

УДК 543.544:541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ СУЛЬФТОРФА

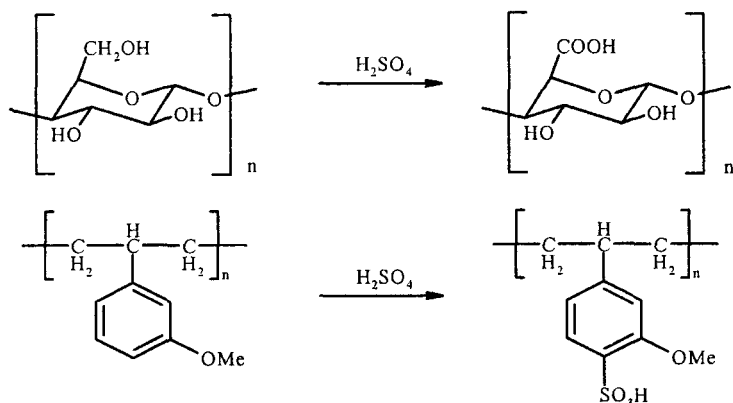
А.А. ПАНКИН, В.Н. ЛИННИК, Е.В. МОЛОТОК,
канд. хим. наук, доцент П.А. ГАЛУШКОВ

Получен новый сорбент на основе торфа путём модифицирования серной кислотой и фурфуролом. Изучены его ионообменные свойства по отношению к иону водорода, а также сорбционные свойства по отношению к ионам Fe^{3+} и Cu^{2+} в динамических условиях. Установлено, что выходные кривые имеют полисигмоидальную форму. Показано, что обменная ёмкость катионита возрастает с увеличением рН. Установленные закономерности характерны для полифункциональных ионитов.

Насыщение биосферы тяжёлыми металлами – одно из наиболее существенных глобальных последствий деятельности человека [1]. В связи с этим существует проблема очистки загрязнённых объектов от микроколичеств примесей тяжёлых металлов. Для этих целей с успехом могут быть использованы ионообменные сорбенты, полученные путём химической модификации фитоматериалов – отходов лесного хозяйства, льняной костры, лигнина и др. [2, 3].

Одним из широко распространённых в природе фитоматериалов является торф. Вследствие своего строения торф обладает уникальными возможностями для химического модифицирования с целью придания ему заданных обменных характеристик. В торфе присутствуют гуминовые кислоты, лигнин, остатки неразложившейся целлюлозы и гемицеллюлозы. Из-за наличия данных веществ даже необработанный торф обладает значительной обменной ёмкостью по ионам водорода (в зависимости от типа торфа СОЕ по водороду может колебаться от 0,7 до 7,7 ммоль-экв/г) [4].

При обработке торфа серной кислотой образуется сульфоторф. При этом происходит сульфирование содержащегося лигнина, а также частичное окисление гидроксиметильных групп целлюлозы, что приводит к увеличению содержания кислотных групп в образце торфа [4].



Сульфоторф обладает большей обменной ёмкостью по водороду, чем необработанный торф. Однако препятствием на пути использования сульфированного торфа для очистки природных объектов от примесей токсичных металлов является его низкая механическая прочность. Повысить механическую прочность можно проводя полимеризацию какого-либо вещества на поверхности частиц сульфоторфа. При этом образующийся полимер должен склеивать между собой частицы сульфоторфа, не давая им измельчаться в процессе эксплуатации.

В работе для получения катионита в качестве связующего нами был использован фурфурол (2-фуранкарбальдегид), который является доступным веществом в Республике Беларусь.

Как известно, гетероциклические соединения фуранового ряда являются ацидофобными соединениями и в присутствии кислот способны полимеризоваться с образованием смолы, обладающей достаточно высокой механической прочностью [5]. Это позволяет получить сорбент в две стадии: вначале провести сульфирование торфа, а затем полимеризацию фурфурола.

Для получения катионита нами были использованы верховой пушицево-сфагновый торф, концентрированная серная кислота (плотность 1,84 г/мл) и свежеперегнанный фурфурол.

В реакционном сосуде смешивали равные массы воздушно-сухого торфа и концентрированной серной кислоты. Полученную смесь перемешивали до образования густой однородной массы и затем при

перемешивании прибавляли до 60 % (по массе) фурфурола. После окончания процесса полимеризации полученный катионит измельчали, промывали водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы (проба с 10 %-ным раствором BaCl_2), высушивали и фракционировали. Для исследований отбирали фракцию 0,25 – 1 мм. Перед применением катионит дополнительно высушивали до постоянной массы при 105 С.

