

## ХИМИЯ

УДК 543.544:541.183

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

### **КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СОРБЦИИ ИОНОВ КАДМИЯ (II) ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ГИДРОЛИЗНЫМ ЛИГНИНОМ**

*В режиме микромасштабной фронтальной хроматографии изучены особенности концентрационной зависимости сорбции ионов кадмия (II) на сорбенте — химически модифицированном гидролизном лигнине в области концентраций  $10^{-5}$  -  $10^{-3}$  моль/л, при варьировании pH от 3 до 6. Проанализирована степень влияния pH и концентрации металла в подвижной фазе на интенсивные и экстенсивные характеристики сорбции модифицированного гидролизного лигнина. Выходные кривые сорбции ионов кадмия (II) модифицированным гидролизным лигнином имеют полисимметричный характер. Рассчитаны величины обменной емкости и коэффициенты межфазного распределения ионов кадмия (II).*

В последнее время многими исследователями предпринимались попытки химической модификации целлюлозосодержащего сырья с целью получения ионообменных материалов, обладающих сравнительно высокой обменной емкостью и скоростью сорбции и десорбции [1,2]. Особое внимание исследователей уделяется лигнину, который наряду с корой, древесными опилками относится к некондиционным отходам при химико-механической переработке древесины и обладает более высокой сорбционной способностью. В качестве сырья для получения фитосорбентов может быть использован гидролизный лигнин. В гидролизном лигнине преобладает лигнин - до 60 %, содержание целлюлозы составляет 15-20 %, органических кислот и неотмытых редуцирующих веществ - до 20 % [3].

Установлено, что наибольшей емкостью обладают материалы, полученные при высокотемпературной обработке исходного лигнина, в ходе которой увеличивается доля относительно более сильно-кислотных групп в общей емкости катионитов [4, 5].

Важно отметить, что в сравнении с искусственными полимерами, сырье на основе фитоматериалов относится к быстровозобновляемому и является экологически более чистым. К тому же доступность сырья, а также малое содержание минеральных примесей [6, 7] делает природные материалы наиболее перспективными для производства дешевых фитосорбентов.

Особый интерес в плане использования ионообменных материалов для очистки природных объектов и промышленных отходов от тяжелых металлов и радионуклидов, а также для изучения механизмов переноса металлов в почвах представляют данные о концентрационной зависимости емкостных характеристик сорбции или ионного обмена при высоких степенях разбавления растворов металлов. Однако работы данного направления пока единичны, а некоторые особенности процессов межфазного переноса металлов и их биологической активности практически не исследованы [8].

В литературных источниках данные о концентрационной зависимости сорбции, как правило, относятся к области концентраций  $1 - 10^{-3}$  моль/л. При этом, как правило, считается, что обмен ионов в более разбавленных растворах принципиального отличия не имеет, поскольку при концентрациях порядка  $10^{-3}$  моль/л раствор обладает свойствами «бесконечно» разбавленного и протекающие в нем процессы, в том числе и процессы межфазного распределения компонентов, следуют закономерностям, свойственным идеальным системам. Однако данные исследований последних лет, в которых охвачены более широкие концентрационные области, ставшие доступными благодаря применению высокочувствительных методов химического анализа, показывают наличие существенных отклонений от линейности изотерм сорбции при концентрациях ниже  $10^{-3}$  моль/л [9].

В данной работе в режиме микромасштабной фронтальной хроматографии [10] изучены особенности концентрационной зависимости сорбции ионов кадмия (II) на сорбенте - химически модифицированном гидролизном лигнине в области концентраций  $10^{-5}$  -  $10^{-3}$  моль/л, при варьировании pH от 3 до 6. Фракции элюата отбирались объемом 5; 10; 20 и 40 мл. Остаточное содержание ионов кадмия (II) определяли методом комплексонометрического титрования с индикатором ксиленоловый оранжевый [11].

