

ГОМЕЛЯ М. Д., д.т.н., проф.; ХОХОТВА О. П., к.т.н., доц.; МАЛИХІНА К. А., пошукач
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ФОСФОРОВМІСНИЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВІ ЦЕЛЮЛОЗОВМІСНОГО МАТЕРІАЛУ

Отримано фосфоровмісний вуглецевий сорбент шляхом карбонізації соснової тирси, просякнutoї 10%-м розчином фосфату амонію. Вивчено залежність ефективності сорбції $Cu(II)$ отриманим матеріалом від часу контакту при сорбції з модельних водних розчинів. Експериментальні дані були оброблені згідно кінетичних моделей псевдо-першого, псевдо-другого порядків та дифузійної моделі Вебера-Морріса. Ізотерми сорбції, отримані для фосфоровмісного сорбенту в H - і Na -формах, а також необробленої вихідної соснової тирси, добре описуються рівнянням Ленгмюра. У процесі сорбції рН розчинів падало до 3,2–3,5 і мало залежало від вихідної концентрації міді. Сорбент у Na -формі мав значення сорбційної ємності 20,6 мг/г – найвище серед досліджених сорбентів, найнижче – у необробленої тирси – 7,7 мг/г. Досліджена сорбція міді в присутності іонів Ca^{2+}

Ключові слова: соснова тирса, фосфорилування, важкі метали, адсорбція, кінетика, ізотерми.

© Гомеля М. Д., Хохотва О. П., Малихіна К. А., 2017.

Постановка проблеми. Очищення виробничих стічних вод з використанням сорбентів широко застосовується на промислових підприємствах, особливо гідрометалургійної промисловості і гальванічних виробництв, де утворюються стічні води складного хімічного складу. Останнім часом все більша увага приділяється фосфоровмісним катіонообмінникам, до особливостей яких відноситься висока спорідненість поглинутих важких металів до фосфорильного кисню. Проте приготування таких іонітів вимагає значних матеріальних та енерговитрат, процес прищеплення функціональних груп до поверхні синтетичних полімерів складний і трудомісткий.

Для створення фосфоровмісних сорбентів особливий інтерес представляє використання природних целюлозовмісних матеріалів. Великі запаси, поновлюваність, невисока вартість, прийнятна ємність по токсикантам, можливість утилізації, а в окремих випадках і регенерації таких природних сорбентів роблять їх використання в промисловості економічно доцільним. У літературі є ряд робіт [1–2], присвячених окисленню і фосфорилуванню целюлози для надання їй іонообмінних властивостей по відношенню до катіонів ряду металів у водних розчинах. Дослідники таких матеріалів вважають, що при окисненні целюлози, виділеної з рослин, значно підвищується концентрація карбоксильних груп, що беруть участь в іонообмінному процесі. Однак такі сорбенти мають невисоку сорбційну ємність і ефективно виявляють себе лише в дуже розведених розчинах. Фосфорилування целюлози призводить до включення в структуру однієї ланки однієї, двох, трьох фосфатних груп, які формують основний обмінно-сорбційний потенціал одержуваних матеріалів.

У літературі опубліковано мало відомостей, що стосуються хімічної модифікації самої деревини та інших целюлозовмісних природних матеріалів, а також лігніну як складової частини деревини, з метою отримання сорбційних матеріалів [3–7]. Проте використання таких сорбентів для практичних цілей більш ефективне з ряду причин. По-перше, отримання сорбентів на основі тільки чистої целюлози, як це пропонується в ряді робіт, досить дорого, так як це вимагає окремих технологічних стадій виділення целюлози з деревини. По-друге, деревна тирса, будучи відходом деревообробних виробництв, має зручну для іонітів форму, велику кількість функціональних груп як в структурі целюлози, так і лігніну, що є центрами прищеплення функціональних іонообмінних груп, низьку вартість. Дані про хімічну модифікацію деревини з метою надання їй іонообмінних властивостей і про механізм сорбції катіонів в структурі такого сорбенту у публікаціях практично відсутні.

Метою роботи є отримання фосфоровмісного сорбційного матеріалу на основі соснової тирси та дослідження кінетики та ізотерм сорбції іонів міді з модельних розчинів.

Виклад основного матеріалу. У дослідженнях використовували тирсу сосни, оброблену за наступною методикою: наважки тирси просочували 10 %-м розчином $(NH_4)_3PO_4$ (співвідношення тирса:розчин = 1:6) протягом 24 годин, після чого їх висушували у сушильній шафі при 105 °С. Висушені зразки карбонізували при 170 °С протягом 2 годин, а після охолодження – відмивали гарячою дистильованою водою до нейтральної рН і відсутності (за реакцією з молібдатом амонію) фосфатів у промивних водах, висушували і зберігали в екскаторі.

