

КАРАБАЕВ С.О., ЖОРОБЕКОВА М.Ж.

КНУим. Ж. Баласагына, Бишкек

Харченко А.В., Сарымзакова Б.К.

КРСУим. Б.Н. Ельцина, Бишкек

Karabaev S.O., Zhorobekova M. Zh.

J. Balasagyn KNU, Bishkek

Kharchenko A.V., Sarymzakova B.K.

B.N. Elcin KRSU, Bishkek

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ЗОЛЕ И УГЛЕ КАРА-КЕЧЕ**Органикалык боектордун Кара-Кече көмүрүндө жана анын күлүндө****адсорбцияланышы****Adsorption of organic dyes on the Kara-Keche coal and ash**

Аннотация: исследована изотермическая адсорбция катионных и анионных красителей на золе из угля Кара-Кече и механохимически диспергированном угле Кара-Кече. Сделан вывод об избирательной, мономолекулярной адсорбции органических маркеров на поверхности адсорбентов. Дана сопоставительная характеристика удельных площадей поверхности золы из угля Кара-Кече и механохимически диспергированном угле Кара-Кече, определенных по метиленовому синему и метиловому оранжевому.

Аннотация: катиондук жана аниондук боектордун Кара-Кече көмүрүнүн күлүндөгү жана механохимиялык ыкма аркылуу майдаланган Кара-Кеченин көмүрүндөгү адсорбциясынын изотермасы изилденген. Адсорбенттердин бетинде органикалык маркерлердин мономолекулалык тандалма адсорбциясы жүрөрү жөнүндө корутунду жасалды.

Annotation: the isothermal adsorption of cationic and anionic dyes on ash from Kara-Keche coal and mechanochemical dispersed coal was researched. The conclusion is made about the selective monomolecular adsorption of organic markers on the surfaces of the adsorbents. The comparative characteristics of the specific surface areas of ash from Kara-Keche coal and mechanochemical dispersed coal of Kara-Keche, determined with methylene blue and methyl orange is given.

Ключевые слова: зола; уголь Кара-Кече; метиленовый синий; метиловый оранжевый; удельная поверхность; адсорбция

Негизги сөздөр: күл; Кара-Кече көмүрү; метилен көгүшү; метил кызгылт-сары; салыштырмалуу үстүңкү бет; адсорбция.

Keywords: ash; Kara-Keche coal; methylene blue; methyl orange; specific surface area; adsorption.

Современные научные исследования базируются на нанотехнологии, биотехнологии, технологии новых материалов и технологиях, связанных с этими направлениями. Например, технологии переработки и утилизации техногенных образований и отходов. Поэтому решение проблемы рационального природопользования является одним из актуальных и долгосрочных направлений научных исследований в ближнем и дальнем зарубежье. Поиск новых сорбентов на основе вторичных источников углеродного и минерального сырья - в числе указанных приоритетов и составляет цель настоящей работы.

Объекты исследования, эксперимент.

Уголь Кара-Кече выборки 2014 года из основного пласта месторождения. Исследуемый образец представлял собой угольную пыль черного цвета, полученную механохимическим диспергированием топлива на шаровой мельнице в течение одной минуты с последующим просеиванием на ситах с размерами сот 60 меш.

Зола из угля Кара-Кече - светлый порошок. Получен в заданном регламенте сжигания в муфельной печи механохимически диспергированного угля Кара-Кече. Для этого угольная пыль наносилась тонким слоем на кварцевую подложку и закладывалась в муфельную печь. Температура печи постепенно поднималась до 900°C в течение 80 минут. Уголь при данной температуре сжигался в течение одного часа. Затем муфельная печь в течение 80 минут постепенно переводилась в нулевой режим ее работы, при котором нагревательные элементы печи были отключены. Зола остывала в муфельной печи 24 часа, а затем переносилась в закрытую стеклянную посуду. Полученный образец золы представлял собой порошок с размерами частиц не больше 60 меш.

Метиленовый синий и метиловый оранжевый выбраны в качестве органических маркеров-адсорбатов. Площадка, занимаемая на поверхности адсорбента молекулой катионного красителя

равна $\omega = 0,69 \text{ нм}^2$, а молекулой анионного красителя - $\omega = 0,64 \text{ нм}^2$ [1]. Определение составов водных растворов адсорбатов до и после адсорбции осуществлялось спектрофотометрическим методом. Измерения оптической плотности проводили на длине волны 670 нм для водных растворов метиленового синего и 400 нм - для водных растворов метилового оранжевого.

