

УДК 634.0.813.1, 543.544:541.183

СОСТАВ И ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ШИШЕК ХВОЙНЫХ

*канд. хим. наук Е.В. МОЛОТОК, канд. хим. наук, доц. П.А. ГАЛУШКОВ,
канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ
(Полоцкий государственный университет)*

*Изучен количественный химический состав шишек ели обыкновенной (*Picea excelsa*). Получена серия ионообменных материалов путем химической модификации еловых и сосновых шишек. Приведены основные характеристики использованных носителей и полученных фитосорбентов. Показано, что химическая модификация фитоматериала приводит к увеличению общей протолитической емкости полученных фитосорбентов. Определены оптимальные условия процесса восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} с использованием измельченных еловых шишек для получения магнитного компонента магнитонаполненных сорбентов.*

Сорбционные материалы, обладающие высокой селективностью к ионам металлов и улучшенными кинетическими свойствами, привлекают внимание исследователей в связи с решением природоохранных проблем [1]. Перспективными материалами для очистки сточных вод от тяжелых металлов оказались материалы растительного происхождения, обладающие катионообменными свойствами без какой-либо химической обработки [2]. Кроме того, исследованиями последних лет установлено, что природным материалам можно придавать контролируемые сорбционные свойства посредством модификации их различными реагентами [3]. При этом следует отметить, что в сравнении с искусственными полимерами и природными углями, сырье на основе фитоматериалов является быстровозобновляемым и экологически более чистым. Придание сорбционным материалам магнитных свойств может обеспечить значительное повышение эффективности их использования. Как показывают исследования [4], придание сорбентам магнитных свойств обычно не снижает емкости и селективности сорбции, а в ряде случаев улучшает эти характеристики, повышая также скорость процесса сорбции - десорбции.

В качестве магнитного компонента магнитонаполненных сорбентов чаще всего используют наиболее дешевый и доступный материал - ферриты. При этом большое значение имеет размер частиц магнитного материала, так как их равномерное распределение в зернах сорбента существенно улучшает магнитные и сорбционные свойства. Наилучший результат достигается при использовании ультрадисперсных порошков магнитного материала. Такие порошки можно получить при синтезе ферритов в водной среде [5, 6].

Наиболее крупнотоннажным отходом при химико-механической переработке (ХМП) древесины является измельченная кора, способность к сорбции которой по отношению к аммиачному азоту составляет 2,5 - 3 % к абсолютно сухой массе [7]. Кроме коры к некондиционным отходам ХМП следует отнести значительное количество древесных опилок мелких фракций, непригодных для химической переработки и не находящихся в настоящее время широкого применения, а также гидролизный лигнин. В сравнении с корой, опилки являются более однородным сырьем по элементарному составу [8] и без какой-либо обработки могут сорбировать ионы меди и никеля [9]. Сорбционная способность лигнина, характеризующегося высокой дисперсностью, выше, чем коры и опилок [7].

Древесина хвойных деревьев представляет собой уникальный, постоянно возобновляемый источник сырья для химической промышленности, поэтому количественный химический состав древесины изучен довольно глубоко.

По химическому составу древесина представляет собой сложный комплекс, состоящий в основном из органических веществ различного состава и структуры, главными из которых являются целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. Также известно, что различные составные части любого дерева различаются по своему химическому составу.

В настоящее время установлено содержание различных компонентов древесины сосны, ели, лиственницы, пихты и кедра, однако в литературе отсутствуют сведения о количественном химическом составе и емкостных характеристиках шишек хвойных, которые, в свою очередь, также являются легко возобновляемым растительным сырьем.

Цель настоящего исследования - изучение количественного химического состава шишек ели обыкновенной (*Picea excelsa*), определение их емкостных характеристик, а также изучение свойств сорбентов, полученных на их основе.

Подготовленный для исследования образец еловых и сосновых шишек (Полоцкое лесничество), полученный из чешуек и сердцевин шишек, представлял собой частицы 0,2 - 1,0 мм (1,0 - 3,0 мм).

Исследование химического состава шишек проводилось по известным методикам [10, 11]. Нами была получена серия ионообменных материалов путем модифицирования еловых и сосновых шишек, действием концентрированных серной и фосфорной кислот. Полную статическую обменную емкость (ПСОЕ) определяли согласно ГОСТ 20255.1-84.

В табл. 1 приведены сведения по содержанию некоторых компонентов шишек ели обыкновенной (*Picea excelsa*) в сопоставлении с их содержанием в древесине, коре и лубе. Основные характеристики использованных носителей приведены в табл. 2, полученных сорбентов - в табл. 3.

Таблица 1

Химический состав древесины, коры и шишек ели обыкновенной (*Picea excelsa*) (% от абсолютно сухой древесины)

Компоненты	Ель обыкновенная			
	древесина	кора	луб	шишки
Вещества, экстрагируемые этиловым эфиром	0,94	-	4,92	4,27
Вещества, экстрагируемые этанолом	-	2,62	22,62	3,06
Вещества, экстрагируемые водой при 90 °С	2,76	28,63	7,12	6,84
Легкогидролизуемые полисахариды	17,3	14,8	29,97	17,2
Целлюлоза	46,1	16,4	16,99	26,73
Лигнин	28,07	27,23	21,08	52,71

Из данных табл. 1 видно, что содержание лигнина в шишках в полтора раза превышает его содержание в древесине, коре и лубе ели обыкновенной. Показатели по другим компонентам для сопоставляемых частей ели обыкновенной практически совпадают.