Для дослідження кінетики сорбції наважку отриманого вуглецевого матеріалу 1 г поміщали у модельні розчини $CuSO_4$ об'ємом 350 см³ з концентрацією 166 мг/дм³ і перемішували при сталій температурі 20 °С на магнітній мішалці, відбираючи проби через певні проміжки часу, у яких після фільтрування визначали залишкову концентрацію $Cu(II)$ фотометричним методом з діетилдитіокарбаматом натрію [8]. Отримані дані (рис. 1) були проаналізовані на відповідність кінетичним моделям псевдо-першого (Лагергрена) (1) та псевдо-другого порядку (2), а також дифузійній моделі Вебера-Морріса (3), які у лінійній формі мають вигляд:

$$\ln(q_{\max} - q_t) = \ln q_{\max} - k_1 t, \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{\max}^2} + \frac{1}{q_{\max}} t, \quad (2)$$

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + c, \quad (3)$$

де q_t – кількість міді, адсорбованої в момент часу t , мг/г; q_{\max} – максимальна величина адсорбції йону металу, мг/г; k_1 – константа Лагергрена швидкості реакції псевдо-першого порядку, хв⁻¹; k_2 – константа швидкості реакції псевдо-другого порядку, г/(мг·хв); k_{id} – коефіцієнт дифузії всередині зерен сорбенту, мг/(г·хв^{1/2}); t – час сорбції, хв; c – константа, пов'язана з товщиною дифузійного шару.

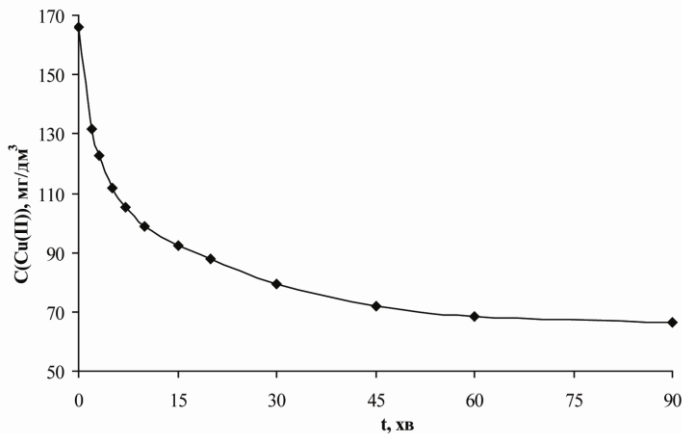


Рис. 1 – Залежність залишкової концентрації Cu(II) від часу сорбції

шарі і ускладнюють відщеплення кожного наступного протона від ще непродисоційованих груп Р-О-Н, і процес сорбції Cu (II) загальмовується. Це відбивається більш пологим ділянкою на кривій сорбції. Кожен елементарний акт іонізації груп Р-О-Н призводить до ще більшого накопичення заряджених частинок на поверхні сорбенту і, відповідно, до уповільнення процесу іонного обміну.

Неоднорідність структури сорбенту – нерегулярне розташування гідроксо-, фосфатних та інших кисневмісних груп на поверхні карбонізованої деревини, здатних впливати на ступінь дисоціації кислотних груп – обумовлюється наявністю в складі деревини лігніну. У слабкокислотних і нейтральних розчинах функціональна група дисоційована переважно по I ступені. Можна припустити, що у слабкокислих розчинах функціональні групи -ОН, Р-ОН також можуть утворювати з сорбованим катіоном координаційні зв'язки, міцність яких буде залежати від природи катіона. Утворення зв'язків в таких комплексах відбувається за рахунок йонної взаємодії іонів металу з іонізованими гідроксогрупами Р-ОН і координаційної – за рахунок фосфорильного кисню Р=О. На міцність таких комплексів, їх стійкість істотно впливають кислотність середовища, природа матеріалу, іонна сила розчину. Крім того, не слід виключати можливість комплексоутворення у водних розчинах і гідроліз сорбованих іонів металів.

Перша ділянка прямих (рис. 2) проходить через початок координат, що є прямим доказом відсутності зовнішнього граничного дифузійного шару на адсорбенті. Це визначається параметрами пористої структури сорбенту – величина зовнішнього дифузійного шару залежить від об'єму мікропор, які контактують безпосередньо з розчином і буде малою або відсутньою, якщо відносна частка таких пор мала.

