

## АДСОРБЦИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ИСХОДНЫХ ОБРАЗЦАХ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ, ГУМИНА И УГЛЯ КАРА-КЕЧЕ

### Введение:

Получение новых композиционных материалов с заданными свойствами, дешевых сорбентов на основе сложных органических матриц, выделенных из природных источников углерода, является приоритетной задачей физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем, физики конденсированного состояния вещества.

Решение данной задачи обуславливает актуальность систематического исследования поверхностных свойств углеродсодержащих материалов в различных дисперсионных средах, в том числе содержащих заряженные зондовые частицы с известными геометрическими параметрами.

### Эксперимент:

В качестве объектов были взяты следующие адсорбенты и адсорбаты:

- *Гуминовая кислота (ГК)*. В работе использовался исходный образец гуминовой кислоты (ГК), выделенный из аналитической пробы бурого угля месторождения Кара-Кече выборки 2008 года, по методике Орлова [1]. Для анализа использовался темноокрашенный порошок, размеры частиц которого не превышали 60 меш (0,25мм). ИК – спектр, элементный состав используемого образца гуминовой кислоты описаны в работе [2,3]. Зольность препарата (ГК) составила 10,70%, а влажность – 3,63%, что соответствует допустимым показателям. По зольности, влажности, элементному составу, ИК - спектру был сделан вывод, что исследуемый образец ГК соответствует усредненному комплексу характерных признаков для гуминовых кислот, выделенных из бурых углей [4,5].
- *Гумин (ГУ)*. Гумин представляет собой нерастворимый ни в щелочах, ни в кислотах остаток углей в виде молекулярного комплекса, характеризующийся наличием конденсированных ароматических и алициклических углеводородных группировок, а также кислородсодержащих функциональных групп (карбокисильные, карбонильные, гидроксильные) [2,3]. Исходный образец гумина содержит минеральные зольные компоненты, представленные в основном оксидами кремния, алюминия, натрия, кальция и железа, а также микрокомпонентами – бериллием, стронцием, барием и др. Для работы использовался темноокрашенный порошок, размеры наблюдаемых частиц которого не превышали 60 меш (0,25мм).
- *Уголь (УГ)*. Объектом исследования был выбран бурый уголь выборки 2008 года из основного пласта месторождения Кара-Кече, представляющий собой темноокрашенный порошок, размеры частиц которого не превышают 60 меш (0,25мм). Техническая характеристика исходного образца угля Кара-Кече, классификационные признаки, элементный анализ аналитической пробы угля были получены по методике [6]. Массовая доля влаги в аналитической пробе угля - 2,54%, зольность аналитической пробы угля - 22,9%, выход летучих веществ в аналитической пробе угля - 28,7%, удельная теплота сгорания аналитической пробы угля в калориметрической бомбе - 20579,53 кДж/кг, высшая удельная теплота сгорания аналитической пробы угля - 20478,56 кДж/кг, массовая доля общей серы в аналитической пробе угля - 0,65% [6].
- *Метиленовый голубой (МГ)*. Для того, чтобы сопоставить удельные площади поверхности углеродных сорбентов различной природы (уголь Кара-Кече, гумин из угля

Кара-Кече, гуминовая кислота из угля Кара-Кече) необходимо исследовать их способность адсорбировать из водных растворов стандартную заряженную зондовую частицу, отвечающую следующим требованиям:

1. Геометрические параметры заряженных зондовых частиц в растворе должны быть постоянными при изменении состава среды;
2. Взаимодействие зондовых частиц с компонентами раствора должно быть минимальным;
3. Существование общедоступных инструментальных методов определения концентраций заряженных зондовых частиц в растворах.

Всем этим требованиям удовлетворяет катион метиленового голубого, выбранный в качестве адсорбата. Согласно данным работы [7], занимаемая площадка на поверхности адсорбента плоской молекулой метиленового голубого равна  $\omega = 0,69 \text{ nm}^2$ . Определение состава водного раствора метиленового голубого, до и после адсорбции, осуществлялось спектрофотометрическим методом. Оптическая плотность растворов измерялась на спектрофотометре СФ-46 при  $\lambda=670 \text{ нм}$ . Молярный коэффициент поглощения метиленового голубого в водном растворе равен  $266885 \text{ (л/моль} \cdot \text{см)}$ .

Гетерогенное равновесие в системе адсорбент – водный раствор метиленового голубого устанавливалось в течение 24 часов в суховоздушном термостате при  $T = 298^0 \text{ К}$ . При этом, первые 2 часа фазы перемешивали через каждые 10 минут. После установления равновесия, водные растворы метиленового голубого отделяли от частиц адсорбента на шприцевом фильтре с размерами пор 5 мкм.