Для определения статической обменной ёмкости (СОЕ) полученного катионита его навеску, взвешенную с точностью $\pm 0,0002$ г, заливали 100 мл 0,1 н раствора гидроксида натрия и перемешивали в течение 24 ч при постоянной температуре. Затем отбирали аликвоту 20 мл и титровали её 0,1 н раствором серной кислоты с индикатором фенолфталеин или тимоловый синий. Обменную ёмкость рассчитывали по уравнению
$$COE = \frac{C_{щел} V_{щел} - C_{кисл} V_{кисл}}{m_{нав}} \cdot \frac{V_0}{V_{щел}}$$
, 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.

После определения СОЕ катионит отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции по индикатору феноловый красный и регенерировали 1М раствором соляной кислоты. Регенерацию проводили в течение 24 ч. Затем катионит отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по индикатору конго красный. Регенерированный таким образом катионит высушивали до постоянной массы и снова определяли СОЕ.

Всего было проведено 10 циклов «обмен – регенерация», что позволило выявить характер изменения ионообменных свойств катионита в процессе эксплуатации.

Как видно из рис. 1, катионит обладает достаточно высокой обменной ёмкостью по иону водорода, сопоставимой с таковой для синтетических катионитов, и в процессе эксплуатации возрастает.

Увеличение СОЕ, по-видимому, связано с чередованием процессов набухания катионита в растворе щелочи и последующего его высушивания при температуре 105 °С, в результате которых происходит частичное разрушение полимерной плёнки, закрывающей поры катионита. Это приводит к возрастанию его удельной поверхности и увеличению числа разблокированных кислотных групп. Нельзя исключить также попеременное длительное воздействие растворов щелочи и кислоты. В этом случае возможен частичный гидролиз сложозфирных групп, приводящий к увеличению числа кислотных групп на поверхности катионита.

Для изучения процесса сорбции ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} полученным сорбентом использовали метод микромасштабной фронтальной хроматографии, который весьма эффективен при высоких степенях разбавления [6] в связи с большим объёмом подвижной фазы до «проскока» и резким изменением концентрации сорбата после «проскока». При высокой селективности сорбции (что характерно для исследуемого сорбента), концентрация сорбируемого металла возрастает после «проскока» скачкообразно, т.е. выходная кривая имеет форму кривой титрования.

В качестве колонок использовали стеклянные трубки диаметром 5 мм и высотой 20 см со стеклянной рубашкой для термостатирования. Соотношение диаметра и высоты колонок в части, заполненной сорбентом, составляло 1:10. Скорость потока поддерживалась постоянной, и равнялась 0.3 мл/мин.

Концентрацию ионов на выходе из колонки определяли фотоколориметрическим методом [7]. Значение рН растворов определяли с помощью иономера И-130. Термостатирование колонок проводили с помощью ультратермостата при температуре 25 °С. В качестве фонового электролита использовали раствор NaCl с концентрацией 0.003 моль/л. Исходное значение рН задавали с помощью растворов HCl и NaOH . Полученные выходные кривые представлены на рис. 2 и 3.

Как видно из рис. 2 и 3, выходные кривые сорбции ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} на исследуемом сорбенте имеют ступенчатый характер при всех значениях рН, что характерно для полифункциональных сорбентов.

На основании выходных кривых сорбции ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} были рассчитаны значения обменной ёмкости (ОЕ) при различном значении рН растворов.

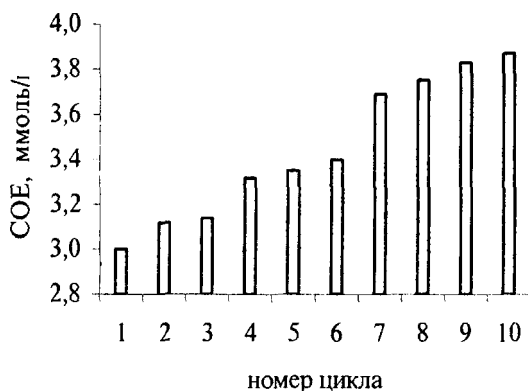


Рис. 1. Изменение СОЕ в процессе многократной регенерации катионита

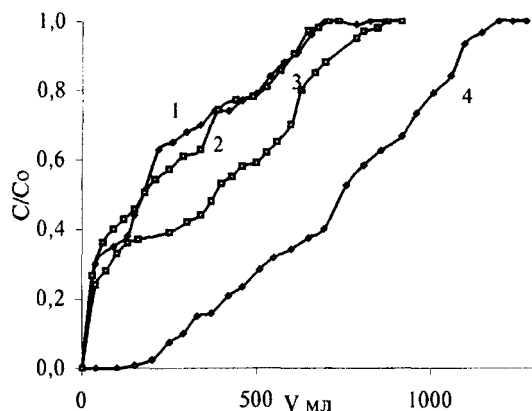


Рис. 2. Выходные кривые сорбции ионов Cu^{2+} из раствора с исходной концентрацией $C_0 = 10^{-4}$ моль/л при различных значениях pH: 1 – pH = 1,35; 2 – pH = 2,18; 3 – pH = 3,18; 4 – pH = 4,15

