

разующихся за счет распада по Норришу типа I молекул треонилтреонина, валилтреонина и N-стеароил-треонина, и дальнейшей их фрагментации по согласованному механизму с образованием ацетальдегида при УФ-облучении этих соединений.

Библиогр. 10 назв., табл. 2.

Sladkova A. A., Sosnovskaya A. A., Edimecheva I. P., Knizhnikov V. A., Shadyro O. I. Radiation- and photoinduced free-radical destruction of hydroxyl-containing dipeptides // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 225.

It has been established that carbon skeleton destruction in dipeptides molecules, containing threonine or serine residues in N-terminal side-chain of the molecule, under radiolysis of their aqueous solutions is determined by the presence of unprotonated amino group which is accessible to electrophilic $\cdot\text{OH}$ radical attack. The process of carbon-carbon bond rupture in such compounds molecules occurs owing to the formed nitrogen-centered radicals fragmentation, which can be carried out by means of the co-ordinated mechanism with simultaneous rupture of two vicinal to the radical centre bonds. The possibility of threonine N-centered radicals generation, which are formed due to Norrish type I disintegration of threonylthreonine, valylthreonine and N-stearylthreonine molecules, and of their further fragmentation by means of the co-ordinated mechanism with acetaldehyde formation under UV-irradiation of these compounds has been shown

УДК 628.349 : 66. 081.3

Л. И. ХМЫЛКО, С. Е. ОРЕХОВА

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА И ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

*Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь*

Очистка производственных сточных вод с использованием сорбентов широко применяется на промышленных предприятиях, особенно гидрометаллургической промышленности и гальванических производств, на которых образуются сточные воды сложного химического состава. В последнее время все большее внимание уделяется фосфорсодержащим катионообменникам, к особенностям которых относится высокое сродство поглощаемых металлов к фосфорильному кислороду. Однако приготовление таких ионитов требует значительных материальных и энергозатрат, процесс прививки функциональных групп к поверхности синтетических полимеров сложен и трудоемок.

Для создания фосфорсодержащих сорбентов особый интерес представляет использование природных целлюлозосодержащих материалов. Большие запасы, возобновляемость, невысокая стоимость, хорошие емкостные характеристики, возможность утилизации, а в отдельных случаях и регенерации таких природных

концентрации. Содержание катионов металлов в растворе определяли трилонометрическим титрованием в аммиачной среде, в качестве индикатора использовали эриохром черный Т [4].

Определение элементного состава поверхности материалов и морфологии поверхности образцов выполнено на электронном сканирующем микроскопе JEOL JSM-5610 LV, оснащенный системой химического анализа EDX JED-2201. Погрешность определения содержания элементов 0,3–0,9 масс. %.

ИК-спектры поглощения записаны на инфракрасном спектрофотометре «Specord M80» в интервале частот 4000–400 см⁻¹. Образцы для исследований готовили, используя методику прессования вещества в бромистом калии (количество образца 3 мг в 500 мг KBr).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами изучены различные модифицирующие составы на основе минеральных и органических кислот, пероксида водорода и азотсодержащих соединений с целью придания ионообменных свойств лигнину, целлюлозе, древесине и льнотресте. В качестве азотсодержащих соединений применяли соли аммония и фосфорной кислоты, мочевины. Их роль сводилась к уменьшению деструктурирующего действия компонентов модифицирующего раствора. Данные по сорбционной емкости ионитов из древесины по катионам магния представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сорбционная емкость модифицированной древесины по катионам Mg²⁺ в зависимости от состава модифицирующего раствора

Состав пропиточного раствора	СОЕ, ммоль-экв/г
H ₂ O ₂	0,2
CO(NH ₂) ₂ + HCl	0
CO(NH ₂) ₂ + HNO ₃	0,3
CO(NH ₂) ₂ + NaOH	0,1
CO(NH ₂) ₂ + CH ₃ COOH	0,05
CO(NH ₂) ₂ + H ₂ C ₂ O ₄	0,1
CO(NH ₂) ₂ + H ₃ PO ₄	2,4
CO(NH ₂) ₂ + H ₃ PO ₄ + H ₂ O ₂	1,4

Наиболее эффективно при получении сорбентов проявила себя мочевины (CO(NH₂)₂), которая, как нами установлено, а также известно из литературных данных [5], образует соли различного состава с минеральными кислотами и оказывает наибольшее нейтрализующее действие при фосфорилировании древесины.

