

ӨОЖ 544.77

¹Қ.Б. Қоржынбаева, ¹Р. Медетхан, ²М.Я. Диаз, ¹С.М. Тәжібаева*, ¹Қ.Б. Мұсабеков¹әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.,²Сантьяго де Компостела университеті, Испания, Сантьяго де Компостела қ.

*E-mail: tazhibayeva_s@mail.ru

Диатомит бетінде метилен көгі адсорбциясының жағдайын оңтайландыру

Метилен көгі бояуының диатомит бетіндегі адсорбциясы зерттелді. Адсорбция диатомит бөлшектерінің теріс зарядты силанол топтарымен метилен көгінің катиондарының арасындағы электростатикалық әрекеттесулер арқылы жүретіндігі көрсетілді. Адсорбцияның пәрмендігіне орта рН-ның әсерін зерттеу адсорбция мәнінің рН өскен сайын жоғарылайтындығын көрсетті. Метилен көгі – диатомит жүйесінде бояудың концентрациясына байланысты адсорбциямен қатар бояу ассоциаттары мен диатомит бөлшектері арасында гетерокоагуляция үрдісі жүру мүмкіндігі көрсетілді.

Түйін сөздер: метилен көгі, адсорбция, диатомит, силанол топтары, гетерокоагуляция.

K.B. Korzhynbayeva, R. Medetkhan, M.Ya. Diaz, S.M. Tazhibayeva, K.B. Musabekov

Optimization of conditions of methylene blue adsorption on the surface of diatomite

The adsorption of methylene blue dye on the surface of diatomite was studied. Adsorption takes place due to the electrostatic interaction of dye cations and silanolic groups of diatomite. Investigation of the influence of pH on the adsorption efficiency showed that the amount of adsorption increased with pH increasing. The possibility of heterocoagulation associates dye and particles of diatomite in the system methylene blue – diatomite with adsorption processes was considered.

Keywords: methylene blue, adsorption, diatomite, silanol groups, heterocoagulation.

К.Б. Коржынбаева, Р. Медетхан, М.Я. Диаз, С.М. Тажибаева, К.Б. Мусабеков

Оптимизация условий адсорбции метиленового голубого на поверхности диатомита

Изучена адсорбция красителя метиленового голубого на поверхности диатомита. Установлено, что адсорбция протекает за счет электростатического взаимодействия катионов красителя и силанольных групп диатомита. Исследование влияния рН среды на эффективность адсорбции показало, что величины адсорбции повышаются с ростом рН среды. Рассмотрена возможность протекания в системе метиленовый голубой – диатомит наряду с адсорбционными процессами гетерокоагуляции ассоциатов красителя и частиц диатомита.

Ключевые слова: метиленовый голубой, адсорбция, диатомит, силанольные группы, гетерокоагуляция.

Кіріспе

Қазіргі заманда өндіріс суларында тірі ағзаларға және қоршаған ортаға қауіпті әсер тигізетін ауыр металл иондары және детергенттер, бояулар, фенолдар сияқты органикалық заттар көп мөлшерде жинақталады [1, 2]. Суды металл иондарынан тазартуға арналған зерттеулер жеткілікті болғанымен [3], одан бояуларды бөліп алуға бағытталған жұмыстар жоқтың қасы. Осыған орай жұмыста метилен көгі бояуының диатомит бетіндегі адсорбциясы қарастырылды.

Тәжірибелік бөлім

Зерттеу нысандары. Жұмыста бояу ретінде метилен көгі қолданылды. Адсорбент ретінде Мұғалжар кен орнының диатомиті пайдаланылды.

Зерттеу әдістері. Спектрофотометрия. Метилен көгі ерітінділерінің оптикалық тығыздығын анықтау UV-7504 спектрофотометрінде жүргізілді. Зерттеулерде ұзындығы, ені және биіктігі сәйкесінше 2×1×3 см болатын кювета қолданылды. Өлшеулер ±0,001% дәлдікпен жүргізілді.

