УДК 628.349 : 66.081.3

И.Л. Жукова, аспирант; С.Е. Орехова, доцент; В.А. Ашуйко, доцент;
Л.И. Хмылко, доцент

СОРБЕНТЫ И ИХ СВОЙСТВА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И СОСТАВА МОДИФИЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРА

Materials with sorption capacitance to heavy metals have been obtained. Optimal conditions of their synthesis were determined. Influence of quality and quantity compounds of modified solution was investigated.

Известно, что модифицированные древесные опилки могут быть использованы для очистки газовоздушных выбросов от некоторых органических веществ, а также сточных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов [1].

Авторы в работах [2–3] использовали древесину лиственных пород, проведя обработку ее раствором смеси фосфорной кислоты и мочевины при нагревании. Они [4] предложили способ получения сорбента на основе древесных опилок путем обработки исходного сырья водно-спиртовым раствором дигексил-α-окси-бутилфосфоната. По данным работы [5] опилки различных пород деревьев обрабатывали смесью, содержащей ортофосфорную кислоту, диметилформамид и мочевину при температуре кипения в течение 2–5 ч. Полученные сорбенты предлагается использовать для очистки воды от катионов тяжелых металлов и улавливания радионуклидов.

Наши исследования направлены на создание сорбентов, предназначенных для очистки сточных вод от катионов металлов. Цель данной работы – определение оптимальных условий синтеза сорбционных материалов с достаточно высокими ионообменными свойствами.

Сорбент получали путем пропитки опилок в фосфорилирующем растворе, содержащем мочевину и фосфорную кислоту при их определенном соотношении, с последующей термообработкой пропитанных опилок.

Для определения оптимальных параметров синтеза нами изучалось влияние продолжительности пропитки древесных опилок, а также температуры и продолжительности термообработки на сорбционную способность полученных материалов. Качество получаемого сорбента контролировали по величине ионообменной емкости катионов Mg^{2+} и Cr^{3+}.

Из представленных на рис. 1 данных видно, что увеличение продолжительности пропитки от 10 до 60 мин с последующей термообработкой при 160 °С приводит к росту сорбционной емкости. Это, вероятно, объясняется увеличением степени набухания и диффузии фосфорилирующих компонентов в структуру древесины во время пропитки.

Увеличение времени термообработки (рис. 2) при 140 °С положительно сказывается на величине сорбционной емкости. В то время как термообработка пропитанных опилок в течение 20–120 мин при 160 °С не приводит к изменению данной величины. Зависимость величины сорбционной емкости от режима термообработки связана со скоростью прохождения реакции этерификации древесины. Для этого процесса максимум реакционной способности приходится на 140 °С.

Ранее нами [6] приведено исследование состава модифицирующего раствора, выявлено присутствие в нем фосфата мочевины и дигидрофосфата аммония. В работах [7, 8] рассмотрены процессы термической диссоциации мочевины в интервале температур до 200 °С с образованием биурета, циануровой кислоты, циановой кислоты и аммиака. Поэтому проводимая при получении сорбента термообработка, несомненно, приводит к образованию перечисленных продуктов. Практически все образующиеся компоненты, включая мочевину, способны взаимодействовать с целлюлозой при температурах 140–170 °С:

$$Цел. – OH + H_3PO_4 \rightarrow Цел. – O – PO(OH)_2$$

$$Цел. – OH + (NH_2)_2CO \rightarrow Цел. – O – CO – NH_2 + NH_3$$

$$Цел. – OH + HNCO \rightarrow Цел. – O – CO – NH_2$$

$$Цел. – OH \quad HOCN \rightarrow Цел. – O – C \equiv N + H_2O$$

$$Цел. – O – C \equiv N + HO – Цел. \rightarrow Цел. – O – C(NH) – O – Цел.$$

Образующиеся в процессах взаимодействия продукты способны подвергаться гидролизу по разным схемам, увеличивая число групп способных к ионному обмену. Например:

$$Цел. – O – CO – NH_2 + H_2O \rightarrow Цел. – O – CO – OH + NH_3$$

$$Цел. – O – CO – NH_2 + H_2O \rightarrow Цел. – OH + CO_2 + NH_3$$

Образующийся в результате аммиак может взаимодействовать с фосфорсодержащими группами, образуя аммонийную форму сорбента:

$$Цел. – O – \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{PO}} – O – H + NH_3 \rightarrow Цел. – O – \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{PO}} – O – NH_4$$

$$Цел. – O – \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{PO}} – O – Цел. + NH_3 \rightarrow Цел. – O – \underset{\displaystyle O – NH_4}{\underset{|}{PO}} – O – Цел.$$