Окисление древесины пероксидом водорода приводит к формированию на ее поверхности карбоксильных функциональных групп, однако сорбционная ем-

кость у полученных материалов небольшая. При использовании для модификации различных кислот, кроме фосфорной, также получают сорбенты с невысокой емкостью. Это можно объяснить особенностями фосфорной кислоты, заключающимися главным образом в ее многоосновности и сильной водоотнимающей способности, а также отсутствии у нее окислительных свойств. Перечисленные свойства приводят к формированию в структуре древесины достаточно устойчивых фосфорсодержащих сложных эфиров. Причем, по нашим данным [6], в структуре такого сорбента в основном присутствуют двухосновные фосфатно-эфирные группы $PO(OH)_2$. При обработке только фосфорной кислотой без мочевины древесина и целлюлоза окрашиваются в черный цвет и становятся очень хрупкими, что свидетельствует об их деструкции, обусловленной дегидратацией и разрушением пиранового кольца. Дополнительное окисление сорбента пероксидом водорода, вероятно, приводит к разрушению части фосфатных групп на поверхности, и сорбционная емкость по ионам магния снижается.

В случае сорбента на основе лигнина, отличающегося по структуре, использование окислителей (H_2O_2 , HNO_3) приводит к повышению его сорбционной емкости до 1,5–1,8 ммоль-экв/г, что можно объяснить формированием большого количества функциональных кислородсодержащих групп, принимающих участие в процессе сорбции.

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальный состав модифицирующего раствора — массовое соотношение «мочевина : фосфорная кислота» = 1 : 1. На рис. 1 представлены микрофотографии исходной древесины и обработанной указанным модифицирующим составом при температуре 160 °С. Как видно, при такой обработке происходит значительное развитие пористости, увеличивается удельная поверхность до 20 м²/г (по данным БЭТ).

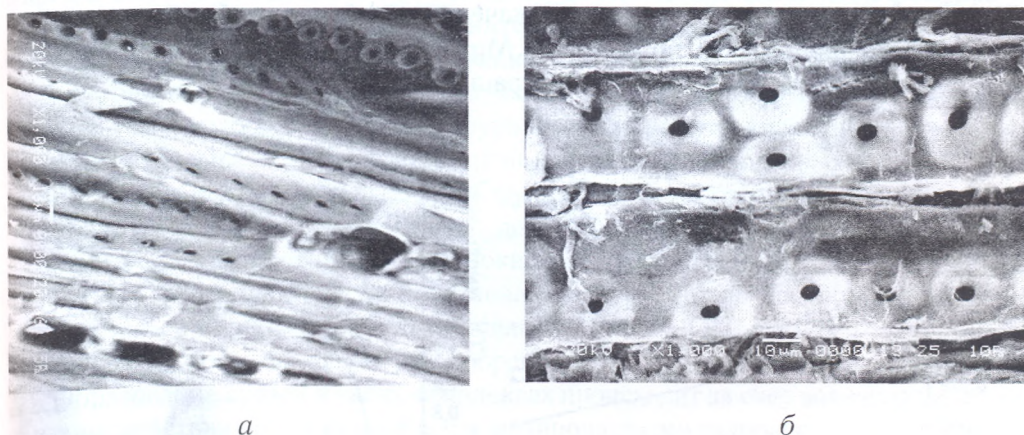


Рис. 1. Микрофотографии древесины: а — необработанной; б — обработанной

В табл. 2 представлены данные по степени фосфорилирования древесины, лигнина, целлюлозы и льнотресты (оценивалась как мольное соотношение фосфора и углерода (P : C) в структуре сорбента). Образцы подвергались обработке как

раствором фосфорной кислоты, так и модифицирующим раствором, содержащим мочевины и фосфорную кислоту (сорбент).

