

И. Л. Жукова, мл. науч. сотрудник; С. Е. Орехова, доцент; Л. И. Хмылко, доцент

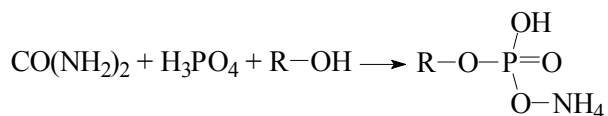
СОРБЦИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНОЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

The feature of metals cations sorbtion by the modified wood materials was investigated. The element structure of fulfilled sorbtion materials was researched. It is established, that sorbtion of metals cations it is accompanied by decrease of solutions pH owing to accumulation of hydrogen ions. Comparison of sizes of metals cations sorptive capacity with change of solutions pH owing to accumulation of ions H^+ shows, that the nonequivalent exchange takes place. This fact it is possible to explain from a position of the theory of the charged matrix offered for polyelectrolits, containing acid functional groups.

Фосфорилирование как метод, позволяющий придавать ионообменные и огнестойкие свойства природным волокнистым материалам, известен давно. Сведения, имеющиеся в литературе, главным образом касаются исследования свойств фосфорилированной целлюлозы и в меньшей степени древесины [1]. Сорбенты на основе этих природных волокнистых материалов весьма перспективны из-за содержания на их поверхности различных функциональных групп (первичных и вторичных гидроксогрупп $-OH$, $-CH_2OH$ и др.).

Исследователи таких материалов считают, что при фосфорилировании к поверхности древесины и целлюлозы прививаются одно-, двух- и трехзамещенные фосфатные группы, которые и формируют основной обменно-сорбционный потенциал получаемых материалов.

В общем виде процесс модификации описывают следующей схемой [1]:



В работах, результаты которых опубликованы нами ранее, установлено, что при фосфорилировании древесины на ее поверхности образуются сложные по своему составу фосфаты мочевины [2]. Такой сорбент достаточно эффективно поглощает газообразные формальдегид, аммиак вследствие участия в процессе поглощения газов поверхностных фосфор- и азотсодержащих солей [3–4]. Несомненный интерес представляло выяснение вопроса, сохраняются ли сорбционные свойства модифицированной древесины в водных растворах электролитов. Нами установлено, что химическая модификация различных целлюлозосодержащих материалов (древесины, льнотресты, костры) растворами, содержащими разнообразные соединения фосфора и азота, позволяет получать сорбенты, которые эффективно поглощают катионы различных металлов из сточных вод [5]. Изучение свойств полученных материалов позволило осуществить выбор сырья для синтеза сорбента. Древесина (в форме опилок) была

выбрана по нескольким причинам. Во-первых, получение сорбентов на основе только чистой целлюлозы, как это предлагается в ряде работ, достаточно дорогостоящее, так как требует отдельных технологических стадий выделения целлюлозы из древесины. Во-вторых, древесные опилки, являясь отходом деревообрабатывающих производств, имеют удобную для использования форму, подобную частицам ионообменных смол, большое количество функциональных групп как в структуре целлюлозы, так и лигнина, низкую стоимость.

Однако следует отметить, что несмотря на наличие достаточно большого количества литературных данных о фосфорилировании целлюлозы и древесины, механизм этого процесса и механизм сорбции катионов металлов обсуждается в литературе только с учетом указанной выше схемы. Методами потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии показано, что функциональность ионита на основе древесных опилок обусловлена образованием преимущественно однозамещенного сложного эфира целлюлозы и фосфорной кислоты. Отсутствуют данные, касающиеся сорбционных свойств фосфорилированной целлюлозы и древесины в водных растворах электролитов по отдельным видам ионов. Кроме того, не ясен выбор именно фосфорной кислоты как основного компонента модификации природных волокнистых материалов и ее роль в формировании структуры сорбционных материалов на основе древесины и целлюлозы. Известно, что целлюлоза может образовывать сложные эфиры и с другими кислотами. С целью выяснения этих вопросов нами были синтезированы сорбенты и исследована их обменная емкость по катионам Mg^{2+} с использованием различных модифицирующих растворов (табл. 1).

Как видно из представленных данных, при использовании различных кислот, кроме фосфорной, получают сорбенты с невысокой емкостью. Это можно объяснить особенностями фосфорной кислоты, которые заключаются главным образом в ее многоосновности, отсутствии у нее окислительных свойств, а также сильными водоотнимающими свойствами, что

и приводит к формированию в структуре древесины достаточно устойчивых фосфорсодержащих сложных эфиров.

