

УДК 543.544:541.183

ПОЛУЧЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФИТОМАТЕРИАЛОВ-ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

В.Н. ЛИННИК, А.А. ПАНКИН,
канд. хим. наук **Е.В. МОЛОТОК**, канд. хим. наук, доц. **П.А. ГАЛУШКОВ**
(Полоцкий государственный университет)

Получены ионообменные сорбенты на основе фитоматериалов путем обработки их серной кислотой. Для полученных образцов определены протолитическая обменная емкость, а также обменные емкости по функциональным группам.

Ионообменные материалы находят широкое применение в промышленности. Одним из направлений их применения является очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов. Так, в работе [1] показана высокая эффективность применения синтетических органических анионитов при обессоливании и удалении органических примесей из воды реки Невы, по сравнению с альтернативными методами - коагуляцией и дистилляцией. Другим направлением может служить удаление ионов металлов из почв. Данное направление приобрело актуальность в связи с выбросом радиоактивных металлов во время аварии на Чернобыльской атомной электростанции. В работах [2 - 4] показана возможность использования различных материалов для инактивации металлов, находящихся непосредственно в почвах. При этом в случае нерадиоактивных металлов достаточно перевести металл в неактивную форму без извлечения сорбента из почвы [4], что решает проблему извлечения сорбента из почвы.

Для извлечения металлов из природных объектов в основном применяются синтетические иониты, представляющие собой полимерные смолы, содержащие ионогенные функциональные группы. Достоинством синтетических ионитов является химическая устойчивость, высокая обменная емкость по ионам тяжелых металлов, высокая скорость установления ионообменного равновесия, высокая селективность к ионам тяжелых металлов по отношению к ионам щелочных или щелочноземельных металлов, которые всегда присутствуют в природных или сточных водах [1, 5]. Однако, кроме несомненных достоинств синтетических ионитов, можно определить и недостатки их применения - относительная высокая стоимость, необходимость регенерации, что снижает экономический эффект их применения. Такого недостатка практически лишены сорбенты, полученные на основе фитоматериалов. Фитоматериалы являются возобновляемым сырьем, легко подвергаются модификации с целью повышения емкости и селективности, дешевы, многие фитоматериалы являются отходами промышленности. В связи с этим в последнее время имеется достаточно большое количество публикаций, посвященных применению модифицированных фитоматериалов в качестве сорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных или промывных вод различных производств [6 - 8].

Экспериментальная часть. В качестве объекта для получения ионообменных сорбентов были использованы льняная костра и гидролизный лигнин, полученный из лиственной древесины Бобруйского гидролизного завода.

Вначале были изучены влияние температуры и продолжительность обработки серной кислотой на значение статической обменной емкости для льняной костры. Для этого проводили сульфирование измельченной костры концентрированной серной кислотой при различных фиксированных температурах в течение фиксированного времени. После обработки сорбент отмывали от кислоты, высушивали при 100... 105 °С и отбирали фракцию 0,25... 1 мм.

Определение полной статической обменной емкости по 0,1 н раствору NaOH проводили по ГОСТ-20255.1-84. Навеску сорбента, высушенного до постоянной массы при 100... 105 °С, взвешенную с точностью ±0,0002 г, заливали 100 мл 0,1 н раствора гидроксида натрия и перемешивали в течение 24 часов при температуре 25 °С. Затем отбирали аликвоту 25 мл и титровали её 0,1 н раствором серной кислоты с индикатором фенолфталеином. Статическую обменную ёмкость (СОЕ) рассчитывали по уравнению

$$COE = \frac{C_{щел} V_{щел} - C_{кисл} V_{кисл}}{m_{сор}} \cdot \frac{V_0}{V_{щел}}$$

где $C_{щел}$ – концентрация щелочи; $C_{кисл}$ – концентрация кислоты; $V_{щел}$ – объём аликвоты; $V_{кисл}$ – объём кислоты, пошедшей на титрование; V_0 – исходный объём щелочи.

Результаты определения статической обменной емкости образцов сульфированной льняной костры приведены в табл. 1. При увеличении температуры и времени обработки СОЕ образцов увеличивается и достигает максимального значения при температуре 180 °С и продолжительности обработки 1 час. Даль-

нейшее повышение температуры и увеличение продолжительности обработки не влияет на значение СОЕ. Таким образом, максимальная статическая обменная емкость СОЕ, достигнутая при сульфировании льняной костры, составляет 4,6 ммоль-экв/г (см. табл. 1).

