Равновесие и кинетика сорбции метиленового голубого на глино-карбонатном диатомите

В. И. Зеленцов^{а,*}, Т. Я. Дацко^а, О. А. Болотин^b

^аИнститут прикладной физики, Молдавский государственный университет, г. Кишинев, MD-2028, Молдова ^bИнститут геологии и сейсмологии, Молдавский государственный университет, г. Кишинев, MD-2028, Молдова ^{*}e-mail: <u>vzelen@vandex.ru</u>

> Поступила в редакцию 16.01.2025 После доработки 26.01.2025 Принята к публикации 28.01.2025

Исследованы поверхностные характеристики глино-карбонатного диатомита и его адсорбционные свойства по отношению к метиленовому голубому (МГ). Равновесные изотермы промоделированы уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича. Модель Ленгмюра более адекватно описывает опытные данные с коэффициентом корреляции 0,9783 и максимальной адсорбционной емкостью 112,8 мг/г. Фактор разделения равен 0,0234, что указывает на благоприятность процесса сорбции. Обработка опытных данных по кинетике показала, что модель псевдо второго порядка лучше описывает кинетические кривые сорбции МГ. Внутри частичная диффузия не контролирует скорость сорбции МГ, основной вклад в лимитирование скорости оказывает пленочная диффузия. Энергия сорбции активации, рассчитанная по модели Дубинина–Радушкевича, равна 17,93 кДж/моль, что свидетельствует о преобладании физической сорбции. Результаты показывают, что данный сорбент может найти применение для очистки вод от органических загрязнений.

Ключевые слова: диатомит, адсорбция, метиленовый голубой, равновесие, модели сорбции, кинетические кривые, моделирование

УДК 541.183; 631.87 https://doi.org/10.52577/eom.2025.61.1.056 ВВЕДЕНИЕ

В результате использования различных красителей в бумажной, текстильной, пищевой, фармацевтической промышленности, а также при производстве пластмасс в сбросные воды предприятий попадают органические загрязнители, количества которых иногда превышают нормы предельно-допустимой концентрации. Такие сточные воды необходимо подвергать очистке. Для этих целей используют различные физические и химические методы, среди которых коагуляция, флотация, озонирование, ионный обмен, осаждение, окисление, электробиологическая очистка. Детальное лиализ. рассмотрение этих методов приведено в обзоре [1]. Каждый из этих методов, кроме положительных черт, имеет свои недостатки и ограничения и широкого применения не нашли в связи с низкой рентабельностью. Менее дорогостоящими и более эффективными являются сорбционные методы, в которых используются природные материалы [2, 3], позволяющие удалять загрязнения различной природы органического и неорганического происхождения до минимальных остаточных концентраций [4]. Однако применение сорбционных методов

сдерживается отсутствием широкого их ассортимента, что является следствием недостаточной изученности вопросов, касающихся равновесия, кинетики, термодинамики и механизма сорбции. Именно вопросам равновесия и кинетики сорбции в данной работе уделено основное внимание.

Цель и задачи работы – исследование текстурных характеристик исходного диатомита, получение равновесных изотерм сорбции метиленового голубого, построение кинетических кривых сорбции и моделирование равновесных данных и кинетических кривых сорбции с классическими уравнениями, определение влияния внешней и внутричастичной диффузии МГ на скорость сорбции в системе диатомит– метиленовый голубой.

Кинетические исследования были проведены для оценки времени контакта диатомита с раствором до полного равновесия, определения максимальной адсорбционной емкости сорбента. Кроме того, данные по кинетике адсорбции дают важную информацию о скорости адсорбции на поверхности сорбента и как она изменяется на протяжении всего процесса сорбции. Изучение кинетики сорбции важно для определения кинетической модели, правильно описывающей экспериментальные данные по адсорбции. И наконец, результаты изучения кинетики могут пролить свет на механизм закрепления молекул адсорбата на поверхности или в порах сорбента, определить влияние внешней и внутричастичной диффузии МГ на скорость сорбции в системе диатомит-метиленовый голубой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использован глино-карбонатный диатомит из проявления у с. Марамоновка Дондюшанского района, Республика Молдова.