Таблица 1

Влияние состава пропиточного раствора на сорбционную емкость, ммоль-экв/г

Состав пропиточного раствора	Mg ²⁺
M + HCl	0
M + HNO ₃	0,3
M + NaOH	0,1
M + CH ₃ COOH	0,05
M + H ₂ C ₂ O ₄	0,1
M + H ₃ PO ₄	2,4

После обработки только фосфорной кислотой древесина окрашивается в черный цвет и становится более хрупкой, что говорит о ее деградации в результате разрушения пиранового кольца и дегидратации.

Использование в качестве основного компонента модифицирующего раствора серной кислоты, также имеющей сильные водоотнимающие свойства, приводит к обугливанию синтезируемых материалов. В этом случае второй компонент модифицирующей смеси карбамид не оказывает достаточного нейтрализующего действия, как в случае модификации древесины фосфорной кислотой.

Изменение соотношения компонентов фосфорной кислоты и мочевины в модифицирующем растворе позволило выбрать оптимальный состав модифицирующего раствора – массовое соотношение мочевины : фосфорная кислота равно 1 : 1 (рис. 1).

Древесина – сложный материал, в состав которого входит целлюлоза (~40–50%) и лигнин (~27–28%). Поэтому логичным было бы предположение, что сорбционная емкость фосфорилированной древесины должна быть обусловлена преимущественно этими составляющими.

Однако исследования по фосфорилированию лигнина, проведенные ранее [6], показали, что полученный материал обладает низкими сорбционными характеристиками, что связано с его наименьшей реакционной способностью в исследуемом ряду материалов (древесина, целлюлоза, льнотреста, лигнин). Полученные данные позволяют исключить лигнин как объект фосфорилирования из рассмотрения в дальнейших исследованиях.

Для выяснения механизма фосфорилирования и сорбции катионов металлов в структуре сорбентов нами исследованы образцы древесины и целлюлозы методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, а также получены сорбционные кривые в различных условиях (рис. 2, 3).

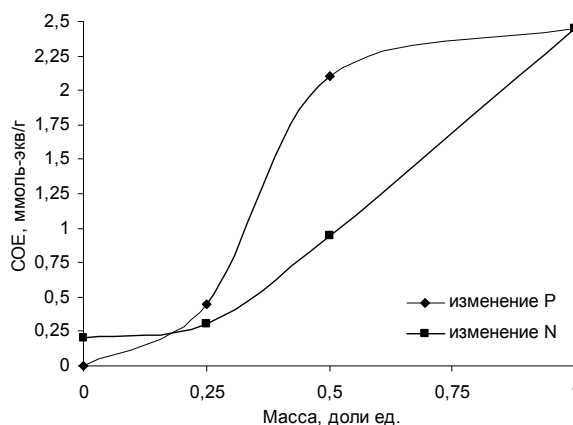


Рис. 1. Влияние количественного соотношения компонентов модифицирующего раствора на сорбционную емкость

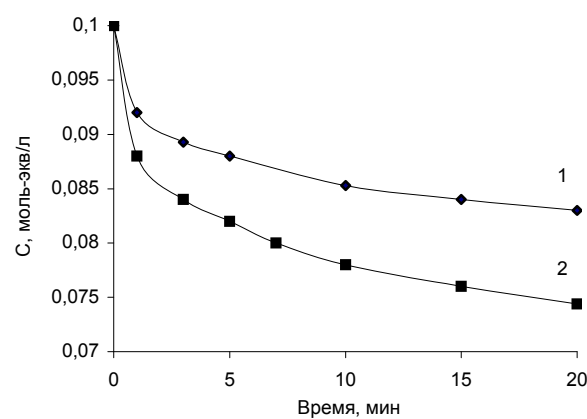


Рис. 2. Кривая сорбции катионов магния: 1 – модифицированными древесными опилками, 2 – модифицированной целлюлозой

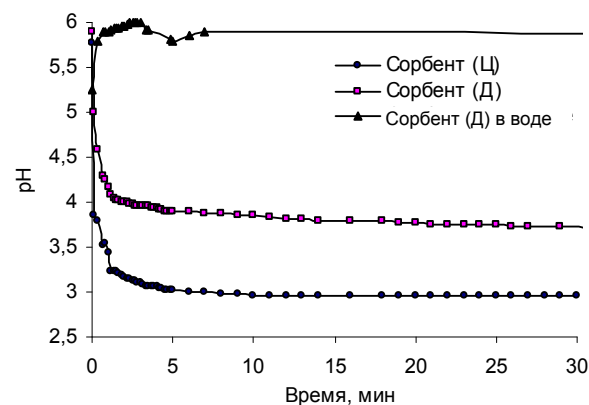


Рис. 3. Изменение pH дистиллированной воды и 0,1 н. раствора сульфата магния при контакте с модифицированными древесными опилками и целлюлозой

Из представленных данных видно, что сорбция катионов магния (такой же вид имеют кривые сорбции и для катионов других металлов) сопровождается резким снижением pH исследуемых растворов в первые минуты сорбции до значений pH 3,8–4,2, далее скорость изменения pH

снижается и равновесие в системе устанавливается в течение 1–2 часов.