Таблица 1

Влияние продолжительности и температуры обработки на значение статической обменной емкости сульфированной льняной костры

t, °C	СОЕ, ммоль-экв/г			
	15 мин	30 мин	60 мин	180 мин
30	1,4	1,6	2,3	2,3
60	1,9	2,1	2,9	2,9
100	2,0	2,2	3,1	3,1
120	2,2	2,6	3,3	3,3
180	3,7	3,8	4,6	4,6
200	3,7	3,8	4,6	4,6

По своему строению гидролизный лигнин отличается от костры, представляя собой полимер, содержащий остатки ароматических мономеров, в то время как костра или опилки представляют собой преимущественно полимеры углеводной природы.

Хорошо известно, что сульфирование ароматических соединений является обратимой реакцией [9]. И с увеличением степени замещения бензольных колец увеличивается скорость как сульфирования, так и десульфирования. Температура десульфирования бензолсульфокислоты составляет 160...180 °C.

В связи с этим доля сильнокислотных функциональных групп в таком ионообменном сорбенте составляет незначительное количество от общего числа кислотных групп. Поэтому при получении образцов сорбентов на основе гидролизного лигнина сульфирование проводили при двух температурных режимах: 120 и 180 °C в течение 1 часа.

Определение статической обменной емкости этих сорбентов по NaOH показало, что сорбент ГЛС-120 обладает несколько меньшей статической обменной емкостью по 0,1 н NaOH, чем ГЛС-180. Однако по результатам потенциометрического титрования оказалось, что доля сильнокислотных функциональных групп в сорбенте ГЛС-120 несколько выше, чем в ГЛС-180, что должно обеспечить преимущество при проведении сорбции ионов металлов из кислых растворов.

Характеристики полученных сорбентов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики сорбентов

Сорбент	ГЛС-120	ГЛС-180	КС-180
Внешний вид	Черные гранулы неправильной формы		
Размер частиц, мм	0,25...1,0		
Насыпная плотность, т/см ³	0,47	0,48	
СОЕ по NaOH, ммоль-экв/г	4,1	4,3	4,6
Сорбционная активность по В, %	16,2	17,4	

Строение сорбентов КС-180, ГЛС-120 и ГЛС-180 подтверждали методом ИК-спектроскопии. Для этого снимали ИК-спектры исходных льняной костры (рис. 1) и гидролизного лигнина (рис. 2), а также сорбентов КС-180, ГЛС-120 и ГЛС-180 в таблетках с КВг.

На основании ИК-спектров можно сказать, что при сульфировании происходит деградация фитоматериалов и конечный продукт представляет собой карбонизированный материал, содержащий карбоксильные и сульфо группы. Об этом свидетельствует исчезновение тонкой структуры полос поглощения в области 1100...1700 см⁻¹, которые обусловлены деформационными колебаниями связей С-Н и валентными колебаниями связей С-С и С-О. Наличие в составе продукта сульфо групп подтверждается наличием полос поглощения при 1250... 1300 см⁻¹. Обращает на себя внимание сходство формы спектра в области 1400... 1700 см⁻¹. В этой области находятся колебания групп COOH и SO₃H. В спектре сульфированных фитоматериалов имеется достаточно интенсивная и очень широкая полоса поглощения при 2800...3400 см⁻¹, которая отвечает валентным колебаниям связей О-Н и С-Н. Отсутствие четкого разрешения между ними говорит о достаточно сильном внутримолекулярном взаимодействии, в частности о достаточно прочной внутримолекулярной водородной связи между отдельными фрагментами макромолекулы [10].