Таблица 2

Характеристики носителей

Носитель	Емкость (ПСОЕ), ммоль/г	Набухание, %	Свободная насыпная плотность, г/мл	Кажущаяся насыпная плотность, г/мл
Сосновые шишки	2,5	53,8	0,39	0,43
Еловые шишки	2,6	45,0	0,47	0,50

Таблица 3

Характеристики сорбентов

Сорбент	Емкость (ПСОЕ), ммоль/г	Набухание, %	Свободная насыпная плотность, г/мл	Кажущаяся насыпная плотность, г/мл
Шишки еловые сульфированные (ШЕС)	3,6	44,0	0,47	0,49
Шишки еловые фосфорилированные (ШЕФ)	2,8	53,0	0,47	0,48
Шишки сосновые сульфированные (ШСС)	4,2	50,0	0,55	0,58
Шишки сосновые фосфорилированные (ШСФ)	3,2	27,2	0,47	0,48

Как следует из сравнения данных табл. 2 и 3, химическая модификация используемого в работе исходного фитоматериала приводит к увеличению общей протолитической емкости фитосорбентов на их основе. Емкость полученных фитосорбентов сравнима с емкостью сульфостирольных катионитов типа КУ-2 и примерно вдвое ниже емкости карбоксильных полиметакрильных катионитов типа КБ-2 и КБ-4 (8-10 мг-экв/г).

Проведенные исследования показали, что еловые шишки содержат органические вещества, способные восстанавливать Fe^{3+} в Fe^{2+} после экстрагентной обработки материала шишек. Учитывая, что соединения железа (III) более доступны, дешевы и более устойчивы, чем соединения железа (II), и могут быть получены из отходов различных производств, нами предпринята попытка использовать еловые шишки как доступный восстановитель, с помощью которого можно часть железа (III) в растворе пере-

вести в железо (II), создав необходимое соотношение Fe(II):Fe(III) для получения магнетита. Экстракцию проводили спирто-толуольной смесью (1:1) по известной методике в аппарате Сокслета [11].

Для изучения процесса восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} измельченные шишки приводили в контакт с раствором хлорида железа (III) определенной концентрации и выдерживали при постоянном перемешивании. Установлено, что при повышении температуры увеличивается количество ионов Fe^{2+} (температурная зависимость этого процесса описывается уравнением $y = 0,06191x - 0,1689$), где y - концентрация ионов Fe^{2+} , x - температура. При этом количество восстановленного железа (II) не зависит от pH исходного раствора $FeCl_3$ в интервале от 1 до 2.

Концентрацию ионов Fe^{2+} определяли перманганатометрически [12], а содержание ионов Fe^{3+} - как разность между общим содержанием ионов Fe^{3+} , определенным фотоколориметрическим методом на приборе ФЭК-56 [13], и концентрацией ионов Fe^{2+} в исходном растворе. Осаждение магнетита проводили в соответствии с опубликованной методикой [14]. Проведенный рентгенофазный анализ и определение магнитных свойств показали, что полученные образцы представляют собой смесь Fe_3O_4 и Fe_2O_3 , которая обладает устойчивыми магнитными свойствами.

Таким образом, выполненное исследование показало, что химически модифицированные шишки хвойных пород деревьев могут быть использованы в качестве ионообменников, а еловые шишки и в качестве восстановителя при получении магнитного материала для магнитоуплотненных сорбентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукашев В.К. Искусственные сорбенты в прикладной и экспериментальной геохимии. - Мн., 1992.
2. Залевская Т.Л., Радион Е.В., Баев А.К. Сорбция свинца (II), ртути (II) и меди (II) биомассой вешенки обыкновенной из растворов бинарных систем // Коорд. хим. - 1998. - Т. 24, № 8. - С. 588 - 591.
3. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. - 1997. - Т. 66, № 7. - С. 702 - 712.
4. Пат. 684089, Швейцария, МКИ⁵ C 01 G 49/02, G 01 C 57/00. Магнетизируемые вещества для улучшения свойств почв; Заявл. 15.07.94.
5. Карякин Ю.В. Ангелов И.И. Чистые химические вещества. - М.: Химия, 1974. - 408 с.
6. Some observations on the composition of morphology of synthetic magnetites obtained by different routes / A.E. Regazzoni, L.A. Umitia, M.A. Blesse, A.I.L. Varoto // J. Inorg. Nucl. Chem. - 1981. - Vol. 43, № 7. - P. 1489- 1493.
7. Мошкова Т.Б. Удобрения из отходов переработки древесины // Исследования почв на Европейском Севере: Сб. матер. науч. сессии, поев. 130-летию со дня рожд. Н.М. Сибирцева. - Архангельск, 1990. - С. 156- 157.
8. Михайлов Г.М., Серов Н.А. Пути улучшения вторичного древесного сырья. - М.: Лесная промышленность, 1988. - 224 с.
9. Тимофеева С.С., Лыкова О.В. Сорбционное извлечение металлов из сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды. - 1990. - Т. 12, № 5. - С. 440 - 443.
10. Количественный химический анализ растительного сырья / В.И. Шарков, Н.И. Куйбина, Ю.П. Соловьева, Т.А. Павлова. - М.: Лесная промышленность. - 1976. - 72 с.
11. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы.-М.: Химия, 1991.-310 с.
12. Алесковский В.Б. Физико-химические методы анализа: Практическое руководство. - Л.: Химия, 1971.-260 с.
13. Шарло Т. Методы аналитической химии: В 2 т. - М.: Химия, 1970. - Т. 2. - 360 с.
14. Лесникович А.И., Воробьева С.А., Карпенко Н.В. Адсорбция Cr (VI) из водных растворов ферритами кобальта, марганца и железа // Журнал прикладной химии - 1994. - Т. 67, № 3. - С. 500 - 502.