Таблица 2

Степень фосфорилирования и сорбционная емкость природных материалов

Образец	Р, масс. %	Мольное соотношение		СОЕ (Mg^{2+}), ммоль-экв/г
		Р : О	Р : С	
Древесина (H_3PO_4)	1,8	1 : 40	1 : 84	0,2
Древесина (сорбент)	4,09	1 : 22	1 : 33	1,5
Целлюлоза (сорбент)	7,01	1 : 12	1 : 18	1,9
Льнотреста (сорбент)	9,18	1 : 9	1 : 13	2,2
Лигнин (сорбент)	4,18	1 : 28	1 : 42	1,3

В отсутствие мочевины массовое содержание фосфора в структуре древесины очень низкое, что говорит о незначительной степени прививки фосфатных групп. Наибольшая степень фосфорилирования осуществляется для сорбента на основе льнотресты, что подтверждается увеличением массового содержания фосфора, а также мольными соотношениями Р : О, Р : С. Соответственно у сорбента на основе льнотресты наиболее высокая сорбционная емкость по катионам магния. Для сорбента на основе лигнина величина статической обменной емкости несколько ниже, чем у древесного сорбента, что, вероятно, объясняется особенностями его структуры.

На основании полученных данных для дальнейших исследований был выбран сорбент на основе древесины в качестве наиболее удобного и дешевого. Его сорбционная емкость по катионам Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} была изучена из растворов их солей различной концентрации (рис. 2, 3).

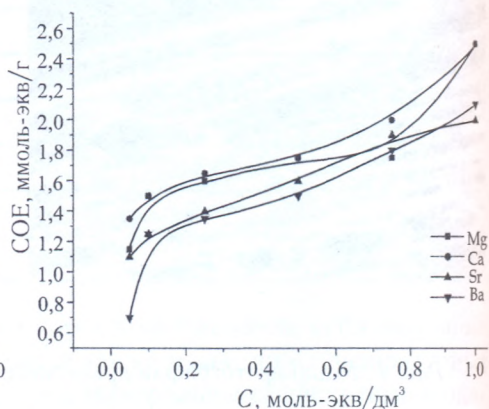
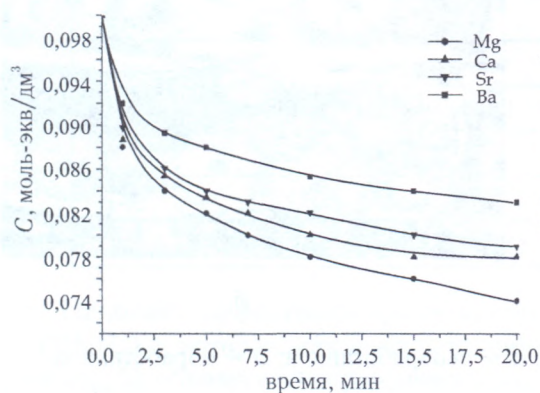


Рис. 2. Кривые сорбции катионов металлов модифицированной древесины

Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости модифицированной древесины от концентрации сорбируемых ионов

Как видно, сорбционная емкость исследуемых материалов возрастает с увеличением концентрации электролита, что согласуется с литературными данными [5]. Анализ полученных экспериментальных данных позволяет предположить, что механизм сорбции катионов металлов фосфорилированной древесиной в основном включает две стадии.

На первой стадии происходит ионный обмен, при котором катионообменные функции выполняют слабокислотные фосфатные группы. Диссоциация таких групп достаточно эффективно протекает до рН 3,5–4,2 и сопровождается быстрым ионным обменом. На кривых сорбции это отражается значительным понижением рН раствора в первые минуты сорбции. Однако по мере подкисления раствора диссоциация фосфорнокислых функциональных групп затрудняется, и процесс обмена ионов приближается к равновесному состоянию.