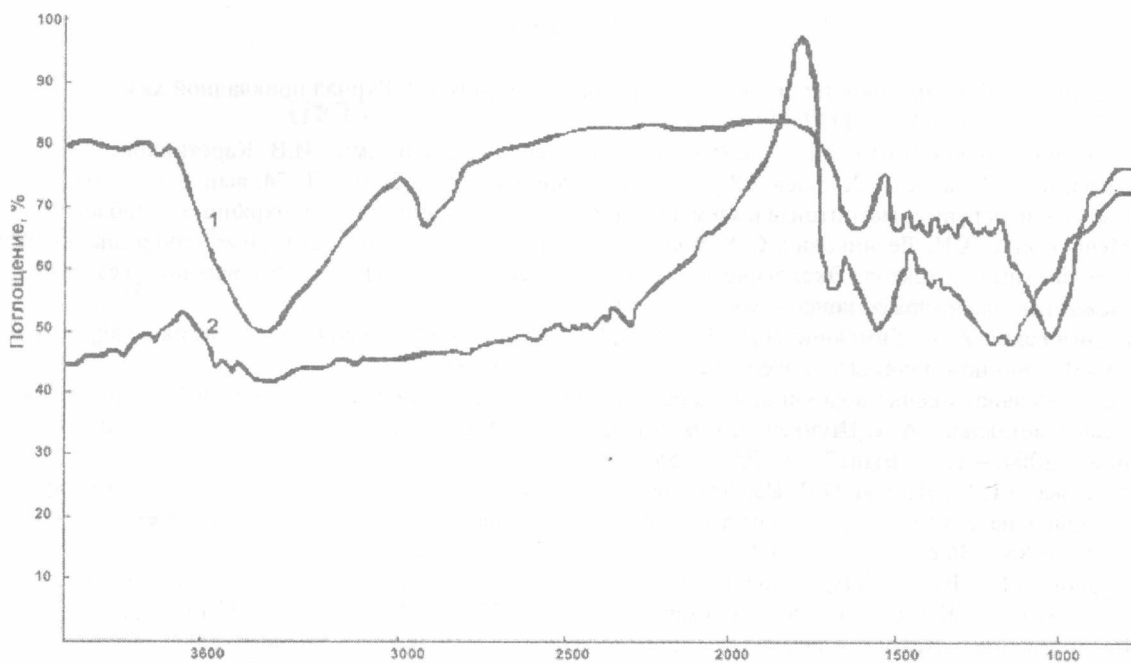


Рис. 1. ИК-спектры льняной костры:
1 – исходная льняная костра; 2 – сульфированная льняная костра



Рис. 2. ИК-спектры льняной костры гидролизного лигнина:
1 - исходный гидролизный лигнин; 2 - сульфированный гидролизный лигнин

На основании интерпретации ИК-спектра можно с уверенностью утверждать, что как в сульфированной льняной костре, так и в сульфированном гидролизном лигнине присутствуют одни функциональные группы и строение этих сорбентов в некоторой степени сходное.

Таким образом, в данной работе были получены образцы ионообменных сорбентов на основе льняной костры и гидролизного лигнина. Показано, что обработка серной кислотой при высоких температурах приводит к образованию как сульфогрупп, так и карбоксильных групп в составе сорбента. Полученные образцы обладают высокой обменной емкостью по NaOH, сравнимой с таковой для сульфостирольных катионитов КУ-2.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Славинская Г.В. Преочистка и обессоливание воды ионами // Журнал прикладной химии. - 2003. - Т. 76, вып. 7.-С. 1122 -1127.
2. Сорбция свинца (II) из водных растворов синтетическими цеолитами / И.В. Каретникова, М.А. Шубаева, Л.Ф. Дикая, С.С. Хвоцев // Журнал прикладной химии. - 2001. - Т. 74, вып. 3. - С. 393 - 396.
3. Высокодисперсные магнитоизвлекаемые сорбенты в решении природоохранных проблем / С.А. Мечковский, А.И. Лесникович, С.А. Воробьева и др. // Эффективное повторное использование бывших военных объектов: Экологические и экономические аспекты демилитаризации: Тез. докл. IV Междунар. науч.-практ. конф. - Мн., 1997. - С. 70.
4. Понизовский А.А., Димоянис Д.Д., Тсадилас К.Д. Использование цеолита для детоксикации загрязненных свинцом почв // Почвоведение. - 2003. - № 4. - С. 487 - 492.
5. Сравнительная оценка волокнистых карбоксильных ионитов как средств очистки воды от ионов тяжелых металлов / А.А. Шункевич, Р.В. Марцинкевич, Г.В. Медяк, и др. // Журнал прикладной химии. - 2004. - Т. 77. Вып. 2. - С. 253 - 258.
6. Тимофеева С.С., Лыкова О.В. Извлечение металлов из сточных вод гальванических производств адсорбцией на отходах деревообрабатывающей промышленности / Иркутский политех, ин-т. - Иркутск, 1985. - 35 с.; Деп. в отд. НИИТЭХИМ. 9.10.85. - № 994П.
7. Ефанов М.В., Дудкин Д.В., Галочкин А.И. Получение азотсодержащих сорбентов на основе древесных отходов // Журнал прикладной химии. - 2002. - Т. 75. Вып. 10. - С. 1745 - 1746.
8. Исследование физико-химических свойств сорбентов на основе растительного сырья / О.В. Броварова, Л.С. Кочева, А.П. Карманов и др. // ИВУЗ. Лесной журнал. - 2004. - С. 112 - 121.
9. Нейланд О.Я. Органическая химия. - М.: Высшая школа, 1990.-С. 176 201.
10. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. - М.: Мир, 2003. - С. 199 - 307.