На рис. 4 приведена зависимость ОЕ от pH раствора для ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} . Как видно из рис. 4, обменная ёмкость возрастает с увеличением pH. Это связано со смещением протолитического равновесия в сторону диссоциированных форм функциональных групп катионита, что облегчает связывание ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} .

Установленные закономерности характерны для полифункциональных ионитов, содержащих сильнокислотные сульфогруппы, слабокислотные карбоксильные и очень слабокислотные фенольные группы [8].

Таким образом, полученные результаты исследований показывают принципиальную возможность получения полифункционального катионита из торфа путём модифицирования его серной кислотой с применением фурфуrolа для образования связующего полимерного материала, обеспечивающего его механическую прочность. Катионит обладает высокой обменной ёмкостью по отношению к ионам водорода и способен эффективно сорбировать ионы тяжёлых металлов. Установлено, что выходные кривые имеют полисигмоидальную форму, что свидетельствует о том, что сорбция протекает на энергетически неэквивалентных центрах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Родионов А.И. и др. Техника защиты окружающей среды. – М.: Химия 1989. – 512 с.
2. Молоток Е.В., Божко О.В., Мечковский С.А., Лесникович А.И. Концентрационная зависимость сорбции кобальта (II) кострой льна, модифицированной магнетитом. // Вестник БГУ. – 2001. – Сер. 2. № 1. – С. 25 – 27.
3. 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. НИИТЗХИМ. 9.10.85., № 994П
4. Лиштван И.И., Король К.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. – Мн.: Наука и техника, 1972. – 320 с.
5. Несмеянов А.Н, Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Т. 2. – М.: Химия, 1970. – С. 281 – 285.
6. Сумская Н.Р., Холин Ю.В., Зайцев В.Н. Микроколоночная фронтальная высокоэффективная хроматография хлорида меди (II) на кремнезёме, модифицированном аминодифосфорной кислотой. // Журн. физ. химии. – 1997. – Т. 71. № 5. – С. 905 – 910.
7. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984.
8. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. – Л.: Химия, 1980. – С. 52 – 53.

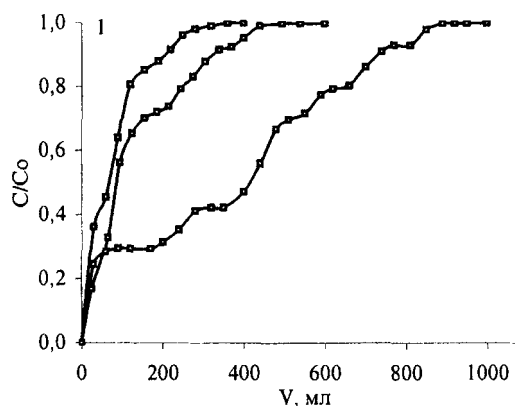


Рис. 3. Выходные кривые сорбции ионов Fe^{3+} из раствора с исходной концентрацией $C_0 = 10^{-3}$ моль/л при различных значениях pH: 1 – pH = 1,03; 2 – pH = 1,81; 3 – pH = 2,58

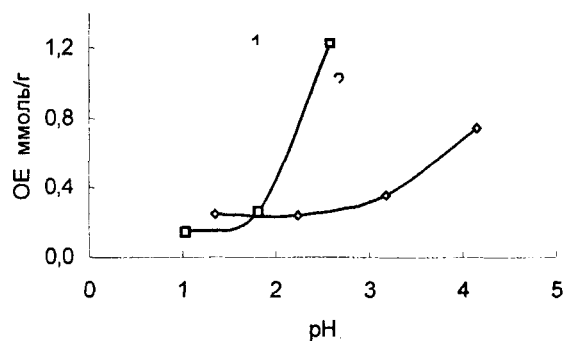


Рис. 4. Зависимость обменной ёмкости катионита от pH: 1 – Fe^{3+} ; 2 – Cu^{2+}