

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 628.349:66.081.3

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

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНОЙ

Materials with sorption capacitance to heavy metals have been obtained. Optimal conditions of their sorption were determined. The influence of concentration of solution to static sorption capacity was investigated.

Постоянно растущие объемы промышленных производств и ухудшающееся состояние окружающей среды требуют коренных изменений в системе природопользования и охраны окружающей среды.

Проведенные нами исследования [1, 2] показали возможность получения сорбционных материалов на основе отходов деревообрабатывающих производств, которые могут быть использованы для очистки газовых и жидких сред.

Использование модифицированных древесных опилок в качестве сорбционных материалов основано на том, что они имеют развитую поверхность, большое количество функциональных поверхностных групп, низкую стоимость.

Авторами работы [3] установлено, что в результате модифицирования древесины раствором мочевины и фосфорной кислоты в составе сорбента появляются фосфатные и аммонийные группы. Результаты изучения обменной емкости сорбционных материалов (СОЕ) свидетельствуют о возможности применения их для очистки сточных вод от ряда катионов металлов.

В данной работе представлены результаты изучения процессов сорбции ионов металлов (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+3}) модифицированной древесиной из водных растворов.

Поскольку СОЕ исследуемых материалов значительна (0,5–5,55 ммоль-экв/г), что свидетельствует о взаимодействии сорбируемых частиц с привитыми функциональными группами, представляет интерес выяснение механизма сорбции.

С целью установления природы поверхностных функциональных групп были сняты ИК-спектры образцов исходной древесины, модифицированной древесиной и образцов насыщенных катионами металлов.

ИК-спектры поглощения записаны на инфракрасном спектрофотометре «Specord M80» в интервале 4000–400 cm^{-1} . Готовили образцы, используя методику прессования вещества в бромистом калии (количество образца 3 мг в 500 мг KBr).

Обработка древесины смесью растворов фосфорной кислоты и мочевины (рис. 1, кривая 1) приводит к появлению на ИК-спектре характеристических полос поглощения, соотносимых с колебаниями аммонийной группы (3124 cm^{-1} – деформационные колебания, 1400 cm^{-1} – валентные колебания) и групп Р–ОН (924–904 cm^{-1} – деформационные колебания) [4]. В области частот 1660–1616 cm^{-1} проявляются также полосы поглощения, отвечающие колебаниям амидных групп $-NH_2$, что указывает на химическое взаимодействие реагентов пропиточного раствора с древесиной.

На ИК-спектрах образцов, насыщенных катионами металлов (рис. 1) происходят значительные изменения в области 1500–1400 cm^{-1} , относимой к валентным колебаниям С–Н-группы (1424 cm^{-1}), также снижается интенсивность пиков Р–ОН- и Р=О-групп соответственно в области 980 и 1240 cm^{-1} . Это свидетельствует о наличии химического взаимодействия поглощаемых ионов с функциональными группами сорбента.

Для установления величины предельной сорбционной емкости определяли величину СОЕ при последовательной сорбции катионов Mg^{2+} из 0,1 н. раствора $MgSO_4$ по циклам. Для этого навеску сорбента помещали в раствор сульфата магния и выдерживали в течение 24 ч для установления сорбционного равновесия. Величину статической обменной емкости определяли по разности концентраций ионов металла до и после установления равновесия в растворе комплексонометрическим титрованием. Далее, сорбент, содержащий на поверхности катионы металлов, промывали дистиллированной водой и проводили второй цикл сорбции из 0,1 н. раствора соли путем выдерживания сорбента в течение 24 ч. Количество циклов повторяли до совпадения двух последующих результатов. Полученные данные представлены в табл. 1.

