

О.П. ХОХОТВА, кандидат технічних наук, доцент

П.В. ЛИШТВА

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

СОРБЦІЙНЕ ВИДАЛЕННЯ ІОНІВ $Cu(II)$ СОСНОВОЮ ТИРСОЮ, МОДИФІКОВАНОЮ ТІОКАРБАМІДОМ І ПАРАФОРМОМ

Отримано лігноцелюлозний сорбент шляхом обробки деревної тирси розчином суміші тіокарбаміду і параформу. Досліджено залежність сорбції $Cu(II)$ від часу контакту при різних температурах, побудовано ізотерми сорбції. Встановлені величини граничної питомої ємності для немодифікованої тирси 7,5 мг/г; для модифікованої – 19,3 мг/г. Процес сорбції найкраще описується кінетичним рівнянням псевдо-першого порядку і рівнянням ізотерми Ленгмюра. Досліджено вплив дво- і тризарядних катіонів-сторонніх електролітів на сорбцію важких металів з водних розчинів. Падіння питомої сорбції у присутності солей кальцію на модифікованому сорбенті у 3 рази менше, порівняно з вихідною сировиною. Присутність трьохвалентного заліза значно пригнічує сорбцію міді на обох зразках сорбентів аж до повного її припинення.

Ключові слова: лігноцелюлозний сорбент, модифікація, тіокарбамід, параформ, важкі метали, сорбція.

Получен лигноцеллюлозных сорбент обработкой древесных опилок раствором смеси тиокарбамида и параформа. Исследована зависимость сорбции $Cu(II)$ от времени контакта при различных температурах, построены изотермы сорбции. Установлены величины предельной удельной емкости для немодифицированных опилок 7,5 мг/г; для модифицированных – 19,3 мг/г. Процесс сорбции лучше всего описывается кинетическим уравнением псевдо-первого порядка и уравнением изотермы Ленгмюра. Исследовано влияние двух и трехзарядных катионов-сторонних электролитов на сорбцию тяжелых металлов из водных растворов. Падение удельной сорбции в присутствии солей кальция на модифицированном сорбенте в 3 раза меньше по сравнению с исходным сырьем. Присутствие трехвалентного железа значительно подавляет сорбцию меди на обоих образцах сорбентов до полного ее прекращения.

Ключевые слова: лигноцеллюлозный сорбент, модификация, тиокарбамид, параформ, тяжелые металлы, сорбция.

A lignocellulosic sorbent was obtained by treating wood sawdust with a solution of thiocarbamide and paraform mixture. The dependence of Cu(II) sorption on the contact time at different temperatures was investigated, sorption isotherms were built. The values of the maximum specific sorption capacity were 7.5 mg/g for unmodified sawdust and 19.3 mg/g for modified sawdust. The sorption process was best described by the pseudo-first order kinetic equation and the equation of the Langmuir isotherm. The influence of divalent and trivalent cations-extraneous electrolytes on the sorption of heavy metals from aqueous solutions was also investigated. Drop of the specific sorption in the presence of calcium salts on the modified sorbent was 3 times less than in case of initial material. The presence of trivalent iron significantly inhibited the copper sorption by both samples of sorbents up to its complete termination.

Key words: lignocellulose sorbent, modification, thiocarbamide, paraform, heavy metals, sorption.

Постановка проблеми. Очищення промислових вод від важких металів є актуальним завданням, що вимагає застосування нових підходів, в тому числі ресурсозберігаючих технологій, які дозволяють використовувати у виробничих процесах очищену воду, тим самим знижуючи споживання свіжої.

Проблема у вилученні невеликих кількостей іонів важких металів з води полягає у тому, що такі води є багатоконпонентними за катіонним складом і містять солі лужних і лужноземельних металів, в першу чергу кальцію, у концентраціях, які у десятки, а то і сотні разів перевищують концентрацію важких металів. Саме тому традиційні методи, які використовуються для вилучення катіонів – іонний обмін і мембранні методи – є малоефективними. За їх використання з води вилучаються не тільки іони важких металів, але також, іноді в значно більшій мірі, солі кальцію, магнію, натрію, що тягне за собою значні витрати на обслуговування і забезпечення стабільної роботи такого обладнання. Тобто, очевидна проблема селективності вилучення саме іонів важких металів.