Гетерогенное равновесие в системе адсорбент – водный раствор красителя 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 и метилового оранжевого, соответственно, отделяли от частиц адсорбента на шприцевом фильтре с размерами пор 1-2 мкм.

Величины адсорбций рассчитывали по формуле[2]:

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

где C_0 и C_p – начальные и равновесные концентрации адсорбата, (М); V – объем раствора, из которого происходит адсорбция, (л); m – масса адсорбента, (г); 1000 – переводной множитель, применяемый для того, чтобы величины адсорбций выражались в ммоль / г.

Результаты и обсуждение. В соответствии с методикой проведения адсорбции из растворов на твердых адсорбентах получен массив первичных экспериментальных данных по адсорбции органических красителей на механохимически диспергированном угле Кара-Кече и золе из угля Кара-Кече. Величины адсорбций приведены в табл.1 и 2.

Таблица 1

Величины адсорбций метиленового синего на золе и угле Кара-Кече при 298^0 К

№	C ₀ (моль/л)	Зола-вода - краситель (метиленовый синий)		Уголь-вода-краситель (метиленовый синий)	
		C _p (моль/л)	a _{MSz} (ммоль/г)	C _p (моль/л)	a _{MSu} (ммоль/г)
1	0,00000167	0,00000068	0,000495	0,00000002	0,000800
2	0,00000335	0,00000147	0,000940	0,00000012	0,001600
3	0,00000502	0,00000244	0,001290	0,00000029	0,002400
4	0,00000837	0,00000388	0,002245	0,00000085	0,003800
5	0,00001000	0,00000486	0,002570	0,00000123	0,004400
6	0,00001170	0,00000638	0,002660	0,00000170	0,005000
7	0,00001340	0,00000753	0,002935	0,00000224	0,005600
8	0,00001510	0,00000868	0,003210	0,00000285	0,006100

Таблица 2
Величины адсорбций метилового оранжевого на золе и угле Кара-Кече при 298^0 К

№	C ₀ (моль/л)	Зола-вода - краситель (метиловый оранжевый)		Уголь-вода-краситель (метиловый оранжевый)	
		C _p (моль/л)	a _{MOz} (ммоль/г)	C _p (моль/л)	a _{MOu} (ммоль/г)
1	0,00000167	0,00000140	0,00013500	0,00000150	0,00009000
2	0,00000335	0,00000294	0,00020500	0,00000302	0,00017000
3	0,00000502	0,00000473	0,00014500	0,00000455	0,00024000

4	0,00000837	0,00000781	0,00028000	0,00000765	0,00036000
5	0,00001000	0,00000957	0,00021500	0,00000918	0,00041000
6	0,00001170	0,00001117	0,00026500	0,00001079	0,00046000
7	0,00001340	0,00001261	0,00039500	0,00001241	0,00050000
8	0,00001510	0,00001436	0,00037000	0,00001405	0,00053000

Визуализация экспериментальных данных осуществлялась при помощи демонстрационной версии пакета прикладных статистических программ «StatgraphicsCenturion». Результаты приведены на рис. 1