Исходный диатомит был использован без дополнительной очистки, а в качестве адсорбата применяли модельный раствор красителя метиленового голубого (МГ). Навеску диатомита и раствора МГ определенной концентрации перемешивали с помощью магнитной мешалки заданное время и при фиксированном рН раствора. Величину рН регулировали с помощью растворов соляной кислоты и щелочи концентрации 0,5 моль/л. После завершения адсорбции диатомит отделяли от раствора, промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, сушили при комнатной температуре сутки, а затем при 110 °С до постоянной массы. Анализ раствора на содержании метиленового голубого проводили по данным определения оптической плотности МГ, измеренной С помощью фотоколориметра КФК-2, и длине волны $\lambda = 670$ нм. Количество адсорбированного МГ определяли по формуле:

$$a_e = (\text{Co} - \text{Ce}) \times v/m, \tag{1}$$

где Со, Се – исходная и равновесная концентрации метиленового голубого, мг/л; *m* – масса сорбента, г, *v* – объем раствора, мл.

Во всех опытах адсорбцию МГ проводили с использованием навески 0,05 г, объем раствора составлял 50 мл, температура 20 °С, скорость перемешивания 800 об./мин, рН раствора варьировался от 3,5 до 9,5, исходная концентрации МГ равнялась 150 мг/л. При этих условиях максимальная адсорбционная емкость диатомита была достигнута при рН = 6,45 и длительности процесса 120 минут и составляла 112,8 мг/г. Эти условия считали оптимальными, они были использованы при дальнейших опытах по сорбции МГ на диатомите и в расчетах параметров изотерм сорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ. ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ

Вначале были определены некоторые характеристики исходного диатомита. Для этого были сняты изотермы низкотемпературной адсорбции азота и определен минералогический состав образца.

На рис. 1 представлена изотерма адсорбции– десорбции азота на исходном образце. Как видно, диатомит имеет довольно развитую удельную поверхность, по расчетам уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера она равна 56,3 м²/г, (табл. 1). По форме изотерму на рис. 1 можно отнести к IV типу по классификации ИЮПАК [5]. Такого рода изотермы присущи минералам, имеющим переходные поры, диаметр которых находится в пределах 10–200 Å.

Минералогический состав образца указывает на достаточно высокое содержание кремнезема, SiO₂ (%):

SiO ₂	73,46	TiO ₂	<0,5	
Al_2O_3	4,89	K ₂ O	0,39	
CaO	1,16	Na ₂ O	0,29	
MgO	1,29	п.п.п.	15,1%	
Fe_2O_3	0,97	$\sum 98,45$		

По данным рентгенографии и термического анализа, в диатомите имеются в наличии рентгеноаморфный опал И частично кварц. Из примесей в образцах присутствуют щелочноземельный монтмориллонит, гидрослюда и каолинит. Из неглинистых минералов отмечаются четкие рефлексы кварца и кальцита. Фаза кристобалита отсутствует. В образце есть незначительное количество органического материала. Вся эта информация свидетельствует том, что данный образец представлен 0 типичным диатомитом.

На рис. 2 представлены изотерма и кинетическая кривая сорбции МГ на исходном диатомите.

Изотерма на рис. 2а это классическая изотерма Ленгмюра характеризующейся резким подъемом кривой при малых концентрациях адсорбата и практически горизонтальным линейном участком при повышенных его концентрациях.

При низких равновесных концентрациях метиленового голубого (до 10 мг/г) наблюдается резкое увеличение сорбции МГ на диатомите, что указывает на сильное взаимодействие молекул МГ с поверхностью диатомита. Адсорбционная емкость на этом участке кривой достигает почти 90 мг/г, что составляет около 85% от максимального значения емкости сорбента. Далее адсорбция монотонно растет, достигая насыщения при равновесной концентрации МГ, равной 70 мг/л. Тот факт, что величина адсорбции высока при малых концентрациях МГ, свидетельствует о доступности активных центров поверхности сорбента для



Рис. 1. Изотерма адсорбции-десорбции азота на диатомите.

Таблица 1. Текстурные характеристики исходного диатомита



Рис. 2. Изотерма (а) и кинетическая кривая (б) адсорбции МГ на исходном диатомите.

молекул метиленового голубого МГ что является важным фактором для эффективности сорбции.

Для описания закономерностей сорбции МГ на диатомите были привлечены три наиболее широко используемые изотермы адсорбции, а именно: Ленгмюра [6], Фрейндлиха [7] и Дубинина-Радушкевича [8]. Уравнение Ленгмюра выведено на основе молекулярнокинетической теории и представлений о мономолекулярном характере адсорбции. Теория устанавливает зависимость между удельной адсорбцией (a_e) и равновесной концентрацией адсорбата (Се) в растворе. В линейной форме уравнение Ленгмюра имеет вид:

$$\operatorname{Ce} / a_e = 1 / (K_L \times \operatorname{Ce}) + \operatorname{Ce} / a_m,$$
 (2)

где a_m – максимальная величина адсорбции, мг/г; *K*_L – константа уравнения, л/мг. В случае соблюдения уравнения (2) по величине отрезка прямой $1/(K_L \times \text{Ce})$ и угла наклона $1/a_m$ находят константы уравнения.