Одними з найбільш ефективних методів очищення стічних вод від низьких концентрацій полютантів є сорбційні. При цьому традиційні види сорбентів (активоване вугілля, цеоліти) часто замінюються на матеріали, отримані з вторинної сировини, зокрема, відходів виробництва.

Аналіз попередніх досліджень. Лігноцелюлозні матеріали (деревна тирса) є відходами деревообробної промисловості і мають низьку вартість; дослідженню їх сорбційних властивостей як сорбентів, що мають низьку вартість (*low-cost sorbents*) приділяється багато уваги у рамках досліджень наукової спільноти [1,113;2,6]. Наукові публікації вказують, що питома ємність цих матеріалів по відношенню до іонів важких металів відносно низька. З [3,2;4,49]. Крім того, вони є хімічно не надто стійкими і при контакті з водою виділяють поліфенольні сполуки, які викликають фарбування води.

Одним зі способів покращення адсорбційних властивостей лігноцелюлозних матеріалів є введення азоту в поверхневі групи сорбенту обробкою його розчином аміаку або синтезом/привиттям на його поверхні полімеру, що містить аміно-групи [5,1745]. Введення в структуру лігноцелюлозних матеріалів аміно-вмісних груп змінює їх хімічні властивості, перетворюючи на поліамфоліт [6,4;7,169]. Обробкою соснової тирси розчином карбаміду вдалося значно підвищити хімічну стабільність матеріалу і у півтора рази підняти його сорбційну ємність по важких металах [8,607]. Перспективним є хімічне модифікування целюлозомістких матеріалів гідрофільними азотовмісними полімерами, такими як полівінілпіролідон, поліелектроліт ВПК-402 [9,1070].

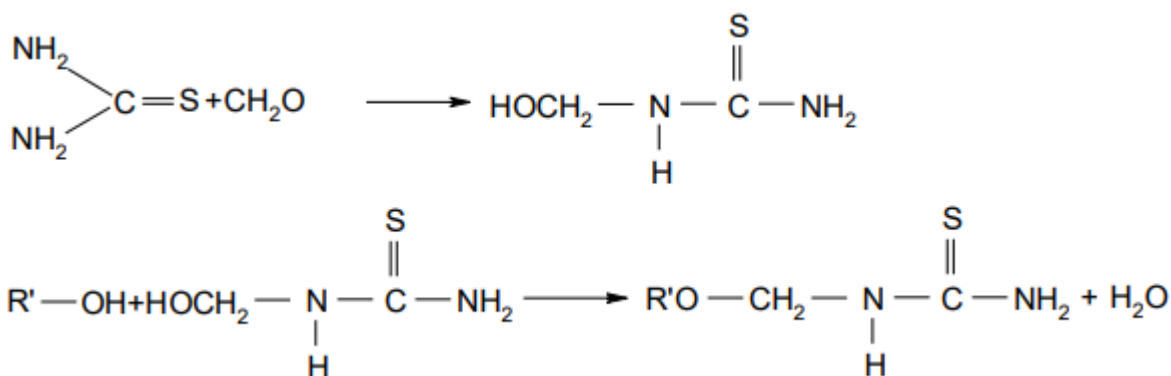
Метою роботи є синтез модифікованого лігноцелюлозного сорбенту, що містить гетероатоми азоту і сірки, та оцінка сорбційних властивостей отриманого матеріалу по відношенню до Cu(II) у моно- і дикомпонентних розчинах у присутності солей кальцію та заліза.

Виклад основного матеріалу. Соснову тирсу модифікували розчином суміші тіокарбаміду і параформу. Для модифікації 20 г тирси модифікуюча суміш містила 0,77 г параформу та 1,4 г тіокарбаміду, розчинена у 200 см³ дистильованої води. Параформ перемішували з водою при рН 9 до повного розчинення (підігриваючи за необхідності) і додавали тіокарбамід. Суміш перемішували протягом 3 годин, після чого знижували рН до 5 додаванням H_3PO_4 . Потім у суміш поміщали наважку соснової тирси і залишали на одну добу, періодично перемішуючи. Через добу модифікуючий розчин зливали, тирсу промивали та висушували на повітрі. Отримані зразки тирси позначені МТТП.

Для побудови ізотерм сорбції наважки сорбентів по 2 г поміщали у модельні розчини Cu(II) об'ємом 100 см³ у діапазоні концентрацій 50...7000 мг/дм³ і перемішували на магнітних мішалках, після чого розчини фільтрували, визначали залишкову концентрацію металів у фільтраті йодометричним титруванням [10, 125].