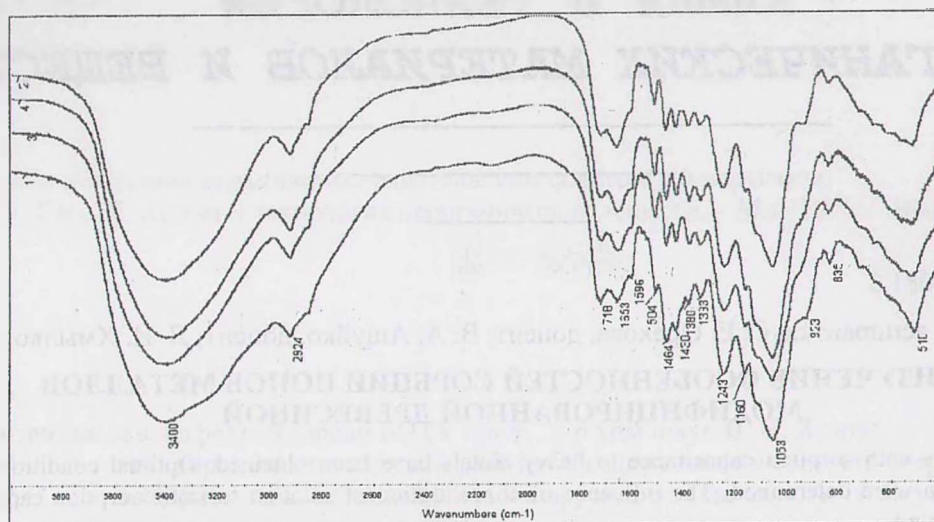


Рис. 1. ИК-спектры модифицированной древесины (сорбента) – 1 и сорбента, насыщенного катионами металлов: Mg^{2+} – 2, Zn^{2+} – 3, Cr^{3+} – 4

Таблица 1
Сорбция катионов Mg^{2+} из 0,1 н. раствора $MgSO_4$ по циклам

№ цикла	Остаточная концентрация, моль-экв /л	СОЕ, ммоль-экв /г
1	0,06	2,0
2	0,098	0,1
3	0,098	0,1

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что предельная емкость для данной концентрации раствора достигается за один цикл сорбции и последующий контакт сорбента с поглощаемыми ионами не приводит к увеличению СОЕ. Величина емкости в последующих циклах незначительна и составляет 0,1 ммоль-экв /г, что находится в пределах погрешности измерения для данного метода.

Другая картина наблюдается в процессе сорбции ионов $Cr_2O_7^{2-}$ из растворов с рН = 1. Ранее нами установлено, что необработанная древесина достаточно эффективно восстанавливает дихромат-ионы в ионы хрома (III). В результате модифицирования древесные опилки приобретают сорбционные свойства по отношению к катионам Cr^{3+} в водных кислых растворах, сохраняя при этом восстановительную способность по отношению к ионам $Cr_2O_7^{2-}$. При определении предельной сорбционной емкости по катионам хрома (III) установлено, что максимальное насыщение сорбента происходит

за несколько циклов сорбции. Необработанная древесина не поглощает ионы Cr^{3+} .

Определение предельной СОЕ по катионам Cr^{3+} проводили таким же способом, как и для катионов Mg^{2+} . Исследования проводили на двух видах сорбентов. В качестве основы для их получения использовали древесные опилки (Д) и льнотресту (Л). Через заданные интервалы времени определяли количество ионов хрома (VI), восстановленных до ионов хрома (III), как отношение их исходного количества C_0 к содержанию в данный момент времени C . Полученные данные представлены в табл. 2.

Из представленных данных видно, что предельная сорбционная емкость по катионам Cr^{3+} составляет $3,75 \pm 0,1$ ммоль-экв /г для сорбента, полученного обработкой древесных опилок, и $5,55 \pm 0,1$ ммоль-экв /г для сорбента, полученного на основе льнотресты.

Поскольку величина сорбционной емкости является также функцией концентрации раствора, были проведены исследования в интервале концентраций катионов металлов от 1,0 до 0,05 моль-экв /л. Полученные данные представлены в табл. 3.

При изменении концентрации раствора от 1,0 до 0,05 н. сорбционная емкость уменьшается в 2–3 раза. Однако при этом наблюдается увеличение степени очистки раствора. Характер этих изменений можно проследить на рис. 2.

Таблица 2
Степень восстановления (η , %) и сорбция ионов хрома (III) (СОЕ, ммоль-экв /г) из 0,1 н. раствора дихромата калия

Время сорбции	Основа	I цикл		II цикл		III цикл		IV цикл		V цикл	
		η	СОЕ	η	СОЕ	η	СОЕ	η	СОЕ	η	СОЕ
1 сут	Д	62	–	52	–	46	–	37	–	32	–
	Л	74	–	55	–	43	–	30	–	29	–
2 сут	Д	86	–	72	–	70	–	64	–	41	–
	Л	92	–	71	–	62	–	43	–	34	–
7 сут	Д	100	2,0	100	1,1	100	0,5	86	0,15	78	0
	Л	100	2,5	100	2,0	92	0,7	80	0,35	75	0

