

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ СОСНОВЫМ
ЛИГНИНОМ

Н. А. ПОНЬКИНА, К. А. ИОЙЛЕВА, Ю. Е. ГАРДИН,

Петрозаводский государственный университет

И. Л. ЛАПИДЕС, Н. Ф. КОМШИЛОВ

Институт леса Карельского филиала АН СССР

Изучение физических свойств лигнина, в частности, его адсорбционного взаимодействия с различными веществами, является, как нам кажется, не менее важной задачей, чем исследование его химических свойств.

В настоящей работе изучалась колориметрическим методом адсорбция различных органических красителей сосновым лигнином из водных растворов. Использовался фотоэлектрический колориметр ФЭК-М. При помощи стандартных растворов строился градуировочный график в координатах: концентрация растворов — оптическая плотность, по которому определялась концентрация раствора после наступления равновесия.

В колбы вносились навески адсорбента по 700 мг и заливались 50 мл раствора известной концентрации. Затем колбы слегка взбалтывались и, плотно закрытые, стояли до установления равновесия. Время установления адсорбционного равновесия определялось по кривой кинетики адсорбции (рис. 1); кинетика изучалась для одной концентрации.

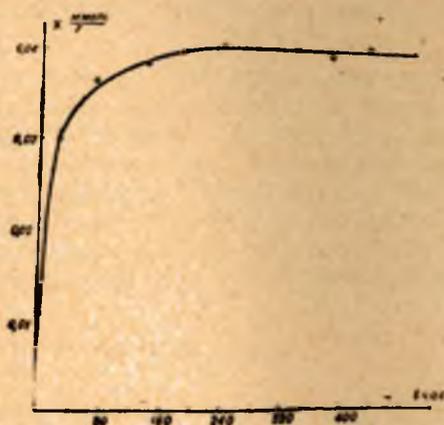


Рис. 1. Кинетика адсорбции метиленового голубого на сульфатном лигнине. X — адсорбция; t — время.

В качестве адсорбентов исследовались сульфатный и гидролизный лигнины сосны, получение и очистка которых описаны в нашей предыдущей работе [3]. Адсорбатами были красители: метиленовый голубой, сафранин, основной ярко-зеленый (бриллиантовый зеленый), родамин С, кислотный хром синий и трипановый голубой (трипан синий) [4]. Количество адсорбируемого красителя определялось по формуле:

$$X = \frac{(C_n - C_p) \cdot V}{m}$$

где X — количество красителя, адсорбированного 1 г лигнина, C_n — начальная концентрация раствора, C_p — концентрация раствора после установления адсорбционного равновесия, m — количество лигнина, V — объем раствора, которым заливается лигнин. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 2.