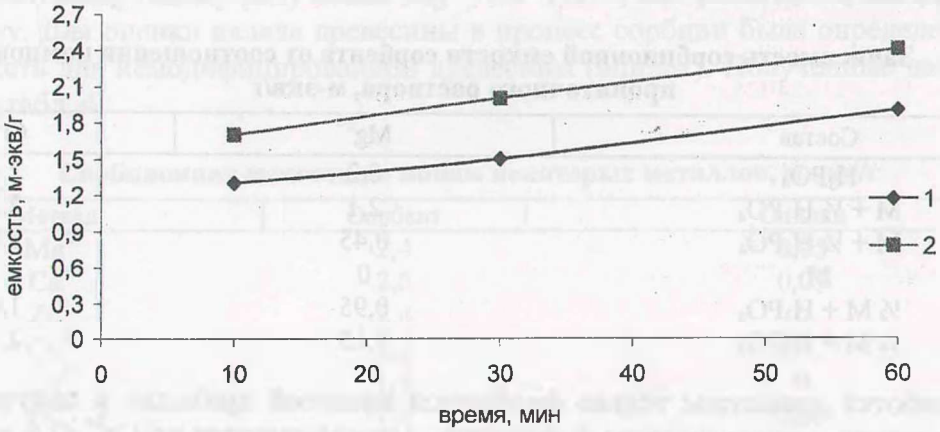

Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости от продолжительности пропитки, (1) по катиону Mg^{2+}, (2) по катиону Cr^{3+}

Используя полученные данные, можно подобрать наиболее подходящий температурный режим для синтеза сорбентов. Для получения ионообменного материала, предназначенного для удаления ионов жесткости воды (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} и т. д.), максимально эффективной будет пропитка древесных опилок в течение 60 мин, с последующей термообработкой при 140 °С в течение 60 мин. С учетом минимальных энергозатрат сорбционная емкость по катионам Cr^{3+} из растворов дихромата калия наибольшая для сорбентов пропитанных в течение 60 мин, с последующей термообработкой при 160 °С в течение 20 мин (данную методику будем считать основной).

Наличие привитых фосфатных и аммонийных групп обнаруживается методом ИК-спектроскопии в проявлении новых полос поглощения: фосфат-иона P–O–H (904–924 $см^{-1}$) и аммонийной группы (1400, 3124 $см^{-1}$) [6].

Для определения влияния количественного состава компонентов пропиточного раствора на сорбционную емкость варьировалось содержание мочевины и H_3PO_4 (табл. 2).

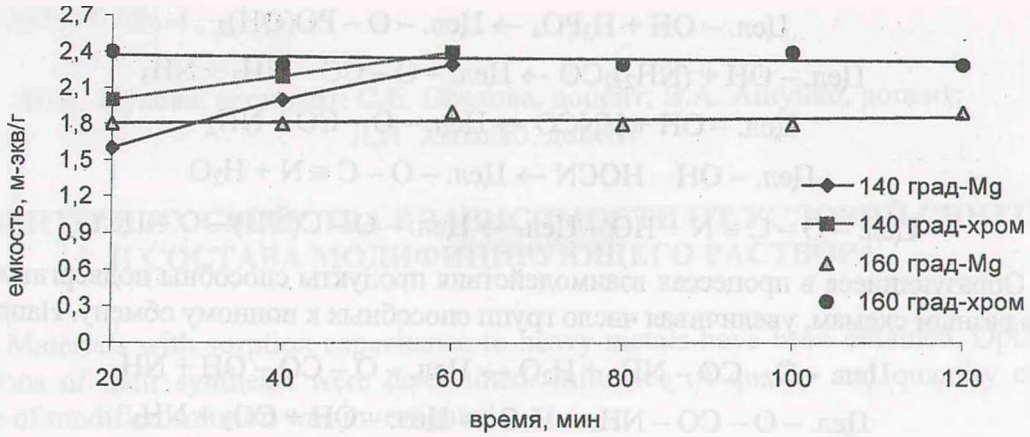

Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости сорбента от температуры и времени термообработки

Уменьшение количества мочевины в большей мере сказывается на снижении емкости сорбентов. Известно, что для уменьшения деструкции целлюлозы в процессе фосфорилирования, ее этерификацию проводят в среде аммиака или других азотсодержащих соединений. Полагают, что в этих условиях добавление азотистых оснований необходимо для частичной нейтрализации фосфорной кислоты и тем самым для уменьшения деструкции целлюлозы. А использование именно мочевины повышает ее реакционную способность в реакции фосфорилирования [9].