Эту стадию процесса сорбции можно объяснить, используя основные положения теории заряженной матрицы, предложенной для полиэлектролитов, содержащих кислотные функциональные группы. При значениях рН меньше 3 диссоциация функциональных фосфорнокислых групп затрудняется, и ионы водорода остаются в приповерхностном слое, что приводит к образованию 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 $P-O-H$, и процесс сорбции катионов Me^{+2} затормаживается. Это отражается более пологим участком на кривых 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. По данным EDX мольное соотношение элементов фосфора и сорбируемого металла колеблется в интервалах $n(Me^{+2}) : n(P) = 1 : (1,8-2,2)$.

Наличие в составе древесины лигнина обуславливает неоднородность структуры сорбента, т. е. нерегулярное расположение гидроксогрупп $-OH$, 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 сильнокислых растворах ($pH < 3$) диссоциация фосфатных групп практически подавлена. Поэтому можно предположить, что в области значений $pH < 3,5$ функциональные группы $-OH$, $P-OH$ в зависимости от природы катиона образуют с ним координационные связи различной прочности.

Образование связей в таких комплексах происходит за счет электровалентного взаимодействия ионов металлов с ионизированными гидроксогруппами $P-OH$ и координационного — за счет фосфорильного кислорода $P=O$. На прочность таких комплексов, их устойчивость существенное влияние оказывают кислотность среды, природа материала, ионная сила раствора, природа растворителя. Кроме того, не следует исключать возможность комплексообразования в водных растворах и гидролиз сорбируемых ионов металлов.

Возможно, взаимодействие катионов металлов с сорбентом в растворах не исчерпывается описанными взаимодействиями. В процессе сорбции участвуют оставшиеся свободные гидроксильные группы целлюлозы, а также функциональные группы лигнина. Однако полученные данные дают основание предполагать, что основной вклад в обменно-сорбционное взаимодействие катионов металлов и фосфорилированной древесины вносят фосфорсодержащие сложноэфирные группы в структуре сорбента.

ВЫВОДЫ

1. Получены сорбенты на основе природных волокнистых материалов. Установлено, что фосфорилирование древесины, лигнина, целлюлозы и льнотресты фосфорной кислотой в присутствии мочевины приводит к прививке 3–9 масс. % фосфора.

2. Исследования свойств полученных материалов показали, что все образцы обладают высокой сорбционной емкостью по катионам металлов (1,3–2,2 ммоль-экв/г).

3. Катионообменные функции в модифицированных материалах выполняют слабокислотные фосфатные группы. Предложен механизм взаимодействия катионов металлов с сорбентом, в котором выделены две стадии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. М.: Наука, 1974. 504 с.
2. Никитин В. М. // Химия древесины и целлюлозы. М., 2002. 320 с.
3. Бытенский В. Я., Кузнецова В. П. Производство эфиров целлюлозы. Л.: Химия, 1984. 190 с.
4. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М., 1970. 360 с.
5. Лунева К. Н., Петровская Л. И., Рекашова Н. И. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 10. С. 1585–1589.
6. Жукова И. Л., Орехова С. Е., Хмылко Л. И. // Экология и промышленность России. М., 2009. № 6. С. 30–34.

Поступила в редакцию 30.03.2012.

УДК 628.348:66.081.3

Хмылко Л. И., Орехова С. Е. Сорбенты на основе лигнина и целлюлозосодержащих материалов // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 232.

Исследованы сорбционные свойства модифицированных природных материалов в зависимости от способов их обработки. Установлен оптимальный состав модифицирующего раствора, основными компонентами которого являются азот- и фосфорсодержащие вещества. Определены степень фосфорилирования и обменная емкость по катионам металлов полученных сорбентов. Исследованы сорбционные характеристики фосфорилированной древесины по катионам различных металлов. Предложен механизм взаимодействия катионов металлов с сорбентом, в котором выделены две основные стадии.

Библиогр. 6 назв., ил. 3, табл. 2.