

УДК 634.0.813:541.183.12

В. С. Лисова, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СУЛЬФИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

В разных областях науки и техники широко используются природные и синтетические сорбенты. Они нашли широкое применение в ряде процессов химической промышленности, в частности для очистки сточных вод и улавливания содержащихся в них ценных веществ. Весьма эффективно применение для этих целей хемосорбентов, обладающих высокой удельной поверхностью, что обеспечивает избирательность сорбции и сокращает длительность процесса.

Ряд исследователей [1—3] обращает внимание на хемосорбционные свойства модифицированных и немодифицированных природных материалов, таких, как древесные опилки, стебли кукурузы, кора деревьев, и рекомендуют использовать их для извлечения из сточных вод ионов тяжелых металлов. Однако приведенные в литературе данные позволяют сделать заключение, что для древесных опилок характерна низкая хемосорбция, а их модифицирование кислотой или щелочью, незначительно повышая сорбционные свойства, не приводит к эффективному поглощению ионов тяжелых металлов.

В нашей работе [4] сообщалось, что при сульфировании еловой древесины пиридинсульфотриоксидом в органической среде можно получить ионообменник (КД-1) со сравнительно высокой статической обменной емкостью (СОЕ).

Настоящая работа посвящена изучению физико-химических свойств нового ионита с целью определения области его применения.

В качестве объекта исследования была выбрана партия ионита с размером частиц 0,5—1,0 мм и следующим элементным составом: С 49,36%, Н 5,5%, N 0,9%, S 8,3%. Содержание сильнокислых групп в абсолютно сухом ионите по 0,2 н. NaCl составляет 2,1 мг-экв/г (СОЕ) [5].

Поскольку физические свойства ионитов имеют не менее важное значение в процессе эксплуатации, чем химические, целесообразно сравнить некоторые физические свойства исследуемого и широкоиспользуемого товарного ионита. Полученные данные (табл. 1) свидетельствуют о более высокой способности к набуханию исследуемого ионита, что

Таблица 1

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНИТОВ

Свойство	Исследуемый ионит [5, 6]	КУ-1 [7]
Влажность, %	5,6	30—40
Зольность, %	1,0	
Удельный объем набухшего ионита, см ³ /г	4,0—4,5	2,6—3,0
Насыпная плотность, г/см ³	0,3—0,35	0,65—0,75
Коэффициент набухания	4,5—5,0	3,0—3,5
Истинная плотность, г/см ³	1,1—1,15	

связано не только со строением матрицы, но и с большим содержанием в ней гидрофильных групп, связывающих воду. Испытания на химическую стойкость показали, что сульфодревесина нерастворима в воде, бензоле, ацетоне, этаноле.

Для определения времени достижения равновесия между твердым ионитом и сорбируемым раствором находили скорость ионообмена в статических условиях.

В несколько колб помещали точные навески ионита в Н-форме и заливали одинаковыми объемами 0,2 н. NaCl, точно отмеряя время приливания. Колбы помещали на вибрационный аппарат для встряхивания. Через определенные промежутки времени отбирали пробу и определяли СОЕ ионита.

Результаты, приведенные на рис. 1, показывают зависимость обменной емкости ионита от продолжительности его контакта с раствором. На графике хорошо видно, что равновесие достигается за 5 ч, однако в основном поглощение происходит в течение 1 ч. Высокую скорость обмена можно объяснить высокой степенью диссоциации функциональных групп и развитой удельной поверхностью ионита.

Для определения функциональности ионита проводили потенциометрическое титрование методом отдельных навесок.

В несколько колб вносили точные навески ионита в водородной форме и заливали их одинаковым объемом смеси 0,2 н. NaCl и 0,2 н. NaOH различного состава, т. е. заливали ионит растворами с постоянной ионной силой. Колбы, закрытые пробками, встряхивали до достижения неизменных значений pH раствора. Значения pH измеряли с помощью потенциометра pH-340 со стеклянным электродом. Все растворы готовили на дистиллированной воде, свободной от CO₂. По полученным данным строили кривую потенциометрического титрования, выражающую зависимость pH от объема добавленной щелочи.