Уравнение Фрейндлиха получено для описания поли слойной адсорбции, которая предполагает гетерогенность твердой поверхности и иллюстрирует взаимосвязь между константой адсорбционного равновесия и степенью покрытия поверхности.

Уравнение Фрейндлиха в линейном выражении представлено ниже:

$$\ln a = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln \operatorname{Ce},\tag{3}$$

где K_f и *п* являются константами уравнения и относятся к емкости и интенсивности адсорбции соответственно. Значения этих констант находят из наклона прямой и ее пересечения с осью



Рис. 3. Изотермы Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б) в линейной форме.

Таблица 2. Параметры для построения равновесных изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича

Модель изотермы	Параметры		Условия экспериментов	
Ленгмюра	$a_{pac4.}\ K_L\ R^2$	110,4 0,3329 0,9783	Масса сорбента – 0,05 г Объем раствора – 0,050 л	
Фрейндлиха	$a_{pac4.}$ K_f R^2	121,26 59,026 0.8291	рН раствора – 6,45 Температура – 293К Скорость – 800 об/мин	
	n	6,99	исходная концентрация метиленового голубого – 150 мг/л	
Дубинина-Радушкевича	$egin{array}{c} a_{pac4.} \ K_{ad} \ E_a \ R^2 \end{array}$	107,2 0,00732 17,93 0,9632	а _{м.эксп} – 112,8 мг/г Время сорбции – 120 мин	

ординат. По мере роста константы модели Фрейндлиха величина адсорбционной емкости сорбента увеличивается. Величина параметра 1/*n* в уравнении указывает на благоприятность процесса сорбции. Фактор разделения равен 0,0234.

На рис. 3 показаны моделированные экспериментальные результаты изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха в линейной форме.

Графическое выражение результатов сорбции МГ на диатомите позволяет достаточно точно определить параметры уравнений. В табл. 2 даны параметры изотерм, рассчитанные по этим моделям, в ней также указаны коэффициенты корреляции.

Из данных табл. 2 и изотерм рис. 3 видно, что коэффициенты корреляции R² равны 0,978 и 0,8291 для изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха соответственно. Низкие значения коэффициента корреляции для уравнения Фрейндлиха указывают на неприменимость этой модели для системы диатомит-метиленовый голубой. В то же время достаточно высокий коэффициент корреляции для модели Ленгмюра предсказывает монослойное покрытие поверхности частиц диатомита молекулами МГ. Модель Дубинина-Радушкевича ($R^2 = 0.9632$), также применима для описания адсорбции МΓ на диатомите. Из данных табл. 2 видно также, что максимальная адсорбционная емкость *а*_м по отношению к МГ была равна 112,8 мг/г.

Для выяснения механизма адсорбции МГ на диатомите мы воспользовались моделью изотермы Дубинина–Радушкевича, которая основана на теории Поляни и отражает зависимость между величиной адсорбции и степенью покрытия поверхности [8]:

$$a = a_m \times \exp\left(-K_{a_{\rm II}} \times \varepsilon^2\right),\tag{4}$$

$$\varepsilon = RT \times \ln(1 + 1/Ce), \qquad (5)$$

где — $K_{aд}$ константа изотермы Дубинина— Радушкевича, (моль/kJ)²; є — адсорбционный потенциал Поляни; R — универсальная газовая постоянная, Дж/мол/К; T — абсолютная температура, К.

Величины a_m и K_{aq} находят из линейного выражения уравнения (6), рис. 4:

$$\ln a = \ln a_m - K_{aa} \times \left(RT \times \left(\ln \left(1 + 1 / Ce \right) \right)^2, \ (6)$$

где отрезок пересечения прямой с ординатой на графике дает величину $\ln a_m$, а тангенс угла наклона прямой к оси OX – непосредственно константу адсорбции Дубинина–Радушкевича – $K_{\text{ад, л}}$ /мг.

На рис. 5 представлены результаты нелинейного моделирования изотерм адсорбции по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича.

59



Рис. 4. Изотерма адсорбции МГ на диатомите в линейной форме уравнения Дубинина–Радушкевича.