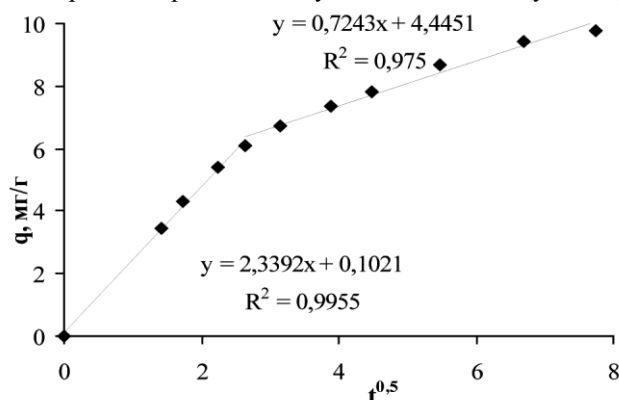


Рис. 2 – Дифузійна модель Вебера-Морріса

Рівновага у системі сорбент-сорбат встановлювалася через 1,5 год з початку перемішування фаз, при цьому половина вмісту міді вилучалася протягом перших 30 хв.

На першій стадії відбувається іонний обмін, при якому слабкокислотні фосфатні групи виконують катіонообмінні функції. Дисоціація таких груп досить ефективно протікає до рН 3,5–4,2 і супроводжується швидким іонним обміном. На кривих сорбції це відображається у значному зниженні рН розчину в перші хвилини сорбції. Однак по мірі підкислення розчину дисоціація фосфорнокислих функціональних груп утруднюється і процес обміну іонів наближається до рівноважного стану. Йони водню залишаються в приповерхневому

шарі і ускладнюють відщеплення кожного наступного протона від ще непродисоційованих груп Р-О-Н, і процес сорбції Cu (II) загальмовується. Це відбивається більш пологим ділянкою на кривій сорбції. Кожен елементарний акт іонізації груп Р-О-Н призводить до ще більшого накопичення заряджених частинок на поверхні сорбенту і, відповідно, до уповільнення процесу іонного обміну.

Неоднорідність структури сорбенту – нерегулярне розташування гідроксо-, фосфатних та інших кисневмісних груп на поверхні карбонізованої деревини, здатних впливати на ступінь дисоціації кислотних груп – обумовлюється наявністю в складі деревини лігніну. У слабкокислотних і нейтральних розчинах функціональна група дисоційована переважно по I ступені. Можна припустити, що у слабкокислих розчинах функціональні групи -ОН, Р-ОН також можуть утворювати з сорбованим катіоном координаційні зв'язки, міцність яких буде залежати від природи катіона. Утворення зв'язків в таких комплексах відбувається за рахунок йонної взаємодії іонів металу з іонізованими гідроксогрупами Р-ОН і координаційної – за рахунок фосфорильного кисню Р=О. На міцність таких комплексів, їх стійкість істотно впливають кислотність середовища, природа матеріалу, іонна сила розчину. Крім того, не слід виключати можливість комплексоутворення у водних розчинах і гідроліз сорбованих іонів металів.

Перша ділянка прямих (рис. 2) проходить через початок координат, що є прямим доказом відсутності зовнішнього граничного дифузійного шару на адсорбенті. Це визначається параметрами пористої структури сорбенту – величина зовнішнього дифузійного шару залежить від об'єму мікропор, які контактують безпосередньо з розчином і буде малою або відсутньою, якщо відносна частка таких пор мала.

З рис 1 і 2 видно, що перші 10 хв, яким відповідає найбільш швидке зниження концентрації Cu(II), сорбція протікає в мезо- і макропорах (початкова лінійна ділянка з найбільшим кутом нахилу).

Далі відбувається дифузія іонів металу вглиб мікропор з подальшим встановленням адсорбційної рівноваги в гетерофазній системі (невеликий кут нахилу другої ділянки), коефіцієнт дифузії всередині зерен падає в 3,2 рази. Отже, можна припустити, що лімітуючою стадією процесу адсорбції іонів міді фосфорильованим сорбентом з водних розчинів є дифузія іонів всередині мікропористого простору сорбенту.

Графічна інтерпретація рівнянь (1) і (2) показана на рис. 3 і 4. Сорбція Cu(II) на карбонізованому фосфоровмісному сорбенті краще описується

кінетичною моделлю псевдо-другого порядку, що в свою чергу свідчить про певну частку хемосорбції, яка супроводжує процес вилучення міді з розчину.