Кривая потенциометрического титрования (рис. 2) имеет два перегиба, что свидетельствует о наличии двух типов кислых групп, которые диссоциируют при разных значениях pH (3,3 и 8,3). Начало ветви кривой в сильнокислой области указывает на наличие в ионите ионогенных групп с невысокими значениями рК, т. е. сульфоксильных и сульфатных групп, а конец ветви кривой в сильнощелочной области указывает на наличие в ионите слабокислых, по-видимому, фенольных, групп. На основании кривой титрования определили полную обменную емкость (ПОЕ) ионита в исследуемой области pH (6,9 мг-экв/г).

Для установления оптимальных условий поглощения ионов из растворов изучали зависимость сорбции ионов Ca²⁺ от pH среды.

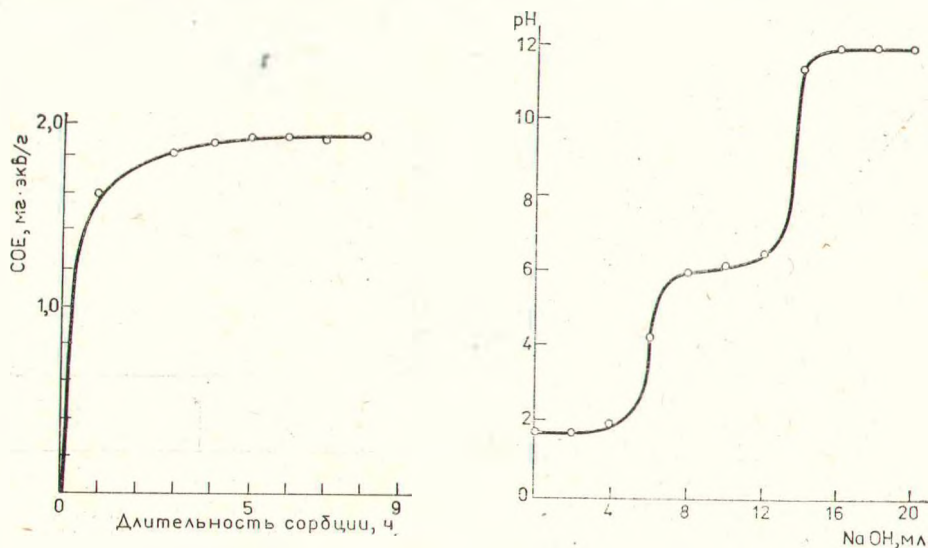


Рис. 1. Скорость сорбирования сульфированной древесиной Na⁺ из 0,2 н. NaCl.

Рис. 2. Потенциометрическое титрование сульфированной древесины.

Точные навески ионита, помещенные в колбы, заливали одинаковыми объемами растворов хлорида кальция с различными значениями рН и одинаковой концентрацией ионов кальция (0,04 н.). Колбы оставляли на 24 ч, периодически встряхивая. Содержание кальция в равновесном и исходном растворах определяли комплексометрически [8]. По данным титрования рассчитывали СОВ ионита.

Из данных, приведенных на рис. 3, следует, что максимальная хемосорбция ионов Ca^{2+} происходит в сильнощелочной области. Однако при высоких значениях рН ($\text{pH} > 10$) отмечается переход окрашенных веществ из ионита в раствор. При низких значениях рН сульфогруппы практически не диссоциируют, кроме того, в сильнокислой среде происходит гидролитическая деструкция древесины. Известно [9], что у ионита КУ-1 при рН 0,3—1,0 ионизировано около 50% всех сульфогрупп, а при рН 2,0—3,0 около 99%. Следовательно, в области $\text{pH} \geq 2,0$ ионообменная емкость сульфокислотного ионита практически не зависит от концентрации водородных ионов. Плавный подъем кривой в области рН 4—10 подтверждает наличие в КД-1 слабокислых нефенольных групп. Резкое увеличение сорбции Ca^{2+} при $\text{pH} > 10$ обусловлено наличием в ионите кислых групп третьего типа, не выявленных методом потенциометрического титрования.

Таким образом, оптимальные условия сорбции ионов металлов находятся в области рН 4—10.

Для оценки избирательности ионита снимали изотермы сорбции металлов из нейтральных растворов.