Рис. 5. Нелинейная аппроксимация изотермы адсорбции МГ на диатомите по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина– Радушкевича.

Как видно, экспериментальные данные МГ на диатомите лучше описываются моделью Ленгмюра, на что указывает более высокий коэффициент корреляции.

Из изотерм Дубинина–Радушкевича можно рассчитать величину кажущейся энергии активации $E_a = \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}}$ [8]. Данный параметр

очень важен, так как на его основе делаются выводы о природе сорбции – физический или химический процесс является адсорбция. В системе диатомит – МГ энергия активации оказалась равной 17,930 Кдж/моль, что указывает на преобладание физической сорбции в системе.

Графическое выражение результатов сорбции МГ на диатомите позволяет достаточно точно определить параметры уравнений. Параметры указанных моделей послужили основой для получения аналитических уравнений и для расчета величин адсорбции МГ на диатомите при определенной равновесной концентрации метиленового голубого.

Модель Ленгмюра

$$a_e = 0.3329 \times \text{Ce}/(1 + 0.3329 \times \text{Ce})$$
 (7)

Модель Фрейндлиха

$$a_e = 59,026 \times Ce^{0,1429} \tag{8}$$

Модель Дубинина-Радушкевича

$$a_e = 107,2 \times \exp(-0,0434 \times \ln(C_0/\text{Ce}))^2.$$
 (9)

КИНЕТИКА СОРБЦИИ

Для определения времени, необходимого для достижения равновесия, и влияния времени контакта на скорость процесса, адсорбция МГ на диатомите была исследована при фиксированных параметрах (m, v, T, C_0).

На рис. 26 представлена зависимость адсорбционной емкости диатомита от длительности процесса.

60



Рис. 6. Кинетические модели псевдо первого (а) и псевдо второго (б) порядка для адсорбции МГ на диатомите в линейной форме.

Таблица 3. Параметры кинетических моделей сорбции МГ псевдо первого, псевдо второго порядка и внутричастичной диффузии

Модель		Параметры кинетических моделей			
псевдо первого порядка	<i>а</i> _{эксп} , мг/г	а _{рассч} мг/г 119,2	<i>К</i> ₁ , мин ⁻¹ 0,0021	$R^2 = 0,9081$	Условия опытов те же, что и в табл. 2,
псевдо второго порядка	126,4	а _{рассч.,} мг/г 125,47	<i>К</i> ₂ , мг/г·мин 0,00198	$R^2 = 0,9991$	t = 180 мин
внутричастичной диффузии		а _{рассч,} мг/г 122, 8	$ \begin{array}{c cc} K_{\rm BH.}, & A \\ t^{0,5} & 87,28 \\ 3,26 & \end{array} $	$R^2 = 0,8645$	

Видно, что быстрая адсорбции происходит в первые 15 минут, при которых она достигает 90% от максимальной адсорбционной емкости диатомита. Далее адсорбция монотонно растет до 50 минут, при которых величина адсорбции увеличивается от 99,6 до 116,5 $M\Gamma/\Gamma$. В следующие 100 минут прибавка к величине сорбции МГ составляет всего лишь 8 мг/г, что составляет 6%. Время, необходимое для достижения равновесия, было определено как 120 минут.

Кинетика адсорбции МГ на диатомите была исследована с помощью трех моделей: Лагергрена – псевдо первого, Но и МсКау – псевдо второго порядка и Вебера–Морриса [9–11].

МОДЕЛЬ ЛАГЕРГРЕНА

Модель кинетики псевдопервого порядка, выраженная в линейной форме, имеет вид:

$$\ln\left(a_m - a_t\right) = \ln a_m - K_1 \times t,\tag{10}$$

где a_m и K_1 — максимальная адсорбционная емкость и константа скорости адсорбции. Последняя может быть определена из наклона прямой графика ln $(a_m - a_t)$ от t.

МОДЕЛЬ Но и МсКау

Модель псевдо второго порядка представлена в линейной форме:

$$t / a_t = 1 / (K_2 \times a_m^2) + t / a_m,$$
 (11)

 K_2 – константа скорости псевдовторого порядка рассчитывается из пересечения прямой на графике с ординатой ОУ и выражается как $1/(K_2 \times a_m^2)$, а a_M – адсорбционная емкость сорбента рассчитывается из тангенса угла наклона прямой графика t/a_t от t.