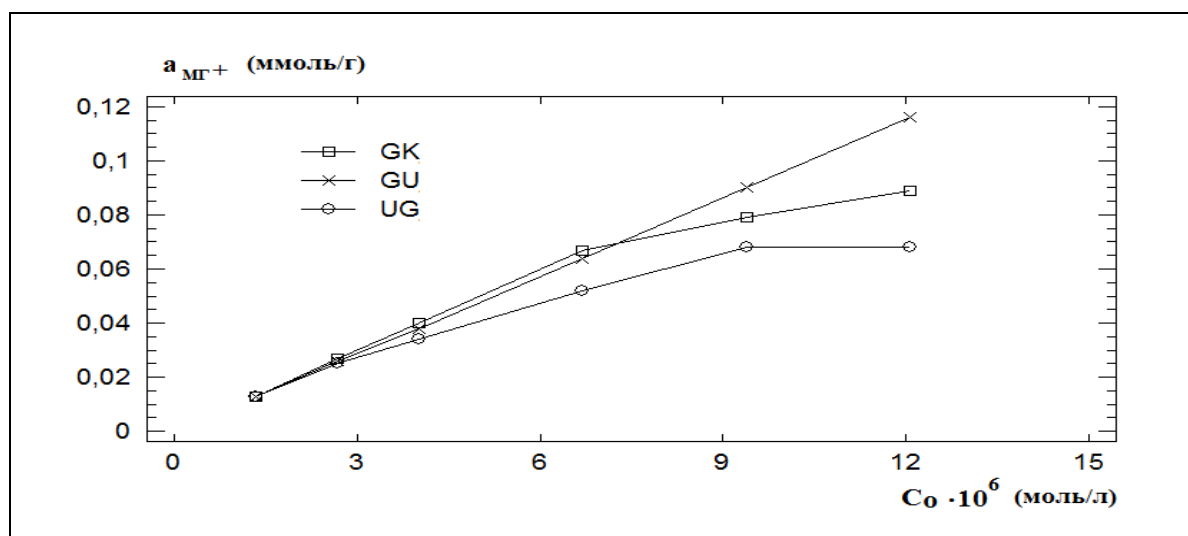
Величины адсорбций метиленового голубого из водных растворов на исходных образцах углеродных сорбентов рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(c_0 - c_p) \cdot V}{m} \cdot 1000 \quad (1)$$

где  $c_0$  и  $c_p$  – начальные и конечные концентрации метиленового голубого в водных растворах (моль/л);  $V$  – объем раствора, (л);  $m$  – масса адсорбента, (г); 1000 – переходный множитель, применяемый для того, чтобы полученные данные выражались в ммоль/г.

### Результаты и обсуждение:

Изотермы адсорбции метиленового голубого для ряда исследуемых углеродных сорбентов представлены на рис. 1.



$C_o^{M\Gamma^+} \cdot 10^6$ (МОЛЬ/Л)	$C_P^{GK} \cdot 10^6$ (МОЛЬ/Л)	$C_P^{GU} \cdot 10^6$ (МОЛЬ/Л)	$C_P^{UG} \cdot 10^6$ (МОЛЬ/Л)	$a_{GK}$ (ММОЛЬ/Г)	$a_{GU}$ (ММОЛЬ/Г)	$a_{UG}$ (ММОЛЬ/Г)
1,34	0,004	0,077	0,064	0,013	0,013	0,013
2,68	0,007	0,109	0,195	0,026	0,026	0,025
4,02	0,011	0,193	0,576	0,039	0,038	0,034
6,70	0,040	0,300	1,481	0,063	0,064	0,052
9,38	1,470	0,380	2,572	0,079	0,090	0,068
12,06	3,150	0,452	5,304	0,089	0,116	0,068

Примечание:  $m = 0,005г$ ;  $V = 50мл$ ;  $T = 298^{\circ}K$

Рис.1 Изотермы адсорбции метиленового голубого из нейтральных водных растворов на исходных образцах углеродных сорбентов: GK, GU, UG

Из рисунка видно, что адсорбция катиона метиленового голубого, из соответствующих водных растворов, на исходных образцах углеродных сорбентов симбатно возрастают в ряду (I):

$$a_{M\Gamma^+}^{UG} < a_{M\Gamma^+}^{GK} < a_{M\Gamma^+}^{GU} \quad (I)$$

В работе, наряду с экспериментальным определением изотерм адсорбций, осуществлялся контроль pH водных растворов метиленового голубого до и после проведения адсорбции. Результаты pH-метрических измерений приведены в табл.1.

