

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 628.349:66.081.3

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

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Materials with sorption capacitance to heavy metals on the base of timber have been obtained. Kinetics characteristics of sorption of heavy metals by modified timber were determined. The mechanism of their sorption was suggested.

Возможность использования природных волокнистых материалов (целлюлозы, лигнина и др.) для создания на их основе ионитов известна давно. Такие сорбционно-активные материалы содержат в своем составе большое количество функциональных групп, способных к ионообменным реакциям. Преимущество волокнистых сорбентов, полученных модификацией природных материалов, перед гранулированными ионообменными смолами состоит в том, что приготовление таких сорбентов не требует значительных материальных и энергозатрат, а развитая удельная поверхность и множество каналов и пор сохраняются после химической модификации и обеспечивают высокую обменную емкость полученных материалов.

Нами получены сорбенты путем фосфорилирования отходов древесины в виде опилок и целлюлозы в водных растворах, содержащих мочевины и фосфорную кислоту. Результаты исследований свойств таких сорбентов в водных растворах показали, что полученные материалы обладают достаточно высокой обменно-сорбционной емкостью по катионам различных металлов. В зависимости от условий модификации сорбента она находится в пределах 1,5–3,2 ммоль-экв/г, что близко к обменной емкости известных промышленных ионитов [1]. Кроме того, установлено, что такие сорбенты могут эффективно применяться для очистки газовых выбросов от формальдегида и аммиака.

Целью нашего исследования было изучение кинетики сорбции катионов различных металлов из водных растворов электроли-

тов модифицированными древесными материалами.

При определении кинетических характеристик любого процесса необходимо знание механизма процесса. В наших исследованиях мы исходили из следующих рассуждений.

Обработка древесных опилок фосфорной кислотой приводит к образованию на поверхности целлюлозосодержащих материалов активных центров сорбции различного происхождения. По нашему мнению, это прежде всего прочно связанные с поверхностью хемосорбированные фосфорсодержащие одно-, двух- и трехзамещенные группы.

В процессе обработки целлюлозосодержащих материалов фосфорной кислотой к поверхности прививаются фосфатные группы различной степени замещения. Местом прививки функциональных групп являются первичные и вторичные гидроксильные группы целлюлозы, что также подтверждается методом ИК-спектроскопического анализа [2].

Роль мочевины как обязательного компонента при фосфорилировании древесины сводится к уменьшению деструкции целлюлозы за счет выделения аммиака при термообработке сорбента.

Обменно-сорбционная емкость полученных сорбентов по катионам некоторых металлов исследовалась в статических условиях из 0,1 н. растворов их солей.

Кривые сорбции катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} модифицированной древесиной из 0,1 н. растворов представлены на рис. 1.

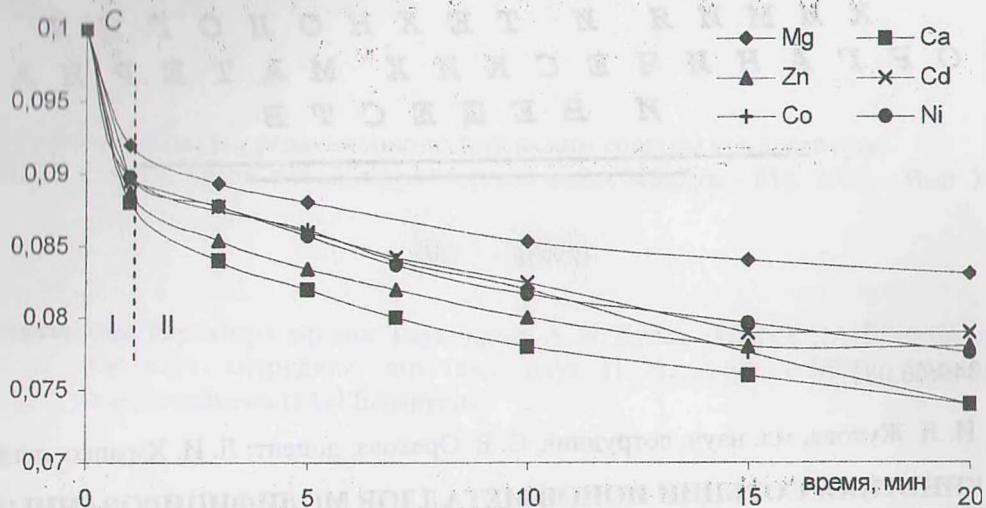


Рис. 1. Кривые сорбции катионов металлов модифицированной древесиной

Как видно из кривых сорбции катионов металлов модифицированной древесиной, наиболее резкое снижение концентрации раствора электролита наблюдается в течение первой минуты сорбции (участок I).