На основании полученных данных проанализирована степень влияния pH и концентрации металла в подвижной фазе на интенсивные и экстенсивные характеристики сорбции модифицированного гидролизного лигнина. Для обработки полученных данных использовали метод выходных кривых, который обладает информативностью, сопоставимой с методом кривых титрования, поскольку дает возможность

количественно определять как экстенсивные (емкость связывания целевого компонента), так и интенсивные (константы равновесия) характеристики химического процесса. По результатам экспериментов строились выходные кривые в координатах  $C/C_0$  - объем подвижной фазы, где  $C$  - концентрация исследуемого металла в подвижной фазе на выходе из колонки,  $C_0$  - исходная концентрация ионов исследуемого металла в подвижной фазе.

Общий характер наблюдаемых зависимостей проиллюстрирован на примере выходных кривых сорбции ионов кадмия при исходной концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л и pH 3; 4; 5; 6 (рис. 1). Для полной характеристики сорбции ионов кадмия в выбранном интервале концентраций аналогичные выходные кривые были получены при  $C_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ ;  $2 \cdot 10^{-4}$ ;  $1 \cdot 10^{-4}$ ;  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

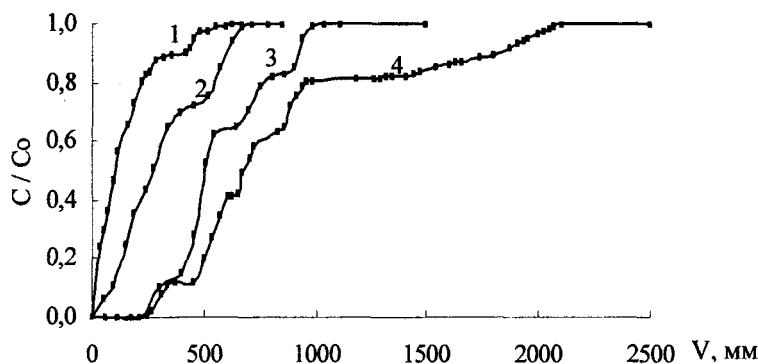


Рис. 1. Фронтальные выходные кривые ионов кадмия (II); сорбент – модифицированный гидролизный лигнин;  $C_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, pH подвижной фазы: 1 – 3,07; 2 – 3,78; 3 – 4,99; 4 – 6,17

На выходных кривых сорбции ионов кадмия (II) модифицированным лигнином наблюдается несколько скачков концентрации металла (II), которые свидетельствуют о наличии в сорбенте нескольких типов сорбционных центров, связывающих ионы металла с различной интенсивностью. При этом четкость наблюдаемых сигмоидальных участков кривых усиливается с увеличением pH подвижной фазы, что указывает на слабокислотный характер функциональных групп полученного сорбента.

Зависимость интегральной емкости сорбции ионов кадмия (II) от концентрационного показателя ионов металла в жидкой фазе приведена на рис. 2. При этом наблюдаемое уменьшение емкости с разбавлением внешнего раствора металла не пропорционально концентрации.

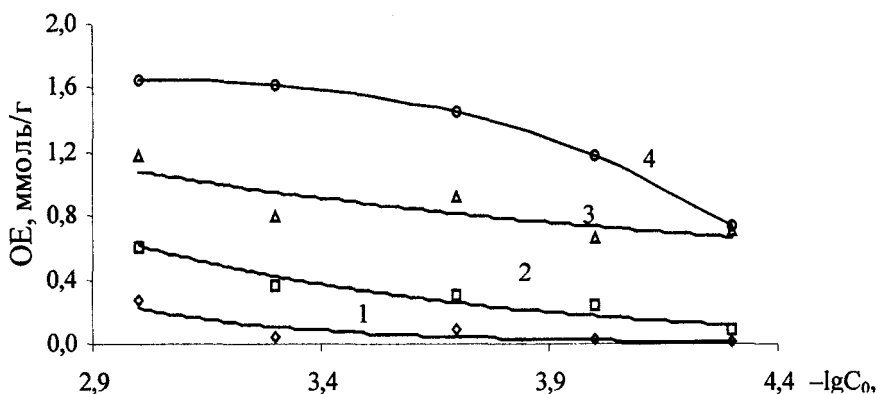


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости от отрицательного логарифма начальной концентрации ионов кадмия (II) в подвижной фазе при pH подвижной фазы: 1 – 3,07; 2 – 3,78; 3 – 4,99; 4 – 6,17