Электронды-микроскопиялық түсірілімдер. Диатомит бөлшектерінің электронды-микроскопиялық суреті электронда – зондты микроанализатор (ІСХА-Э 334) арқылы алынды.

Электрофорез. Диатомит бетінің заряды электрофорез әдісімен анықталды. Ол үшін минреал бөлшектерінің электр өрісіндегі жылжымалылығы анықталды.

Электркінетикалық потенциал мәні (ζ) Гельмгольц-Смолуховский теңдеуі бойынша есептелді.

Адсорбция. Метилен көгінің статикалық жағдайдағы адсорбциясы 298 К-де анықталды. Ол үшін диатомит үлгілері C_1 концентрациялы ерітінділерге салынып, араластырылды. 2 сағаттан кейін адсорбент ерітінділерден бөлініп, адсорбцияланбаған бояудың концентрациясы C_2 анықталды. Адсорбция мәні келесі формула бойынша табылды:

$$A = \frac{C_1 - C_2}{m} \cdot V,$$

мұндағы m – диатомит массасы, г;

V – адсорбция үшін қолданылған ерітінді көлемі, мл.

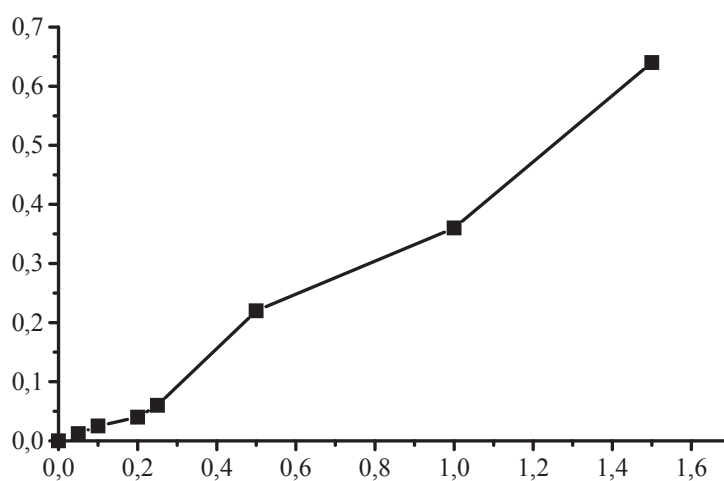
Нәтижелерді талқылау

Бояудың адсорбциясын зерттеуде негізгі қиындық оның сорбциясын бағалауға ыңғайлы концентрациясын табу, себебі оның төмен концентрациясының өзінде ерітінділерінің оптикалық тығыздығы өте жоғары (1-кесте). Кестеден көрініп тұрғандай, 640 нм толқын ұзындығында $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л концентрациялы ерітіндінің оптикалық тығыздығы максималды мәнге иеленеді, $D=0,79$. Сол себепті адсорбцияны бағалау үшін $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л концентрациялар аралығы алынды, ал оптикалық тығыздық 640 нм-де өлшенді.

1-кесте – Метилен көгінің оптикалық тығыздығының толқын ұзындығына тәуелділігі.
 $C_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л

λ , нм	320	360	400	440	480	520	560	600	640	680
D	0,29	0,06	0,05	0,05	0,07	0,08	0,21	0,55	0,79	0,59