По нашему мнению, в этот момент, за счет набухания сорбента в растворе, проникновение катионов металлов в поры древесины максимально, и на кривой наблюдается резкое падение концентрации катионов металлов.

С течением времени начинает преобладать ионный обмен, происходящий при постоянном содержании воды в сорбенте, и кривая приобретает более пологий вид (участок II).

Данные по изменению концентрации катионов металлов в 0,1 н. растворе сульфата магния хорошо согласуются с данными по изменению pH раствора в процессе сорбции (рис. 2).

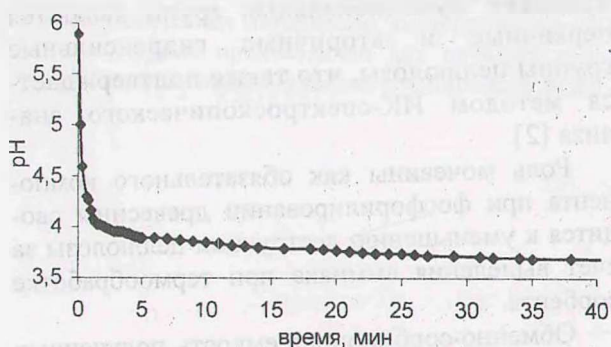


Рис. 2. Изменение pH раствора сульфата магния в процессе сорбции

Как видно из рис. 2, резкое изменение pH происходит в первые минуты процесса сорбции, а далее ход кривой становится более

плавным. Значения pH среды меняются от 5,8 до 3,5. Такое изменение pH можно объяснить тем, что ионы металла замещаются на ионы водорода фосфатных групп на поверхности сорбента, в результате чего среда становится более кислой, т. е. происходит ионный обмен в структуре фосфорилированной древесины.

Кинетические характеристики процесса сорбции катионов металлов полученными материалами исследовали в статических условиях при различных температурах. Термостатирование растворов проводили в жидкостном термостате 5 ОК-20/0,05-02 с погрешностью стабилизации температуры в рабочем режиме $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Определение концентрации катионов в растворе проводили титриметрическим методом через определенные промежутки времени.

На основании полученных данных строили графики зависимости логарифма концентрации катионов металлов от времени. На рис. 3 представлен вид зависимости $\ln C$ от времени для процесса сорбции катионов магния при 18 и 45°C . Анализ указанной зависимости для всех исследуемых процессов позволяет отнести их к реакциям первого порядка.

По результатам проведенных исследований рассчитаны константы скорости реакции сорбции, а также энергии активации указанных процессов. При расчете констант скорости реакций и энергий активации исследованных процессов использовались данные по изменению концентрации катионов металлов в растворе в процессе сорбции, относящиеся, по нашему мнению, непосредственно к процессу ионного обмена.

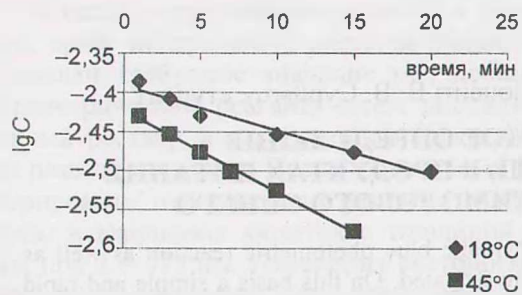


Рис. 3. Зависимость логарифма концентрации катионов магния от времени

Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица

Константы скорости и энергии активации процесса сорбции катионов металлов модифицированной древесины

Катион	<i>k</i>		<i>E_a</i> , кДж
	18°C	45°C	
Mg ²⁺	0,0256	0,0349	7,8 ± 0,5
Ca ²⁺	0,0397	0,0497	6,7 ± 0,8
Zn ²⁺	0,0349	0,0446	7,4 ± 0,7
Cd ²⁺	0,0302	0,0429	9,5 ± 0,9
Co ²⁺	0,0349	0,0497	10,1 ± 0,4
Ni ²⁺	0,0308	0,0432	10,2 ± 0,4

На основании результатов проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. По характеру представленных сорбционных кривых, а также по характеру кривых зависимости логарифма концентрации от времени сорбцию катионов металлов модифицированной древесиной можно отнести к реакции первого порядка.

2. По результатам проведенных исследований рассчитаны константы скорости реакции сорбции, а также энергии активации указанных процессов.

Литература

1. Жукова И. Л., Орехова С. Е., Хмылко Л. И., Ашуйко В. А. Сорбенты для очистки сточных вод на основе природных материалов // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: Материалы Междунар. науч.-техн. конф. / БГТУ. — Мн., 2004. — С. 262–264.
2. Жукова И. Л., Орехова С. Е., Ашуйко В. А., Хмылко Л. И. Изучение особенностей сорбции ионов металлов модифицированной древесиной // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. — 2005. — Вып. XIII. — С. 3–5.