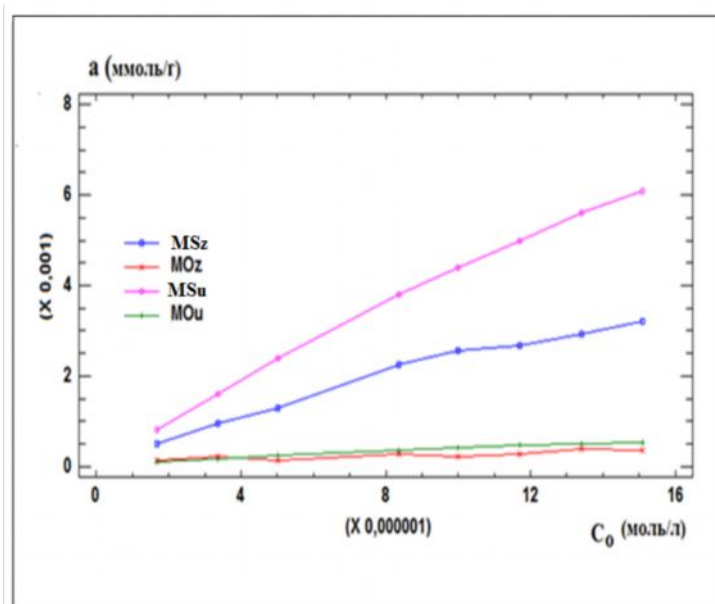


Рис.1 Изотермы адсорбции метиленового синего(MS) и метилового оранжевого(MO) на золе(z) и угле(u) Кара- Кече

На рисунке видно, что в исследуемых системах численные значения величин адсорбций малы и располагаются в ряд (I):

$$a_{MSu} > a_{MSz} > a_{MOu} > a_{MOz} \text{ (I)}$$

Данные рис.1, ряда (I) свидетельствуют, что адсорбция метиленового синего как на механохимически диспергированном угле Кара-Кече, так и на золе из угля Кара-Кече увеличивается при увеличении концентрации катионного красителя. Эта же закономерность имеет место при адсорбции анионного красителя (метилового оранжевого) на исследуемых адсорбентах. Следует отметить, что адсорбция катионного красителя на механохимически диспергированном угле Кара-Кече и золе из угля Кара-Кече всегда больше, чем у метилового оранжевого. При этом

наблюдается небольшое уменьшение адсорбции как метиленового синего, так и метилового оранжевого на золе из угля Кара-Кече по сравнению с механохимически диспергированным углем Кара-Кече. Очевидно, это связано с потерей углеродной матрицы в золе при ее выделении из угля Кара-Кече.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют говорить о преимущественном вкладе неорганических компонентов золы и угля Кара-Кече в адсорбцию катионных и анионных красителей, соответственно. Вместе с тем, в силу малости наблюдаемых величин адсорбций, вряд ли следует ожидать образование прочных химических связей органических маркеров (органических солей) с неорганическими компонентами в составе адсорбентов. В связи с этим можно предположить, что адсорбция катионного и анионного красителей на золе и угле Кара-Кече по своей природе является физической. В этом случае слабые специфические электростатические взаимодействия адсорбата с адсорбентом обеспечивают обратимое связывание красителей в виде ионных пар, на центрах адсорбции золы и угля Кара-Кече неорганической природы, соответственно.

Для того чтобы установить тип адсорбции, данные табл. 1 и 2 рассмотрены в координатах уравнения Ленгмюра. Результаты расчетов приведены на рис. 2.

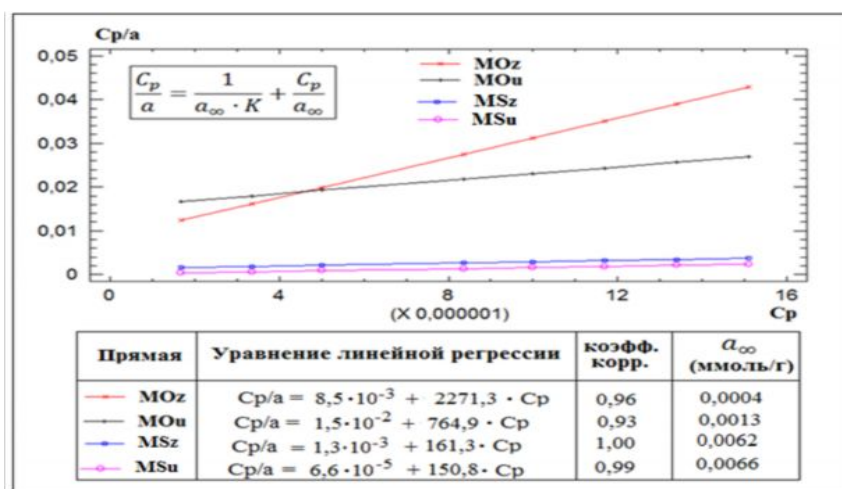


Рис. 2 Адсорбция метиленового синего и метилового оранжевого на золе и угле Кара-Кече в координатах уравнения Ленгмюра

