

УДК [544.726: 547.458.8]: 661.728.7(575.2)

АДСОРБЦИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО, ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА НЕБЕЛЁНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ КЫРГЫЗСТАНА

С.О. Карабаев, И.М. Локина, А.А. Осмоналиева, Д.А. Субанкулова

Исследована изотермическая адсорбция метиленового голубого, ионов меди (II), никеля (II), кадмия (II) из водных растворов на диспергированных образцах небелёной целлюлозы, выделенных из соломы пшеницы, шелухи риса и фасоли. Показано, что площади поверхности исследованных образцов целлюлозы, определённых по метиленовому голубому, незначительно отличаются друг от друга. Сделано предположение о возможности как процессов ионного обмена, так и необменного связывания ионов тяжёлых металлов на поверхностных адсорбционных центрах исследуемых сорбентов.

Ключевые слова: ионы тяжёлых металлов; метиленовый голубой; небелёная целлюлоза; адсорбция; площадь поверхности.

КЫРГЫЗСТАНДЫН ӨСҮМДҮК СЫРЬЕСУНАН АЛЫНГАН АГАРТЫЛБАГАН ЦЕЛЛЮЛОЗАДА МЕТИЛЕН КӨГҮЛТҮРҮНҮН, ООР МЕТАЛДАРДЫН ИОНДОРУНУН АДСОРБЦИЯСЫ

С.О. Карабаев, И.М. Локина, А.А. Осмоналиева, Д.А. Субанкулова

Бул макалада буудайдын саманынан, күрүчтүн жана төө буурчактын кабыкчасынан алынган агартылбаган целлюлозанын майдаланган үлгүлөрүнүн суудагы эритмелеринде метилен көгүлтүрүнүн, жездин (II), никелдин (II), кадмийдин (II) иондорунун изотермиялык адсорбциясы изилденди. Метилен көгүлтүрү боюнча изилденген целлюлозанын үлгүлөрүнүн үстүңкү бети бири биринен кичине болсо да айырмалангандыгы көрсөтүлдү. Изилденүүчү сорбенттердин үстүңкү адсорбциондук борборлорунда ион алмашуу процесси жана ошондой эле оор металлдардын иондорунун алмашуу эмес байланыш процесси жүрөрү жөнүндө божомол кылынды.

Түйүндүү сөздөр: оор металлдардын иондору; метилен көгүлтүрү; агартылбаган целлюлоза; адсорбция; үстүңкү беттин аянты.

ADSORPTION OF METHYLENE BLUE, HEAVY METAL IONS ON UNBLEACHED CELLULOSE FROM PLANT RAW MATERIALS OF KYRGYZSTAN

S.O. Karabaev, I.M. Lokshina, A.A. Osmonaliev, D.A. Subankulova

The isothermal adsorption of methylene blue, copper (II), nickel (II), cadmium (II) ions from aqueous solutions on dispersed samples of unbleached cellulose extracted from wheat straw, rice and beans husk has been researched. It is shown that the surface area of the studied samples of cellulose, determined by methylene blue, slightly differ from each other. It is suggested the possibility as an ion exchange processes and non exchangeable binding of heavy metal ions by surface adsorption centers of studied sorbents.

Keywords: heavy metal ions; methylene blue; unbleached cellulose; adsorption; surface area.

Введение. В работе [1] приведена физико-химическая характеристика небелёной целлюлозы, выделенной из растительного сырья Кыргызстана. Анализ морфологической струк-

туры, размеров и форм частиц показал, что диспергированные образцы небелёной целлюлозы из соломы пшеницы (НЦСПд) и шелухи фасоли (НЦШФд), представляют собой отдельные

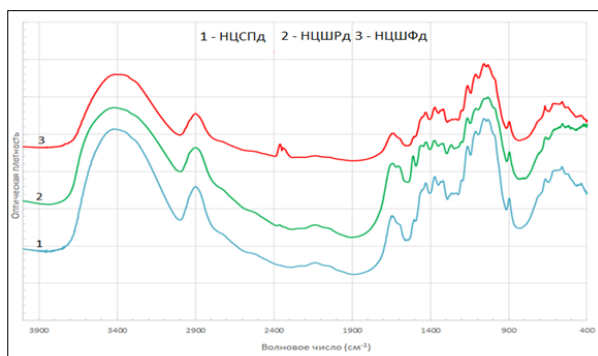


Рисунок 1 – ИК-спектры диспергированных образцов небелёных целлюлоз: 1 – из соломы пшеницы, 2 – из шелухи риса, 3 – из шелухи фасоли

волокна различной длины и толщины, а также их конгломераты. Вместе с тем, отдельные волокна в диспергированном образце небелёной целлюлозы из шелухи риса (НЦШР) не наблюдаются.