$A \cdot 10^4$, ммоль/г

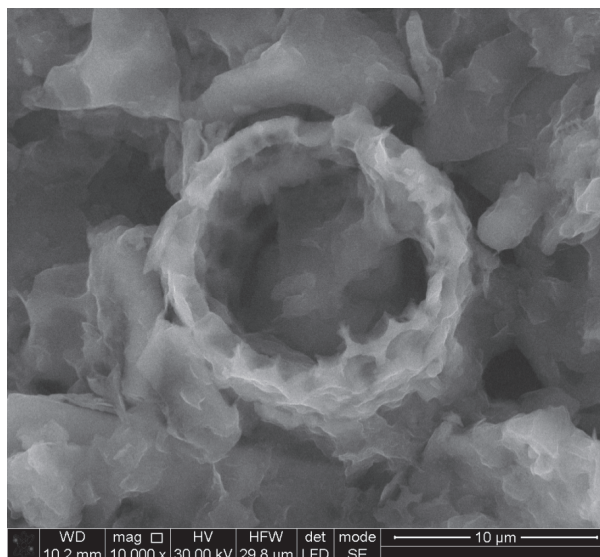


$C \cdot 10^5$, моль/л

1-сурет – Метилен көгінің диатомит бетіндегі адсорбциясының қисығы,
 $C_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Метилен көгінің диатомит бетіндегі адсорбция қисығы 1-суретте берілген. 1г минерал бетіндегі адсорбция шамасы $0,01 \cdot 10^{-4}$ ммоль/г-нан $0,63 \cdot 10^{-4}$ ммоль/г-ге дейін өсіп отыр. Бірақ бұл адсорбция қисығының ерекшелігі оның

пішінінің S-тәрізділігі және беттің қанығуына сәйкес болатын платоның жоқтығы. Сол себепті адсорбция изотермасы Ленгмюр бойынша өңделіп, максималды адсорбция анықталды, оның мәні $1,45 \cdot 10^{-4}$ ммоль/г құрады.



2 сурет – Диатомиттің электронды-микроскопиялық суреті

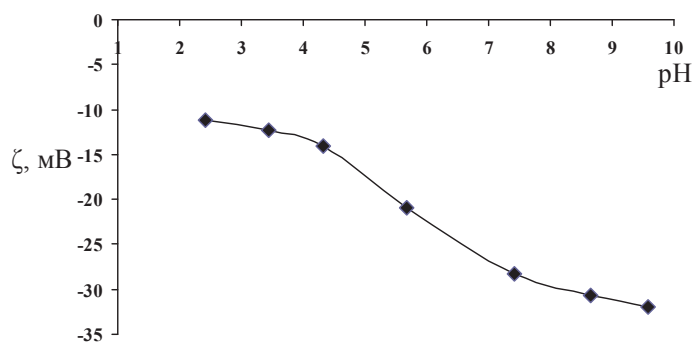
Диатомиттің өзіне келетін болсақ, олеуекті табиғи минерал. Кеуектерінің өлшемі бірнеше нанометрден 2-3 микрометрге дейін

жетеді (2-сурет). Химиялық құрамы: 65,83% SiO_2 және 8,66% Al_2O_3 . Қалған оксидтер 0,5-3,0% шамасында (1 кесте).

2-кесте – Диатомиттің химиялық құрамы

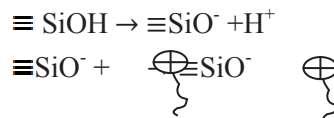
Құрамы	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	Cl_2	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
Мөлшері %	0,75	1,01	8,66	65,83	0,56	1,16	0,47	0,49	2,98	0,75

Диатомит бөлшектері бетінің заряды теріс, ξ - потенциалы -21мВ-ке тең (3-сурет), ал сулы суспензияларының рН-ы 5,7-ге тең.



3 сурет – Диатомит бөлшектерінің электркинетикалық потенциалының орта рН-на тәуелділігі

Метилен көгі катиондық бояуларға жатады, оның оң зарядын $=N^+$ атомы қамтамасыз етеді. Олай болса бояу молекулаларының диатомит бетіндегі адсорбциясын минералдан теріс зарядты силанол топтарымен



Адсорбцияның пәрменділігіне әртүрлі факторлар әсер етуі мүмкін: ерітіндінің бастапқы концентрациясы, ортаның рН-ы, фазалардың жанасу уақыты және т.б.

Төмен және жоғары концентрациялардағы адсорбция мәндері алшақтығын (1-сурет) бояу молекулаларының БАЗ молекулалары сияқты дифильділігімен түсіндіруге болады. Әдебиеттен [4] адсорбция барысында адсорбцияланатын молекулалар алдыңғы адсорбцияланған молекулалар қасына қонатындығы белгілі. Бұл фактінің өзі бояу молекулаларының арасында гидрофобтық әрекеттесулердің басты рөл ойнайтын-

оң зарядты метилен көгі иондарының арасында пайда болатын электростатикалық әрекеттесулермен түсіндіруге болады. Яғни адсорбция мына сызба- нұсқа бойынша жүруі мүмкін:

дығын көрсетеді. Олай болса бояуларда БАЗ ерітінділеріндегі мицелла түзуге ұқсас өзара ассоциация жүреді деп болжауға болады. Сол себепті бояудың жоғары концентрациясында адсорбция күрт жоғарылап отыр.