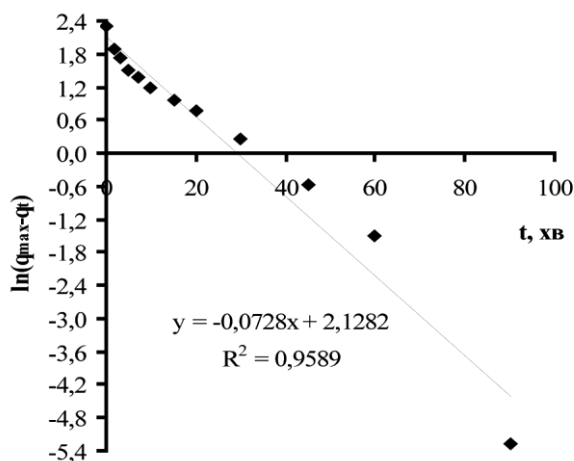


Рис. 3 – Кінетична модель псевдо-першого порядку

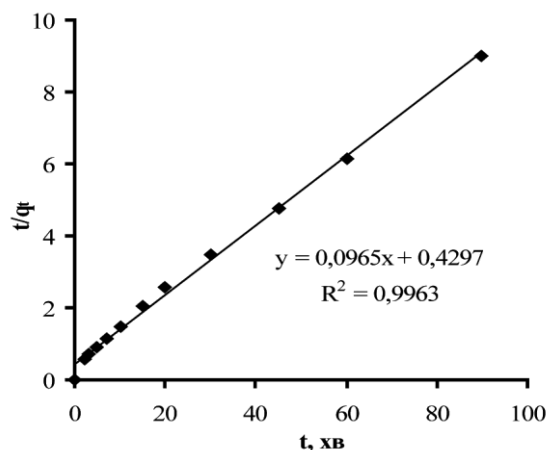


Рис. 4 – Кінетична модель псевдо-другого порядку

Розраховані параметри моделей зведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Параметри кінетичних моделей сорбції Cu(II) на фосфоровмісному сорбенті

q_e експ., МГ/Г	Кінетична модель псевдо-першого порядку			Кінетична модель псевдо-другого порядку				Модель Вебера-Морріса			
	k_1 , ХВ ⁻¹	q_e , МГ/Г	R^2	k_2 , Г/(МГ·ХВ)	q_e , МГ/Г	h , МГ/(Г·ХВ)	R^2	k_{id1} , МГ/(Г·ХВ ^{1/2})	R^2	k_{id2} , МГ/(Г·ХВ ^{1/2})	R^2
9,97	0,0728	8,40	0,959	0,0217	10,36	2,33	0,996	2,339	0,996	0,724	0,975

Розрахована за моделлю псевдо-другого порядку величина максимальної питомої ємності найближча до експериментально отриманого значення. Початкова швидкість сорбції $h = 2,33$ мг/(г·хв).

Для побудови ізотерми сорбції наважки отриманого вуглецевого матеріалу по 1 г поміщали у модельні розчини $CuSO_4$ об'ємом 100 см^3 з різними концентраціями Cu(II) у діапазоні $100\text{-}2500\text{ мг/дм}^3$ і перемішували протягом 2 год на магнітних мішалках, після чого розчини фільтрували і визначали залишкову концентрацію Cu(II) у фільтраті, а також вимірювали рН. На основі отриманих даних розраховували величини питомої сорбції (мг/г); ізотерми адсорбції Cu(II) на фосфорильованому сорбенті в Н- і Na-формах представлені на рис. 5. Для порівняння наведено ізотерму сорбції Cu(II) на необробленій сосновій тирсі. Ізотерми мають Ленгмюрівський вигляд.

Параметри ізотерм Ленгмюра і Фрейндліха сорбції Cu(II) на вказаних сорбентах були розраховані з відповідних графічних залежностей у лінійній формі (4) і (5) відповідно (рис 6, 7) і наведені у табл. 2.