Энергодисперсионные спектры образцов небелёных целлюлоз из соломы пшеницы, шелухи фасоли и риса, соответственно, показывают небольшие различия в локальных составах по макроэлементам: С, О, Si [1]. При этом ИК-спектры по большинству характеристических полос идентичны и соответствуют целлюлозе, выделенной из растительного сырья. Отсутствие в спектре небелёной целлюлозы соломы пшеницы полос поглощения, характеризующих ароматические структуры и уроновые кислоты, является дополнительным свидетельством возможности получения целлюлозы высокой чистоты из однолетних злаковых растений делигнификацией в водно-щелочной среде.

Настоящая работа является продолжением [1], и посвящена исследованию сорбционных свойств диспергированных образцов небелёных целлюлоз из соломы пшеницы, шелухи фасоли и риса.

Обсуждение результатов. Полезной структурной характеристикой целлюлоз является их индекс и степень кристалличности [2]. Эти величины, в дополнении к данным работы [1], были рассчитаны по методу Нельсона и О’Коннора [3] при использовании ИК-спектров небелёных целлюлоз из соломы пшеницы, шелухи риса и фасоли, представленных на рисунке 1.

Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Индексы и степени кристалличности диспергированных образцов небелёных целлюлоз из соломы пшеницы, шелухи фасоли и риса

Наименование образца	Индекс кристалличности A_{1430}/A_{900}	Степень кристалличности A_{1370}/A_{2900}
НЦСПд	1,1	0,3
НЦШРд	1,2	0,4
НЦШФд	0,9	0,2

Из данных таблицы 1 видно, что по индексу и степени кристалличности, с учетом погрешности их определения, исследуемые диспергированные образцы небелёной целлюлозы, выделенные из соломы пшеницы, шелухи риса и фасоли, мало чем отличаются друг от друга.

Определение площади поверхности исследуемых образцов небелёных целлюлоз осуществляли адсорбционным методом. В качестве адсорбата (зондовой частицы) выбран тиазиновый краситель – метиленовый голубой. Методики проведения адсорбции из растворов на твердом адсорбенте, колориметрическое определение составов водных растворов зондовой частицы описаны в [3, 4]. Величину удельных адсорбций рассчитывали по уравнению (1):

$$a = \frac{(C_0 - C_p)}{m} \cdot V \cdot 1000,$$

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.

Зависимости величин адсорбций метиленового голубого на диспергированных образцах небелёных целлюлоз из соломы пшеницы, шелухи риса и фасоли от равновесных концентраций адсорбата в водных растворах, приведены на рисунке 2.

На рисунке видно, что наблюдаются изотермы адсорбций как вогнутого, так и выпуклого типа. При этом линейаризация экспериментальных данных в координатах уравнения Ленгмюра во всех случаях оказалась невозможной. С учетом морфологических особенностей поверхности исследуемых сорбентов [1], полученный

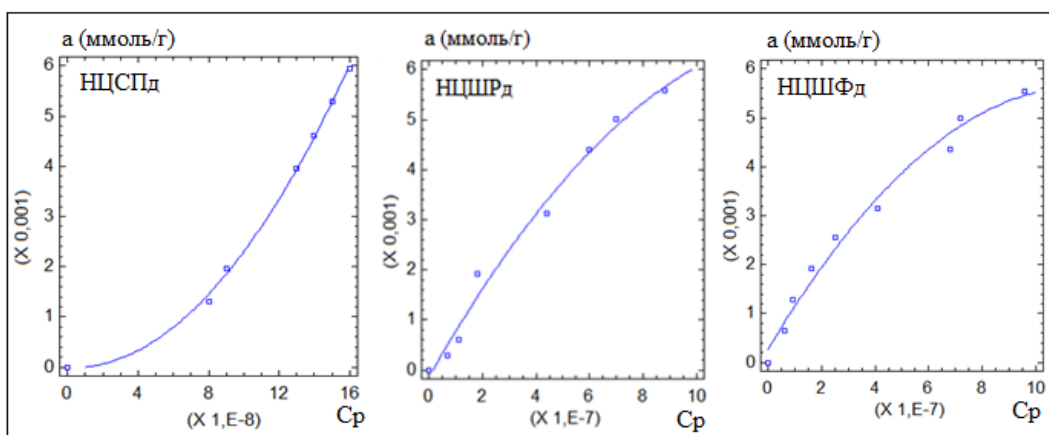


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции метиленового голубого из водных растворов на диспергированных образцах небелёных целлюлоз