Осыған сәйкес бояудың судан бөліну дәрежесі де өсіп отыр (3-кесте). Егер төмен концентрацияларда (0,05 ммоль/л) бөліну дәрежесі 56,1% болса, жоғары концентрацияларда 0,5 ммоль/л судың бояудан тазалану дәрежесі 92,6% құрайды. Диатомит бетінен метилен көгінің десорбциясы 9,6-18,3% аралығында жатыр.

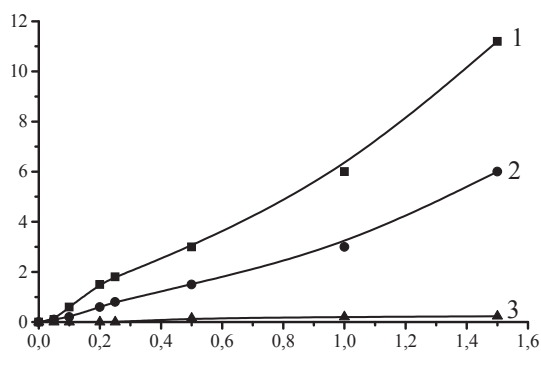
3 кесте – Метилен көгін диатомит көмегімен судан бөлу

C_1 , ммоль/л	C_2 , ммоль/л	ΔC , ммоль/л	R, %	D, %
0,05	0,022	0,028	56,1	18,3
0,1	0,04	0,06	60,0	15,4
0,2	0,056	0,144	72,4	13,6
0,25	0,045	0,205	82,3	11,9
0,5	0,037	0,463	92,6	10,6
1	0,04	0,96	96,3	9,6
1,5	0,045	1,455	97,0	10,7

Метилен көгі молекулаларының ассоциациясының адсорбция пәрмендігіне әсерін адсорбция

жүретін ыдыстың беттік ауданын өзгерту тәжірибелерінен байқауға болады (4 сурет).

$A \cdot 10^4$, ммоль/г

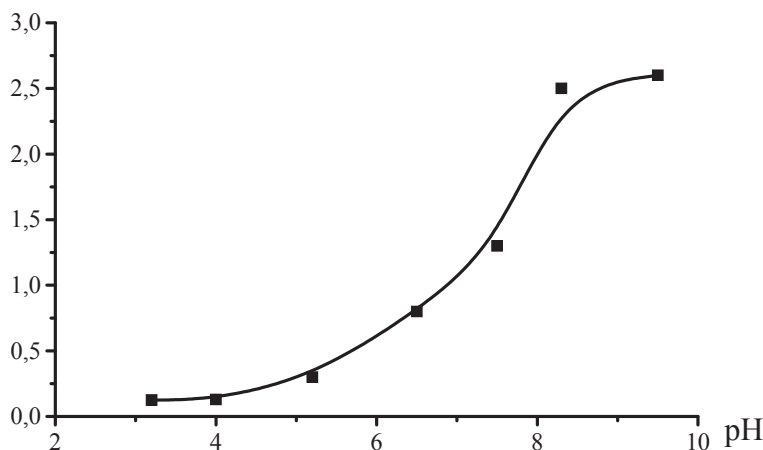


4 сурет – Метилен көгінің диатомит бетіндегі адсорбциясының беттік аудан шамасына тәуелділігі: $S_1=72,3 \text{ см}^2$ (1); $S_2=40,72 \text{ см}^2$ (2); $S_3=13,2 \text{ см}^2$ (3)

Адсорбция жүретін ыдыс бетінің ауданын 6 есе ұлғайту адсорбция мәнін бір реттілікке жоғарылатып отыр. Бояу молекулалары дифильді болғандықтан су ерітінділерде сұйық/газ шекарасына ұмтылып, онда мономолекулалық

қабат түзеді. Бұл жеке молекулалардың диатомит бетіне қонуының көлемдегі ассоциацияланған агрегаттардың адсорбциясына қарағанда ықтималдығы жоғары. Сол себепті жанасу беті үлкейген сайын адсорбция да өсе береді.