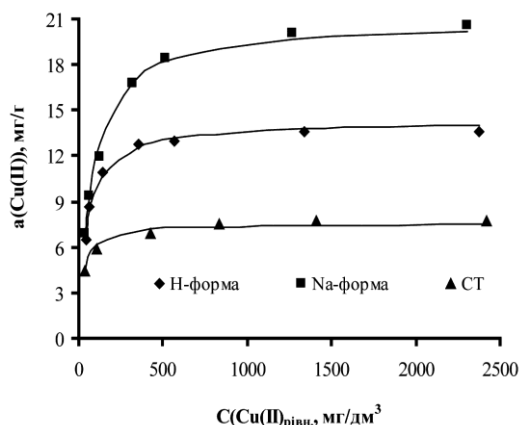


Рис. 5 – Ізотерми адсорбції Cu(II) карбонізованим фосфоровмісним сорбентом в Н- і Na-формах та необробленою сосною тирсою (СТ)

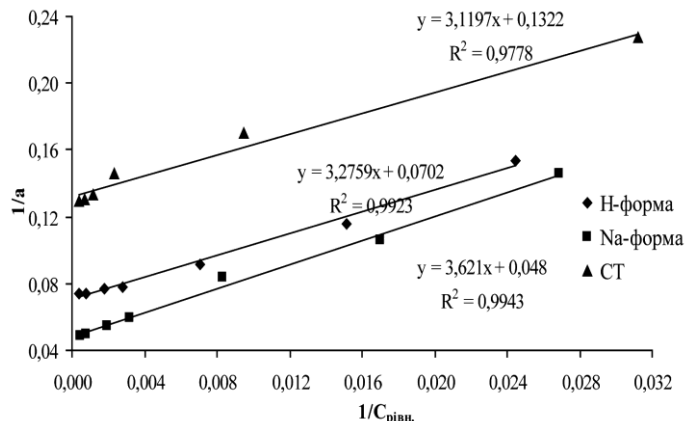


Рис. 6 – Спрямлені ізотерми адсорбції Cu(II) в координатах рівняння Ленгмюра

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{K_L a_m} \frac{1}{C_p} + \frac{1}{a_m}, \quad (4)$$

$$\lg a = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_p, \quad (5)$$

де a – величина адсорбції, мг/г; a_m – гранична величина адсорбції в моношарі, мг/г; C_p – рівноважна концентрація металу, мг/дм³; K_L – константа рівняння Ленгмюра; K_F – константа рівняння Фрейндліха; n – константа інтенсивності сорбції, пов'язана з неоднорідністю енергії системи й розміром сорбованих часток.

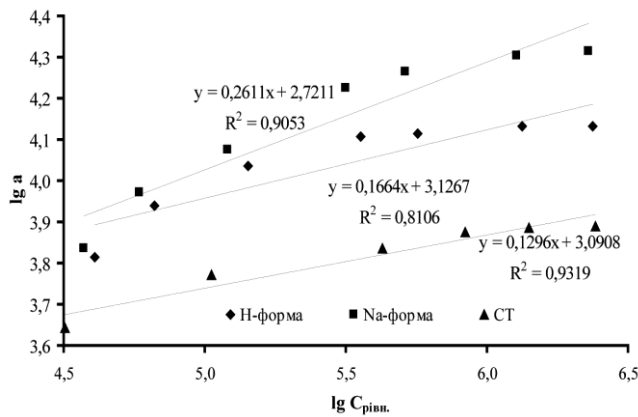


Рис. 7 – Спрямлені ізотерми адсорбції Cu(II) в координатах рівняння Фрейндліха

присутності фосфату амонію або фосфорної кислоти частково обуглювалася полімерна вихідного матеріалу, вносилися як фосфатні кислотні центри, так і створювалися додаткові центри комплексоутворення, що сумарно призводило до зростання сорбційної ємності. Сорбент в у Н-формі в процесі сорбції виділяв протони, рН знижувалася до 3,2–3,5 і падіння рН не було пропорційним зниженню концентрації Cu(II), що свідчить про відносно невеликий вклад іонного обміну у процесах вилучення міді з водних розчинів фосфорильованим сорбентом. Фосфорильований вуглецевий сорбент у Na-формі мав найвище значення сорбційної ємності серед досліджених сорбентів, оскільки зниження рН в процесі сорбції практично не спостерігалось і у системі був відсутній зворотній конкуруючий процес заміщення сорбованої міді виділеними протонами.