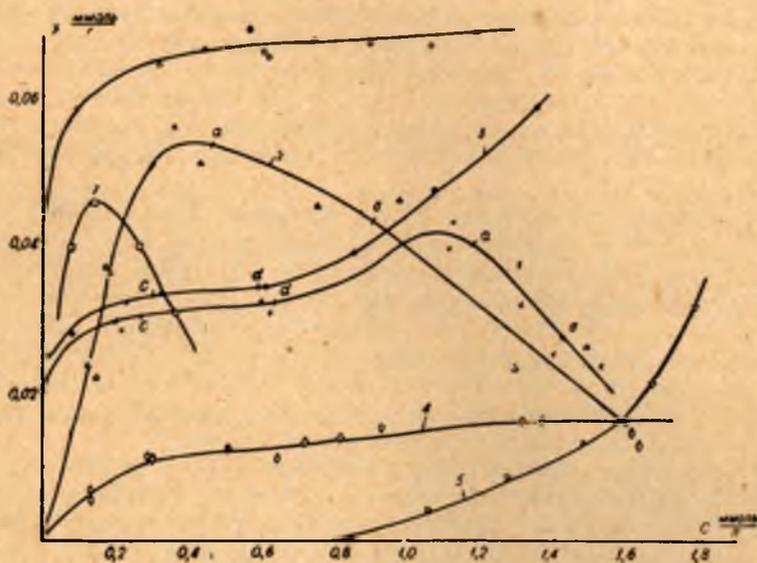


Рис. 2. Зависимость адсорбции красителей (X) от равновесной концентрации (C). Изотермы адсорбции на сульфатном лигнине: 1 — метиленового голубого; 2 — основного ярко-зеленого; 3 — сафранина; 4 — родамина С; 5 — кислотного хрома синего; 6 — изотерма адсорбции метиленового голубого на гидролизном лигнине; 7 — изотерма адсорбции метиленового голубого на еловом угле.

При адсорбции метиленового голубого и основного ярко-зеленого на сульфатном лигнине и метиленового голубого на угле изотермы проходят через максимум. Ход изотермы за максимумом следует приблизительно линейному закону (рис. 2).

Из определения адсорбции как избытка адсорбированного вещества в адсорбционном объеме по сравнению с его содержанием в равном объеме свободного равновесного раствора уравнение, связывающее адсорбцию X с полным содержанием адсорбированного вещества α в адсорбционном объеме V_α при концентрации C имеет вид:

$$X = a - Va C.$$

С ростом концентрации $C_{X_{\max}}$, величина a достигает предельного значения, а X начинает падать, причем из прямолинейного участка ав изотермы в координатах X, C можно определить адсорбционный объем Va как тангенс угла наклона:

$$Va = \frac{a - X}{C}.$$

Вычисление адсорбционного объема сульфатного лигнина по метиленовому голубому дает $48 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$, по основному ярко-зеленому $29 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$; адсорбционный объем угля по адсорбции метиленового голубого составляет $77 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$.

Изотерма адсорбции метиленового голубого на сульфатном лигнине в начальной области имеет ступеньку (cd на кривой 1, рис. 2), что можно объяснить переориентацией молекул в адсорбционном слое.

В максимуме на изотерме полное содержание адсорбата в адсорбционном слое достигает предела, при этом поверхность адсорбента практически насыщена растворенным веществом. В области больших концентраций (за максимумом) преимущественно адсорбируется растворитель.

Максимум на изотерме адсорбции основного ярко-зеленого (кривая 2, рис. 2) смещен в сторону меньших концентраций и расположен значительно выше. Смещение максимума можно объяснить тем, что молекулы этого красителя более крупные, чем молекулы метиленового голубого, и заполнение пор происходит при меньших концентрациях. Более крутой начальный ход изотермы может говорить о сильном по сравнению с метиленовым голубым взаимодействии молекул красителя основного ярко-зеленого с поверхностью лигнина. Этим же объясняется отсутствие ступеньки, характеризующей переориентацию молекул.

Для сравнения структуры пор древесного угля и лигнина была снята изотерма адсорбции метиленового голубого на еловом угле (кривая 7, рис. 2). Исследованию подвергался еловый уголь, проактивированный парами воды при 300°C с последующей просушкой при 300° . Этот уголь относится к I структурному типу и имеет удельную поверхность

$S = 250 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$ [2]. При этом была получена изотерма, проходящая через

максимум. Более крутой начальный ход изотермы адсорбции красителя на угле по сравнению с изотермой этого же красителя на лигнине указывает на то, что адсорбционный потенциал в порах угля выше. Следовательно, сульфатный лигнин более широкопористый (диаметр пор более 20 Å). На это же указывает смещение максимума в сторону меньших концентраций на изотерме адсорбции красителя на угле по сравнению с той же изотермой на лигнине.

Изотермы адсорбции сафранина, родамина С, кислотного хрома синего на сульфатном лигнине и изотерма адсорбции метиленового голубого на гидролизном лигнине не проходят через максимум.