$A \cdot 10^4$, ммоль/г



5 сурет – Метилен көгінің диатомит бетінде pH-қа тәуелді адсорбциялану қисығы, $m_d=1$ г, $V_e=10$ мл

Адсорбция үрдісінің пәрмендігін өзгерту үшін қышқылдығы әртүрлі ерітінділерде адсорбция қарастырылды (5-сурет). Ортаның pH-ы 3-4 болғанда адсорбция минималды мәнге, ал pH 8-9 шамасында максималды мәнге жетті. Қышқыл ортада адсорбцияның төмендеуін диатомиттің теріс зарядты топтарымен әрекеттесуге оң зарядты бояу иондары мен H^+ -иондардың бәсекелесуімен түсіндіруге болады. Өйткені диатомиттің силанол топтары қышқылдың H^+ -иондарымен протонданады: $\equiv SiOH + H^+ \rightarrow \equiv SiOH_2^+$. Ал негіздік ортада, керісінше, диссоциация жүреді: $\equiv SiOH + OH^- \rightarrow \equiv SiO^- + H_2O$.

Диатомит бетінде теріс зарядты функционал топтарының көбеюуі, әрине, сілтілік ортада адсорбция мәнінің жоғарылауына апарады.

Диатомит бөлшектерінің бетіндегі теріс зарядтылығы және жоғары кеуектілігі олардың суспензияларына агрегативтік тұрақтылық береді: сол себепті диатомит суспензияларының тұрақтылығы ұзақ уақыт бойы сақталады. Ал метилен көгі бояуының ассоциацияға бейімділігі жоғарыда негізделді. Молекула өлшемдері үлкен болған-

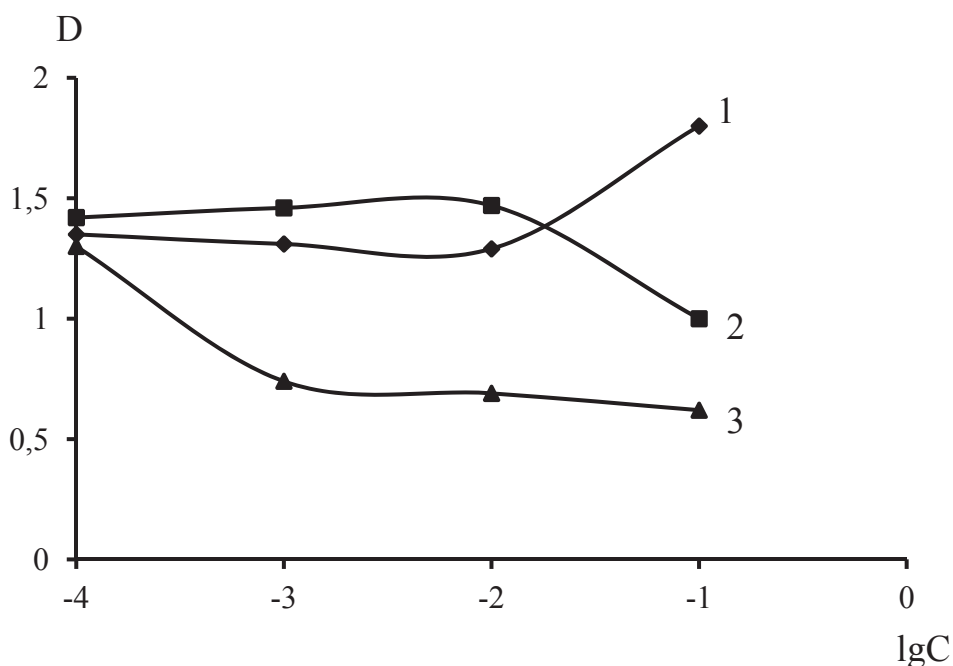
дықтан олардың ассоциаттарының ірі болатындығы сөзсіз.