Таблица 1  
pH растворов метиленового голубого до и после адсорбции на исходных образцах углеродных сорбентов

$C_o^{M\Gamma^+} \cdot 10^6$ (МОЛЬ/Л)	pH <sup>o</sup>	$pH_{GK}^{ads}$	$pH_{GU}^{ads}$	$pH_{UG}^{ads}$
1,34	6,2	6,5	7,1	6,7
2,68	6,4	6,7	7,0	6,8
4,02	6,2	6,7	7,1	6,9
6,70	6,4	6,4	7,2	6,8
9,38	6,4	6,2	7,2	6,6
12,06	6,4	6,2	7,2	6,8

Из таблицы видно, что pH исследуемых растворов до и после адсорбции на углеродных сорбентах не меняются в пределах  $\pm 0,4$  pH, что свидетельствует об отсутствии заметных ионно-обменных процессов в исследуемых системах. Таким образом, совокупность полученных результатов позволяет считать, что на исходных образцах углеродных сорбентов реализуется избирательная адсорбция метиленового голубого из соответствующих нейтральных водных растворов. Очевидно, что этот механизм адсорбции обусловлен гидрофобным связыванием органического катиона с углеродной матрицей сорбентов. При этом подвижный анион хлора обеспечивает электронейтральность фазы адсорбента.

Для полноты характеристики адсорбции метиленового голубого из водных растворов на исходных образцах углеродных сорбентов, величины адсорбций рассмотрены в координатах линейных уравнений Ленгмюра и Дубинина – Радушкевича [12]. Результаты проведенного анализа представлены на рис. 2.

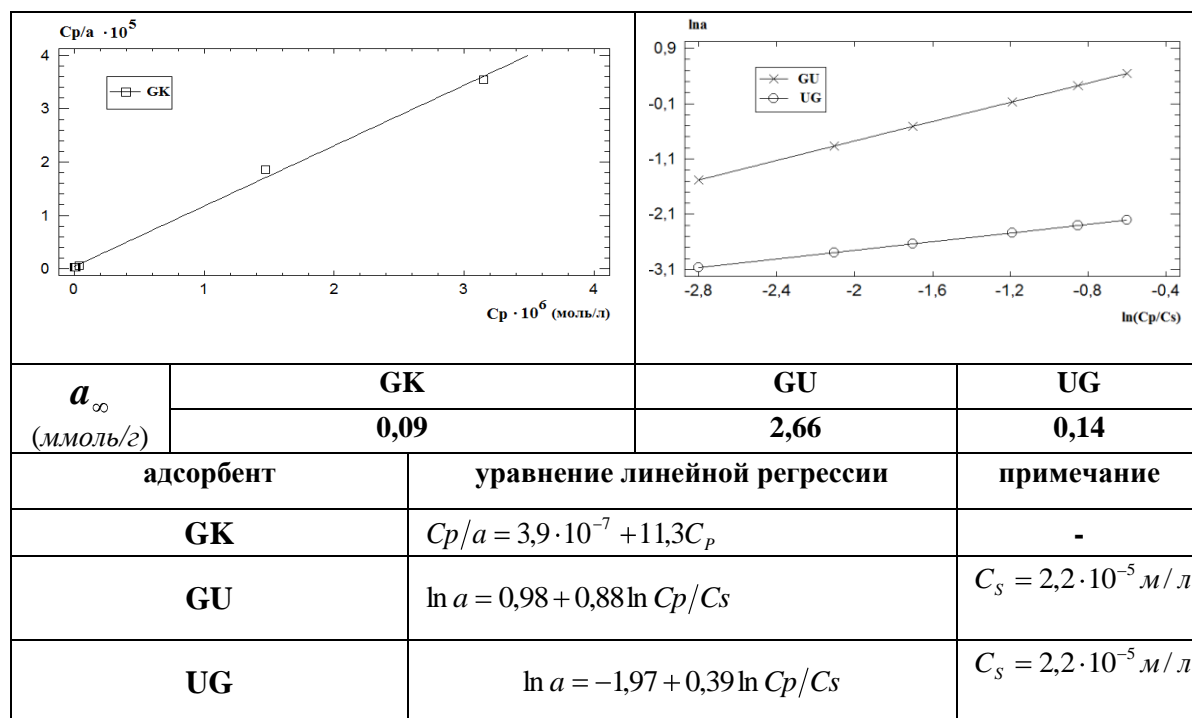


Рис. 2 Адсорбция хлорида метиленового голубого из нейтральных водных растворов на исходных образцах углеродных сорбентов в координатах уравнений Ленгмюра и Дубинина – Радушкевича