При контакте свежеприготовленного сорбента с дистиллированной водой изменение pH происходит в незначительной степени. Его значения находятся в интервале от 6,1 до 5,8, что является доказательством достаточной устойчивости привитых фосфорно-эфирных групп в структуре древесины.

Исследование элементного состава отработанных сорбционных материалов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что мольное соотношение $Me^{n+} : P$ в сорбентах находится в примерных пределах 1 : 2 для катионов Mg^{2+} и Zn^{2+} (табл. 2).

Таблица 2
Мольное соотношение $P : Me^{n+}$
в структуре фосфорилированной древесины,
насыщенной катионами металлов

Me^{n+}	n, моль		Соотношение $P : Me^{n+}$
	P	Me^{n+}	
Mg^{2+}	0,162	0,073	1,9–2,2 : 1
Zn^{2+}	0,24	0,14	1,5–1,7 : 1

Резкое снижение значения pH растворов является подтверждением ионно-обменного механизма на начальных стадиях сорбции. Из сопоставления экспериментальных данных по элементному составу, величин сорбционной емкости фосфорилированной древесины по катионам металлов, изменения pH растворов следует, что в процессе сорбции обмен между ионами водорода привитых фосфатных групп в структуре древесины и катионами металлов неэквивалентен. Мольное соотношение ионов металлов и ионов водорода находится в интервале $n(Me^{+2}) : n(H^+) = 1 : (10–15)$.

Механизм фосфорилирования древесины и сорбции катионов металлов на основании изложенного выше можно представить следующим образом. В отличие от известных литературных данных результаты EDX показали [7], что азот в структуре исследуемых материалов отсутствует и роль мочевины, как обязательного компонента при фосфорилировании, сводится к уменьшению деструкции материала фосфорной кислотой, а также к разрыхлению волокон древесины за счет выделения газов при термообработке сорбента.

Причем в процессе фосфорилирования древесины основная роль в образовании эфиров принадлежит целлюлозе, к поверхности которой прививаются преимущественно одно- и двухзамещенные фосфатные группы, что подтверждается и данными ИК-спектроскопии [2]. Доля трехзамещенных фосфатных групп, по нашим данным, незначительна. Подтверждением такого предположения является различие

обменной сорбционной емкости исследуемых материалов, которые отличаются массовым содержанием целлюлозы.

Несоответствие эквивалентности обмена катионов металла и водорода позволяет предположить, что механизм сорбции катионов металлов фосфорилированной древесиной в основном состоит из двух стадий. Первая – ионный обмен, в котором катионообменные функции в фосфорилированной древесине выполняют фосфатные слабокислотные группы $\text{P}=\begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$. Диссоциация таких групп дос-

таточно эффективно протекает до pH 3,5–4,2 и сопровождается быстрым ионным обменом. На рис. 2 это отражается значительным падением pH раствора в первые минуты сорбции. Однако с подкислением раствора диссоциация фосфорнокислых функциональных групп затрудняется и процесс обмена ионов приближается к равновесному. Эту стадию процесса сорбции можно объяснить, используя основные положения теории заряженной матрицы, предложенной для полиэлектролитов, содержащих кислотные функциональные группы. При значениях pH меньше трех диссоциация функциональных фосфорнокислых групп затрудняется, и ионы водорода остаются в приповерхностном слое, что приводит к формированию в структуре сорбента отрицательных и положительных зарядов, образующих электрическое поле. Поэтому накапливающиеся у поверхности древесины ионы водорода затрудняют отщепление каждого последующего протона от еще недиссоциированных групп P–O–H. По данным сканирующей электронной микроскопии, мольное соотношение элементов фосфора и сорбируемого металла колеблется в следующих интервалах $n(Me^{+2}) : n(P^+) = 1 : (1,8–2,2)$. Эти данные позволяют предложить схему замещения ионов водорода в P–O–H группах (рис. 4).

При этом электропотенциал заряженной поверхности увеличивается, и процесс сорбции катионов Me^{+2} затормаживается. Этот процесс отражается более пологим участком на кривой сорбции (рис. 2). Каждый элементарный акт ионизации групп P–O–H приводит к еще большему накоплению заряженных частиц на поверхности сорбента и, соответственно, к замедлению процесса ионного обмена.

Подтверждением образования полиэлектролитного слоя на поверхности сорбента является частичная десорбция ионов магния при механическом воздействии на раствор (встряхивании) в первые минуты процесса сорбции.