Точные навески ионита помещали в колбы и заливали растворами различной концентрации соответствующей соли. Во всех случаях использовали хлориды металлов, а также нитрат серебра. После установления равновесия определяли концентрацию соответствующего катиона в растворе. Концентрацию щелочных металлов определяли пламенной фотометрией, щелочноземельных и переходных — комплексометрией, серебра — титрованием роданидом аммония. Поглощение рассчитывали по формуле

$$P = \frac{(C_n - C_p) V}{G} \quad (1)$$

где P — поглощение, мг-экв/г;

C_n — концентрация иона металла в исходном растворе, мг-экв/мл;

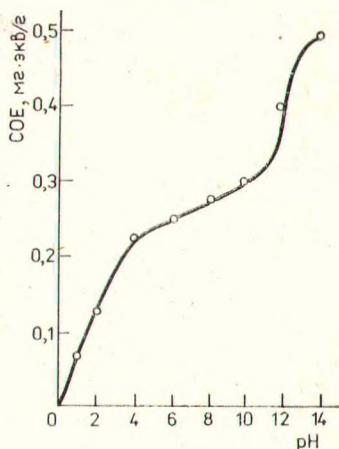


Рис. 3. Зависимость сорбции ионов Ca^{2+} на сульфированной древесине от рН среды.

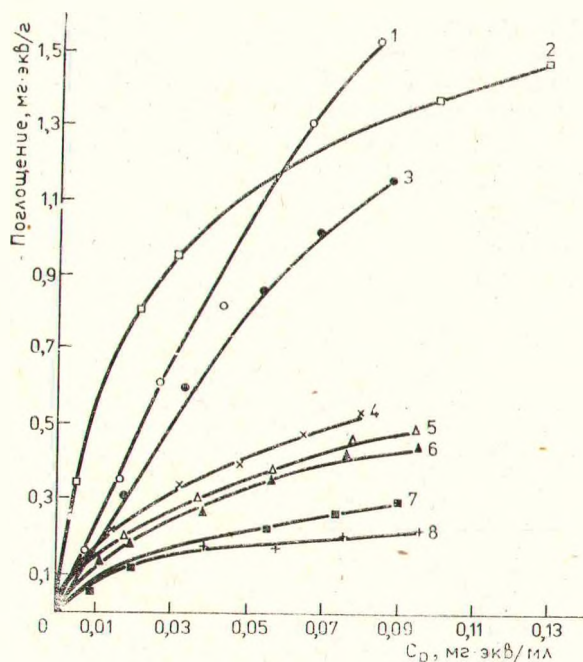


Рис. 4. Изотермы сорбции катионов металлов на сульфированной древесине: 1 — K^+ ; 2 — Ag^+ ; 3 — Na^+ ; 4 — Ca^{2+} ; 5 — Mg^{2+} ; 6 — Ni^{2+} ; 7 — Zn^{2+} ; 8 — Cu^{2+} .

Т а б л и ц а 2

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ НА КАТИОНИТЕ КД-1

Катионы	K_d , мл/г
Ag ⁺	100
K ⁺	25
Na ⁺	19
Ca ²⁺	13
Mg ²⁺	12
Ni ²⁺	9
Zn ²⁺	7
Cu ²⁺	6,5

C_p — концентрация иона металла в равновесном растворе, мг·экв/мл;

V — объем равновесного раствора, мл;

G — навеска воздушно-сухого катионита, г.

На основании полученных данных строили изотермы сорбции (рис. 4). Все изотермы сорбции выпуклые и характеризуются в большинстве случаев наличием участка близкого к линейному в области низких равновесных концентраций. Избирательность всех исследованных катионов ухудшается с ростом разбавления.

С целью количественной оценки распределения катионов между ионитом и раствором после достижения равновесия рассчитывали значения коэффициента распределения K_d в области низких концентраций для всех катионов по формуле

$$K_d = \frac{(C_{II} - C_p)V}{GC_p} \quad (2)$$

Коэффициент селективности (избирательности) D , показывающий степень разделения катионов, определяли по формуле

$$D_{B,A} = K_{d,A} / K_{d,B} \quad (3)$$

При $D_{B,A} \approx 1$ ионит не проявляет селективности ни к одному из катионов и разделить их нельзя. При $D_{B,A} > 1$ ионит селективен по отношению к катиону А.

Полученные данные приведены в табл. 2 и 3.

Графические и расчетные данные говорят о том, что ионит селективен к одно- и двухзарядным катионам, причем сродство катионов щелочных и щелочноземельных металлов повышается с увеличением атомной массы. Очевидно, что с помощью ионита возможно отделение катионов щелочных металлов от катионов щелочноземельных и переходных металлов. Разделение катионов металлов внутри рассматриваемых групп невозможно, так как их коэффициенты избирательности близки к 1 (см. табл. 3). Катионы переходных металлов Cu²⁺ и Zn²⁺ можно отделить от катионов щелочноземельных металлов.