Дослідження впливу вмісту розчинених солей на процес сорбції іонів міді проводились в присутності катіонів Ca^{2+} та Fe^{3+} у вигляді їх хлоридних солей. Наважки сорбентів по 2 г поміщали у 100 см³ модельних розчинів Cu(II) при початковій концентрації 100 мг/дм³ і різних концентраціях Ca^{2+} (50...1000 мг/дм³) та Fe^{3+} (5...100 мг/дм³). Через 3 години перемішування на магнітних мішалках суспензії відфільтровували і визначали рівноважну концентрацію Cu(II) .

Аналіз отриманих результатів. Атоми нітрогену та сульфуру мають неподілену електронну пару і тому здатні до комплексоутворення з іонами важких металів (*d*-метали) за донорно-акцепторним механізмом. Хімічна модифікація тирси протікала за наступними реакціями:



Для визначення часу настання сорбційної рівноваги та розрахунку енергії активації сорбції при вилученні міді немодифікованою та модифікованою тіокарбамідом і парфорсом тирсою були отримані криві зміни концентрації металу від часу контакту. Кінетичні криві наведені на рис. 1.

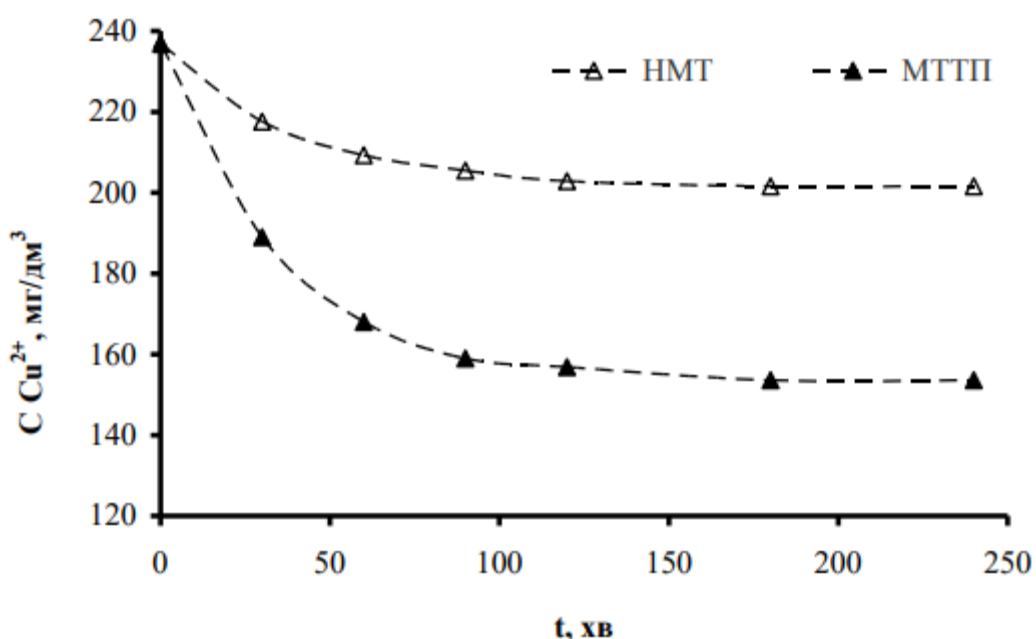


Рис. 1. Зміна залишкової концентрації $\text{Cu}(\text{II})$ від часу сорбції на немодифікованій (HMT) та модифікованій (MTTP) тирсі ($m_{\text{сорб.}} = 2 \text{ г}$, $C_{\text{поч.}} = 240 \text{ мг/дм}^3$, $V = 200 \text{ см}^3$, $\text{pH} = 5,5$)

Рівновага встановлювалася через 3 години, тому такий час контакту сорбенту з розчином використовували для всіх подальших дослідів. На рис. 2 представлено ізотерми сорбції іонів Cu^{2+} на модифікованій та немодифікованій тирсі сосни. Питома сорбція модифікованої тирси в 2,5 рази вища, порівняно з необробленою тирсою – 19,3 мг/г і 7,5 мг/г відповідно. Тіокарбамід-формальдегідний комплекс внаслідок реакції конденсації закріплюється на поверхні лігноцелюлозного матеріалу. Таким чином, привиті в поверхневій структурі сорбенту активні O-, S- і N-місткі центри є додатковими центрами утворення комплексів субстрату з іонами міді.