На рис. 6 даны графики линейного моделирования уравнений псевдопервого и псевдовторого порядка по экспериментальных данным сорбции МГ на диатомите с исходной концентрацией красителя 150 мг/г. Соответствующие кинетические параметры, рассчитанные по этим моделям (К1, К2, ам1 и ам2), включены в табл. 3. Из представленных рис. 6 и табл. 3 можно видеть, что рассчитанные величины адсорбционной емкости и коэффициент корреляции по модели псевдо первого порядка ниже по значению, чем у модели псевдо второго порядка. Следовательно, кинетические данные по адсорбции МГ на диатомите не следуют модели



Рис. 7. Линейная интерпретация кинетической кривой сорбции МГ на диатомите по модели Вебера-Морриса.

псевдо первого порядка во всем интервале сорбции МГ.

Для модели псевдовторого порядка коэффициент корреляции составляет 0,9991. Это свидетельствует о том, что данная модель хорошо описывает опытные данные, и это подтверждает кинетика адсорбции МГ на диатомите то, что следует модели кинетики псевдо второго порядка. Важно отметить, что рассчитанные по этой модели значения величин адсорбции МГ амрассч хорошо совпадают с экспериментально полученными, в отличие от модели псевдо первого порядка, где разница между этими величинами значительна (табл. 3). Хорошая сходимость расчетных и опытных кинетических данных адсорбции МГ в системе диатомит-МГ описываемой модели псевдо второго порядка предполагает химическое взаимодействие между молекулами МГ и поверхностью сорбента. Обмен электронами молекул МГ и активными центрами на диатомите также, по-видимому, имеет место в этой системе.

МОДЕЛЬ ВНУТРИЧАСТИЧНОЙ ДИФФУЗИИ

Авторы модели внутричастичной диффузии Вебер и Моррис [11], изучая сорбционные процессы, обнаружили, что во многих случаях поглощение адсорбата не прямо пропорционально времени, а описывается равенством $a_t = K_{\text{вн.}} \times t^{0,5}$, где $(t^{0,5})$ – корень квадратный времени t, K_{вн.} – константа внутричастичной диффузии. Согласно этому уравнению, график должен представлять прямую линию, если внутричастичная диффузия является стадией, лимитирующей скорость сорбции. Для модели Вебера-Морриса очень важно, чтобы прямая графика проходила через начало координат, если внутричастичная диффузия является единственной стадией, полностью контролирующей процесс сорбции. Однако не всегда это имеет место в реальности, а кинетика сорбции включает больше, чем одну стадию, отражающую одновременно диффузию в пленке и внутричастичную диффузию. Именно такой случай имеет место при сорбции МГ на диатомите.

На рис. 7 представлены экспериментальные кинетические данные сорбции МГ на диатомите для интервала 5–150 минут (точки), а также рассчитанные по модели внутричастичной диффузии кинетические прямые: для всего интервала процесса-прямая *1*, уравнение (12), а также для отдельных ее участков, прямая 2, уравнение (13) и прямая *3*, уравнение (14).

Как видно, экспериментальные точки не ложатся на прямую линию, зависимость $a_t = K_{\text{вн.}} \times t^{0.5}$ является мульти линейной. Все прямые линии (1, 2 и 3) не проходят через начало координат и описываются выражениями:

1
$$a_{\rm t} = 3,28 \times t^{0,5} + 87,28.$$
 (12)

2
$$a_t = 5,87 \times t^{0,5} + 75,82.$$
 (13)

3
$$a_t = 1,42 \times t^{0,5} + 105,26.$$
 (14)

Параметр А характеризует вклад внешней диффузии в скорость адсорбции: чем он больше, тем больше вклад внешней диффузии, а вклад диффузии определяется углом внутренней наклона прямых к оси абсцисс, то есть константой внутричастичной диффузии - Квн. Величины констант внутричастичной диффузии $K_{\rm BH.}$ и внешней диффузии A в уравнение (12), свидетельствуют о том, что процесс сорбции МГ рассчитанных для всего интервала сорбции на диатомите протекает одновременно в режимах диффузии в пленке и диффузии в порах сорбента. Рассчитанные величины параметров А по уравнениям (13) и (14) равные 75,82 (для времени сорбции МГ от 5 до 60 минут, участок 2) и 105,26 (в интервале от 60 до 150 минут, участок 3), указывают на то, что роль пленочной диффузии в процессе сорбции увеличивается. В то же время вклад внутричастичной диффузии уменьшается: величина константы внутричастичной диффузии $K_{\rm BH}$ падает от 5,87 до 1,42. Результаты показывают, что стадия внешней диффузии контролирует скорость сорбции МГ на диатомите.