Таблица 1

Зависимость сорбционной емкости сорбента от соотношения компонентов пропиточного раствора, м-экв/г

Состав	Mg^{2+}	Cr^{3+}
H_3PO_4	0,2	2,4
М + ½ H_3PO_4	2,1	2,2
М + ¼ H_3PO_4	0,45	1,6
М	0	1,3
½ М + H_3PO_4	0,95	1,6
¼ М + H_3PO_4	0,15	2,1

Обработка древесины только фосфорной кислотой приводит к получению обугленного продукта, однако наличие достаточно высокой емкости по Cr^{3+} (2,4 м-экв/г) указывает на возможность использования полученного материала в качестве сорбента. Сорбент, для получения которого использовался только раствор мочевины, проявляет сорбционную активность в случае поглощения восстановленного иона хрома (III) из раствора дихромата калия. Это свидетельствует об участии привитых аммонийных и фосфатных групп в процессе восстановления дихромат-иона и сорбции иона хрома (III).

Замена H_3PO_4 на другие кислоты (табл. 2) приводит к резкому снижению сорбционной способности полученных материалов. Данный факт позволяет сделать вывод о правильности выбора состава пропиточного раствора и установить причастность привитых групп к извлечению катионов металлов из растворов.

Таблица 2

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

Состав	Соотношение компонентов, масс	Mg^{2+}
М + HCl	1 : 1	0
М + H_2SO_4	1 : 1	0
М + уксусная к-та	1 : 1	0,05
М + щавелевая к-та	1 : 1	0,1
М + H_3PO_4	1 : 1	2,4

С целью подбора основы для получения сорбента, обладающего максимальной сорбционной емкостью, древесные опилки заменяли на целлюлозу и гидролизный лигнин. Синтез сорбентов на их основе проводился по основной методике. Как видно из данных, приведенных в табл. 3, сорбционная емкость полученных сорбентов ниже емкости образца полученного обработкой древесных опилок.

Попытка заменить древесные опилки на другие материалы (силикагель, керамзит) не привела к получению сорбента, способного поглощать катионы металлов из водных растворов. Это еще раз подтверждает, что сорбция происходит на привитых к поверхности древесины фосфатных и аммонийных группах.

Таблица 3

Сорбционная емкость сорбентов на основе различных материалов, м-экв/г

Материал	Mg^{2+}	Cr^{3+}
Опилки	2,4	2,8
Целлюлоза	1,9	2,5
Лигнин	0,6	1,6
Силикагель	0,1	0
Керамзит	0	0

В процессе исследований нами были подобраны: основа для получения сорбента; качественное и количественное соотношение компонентов пропиточного раствора; оптимальный температурный и временной режимы синтеза сорбентов.

Статическая сорбционная емкость полученных ионообменных материалов была определена по следующему ряду ионов Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, а также дихромат-иону. Для оценки вклада древесины в процесс сорбции была определена сорбционная емкость для немодифицированной древесины (опилок). Полученные данные представлены в табл. 4.

Таблица 4

Сорбционная емкость по ионам некоторых металлов, м-экв/г

Металл	Сорбент	Опилки
Mg^{2+}	2,4	0,05
Ca^{2+}	2,5	0,05
Zn^{2+}	2,4	0
Cu^{2+}	1,2	0
Co^{2+}	1,0	0
Fe^{3+}	1,0	0,08
Cr^{3+}	1,5	0

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы.

1. Способ получения сорбента не требует значительных материальных и энергетических затрат на его осуществление.

2. Получен сорбент, пригодный для очистки сточных вод от катионов металлов.

3. Величины сорбционной емкости полученного сорбента близки к соответствующим характеристикам известных ионообменных материалов.

4. Поглощение катионов металлов идет за счет хемосорбции на привитых фосфатных и аммонийных группах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2223812. Способ очистки газов от формальдегида.

2. А. с. 2096082 6B01J20/30. Способ получения сорбента.

3. Иодо Б.Л., Бахар Л.М., Люблинер И.П. Изготовление ионообменных материалов на основе мелких древесных отходов // Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производств: Тез. докл. Междунар. научной конференции. – Витебск, 1995. – 118 с.

4. А. с. 402379 СССР. Способ получения сорбента для дезактивации поверхности.

5. А. с. 2079359 6B01J20/22. Способ получения сорбента.

6. Шманькова Н.А., Ашуйко В.А., Орехова С.Е. Взаимодействие формальдегида с солевыми формами карбамида // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2004. – № 1. – С. 115–118.

7. Лунева К.Н., Петровская Л.И., Рекашова Н.И. Термическое превращение системы H_3PO_4–$CO(NH_2)_2$ в присутствии солей металлов // ЖПХ. – 2000. – Т. 73, № 10. – С. 1585–1589.

8. Зимина Т.Р., Петропавловский Г.А. Взаимодействие целлюлозы с мочевиной и амидами карбоновы кислот // ЖПХ. – 1998. – № 5. – С. 856–860.

9. Ермоленко И.Н., Буглов Е.Д., Люблинер И.П., Довгаль С.И. Новые волокнистые сорбенты медицинского назначения. – Мн.: Наука и техника, 1978. – 215 с.