Таблиця 2 – Параметри ізотерм сорбції Cu(II) на фосфоровмісному сорбенті та необробленій тирсі сосни

Сорбент	a_m експерим., мг/г	Ізотерма					
		Ленгмюра			Фрейндліха		
		K_L	a_m , мг/г	R^2	$1/n$	K_F	R^2
фосфорильований сорбент у Н-формі	13,56	0,0214	14,25	0,9923	0,1664	1338,75	0,8106
фосфорильований сорбент у Na-формі	20,61	0,0133	20,83	0,9943	0,2611	550,94	0,9053
необроблена тирса сосни	7,75	0,0424	7,56	0,9778	0,1296	1232,54	0,9319

Ефективність вилучення міді в присутності солей кальцію фосфорильованим сорбентом в Н-формі зменшилася на третину при зростанні концентрації Ca²⁺ з 50 мг/дм³ до ~ 1 г/дм³ (співвідношення [Ca²⁺] : [Cu(II)] = 6:1) (табл. 3). При цьому залишкова концентрація кальцію зменшується на відносно сталу величину в діапазоні 50-75 мг/дм³, яка мало залежить від початкового його вмісту. Тобто, йони Ca²⁺ при зростанні їх концентрації поступово займають всю доступну іонообмінну ємність, яка є відносно невеликою, а Cu(II) витісняється з катіонообмінних центрів і фіксується на поверхні сорбенту за механізмами комплексоутворення і донорно-акцепторної взаємодії. Реакції осадження при цьому малоймовірні, оскільки рН розчинів під час сорбції знижується.

Таблиця 3 – Залежність ефективності вилучення Cu(II) з водних розчинів фосфорильованим вуглецевим сорбентом в Н-формі в присутності Ca²⁺

C(Ca ²⁺ _{поч.}), мг/дм ³	C(Ca ²⁺ _{кінц.}), мг/дм ³	$\Delta C(Ca^{2+})$	C(Cu(II) _{поч.}), мг/дм ³	C(Cu(II) _{кінц.}), мг/дм ³	a Cu(II), мг/г	pH _{поч.}	pH _{кінц.}
0	–	–	154	66,1	8,79	5,86	3,65
50	0	50	154	69,8	8,42	5,91	3,57
110	49	61	154	77,0	7,70	5,96	3,50
150	89	61	154	80,6	7,34	5,96	3,42
250	178	72	154	84,2	6,98	6,00	3,35

480	407	73	154	91,5	6,25	6,09	3,3
970	895	75	154	98,7	5,53	6,16	3,26

Висновки

1. Сорбція міді фосфорильованим вуглецевим сорбентом, отриманим з соснової тирси, з водних розчинів відбувається досить швидко і протікає переважно у мезо- і макропорах. Лімітуючою стадією процесу адсорбції є дифузія іонів всередині мікропористого простору сорбенту. Кінетика процесу вилучення іонів міді найкраще описується рівняння псевдо-другого порядку.

2. Ізотерми адсорбції міді фосфорильованим вуглецевим сорбентом мають чіткий максимум насичення і описуються моделлю Ленгмюра. Набільша сорбційна ємність у сорбенту в Na-формі, найменша у необробленої соснової тирси, з якої виготовляли сорбент.

3. В присутності солей кальцію сорбційна ємність фосфоровмісного вуглецевого сорбенту зменшувалася на третину – з 8,8 до 5,5 мг/г.

Список використаної літератури

1. Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. – М. : Наука, 1974. 504 с.
2. Никитин В. М. Химия древесины и целлюлозы. – М., 2002. 320 с.
3. Ставицкая С. С. Адсорбция ионов меди углеродными адсорбентами, модифицированными фосфорной кислотой при различных температурах / С. С. Ставицкая, В. М. Викарчук, М. Ф. Ковтун, О. И. Поддубная, А. М. Пузий // Химия и технология воды. – 2014. – Т. 36, № 3. – С. 203–210.
4. Пузий О. Фосфоровмісні вуглецеві сорбенти для очистки води / О. Пузий, Б. Пасальський, Н. Чикун // Товари і ринки. – 2014. – № 1. – С. 159–166.
5. Хмылко Л. И., Орехова С. Е. Сорбенты на основе лигнина и целлюлозосодержащих материалов // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 232–239.
6. Lysenko, N.D., Yaremov, P.S., Ovcharova, M.V. et al. Highly acidic phosphorus-containing porous carbons: synthesis and physicochemical properties. Journal of Materials Science 2012, Volume 47, Issue 7, pp 3089-3095 doi:10.1007/s10853-011-6142-z
7. A sorbent based on phosphorylated lignin. Vykov, G.L.; Ershov, B.G. Russian Journal of Applied Chemistry. 2010, Volume 83, Issue 2, pp 316-319 . doi:10.1134/S1070427210020254
8. Хохотва О. П. Видалення з води іонів міді модифікованим феритним сорбентом / О. П. Хохотва, Ю. І. Аветісян // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки. – 2014. – № 23. – С. 133–36.

Надійшла до редакції 14.10.2016