На основании данных концентрационной зависимости сорбции рассчитаны коэффициенты межфазного распределения ионов кадмия (II) (таблица). Наблюдается увеличение коэффициентов межфазного распределения, полученных для сильно разбавленных растворов. В этом проявляется особенность ионообменной сорбции катионов тяжелых металлов на фитоматериалах - несоответствие формы экспериментальных кривых классическим уравнениям бинарного обмена сорбции, разработанным для однород-

ных обменников (Керра, Венслоу, Гапона, Лэнгмюра и т.д.). Для описания процесса сорбции ионов кадмия и оценки накопительной способности модифицированного гидролизного лигнина использовали уравнение Ротмунда, объединяющего закон действия масс и уравнение Фрейндлиха и обладающего свойствами последнего [8].

Показано, что наклон прямых концентрационной зависимости коэффициентов распределения кадмия (II) (в интервале рН 4 - 6) в логарифмической форме возрастает с увеличением рН жидкой фазы. Следовательно, увеличение числа функциональных групп, участвующих в сорбции металла, обусловленное депротонизацией этих групп, определяет увеличение накопительной способности сорбента.

Данные о концентрационной зависимости коэффициентов межфазного распределения кадмия (II)

рН	C <sub>0</sub> , моль/л					Уравнение зависимости lgK = f(-lgC <sub>0</sub> )
	0,00005	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	
3	0,23	0,336	0,441	0,011	0,284	-
4	1,599	2,356	1,495	0,734	0,597	y = 0,7273x - 2,5293
5	12,043	6,509	4,69	1,571	1,154	y = 0,8087x - 2,3952
6	14,129	11,61	7,351	3,271	1,665	y = 0,8584x - 2,3368

Таким образом, приведенные результаты показывают высокую информативность фронтальной микромасштабной хроматографии в исследовании сорбционных свойств при реализации сорбции из сильно разбавленных растворов. Полученные результаты показывают, что модифицированный гидролизный лигнин может быть отнесен к типичным ионообменникам, обладающим высокой накопительной способностью по отношению к ионам кадмия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тимофеева С.С., Лыкова О.В., Кухарев Б.П. Использование химически модифицированных сорбентов для извлечения ионов металлов из сточных вод // Химия и технология воды. - 1990. - Т. 12, № 6. - С. 505 - 508.
2. Волошенко Л.Л., Зайцев Б.А., Малинина Е.Н. Неорганические сорбенты для удаления металлов // Химия и технология неорганических сорбентов: Межвуз. сб. науч. тр. ППИ. - Пермь, 1997. - С. 71.
3. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. - М.: Лесная промышленность, 1991. - 496 с.
4. Зверев В.М., Белорецковский Г.М., Плаченев Т.Г. Получение и свойства лигниновых углей // Журнал прикладной химии. - 1969. - № 8. - С. 1851 - 1856.
5. Ионный обмен и иониты / Под ред. В. Самсонова. - Л.: Наука, 1970. - 260 с.
6. Терморазложение и формирование микропористой структуры скорлупы орехов при карбонизации / Н.В. Лимонов, В.Ф. Оловцев, Л.В. Глушанков, В.В. Солнцев // Журнал прикладной химии - 1994. - Т. 67, № 10.-С. 1648- 1650.
7. Активный уголь на основе скорлупы грецких орехов / А.А. Багреев, А.П. Брошник, В.В. Стрелко, Ю.А. Тарасенко // Журнал прикладной химии. - 1999. - Т. 72, № 6. - С. 942 - 946.
8. Пинский Д.Л. К вопросу о механизмах ионообменной адсорбции тяжелых металлов почвами // Почвоведение. - 1998.-№ 1.-С. 1348- 1355.
9. Константы кислотно-основных равновесий / В.М. Зареченский, Ю.В. Холин, Ю.М. Хорошевский, Ю.Е. Казакевич // Журнал прикладной химии. - 1995. - Вып. 4. - С. 643 - 649.
10. Концентрационная зависимость сорбции ионов кобальта (II) кострой льна, модифицированной магнетитом / Е.В. Молоток, О.В. Божко, С.А. Мечковский, А.И. Лесникович // Вестник БГУ. Сер. 2 - 2001. -№ 1,-С. 25-27.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1971.