

**ИЗВЕСТИЯ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОЙ
ЛЕСОТЕХНИЧЕСКОЙ
АКАДЕМИИ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2012**

IV. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ. БИОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 630*.865.1+661.183.123.2

Иван Павлович Дейнеко, доктор химических наук, профессор, *ipdeineko@mail.ru*

Инна Валерьевна Дейнеко, кандидат химических наук, доцент

Юлия Леонидовна Чиркова, студентка

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ КАТИОНИТОВ

Еловые опилки, серная кислота, катиониты, обменная емкость, кадмий, свинец.
Spruce sawdust, sulfuric acid, cation exchangers, exchange capacity, cadmium, lead.

Введение. При обработке древесных опилок водными растворами серной кислоты с отгонкой в ходе процесса воды получают катионообменные сорбенты (катиониты) с достаточно высокой обменной емкостью [1]. Получаемые таким образом катиониты содержат сильнокислотные и слабокислотные ионогенные центры, количество которых зависит как от концентрации кислотного реагента [2], так и от температуры процесса [1]. Поскольку при повышенной температуре происходит не только образование, но и исчезновение некоторых лабильных функциональных групп определенное влияние на содержание кислотных центров может оказывать продолжительность процесса приготовления сорбента. В данной работе представлены результаты исследования влияния продолжительности процесса получения катионита на его сорбционные свойства.

Методика эксперимента. В качестве исходного материала, использовали еловые опилки, содержащие 1,3% экстрактивных веществ (экстракт — этоксизтан) и 28,2% лигнина. Проведение опытов по приготовлению сорбентов выполняли в соответствии с ранее разработанной методикой [2] с тем отличием, что после пропитки опилок 30%-ной серной кислотой избыток раствора отделяли на вакуум-фильтре. Остаточную и реакцию воду удаляли из реакционной смеси азеотропной отгонкой, используя в качестве антренера нонан. За максимальную температуру обработки принимали температуру кипения растворителя ($T_{\text{кип}} = 151^{\circ}\text{C}$). Было получено три образца катионита, отличающихся по продолжительности обработки опилок: 3 ч (образец ЕК-1), 4 ч (образец ЕК-2) и 5 ч (образец ЕК-3).

В полученных сорбентах определяли содержание сильнокислотных и слабокислотных групп динамическим методом. Для этого в небольшую делительную воронку помещали около 1 г катионита, заливали 30 см³ дистилли-

рованной воды и оставляли катионит набухать в течение суток. Через набухший катионит пропускали последовательно по 100 см³ 0,5 н NaCl, 0,5 н CH₃COONa и 0,1 н NaOH со скоростью приблизительно 1,6 см³/мин (т.е. в течение примерно одного часа). При этом после пропускания первых двух растворов катионит промывали 50 см³, а после пропускания раствора NaOH – 200 см³ дистиллированной воды, собирая элюаты после пропускания каждого раствора и измеряя объём каждого суммарного раствора. Расчет содержания сильно- и слабокислотных групп осуществляли следующим образом.

Сильнокислотные группы. В аликвотной части элюата (25 см³) после пропускания через катионит раствора NaCl определяли количество выделившейся кислоты титрованием 0,1 н NaOH в присутствии метилоранжа и по полученным результатам вычисляли содержание сильнокислотных групп катионита (ммоль/г) по формуле:

$$E_{SA} = \frac{V_O V_T 0,1}{V_A m},$$

где V_O – общий объём элюата, см³; V_T – объём титранта, пошедший на титрование аликвотной части элюата, см³; 0,1 – коэффициент пересчёта количества щелочи выраженного в см³ в ммоль; V_A – объём титруемой аликвотной части элюата, см³; m – масса навески катионита, г.

Карбоксильные группы. В аликвотной части элюата (10 см³) после пропускания через катионит раствора CH₃COONa определяли количество выделившейся уксусной кислоты титрованием 0,1н NaOH в присутствии фенолфталеина. Содержание –COOH групп в катионите (ммоль/г) рассчитывали по формуле, используемой для расчёта содержания сильнокислотных групп.