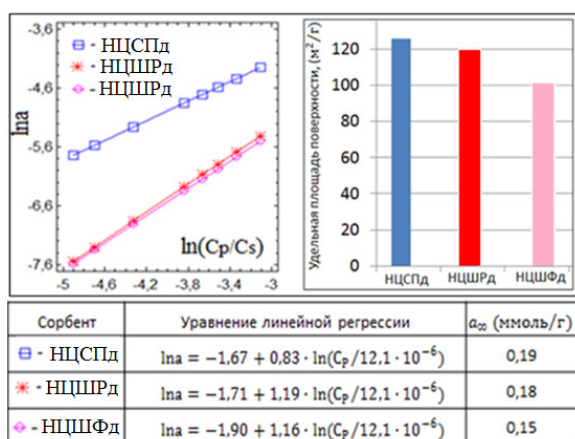


Рисунок 3 – Адсорбция метиленового голубого на диспергированных образцах небелёных целлюлоз в координатах уравнения Дубинина–Радускевича

результат позволяет считать, что адсорбция зондовой частицы реализуется как по поверхности, так и в порах, в пространствах между волокнами исследуемых объектов. Для того чтобы оценить максимальное значение удельной площади поверхности диспергированных образцов небелёных целлюлоз, необходимы данные о величинах предельных адсорбций зондовой частицы на этих поверхностях. В связи с этим, зависимости, представленные на рисунке 2, линеаризовались в координатах уравнения Дубинина–Радускевича [5]. Соответствующие уравнения линейной регрессии, предельные значения адсорбций метиленового голубого на диспергированных образцах целлюлоз, приведены на рисунке 3.

Там же приведены предельные значения удельной площади поверхности исследуемых сорбентов (рассчитанные по уравнению (2):

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

где N_A – число Авогадро; a_{∞} – предельная адсорбция, (ммоль/г); $\omega = 1,1$ – площадка, занимаемая одной молекулой метиленового голубого [6].

Из гистограммы на рисунке 3 легко видеть, что площади поверхности исследуемых диспергированных образцов небелёной целлюлозы мало отличаются друг от друга. Это связано с тем, что содержание небелёной целлюлозы, как основного компонента, в исследуемых образцах сорбентов, с учетом их влажности и зольности, практически одинаково [1].

Изучение адсорбции ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} из водных растворов на диспергированных образцах небелёных целлюлоз проводили в статических условиях. Для этого в серии водных растворов хлоридов двухзарядных ионов с заданными концентрациями, объемом 50 мл, добавляли навески адсорбента массой 0,1 г. Гетерогенное равновесие в системе адсорбент – адсорбат устанавливали в течение 24 часов в сушевоздушном термостате марки ТС – 80М при $T = 298K$. При этом первые два часа фазы перемешивали через каждые 15 минут. После установления равновесия, фазы отделяли друг от друга при использовании шприцевого фильтра с размерами пор 1,2 мкм. Концентрацию ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} после адсорбции на диспергированных образцах небелёных целлюлоз определяли трилонометрическим титрованием.