На рисунке видно, что наблюдаются линейные зависимости с высоким коэффициентом корреляции. Полученный результат позволяет считать, что в исследуемых системах реализуется, в основном, мономолекулярная адсорбция красителей на поверхности золы и угля Кара-Кече, соответственно. Отметим, что pH водных растворов метиленового синего и метилового оранжевого до и после адсорбции на золе и угле Кара-Кече, соответственно, не менялась. Этот факт исключает ионно-обменный тип адсорбции хлорида метиленового синего и натриевой соли метилового оранжевого на золе и угле Кара-Кече, соответственно. Таким образом, органические соли катионного и анионного красителей наиболее вероятно адсорбируются из водных растворов на золе и угле Кара-Кече, соответственно, по типу избирательной адсорбции.

Уравнения линейной регрессии, приведенные на рис.2, были использованы для расчетов величин предельных адсорбций метиленового синего и метилового оранжевого на золе из угля Кара-Кече и на механохимически диспергированном угле Кара-Кече, соответственно. Заметим, что предельные адсорбции являются характеристиками адсорбционной емкости исследуемых адсорбентов [3] и для исследуемых систем располагаются в ряд (II):

$$a_{MSu}^{\infty} > a_{MSz}^{\infty} > a_{MOu}^{\infty} > a_{MOz}^{\infty} \quad (II)$$

Как и следовало ожидать, ряды (I) и (II) совпадают. При этом максимальная адсорбционная емкость наблюдается для механохимически диспергированного угля Кара-Кече при адсорбции метиленового синего, а минимальная - для золы из угля Кара-Кече при адсорбции метилового оранжевого. В свою очередь, величины предельных адсорбций использованы для

расчетов предельных значений удельных площадей поверхности исследуемых адсорбентов по уравнению (2)[3]:

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

где N_A - число Авагадро; a_{∞} - предельная адсорбция; ω - площадка, занимаемая одной молекулой адсорбата.

Результаты расчетов представлены на рис. 3.

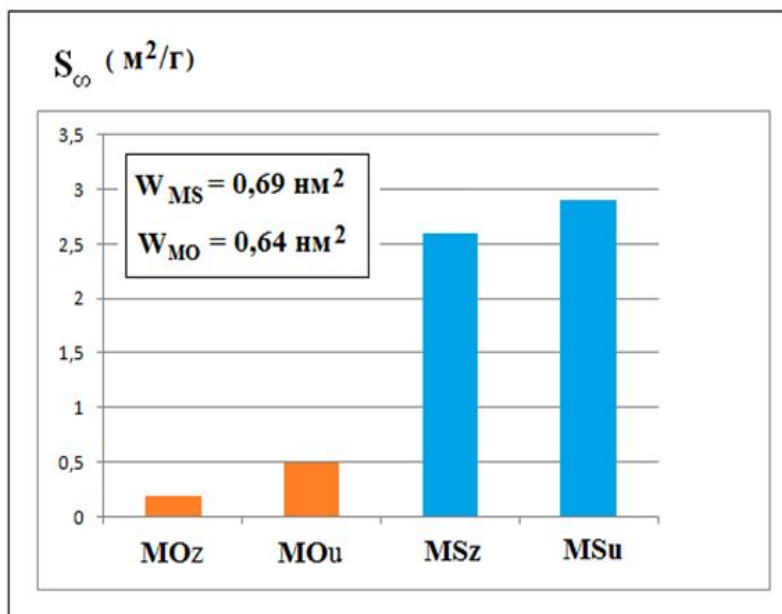


Рис. 3 Предельные значения удельных площадей поверхности адсорбентов по метиленовому синему и метиловому оранжевому

Обращает на себя внимание зависимость величины площади поверхности адсорбентов от природы адсорбата. Таким образом, применение адсорбционного метода в определении площади поверхности адсорбентов предполагает осознанный выбор соответствующего маркера (красителя). Очевидно, что в нашем случае это метиленовый синий.

Литература

1. Адсорбция красителей на активных углях и графитированной термической саже / Т.Д. Хохлова, ЛеТхиХиен // Вестник МГУ. – 2007.- Сер. 2. – Химия. – Т. 48. - №3. - С.157-161.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. - М.: Химия, 1989. – 454 с.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей - М: Мир, 1979.-568 с.