S., & Wang L. Adsorption process optimization for phenolic wastewater treatment with macroporous resin. *Desalin. Water Treat.* 2019. Vol. 143. P. 192–196. https://doi.org/ 10.5004/dwt.2019.23275.

Zou P., Zhang M., Li C., Guo Y., Zhu W., Cheng J., Zhu J. Experimental study on dynamic adsorption properties of methylene blue onto coal-based activated carbon using a hydrocyclone. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2024. Vol. 203. 109920 p. https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109920.

Zhang S. Current status and development trend of China's dyestuff industry. *CIESC Journal*. 2019. Vol. 70 (10). P. 3704-3711.

References

Pysarenko, S.V., Chernenko, V.Yu., Chyhyrynets, O.E., Kaminskyi, O.M., & Myroniak, M.O. (2021). Luzhne vyluhovuvannia tytanu z ilmenitu Irshanskoho rodovyshcha [Alkaline leaching of titanium from ilmenite of the Irshan deposit]. *Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnolohii [Questions of chemistry and chemical technology]*, (6), 51–56. https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-139-6-51-56 [in Ukrainian].

Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption [Electronic resource] URL: https://www.legislation.gov.uk/eudr/2020/2184 (access date 24.07. 2024) [in English].

González, E.A.Z., García-Guaderrama, M., Villalobos, M.R., Dellamary, F.L., Kandhual, S., Rout, N.P., Tiznado, H., & Arizaga, G.G.C. (2015). Potassium titanate as heterogeneous catalyst

for methyl transesterification. *Powder Technol.*, 280, 201–206. https://doi.org/10.1016/j. powtec.2015.04.030 [in English].

Kusuma, H.S., Christa Jaya, D.E., Illiyanasafa, N., Ikawati, K.L., Kurniasari, E., Darmokoesoemo, H., & Amenaghawon, A.N. (2024). A critical review and bibliometric analysis of methylene blue adsorption using leaves. *Chemosphere*, 141867. https://doi.org/10.1016/j. chemosphere.2024.141867 [in English].

Li, J., Cao, Y., Ding, K., Ye, J., Li, F., Ma, C., Lv, P., Xu, Y., & Shi, L. (2024). Research progress of industrial wastewater treatment technology based on solar interfacial adsorption coupled evaporation process. *Sci. Total Environ.*, 172887. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172887 [in English].

Lima, J.P., Alvarenga, G., Goszczynski, A.C.F., Rosa, G.R., & Lopes, T.J. (2020). Batch adsorption of methylene blue dye using Enterolobium contortisiliquum as bioadsorbent: Experimental, mathematical modeling and simulation. *J. Ind. Eng. Chem.*, 91, 362–371. https://doi.org/10.1016/j. jiec.2020.08.029 [in English].

Lyu, R., Zhang, C., Xia, T., Chen, S., Wang, Z., Luo, X., Wang, L., Wang, Y., Yu, J., & Wang, C. (2020). Efficient adsorption of methylene blue by mesoporous silica prepared using sol-gel method employing hydroxyethyl cellulose as a template. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 606, 125425. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125425 [in English].

Onyango, M., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E., & Matsuda, H. (2004). Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *J. Colloid Interface Sci*, 279 (2), 341–350. https://doi.org/10.1016/j. jcis.2004.06.038 [in English].

Pysarenko, S., Kaminskyi, O., Chyhyrynets, O., Denysiuk, R., & Chernenko, V. (2022). Photocatalytic destruction and adsorptive processes of methylene blue by potassium titanate. *Mater. Today Proc.*, 62 (15), 7754–7758. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.476 [in English].

Sangor, F.I.M.S., & Al-Ghouti, M.A. (2023). Waste-to-value: Synthesis of nano-aluminum oxide (nano- γ -Al₂O₃) from waste aluminum foils for efficient adsorption of methylene blue dye. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, 8, 100394. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100394 [in English].

Shi, D., Huang, Y., Wang, H., Yuan, W., & Fu, P. (2019). Deoiling of oil-coated catalyst using high-speed suspending self-rotation in cyclone. *Sep. Purif. Technol.*, 210, 117–124. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.059 [in English].

Tichapondwa, S.M., Newman, J.P., & Kubheka, O. (2020). Effect of TiO_2 phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Phys. Chem. Earth.*, 118–119, 102900. https://doi.org/10.1016/j.pce.2020.102900 [in English].

Tripathy, S., & Raichur, A. (2008). Abatement of fluoride from water using manganese dioxidecoated activated alumina. *J. Hazard. Mater.*, 153 (3), 1043–1051. https://doi.org/10.1016/j. jhazmat.2007.09.100 [in English].

Wang, L., Song, S., Jiang, S., & Wang, L. (2019). Adsorption process optimization for phenolic wastewater treatment with macroporous resin. *Desalin. Water Treat.*, 143, 192–196. https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23275 [in English].

Zou, P., Zhang, M., Li, C., Guo, Y., Zhu, W., Cheng, J., & Zhu, J. (2024). Experimental study on dynamic adsorption properties of methylene blue onto coal-based activated carbon using a hydrocyclone. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*, 109920. https://doi.org/10.1016/j. cep.2024.109920 [in English].

Zhang, S. (2019). Current status and development trend of China's dyestuff industry. *CIESC Journal*, 70 (10), 3704-3711 [in English].

Отримано: 05.08.2024 Прийнято: 21.08.2024