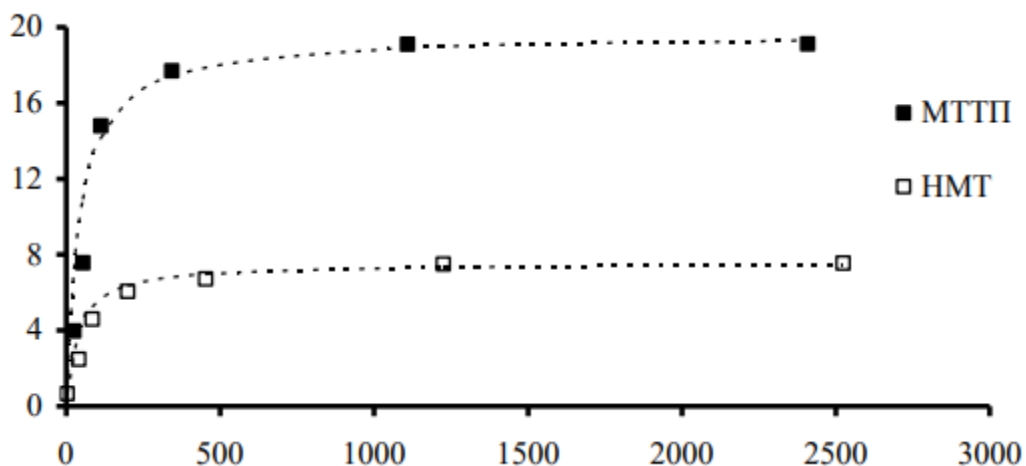


Рис. 2. Ізотерми сорбції іонів Cu(II) та модельні ізотерми Ленгмюра на модифікованій (МТТП) та немодифікованій (НМТ) тирсі

Вплив іонів Ca^{2+} на процес сорбції міді наважками тирси 2 г з розчинів об'ємом 100 см³ при початковій концентрації Cu^{2+} 100 мг/дм³ представлений на рис. 3.

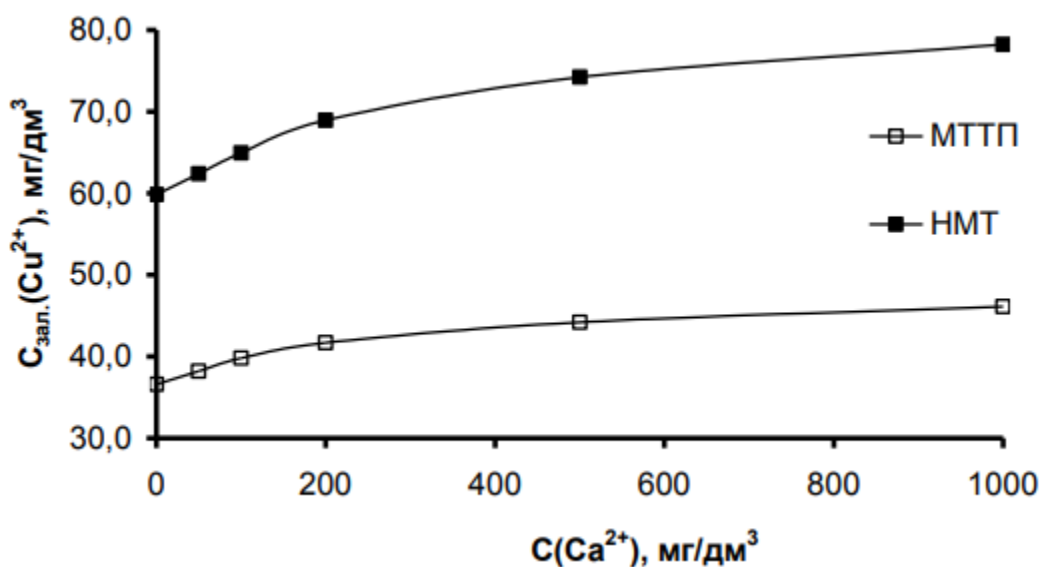


Рис. 3. Залежність залишкової концентрації іонів Cu(II) при сорбції модифікованою та немодифікованою тирсою (початкова концентрація Cu(II) 100 мг/дм³) від вмісту іонів Ca^{2+}

Із зростанням концентрації іонів кальцію у розчині зростає залишкова концентрація міді, тобто, сорбційна здатність немодифікованої тирси падає. Кальцій, як двозарядний катіон, вступає в реакцію з карбоксильними катіонообмінними групами лігноцелюлозного матеріалу, таким чином блокуючи активні центри, здатні фіксувати Cu(II).