Высокую степень разделения ионов серебра и меди ($D_{B,A} = 15,4$) можно объяснить их различными механизмами поглощения на КД-1. Ионы серебра взаимодействуют с сорбентом не только как с катионитом, но и как с восстановителем. Очевидно, восстановителем в ионите является альдегидная группа. Полученные данные согласуются с результатами исследований, приведенными в работе [10]. Для разделения ионов серебра и меди авторы использовали модифицированный гидро-

Т а б л и ц а 3

КОЭФФИЦИЕНТЫ СЕЛЕКТИВНОСТИ КАТИОНИТА КД-1 ПО ОТНОШЕНИЮ ПАР ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Ионы*	Ag ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺
K ⁺	4	1,3	1,9	2,1	2,8	3,6	3,8
Na ⁺	5,3		1,5	2,6	2,1	2,7	2,9
Ca ²⁺	7,7			1,1	1,4	1,9	2,0
Mg ²⁺	8,3				1,3	1,7	1,8
Ni ²⁺	11,1					1,3	1,4
Zn ²⁺	14,3						1,1

* На пересечении вертикальных и горизонтальных строк приведены коэффициенты селективности ионов соответствующих пар металлов.

хиноном активированный уголь, на котором хорошо сорбировались ионы серебра и практически не сорбировались ионы меди. Существенных различий в сорбции Ag^+ и Cu^{2+} на катионите КУ-2 авторы не наблюдали даже при их одинаковой концентрации в растворе.

Для выяснения влияния кислых групп на восстановительную способность сульфодревесины исследовали в аналогичных условиях сорбцию ионов серебра исходной древесины. Как показал эксперимент, ионы серебра сорбируются в значительном количестве (максимальное значение сорбции 0,23 мг·экв/г). Эту сорбцию следует рассматривать как восстановительную, ибо ионообменная емкость исходной древесины по 0,2 н. NaCl составляет 0,04 мг·экв/г.

Возрастание восстановительных свойств КД-1, вероятно, является следствием того, что при ионообмене увеличивается кислотность среды, что приводит к раскрытию концевых полуацетальных связей полисахаридов.

Выводы. 1. Методом потенциометрического титрования и расчетными данными показана полифункциональность синтезированного понита.

2. Изучена зависимость сорбции Ca^{2+} от pH среды; как сорбент понит можно использовать в умеренно кислых, нейтральных и слабощелочных средах (pH 4—10).

3. Полученный понит может быть использован для разделения тяжелых и благородных металлов, а также при извлечении благородных металлов из смесей сложного солевого состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sjöström E., Janson J., Haglund P., Enström B.* The acidic groups in wood and pulp as measured by ion exchange. — *J. Polymer Sci.*, 1965, Pt C, N 11, p. 221—241.
2. *Popper R.* Über die Ionensorption und die Protolysengleichgewichte von Holz in Elektrolyten. — *Holzforschung*, 1978, Bd. 32, N 3, S. 77—82.
3. *Henderson R. W., Lightsey G. R., Poonawale N. A.* Competitive adsorption of metal ions from solutions by low-cost organic materials. — *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.*, 1977, vol. 18, N 3, p. 340—344.
4. *Лисова В. С., Резников В. М.* Сульфирование древесины пиридинсульфотриоксидом в органической среде. — *Химия древесины*, 1983, № 6, с. 87—89.
5. *Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л.* Методы исследования понитов. М., 1976. 208 с.
6. *Ольшанова К. М., Потанови М. А., Копылова В. Д., Морозова Н. М.* Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. М., 1965. 200 с.
7. *Аширов А. А.* Ионообменная очистка сточных вод и газов. Л., 1983. 294 с.
8. *Пришибил Р.* Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Пер. с англ. А. И. Волкова. М., 1975. 531 с.
9. *Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М.* Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. М., 1983. 287 с.
10. *Алексеев Р. К., Иванова Л. С.* Разделение меди и серебра на активированном модифицированном угле. — В кн.: *Адсорбция и адсорбенты*. Киев, 1983, № 11, с. 84—87.

Поступило 15 I 1985