Изотерма адсорбции сафранина на сульфатном лигнине (кривая 3, рис. 2) в начальной области почти совпадает с изотермой метиленового,

т. е. происходит переориентация молекул красителя в адсорбционном слое (участок cd на кривой). Можно предполагать, что в этой области произошло полное заполнение монослоя, причем переориентация молекул в монослое привела к возникновению новых адсорбционных центров, чем и объясняется резкое увеличение адсорбции с ростом концентрации.

Адсорбция родамина С на сульфатном лигнине (кривая 4, рис. 2) с ростом концентрации увеличивается, достигая предела при равновесной концентрации $1,1 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$. Максимальная величина адсорбции составляет $0,016 \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$.

Удельная поверхность сульфатного лигнина по адсорбции паров воды — порядка $70 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$ [3]. Значит, $0,016 \text{ ммоль}$ родамина при плотной упаковке в мономолекулярном слое должны занимать поверхность 70 м^2 , или «посадочная площадь» одной молекулы равна:

$$\frac{70 \cdot 10^{20}}{0,016 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \approx 700 \text{ \AA}^2.$$

Однако при любой ориентации молекула родамина никак не может занимать площадь более 300 \AA^2 . Это позволяет сделать вывод, что адсорбированный краситель лишь частично занимает адсорбционный объем или, иными словами, в данном случае не достигается плотная упаковка в мономолекулярном слое. Возможно, что это явление вызвано какими-то стерическими препятствиями, связанными с наличием карбоксильной группы в молекуле родамина С.

Краситель кислотный хром синий не адсорбируется сульфатным лигнином вплоть до равновесной концентрации $0,85 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$. При повышении концентрации адсорбция возрастает (кривая 5, рис. 2). Такой ход изотермы указывает на то, что при взаимодействии между молекулами красителя и поверхностью лигнина преобладают силы отталкивания. При больших концентрациях (начиная с $C_p = 0,85 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$) возможна адсорбция в порах с наибольшим потенциалом; адсорбированные молекулы красителя образуют адсорбционные центры, число и размеры которых увеличиваются.

Кислотный краситель трипановый голубой не адсорбируется при малых концентрациях.

Метиленовый голубой хорошо адсорбируется гидролизным лигнином (кривая 6, рис. 2). Адсорбция достигает предела $0,068 \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$ при равновесной концентрации $0,74 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$. Адсорбционное взаимодействие метиленового голубого с гидролизным лигнином более сильно, чем с сульфатным. Удельная поверхность гидролизного лигнина порядка 100 м^2 [3]; следовательно, «посадочная площадка» для метиленового голубого $200\text{—}250 \text{ \AA}^2$. Такой размер «посадочной площадки» позволяет предпо-

жить, что молекулы метиленового голубого лежат плоско и заполняют поверхность гидролизного лигнина сплошным мономолекулярным слоем.

В заключение следует отметить, что основные красители адсорбируются лигнином лучше и удерживаются прочнее, чем кислотные, что уже отмечалось Браунсом [1].

ВЫВОДЫ

1. Изучалась адсорбция органических красителей из водных растворов на сульфатном и гидролизном лигнинах сосны.

2. Объем пор сульфатного лигнина, вычисленный по адсорбции метиленового голубого, равен $48 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$ по адсорбции основного ярко-зеленого $29 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$.

3. Высказано предположение о возможности увеличения адсорбционной способности после заполнения мономолекулярного слоя, за счет переориентации молекул красителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Браунс Ф. Э. Химия лигнина. В сб.; «Химия древесины», т. 1. М.-Л., Гослесбумиздат, 1959, стр. 371.
2. Витоль Р. К., Иойлева К. А., Степанова Г. А., Лapidес И. Л. Адсорбционные свойства углей хвойных и лиственных пород, произрастающих в Карелии. В данном сборнике.
3. Иойлева К. А., Костенко Н. И., Лapidес И. Л., Комшилов Н. Ф. Исследование адсорбции паров воды сосновым лигнином. В данном сборнике.
4. Справочник химика, т. 3. М.-Л., Госхимиздат, 1952, стр. 1129.