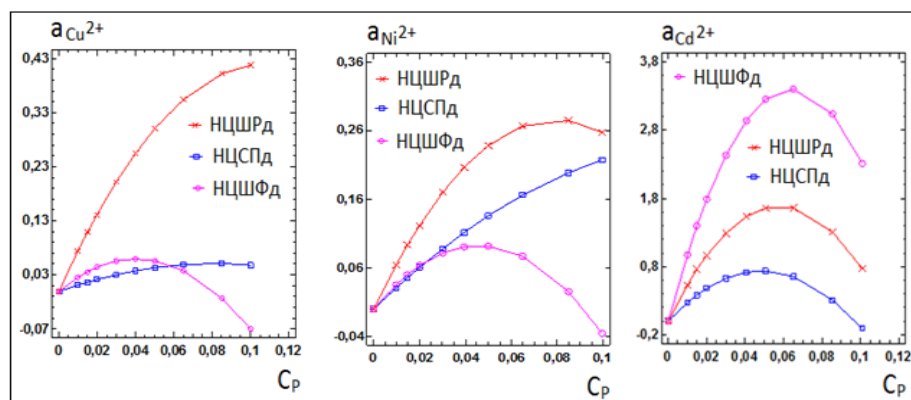


Рисунок 4 – Изотермы адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на диспергированных образцах небелёных целлюлоз из шелухи риса (НЦШРД), шелухи фасоли (НЦШФД), соломы пшеницы (НЦСПД)

Средние значения величин адсорбций, как результат параллельных испытаний, показаны на рисунке 4 в зависимости от равновесных концентраций ионов тяжелых металлов в водных растворах. Легко видеть, что наблюдаются изотермы адсорбций Ленгмюровского типа. При этом за исключением ионов кадмия, адсорбция ионов меди и никеля на диспергированном образце шелухи риса заметно больше, чем на диспергированных образцах соломы пшеницы и шелухи фасоли. В целом, можно отметить, что для всех диспергированных образцов небелёных целлюлоз наблюдается адсорбция ионов согласно ряду:

$$a_{Cd^{2+}} > a_{Cu^{2+}} > a_{Ni^{2+}}.$$

Для полноты характеристики исследуемых гетерогенных равновесий осуществлялся рН-метрический контроль растворов до и после адсорбции на твердых адсорбентах. Измерения показали неизменность рН водных растворов ионов тяжелых металлов до и после адсорбции на исследуемых сорбентах. Таким образом, неоднозначность кислотно-основных проявлений диспергированных образцов небелёных целлюлоз при их контактах с водными растворами электролитов говорит о возможности, как процессов ионного обмена, так и необменного связывания ионов тяжелых металлов на поверхностных адсорбционных центрах исследуемых сорбентов органической и неорганической природы [7, 8].

Литература

1. Карабаев С.О. Физико-химическая характеристика небелёной целлюлозы из растительного сырья Кыргызстана / С.О. Карабаев, И.М. Локшина, Д.А. Субанкулова, А.А. Осмоналиева // Вестник КРСУ. 2018. Т. 18. № 12. С. 55–59.

2. Байкыз Н. Целлюлоза и ее производные: в 2 т. / Н. Байкыз, Л. Сегал. М.: Мир, 1974. Т. 1. 499 с.
3. Локшина И.М. Адсорбция ионов тяжелых металлов, органических катионов на исходном и модифицированном образцах МКЦ / И.М., Локшина С.О. Карабаев, Е.С. Андреева, И.П. Гайнуллина, Д.А. Субанкулова // Вестник КРСУ. 2016. Т. 16. № 1. С. 94–98.
4. Локшина И.М. Адсорбция красителей на микрокристаллической целлюлозе / И.М. Локшина, Д.А. Субанкулова, А.А. Осмоналиева, А.О. Ашимова // Вестник КНУ им. Ж. Баласагына. 2016. № 4(87). С. 37–47.
5. Пальтиель Л.Р. Коллоидная химия: учебное пособие / Л.Р. Пальтиель, Г.С. Зенин, Н.Ф. Волынец. СПб.: СЗТУ, 2004.
6. Карабаев С.О. Сопоставительная характеристика удельной площади поверхности гуминовой кислоты, гумина бурого угля Кара-Кече / С.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, И.М. Локшина, А.К. Джунушалиева // Вестник КРСУ. 2017. Т. 17. № 8. С. 154–158.
7. Никифорова Т.Е. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов / Т.Е. Никифорова, Н.А. Багровская, В.А. Козлов, С.А. Лилин // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 5–14.
8. Карабаев С.О. Процессы связывания ионов меди, никеля, кадмия на гумине и гуминовой кислоте угля Кара-Кече / С.О. Карабаев, Д.А. Субанкулова, И.П. Гайнуллина, А.К. Джунушалиева // Вестник КНУ им. Жусупа Баласагына. 2018. Т. 18. № 4(96). С. 125–130.