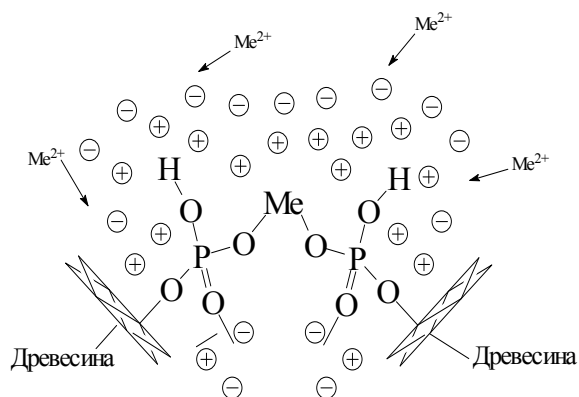


Рис. 4. Механизм сорбции катионов металлов модифицированной древесиной

Этот эффект отсутствует по прошествии 2–3 ч, вследствие глубокого взаимодействия между полиэлектролитным слоем и поверхностью древесины.

Наличие в составе древесины лигнина обуславливает неоднородность структуры сорбента, то есть нерегулярное расположение гидроксогрупп –ОН, фосфатных, и других кислородсодержащих групп на поверхности окисленной древесины, способных оказывать влияние на степень диссоциации кислотных групп. В слабокислотных и нейтральных растворах функциональная группа диссоциирована в основном по I ступени; при обмене из щелочных растворов функциональные группы полностью диссоциированы. В сильноокислых растворах ($\text{pH} < 3$) диссоциация фосфатных групп практически подавлена. Поэтому можно предположить, что в области значений $\text{pH} < 3,5$, функциональные группы –ОН, Р–ОН в зависимости от природы катиона образуют с ним координационные связи различной прочности.

Образование связи в таких комплексах происходит за счет электровалентного взаимодействия ионов металлов с ионизированными гидроксогруппами Р–О–Н, и координационного – за счет фосфорильного кислорода Р=О. На прочность таких комплексов, их устойчивость существенное влияние оказывают кислотность среды, природа материала, ионная сила раствора, природа растворителя. Кроме того, не следует исключать и комплексообразование в водных растворах, гидролиз сорбируемых ионов металлов.

В этом случае координационное взаимодействие металла с поверхностными функциональными группами носит более сложный характер за счет возможного образования хелат-

ных комплексов в основном только координационного взаимодействия.

Возможно, взаимодействие катионов металлов с сорбентом в растворах не исчерпывается описанными процессами. При сорбции участвуют оставшиеся свободные гидроксильные группы целлюлозы, а также функциональные группы лигнина. Однако исходя из полученных данных можно предполагать, что основной вклад в обменно-сорбционное взаимодействие катионов металлов и фосфорилированной древесины вносят фосфорсодержащие сложноэфирные группы в структуре сорбента.

Литература

1. Буглов, Е. Д. Получение бесцитратной крови с применением фосфата целлюлозы / Е. Д. Буглов, И. Н. Ермоленко, И. П. Люблинер. – Минск: Наука и техника, 1971. – 300 с.
2. Изучение особенностей сорбции ионов металлов модифицированной древесиной / И. Л. Жукова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2005. – Вып. XIII. – С. 3–5.
3. Способ очистки газов от аммиака: пат. 7747 ВУ, МПК С 02 F 1/28 / Н. А. Шманькова, С. Е. Орехова, В. А. Ашуйко, Л. И. Хмылко; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. – № а 20020555; заявл. 26.06.2002; опубл. 28.02.2006.
4. Способ очистки газов от формальдегида: пат. 2223812 RU, МПК С 02 F 1/28 / Н. А. Шманькова, С. Е. Орехова, В. А. Ашуйко, Л. И. Хмылко; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. – № а 2002121194/15; заявл. 05.08.2003; опубл. 20.09.2004.
5. Способ очистки сточных вод от ионов хрома (III) и (VI): пат. 10334 ВУ, МПК В 01 J 20/22 С 02 F 1/62 / И. Л. Жукова, С. Е. Орехова, В. А. Ашуйко, Л. И. Хмылко; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. – № а 20050654; заявл. 30.06.2005; опубл. 22.11.2007.
6. Сорбенты и их свойства в зависимости от условий синтеза и состава модифицирующего раствора / И. Л. Жукова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 84–88.
7. Жукова, И. Л. Механизм сорбции катионов металлов модифицированной древесиной / И. Л. Жукова, С. Е. Орехова, Л. И. Хмылко // Свиридовские чтения: сб. ст. / Бел. гос. ун-т. – Минск, 2006. – Вып. 3. – С. 212–216.