Зниження сорбційної здатності на модифікованій тирсі при десятикратному надлишку іонів Ca^{2+} помітно менша (табл. 1), оскільки під час

модифікації в тирсу вводяться додаткові активні азот- та сірковмісні центри сорбції, до яких іони міді мають спорідненість, на відміну від іонів кальцію. Для немодифікованої тирси падіння питомої ємності було втричі більшим, ніж для тирси, модифікованої тіокарбамідно-параформовою сумішшю. Це можна пояснити зменшенням кількості кислотних катіонообмінних центрів за рахунок їх реакції з модифікатором. Тобто, катіонообмінна ємність, доступна для іонів кальцію, внаслідок модифікації зменшувалася.

Таблиця 1

Ємність сорбенту і коефіцієнти розподілу (K_d) Cu(II) при різних концентраціях Ca^{2+} (початкова концентрація Cu(II) 100 мг/дм^3)

C Ca^{2+} , мг/дм ³	Коеф. надл. Ca^{2+}	НМТ		МТТП	
		$a_{\text{Cu(II)}}$, мг/г	K_d	$a_{\text{Cu(II)}}$, мг/г	K_d
0	0	2,01	33,5	3,17	86,6
50	0,5	1,88	30,1	3,09	80,9
100	1	1,75	27,0	3,01	75,6
200	2	1,55	22,5	2,92	69,9
500	5	1,29	17,4	2,79	63,1
1000	10	1,09	13,9	2,69	58,5

В присутності навіть незначної кількості іонів трьохвалентного заліза сорбція міді різко знижувала (рис. 4, табл. 2).

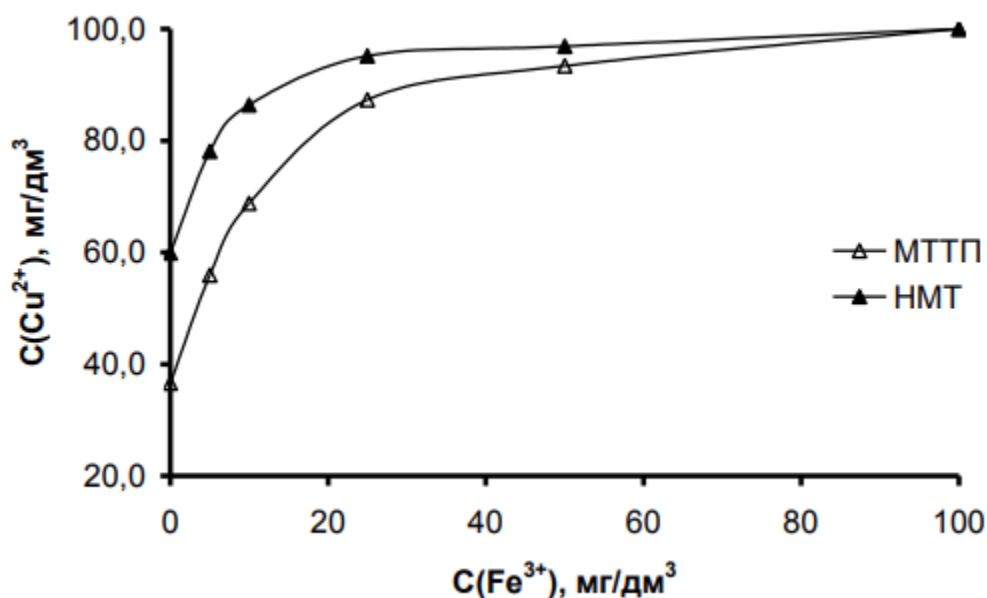


Рис. 4. Залежність залишкової концентрації та питомої сорбції іонів Cu^{2+} модифікованою тирсою (початкова концентрація Cu(II) 100 мг/дм^3) від вмісту іонів Fe^{3+}

Таблиця 2

Ємність сорбенту і коефіцієнти розподілу (Kd) Cu(II) при різних концентраціях Fe³⁺ (початкова концентрація Cu(II) 100 мг/дм³)