Осының негізінде диатомит суспензиялары мен метилен көгі ерітінділерін араластырғанда адсорбциямен қатар диатомит бөлшектері мен бояу ассоциаттарының гетерокоагуляциясы жүруі мүмкін деп болжауға болады.

Бояу ассоциаттарының коагуляцияға ұшырау мүмкіндігін дәлелдеу үшін оның

10^{-4} моль/л концентрациялы ерітіндісінің тұрақтылығын $NaCl$, Na_2SO_4 және Na_3PO_4 қатысында бақыладық (6-сурет).

Жүйенің оптикалық тығыздығы 1-1-валентті электролит қатысында аздап өседі, ал Na_2SO_4 қатысында оптикалық тығыздық жоғарылап, электролиттің 0,1 моль/л мөлшерінен кейін күрт төмендей бастады. Бұл көрініс кәдімгі электролитті коагуляцияға тән жүйенің алдымен лайланып, одан кейін тұнбаға түсуі. Ал жоғары зарядты PO_4^{3-} қатысында электролиттің 10^{-3} моль/л концентрациясында оптикалық тығыздық төмендеп, бояу тұнбаға түсті.



6 сурет – Метилен көгінің агрегативтік тұрақтығына NaCl (1), Na₂SO₄ (2), Na₃PO₄ (3) әсері, $\lambda=640$ нм

Сонымен, метилен көгі коагуляциясының табалдырығы 2 және 3 зарядты иондар үшін $1 \cdot 10^{-1}$ және $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л құрауы коагуляцияның Шульце-Гарди ережесіне толығымен сәйкес жүретіндігін көрсетеді. Ал электролиттердің бояуға әсерін олардың коагуляциялық қабілетімен ү сипаттауға болады. Ол – коагуляция табалдырығына кері шама және SO_4^{2+} пен PO_4^{3-} иондары үшін 10:1000 қатынасында болды:

$$\gamma_2 = \frac{1}{1 \cdot 10^{-1}} = 10$$

$$\gamma_3 = \frac{1}{1 \cdot 10^{-3}} = 1000$$

Бұл көрсеткіштер метилен көгі бояуының электролиттермен коагуляцияланатындығын және теріс зарядты диатомит бөлшектерінің ұсақ бөлігімен гетерокоагуляция механизмі

бойынша біріге алатындығын дәлелдейді. Гетерокоагуляцияның дәлелі ретінде агрегативті тұрақты диатомит суспензиясының бояу әсерінен шөгуін де атауға болады.

Сонымен, метилен көгінің диатомит бетіндегі адсорбциясында иондардың адсорбциясымен қатар қарсы зарядталған диатомит бөлшектері мен бояу ассоциаттарының коагуляциясы жүруі мүмкін. Бояудың төмен концентрациясында сорбциялық, ал жоғары концентрацияларында коагуляциялық үрдістер басым болады. Ал адсорбцияның өзі бояу молекулалары мен диатомит бетінің силанол топтарының арасындағы электростатикалық әрекеттесулермен негізделеді. Адсорбциялық үрдістің пәрменділігі бояудың концентрациясына, жанасу бетінің ауданына және органның рН-ына тәуелді.

Әдебиеттер

- 1 Irani M., Amjadi M., Mousaviana M. Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite // Chemical Engineering Journal – 2011. – Vol. 178. – P.317– 323.
- 2 Namora A., Gamouz A., Frangiea S., Martineza V., Valientea L., Web O. Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water // Journal of Hazardous Materials – 2012. – Vol. 241– 242. – P. 14– 31.
- 3 Wang J., Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future // Biotechnology Advances – 2009. – Vol. 27. – P. 195-226.
- 4 Chen G., Pan J., Han B., and Yan H. Adsorption of methylene blue on montmorillonite // – Journal of Dispersion Science and Technology – 1999. – Vol. 20. – P. 1179–1187.