В табл. З суммированы все рассчитанные параметры (*a*_t, *K*₁, *K*₂, *K*_{вн} и *A*) моделей псевдо первого порядка, псевдо второго порядка и внутричастичной диффузии.

Найденные параметры указанных моделей дали возможность составить аналитические выражения для расчета величин адсорбции МГ и построения расчетных кинетических кривых сорбции МГ на диатомите для фиксированной исходной концентрации МГ в растворе и заданного времени сорбции:

пвседопервый порядок

$$a_t = 119, 2 \times (1 - \exp(-0, 0021 \times t)).$$

пвседовторой порядок

$$a_t = \frac{31,170 \times t}{1+0,248 \times t}$$

внутричастичная диффузия

$$a_{\rm t} = 3,28 \times t^{0,5} + 87,28.$$

В заключение можно констатировать, что полученные результаты указывают на высокую адсорбционную способность диатомита по отношению к метиленовому голубому, что позволяет предложить его для применения в будущем в качестве потенциального сорбента для удаления органических соединений из вод, а также как носителя катализаторов в фотокатализе.

выводы

В работе исследованы поверхностные характеристики глино-карбонатного диатомита из проявления с. Марамоновка, Молдова. Изучены алсорбшионные свойства лиатомита по отношению к красителю метиленовому голубому. Изотермы адсорбции МΓ были проанализированы уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича с использованием линейного и нелинейного регрессионного анализа. Была исследована кинетика сорбции МГ и результаты аппроксимированы кинетическими моделями псевдо первого, псевдо второго порядка и внутричастичной диффузии. Лучшая сходимость опытных данных с рассчитанными по вышеуказанным моделям была для модели псевдо второго порядка с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,9991$. Это предполагает, что химическое взаимодействие между молекулами метилена голубого и активными центрами поверхности и пор сорбента играет важную роль в удаление красителя из воды. Параметры этих моделей такие как константы скорости сорбции, внешнего массопереноса и внутричастичной диффузии были оценены.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данное исследование финансировалось Министерством образования и исследований Республики Молдова (подпрограммы 011203 и 010901).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Biores. Technol.*, 2001, vol. 77, p. 247.

https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8

- Babel, S. and Kurniawan, T.A., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. J. Hazard. Mater., 2003, vol. 97, p. 219. <u>https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7</u>
- 3. Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. and Ahmad, A., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *J. Hazard. Mater.*, 2010, vol. 177, p. 70.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047

4. Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. and Ahmad, M.N., The removal of dyes textile wastewater: a study of the physical characteristic and adsorption mechanism of diatomaceous earth, *J. Environ. Manag.*, 2003, vol. 69, p. 229.

https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.09.005

 Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., et al., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.*, 1985, vol. 57, no. 4, p. 603.

- Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1916, vol. 38, p. 2221. https://doi.org/10.1021/ja02268a002
- Freundlich, H.M., Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem. A, 1906, vol. 57, p. 385. <u>https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723</u>
- Dąbrowski, A., Adsorption from theory to practice, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 2001, vol. 93, p. 135. <u>https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8</u>

- Ho, Y.S. and McKay, G., A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Proc. Safety Environ. Protec.*, 1998, vol. 76, no. 4, p. 332. <u>https://doi.org/10.1205/09575829852969</u>
- Ho, Y.S. and McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Proc. Biochem.*, 1999, vol. 34, no. 5, p. 451.

https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5

 Ghorai, S. and Pant, K.K., Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina, *Separ. Purif. Technol.*, 2005, 42, p. 265.

https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.09.001

Summary

Surface characteristics of the clay-carbonate diatomite and its adsorption properties with respect to methylene blue (MB) were investigated. The equilibrium isotherms

were modeled by the Langmuir, Frendlich, and Dubinin-Radushkiewicz equations. The Langmuir model more adequately described the experimental data with a correlation coefficient of 0.9783 and a maximum adsorption capacity of 112.8 mg/g. The partition factor was 0.143, indicating the favorability of the sorption process. The treatment of the experimental kinetic data showed that the pseudo second order model better describes the kinetic curves of the MB sorption. Within the particle diffusion does not control the sorption rate of MB, the main contribution to the rate limitation was made by film diffusion. The activation sorption energy, calculated by the Dubinin-Radushkiewicz model was 17.4 kJ/mol, which testifies the predominance of physical sorption. The results show that this sorbent can be used for the purposes of water purification from organic pollutants.

Keywords: diatomite, adsorption, methylene blue, equilibrium, sorption models, kinetic curves, modeling