C Fe ³⁺ , мг/дм ³	НМТ		МТТП	
	a _{Cu(II)} , мг/г	Kd	a _{Cu(II)} , мг/г	Kd
0	2,01	33,5	3,17	86,6
5	1,10	14,0	2,21	39,4
10	0,68	7,9	1,56	22,7
25	0,24	2,5	0,64	7,3
50	0,16	1,6	0,33	3,5
100	0,00	0,0	0	0,0

Оскільки іони Fe³⁺ мають вищий заряд і менший іонний радіус, ніж у Cu²⁺ (0,064 і 0,073 нм відповідно), вони є більш активними у катіонообмінних реакція і в першу чергу займають іонообмінні активні центри. Крім того, ферум, як і купрум, є *d*-металом і здатен утворювати зв'язки з сірко- і азотовмісними активними центрами за донорно-акцепторним механізмом, тим самим конкуруючи з Cu(II). Також імовірно, що ферум у вигляді гідроксидів (внаслідок гідролізу) сорбується при вході в пористу структуру сорбенту, надаючи цим ділянкам поверхні надлишкового позитивного заряду, створюючи електростатичні утруднення для проникнення Cu(II) всередину пор. Усі ці чинники призводять до помітного погіршення сорбції Cu(II) навіть при відносно невеликих концентраціях заліза (~5 мг/дм³). Константа розподілу Cu(II) до концентрації феруму ≤ 50 мг/дм³ була в 2...2,5 рази вище для МТТП, а при вищих концентраціях сорбція міді припинялася. Однак у стічних та оборотних водах, які пройшли попередню очистку, концентрація Fe³⁺ буде значно менша внаслідок його гідролізу і випадіння у вигляді малорозчинних сполук та легкої іммобілізації з розчиненими органічними сполуками, перш за все гуміновими і фульво-кислотами.

Висновки

Отримано модифікований лігноцелюлозний сорбент, який має покращені сорбційні властивості по відношенню до іонів важких металів за рахунок привитих S- та N-містких груп. Сорбент відзначається в 2,5 рази вищою граничною питомою ємністю по Cu(II) і значно меншою чутливістю процесу сорбції до присутності солей кальцію у 10-тикратному надлишку.

Список літератури

1. *Броварова О.В.* Исследование физико-химических свойств сорбентов на основе растительного сырья / О.В. Броварова, Л.С. Кочева, А.П. Карманов, И.И. Шуктомова, Н.Г. Рачкова // Лесной журнал. 2004. № 4. С. 112-121.
2. *Долгих О.Г.* Использование углеродных сорбентов на основе растительных отходов для очистки нефтезагрязненных сточных вод / О.Г. Долгих, С.Н. Овчаров // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2010. № 1 (22). С. 6-12.
3. *Багровская Н.А.* Сорбционные свойства модифицированных древесных опилок / Н.А. Багровская, Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, С.А. Лилин // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. № 1. С. 1-7.
4. *Лисова В.С.* Исследование хемосорбционных свойств сульфированной древесины по отношению к катионам некоторых металлов / В.С. Лисова, В.М. Резников // Химия древесины. 1986. № 2. С.49-53.
5. *Ефанов М.В.* Получение азотсодержащих сорбентов на основе древесных отходов / М.В. Ефанов, Д.В. Дудкин, А.И. Галочкин // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75, вып. 10. С. 1745-1746.
6. *Закис Г.Ф.* Аминопроизводные лигнина / Г.Ф. Закис, Б.Я. Нейберте, М.В. Мекша // Химия древесины. 1991. № 4, С. 3-21.
7. *Dalimova G. N.* Amination of hydrolyzed lignin of cotton-seed husks / G. N. Dalimova, M. Kh. Malikova // Chemistry of Natural Compounds. 2004. №40(2), P. 168-171.
8. *Хохотва А.П.* Адсорбция тяжелых металлов сорбентом на основе сосновой коры / А.П. Хохотва // Химия и технология воды, 2010, № 6, С. 604-612.
9. *Никифорова Т.Е.* Сорбция ионов меди целлюлозными сорбентами, модифицированными гидрофильными азотсодержащими полимерами / Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, О.И. Одинцова, М.Н. Кротова, А.Н. Гагина // Журн. Прикл. Химии. 2010. Т. 83, Вып. 7. С.1068-1072.
10. *Лурье Ю. Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

Стаття надійшла до редакції 12.12.17