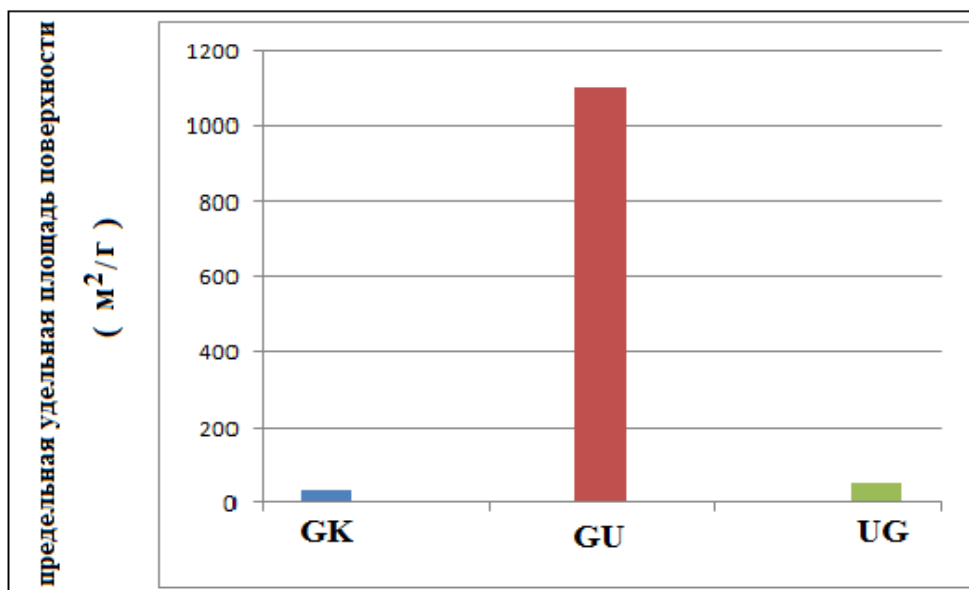
Из рисунка видно, что линейаризация экспериментальных данных по адсорбции метиленового голубого обеспечивается для исходной гуминовой кислоты в координатах уравнения Ленгмюра, а для исходных образцов гумина и угля в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича. Полученные результаты позволяют считать, что избирательная адсорбция метиленового голубого на гуминовой кислоте угля Кара-Кече ограничена поверхностью исходного образца адсорбента. Вместе с тем, для исходных образцов гумина и угля Кара-Кече следует признать возможным избирательную адсорбцию заряженной зондовой частицы, как на поверхности, так и в порах адсорбентов. Очевидно, что это обстоятельство обуславливает наблюдаемое обращение ряда (I) для предельных адсорбций метиленового голубого на исходных образцах гуминовой кислоты и угля Кара-Кече.

Важная часть настоящей работы посвящена сопоставительной характеристике предельных удельных площадей поверхности исходных образцов углеродных сорбентов. Заметим, что этот параметр, наряду с морфологией поверхности сорбентов, является одним из ключевых при его паспортизации. Для расчета предельных площадей поверхности исследуемых углеродных сорбентов были использованы данные рис. 2 и соотношение (2):

$$S_{ud}^{\infty} = N_A \cdot \omega \cdot a_{\infty} \quad (2),$$

где  $\omega$  - величина площадки, занимаемой молекулой заряженной зондовой частицы на поверхности адсорбентов в условиях плотнейшей упаковки.

Величины предельных площадей поверхности адсорбентов в зависимости от их природы представлены на рис. 3 в виде гистограмм.



*Рис. 3 Гистограмма предельных значений удельной площади поверхности углеродных сорбентов*

Из данных рисунка можно сделать вывод о том, что в ряду исследуемых углеродных материалов, исходный образец гумина, выделенный из угля Кара-Кече, по своей предельной удельной площади поверхности, может рассматриваться как наиболее перспективный адсорбент.

**Литература:**

1. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. – М.: МГУ, 1981. – 272 с.
2. Morphology of surface, adsorption properties of humic acid and humine from brown coals. /S. Lugovskoy, I. Gainullina, I. Lokshina, A. Kharchenko, S. Karabaev // Proceedings of 7<sup>th</sup> International Conference (MMT 2012), Ariel University Center of Samaria, 2012, P. 54-61.
3. Гуминовая кислота, гумин угля Кара-Кече: морфология поверхности, физико-химическая характеристика /А.В. Харченко, С.О. Карабаев, В.П. Макаров, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина, Р.Э.Алакенова // Вестник КРСУ, 2012. -Т.12.- №5.- С.174-177.
4. Назарова Н.И., Алыбаков Н.К. Угли Киргизии и состав их гуминовых кислот. – Фрунзе: Илим, 1976. – 103 с.
5. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. / Дисс. на соискание ученой степени д.х.н. – М.: МГУ, 2000. – 359 с.
6. Техническая характеристика угля Кара-Кече / Карабаев С.О., Локшина И.М., Гайнулина И.М., Мусабекова З.Р., Харченко А.В. // Вестник КРСУ, 2010.-Т.10, №10.-С.158-160.
7. Хохлова Т.Д., Ле Тхи Хиен. Адсорбция красителей на активных углях и графитированной термической саже. – М.: Химия, 2007. – 158с.