СОЕ модифицированной древесины из растворов различной концентрации

Катион	Концентрация, моль-экв /л					
	1,0	0,75	0,5	0,25	0,1	0,05
Mg ²⁺	2,5	1,75	1,75	1,6	1,5	1,15
Ca ²⁺	2,5	2,0	1,75	1,65	1,5	1,35
Zn ²⁺	2,5	2,0	1,5	1,35	1,0	0,85
Cd ²⁺	3,7	3,5	1,5	1,25	1,25	1,0
Mn ²⁺	2,75	2,5	1,85	1,5	1,3	1,25
Ni ²⁺	2,5	2,5	2,25	1,75	0,95	0,9
Cr ³⁺	—	—	3,5	3,25	1,2	0,25
Fe ³⁺	—	3,0	2,0	1,75	1,5	1,4

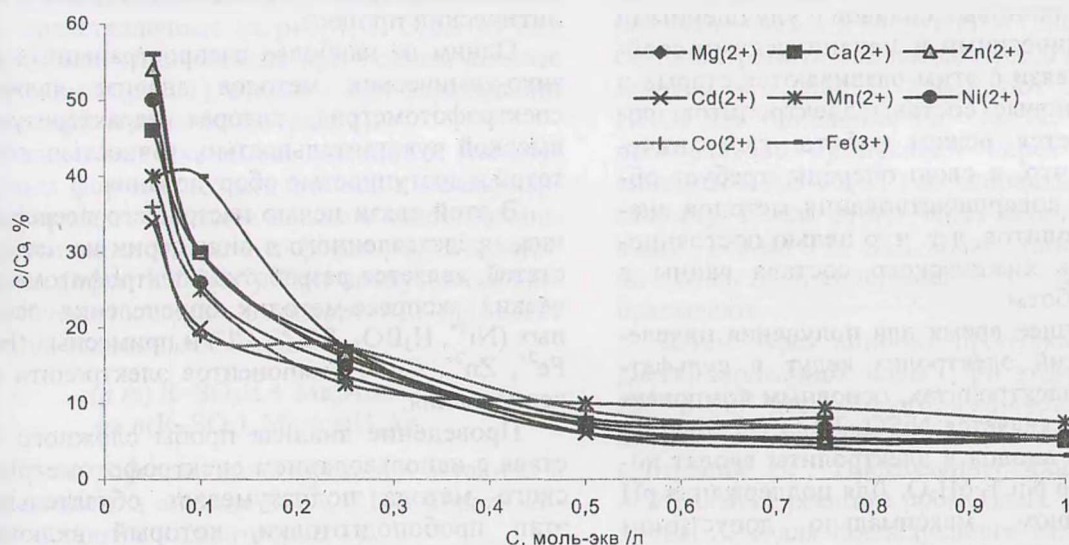


Рис. 2. Изменение степени очистки в зависимости от концентрации раствора

Проведенные исследования показали, что сорбционные материалы, полученные на основе отходов деревообработки (опилок) достаточно эффективно могут очищать водные растворы от катионов металлов и дихромат-иона.

Наблюдаемые эффекты можно объяснить различными механизмами сорбции катионов металлов и анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ синтезированными сорбентами. Можно предположить, что сорбция катионов металлов происходит за счет ионного обмена с участием фосфорсодержащих групп в составе сорбента. Дихромат-ионы удаляются из раствора в процессе восстановления, который осуществляется с участием азотсодержащих функциональных групп, образующихся в результате модификации древесины, и собственных функциональных групп целлюлозосодержащих материалов.

Параллельно с процессом восстановления, вероятно, происходит процесс сорбции ионов Cr^{3+} за счет ионного обмена.

Доказательством наличия в структуре сорбента функциональных групп, обладающих восстановительными свойствами, является реакция взаимодействия перманганат-

ионов и сорбента в кислой среде с образованием ионов Mn^{2+} . Статическая обменная емкость по ионам Mn^{2+} составляет 2,7 ммоль-экв /г.

Литература

1. Шманькова Н. А., Орехова С. Е., Ашуйко В. А., Хмылко Л. И. Сорбция газообразного формальдегида на модифицированной древесине // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2003. № 2. С. 105–110.
2. Жукова И. Л., Орехова С. Е., Хмылко Л. И., Ашуйко В. А. Оптимизация процессов получения волокнистых сорбентов // Материалы междунар. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2004». Т. 1. М., 2004. С. 13.
3. Щуревич О. А., Люблинер И. П. Получение и свойства фосфорнокислого катионита на основе отходов деревообработки // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1996. № 2. С. 96–100.
4. Жбанков Р. Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Мн.: Наука и техника, 1964. 340 с.