Енольные группы. В аликвотной части элюата (10 см³) после пропускания через катионит раствора NaOH определяли остаточное количество щелочи, проводя титрование 0,1н HCl в присутствии фенолфталеина, и затем рассчитывали содержание –ОН групп в катионите (ммоль/г) по формуле:

$$E_{OH} = \frac{(100 - \frac{V_O V_T}{V_A}) 0,1}{m},$$

где 100 – объём 0,1н NaOH, пропускаемого через катионит, мл; V_O – общий объём элюата, см³; V_T – объём титранта, пошедший на титрование аликвотной части элюата, см³; V_A – аликвотная часть элюата, см³; 0,1 – коэффициент пересчёта количества щелочи выраженного в мл в ммоль; m – масса навески катионита, г.

Определение сорбционных свойств катионитов по катионам Pb^{2+} и Cd^{2+} .

Для изучения сорбционных свойств использовали продажные препараты нитрата свинца и ацетата кадмия квалификации «чда»; определение концентрации катионов осуществляли, беря за основу стандартные методики [3, 4].

В колбу помещали 0,4-0,5 г катионита и пропитывали образец 5 см³ дистиллированной воды в течение двух часов.

После набухания в колбу добавляли по 50 см³ 0,1 М растворов $Pb(NO_3)_2$ или $Cd(CH_3COO)_2$ и оставляли образцы в растворах солей на сутки, периодически перемешивая. Затем раствор отделяли от катионита с помощью пористого стеклянного фильтра. В исходных растворах и в полученных фильтратах измеряли pH с помощью иономера И-120.1. Количество сорбированных катионитом ионов металлов находили по разности между концентрацией ионов в начальном растворе и в фильтрате, полученном после взаимодействия с катионитом. Определение концентраций проводили титриметрическим методом.

При титровании исходного раствора к нему добавляли воду с таким расчетом, чтобы соблюдалось соотношение, как и при анализе образцов — 10:1.

Определение концентрации ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} и расчёт обменной емкости.

а) для определения концентрации ионов Cd^{2+} к аликвотной части (3 см³) анализируемого раствора прибавляли 5 см³ ацетатного буферного раствора, 10 см³ C_2H_5OH , 1 см³ индикатора дитизона, растворенного в ацетоне (25 мг/100 см³), и титровали 0,05 М раствором ЭДТА до перехода окраски индикатора из оранжевой в серую.

Установление титра раствора ЭДТА осуществляли по стандартному 0,1 н раствору $KMnO_4$.

Исходя из молекулярной массы кадмия, рассчитывали его количество (X , мг/см³), связываемое 1 см³ раствора ЭДТА:

$$X = M_T \cdot M_{Cd}$$

где M_T — молярная концентрация раствора ЭДТА, моль/см³; M_{Cd} — молекулярная масса Cd, мг/моль.

Затем вычисляли обменную емкость катионита по Cd (Y , мг/г) по формуле:

$$E_{Cd} = \frac{(V^O - V^A) V_O X}{V_A m}$$

где V^O — объем ЭДТА (см³), пошедший на титрование аликвотной части исходного раствора ацетата кадмия; V^A — объем ЭДТА (см³), пошедший на титрование аликвотной части фильтрата, полученного после взаимодействия с катионитом; V_O — суммарный объем (см³) раствора соли и дистиллированной воды, использованной для набухания катионита; V_A — объем аликвотной части анализируемого раствора (см³); m — масса навески катионита (г).

б) определение концентрации ионов Pb^{2+} в растворах проводили следующим образом: аликвотную часть (4,7 см³) анализируемого раствора разбавляли 25 см³ дистиллированной воды, добавляли 3 см³ ацетатного буферного раствора, 1 см³ индикатора кислого оранжевого (0,1%-ный слабощелочной водный раствор) и титровали 0,05 М раствором ЭДТА до перехода малиновой окраски

индикатора в лимонно-жёлтую. Расчёт проводился по формулам, аналогичным использованным для расчёта сорбционной активности по ионам Cd^{2+} .

Обсуждение результатов. Важным отличием рассматриваемых здесь опытов от предыдущих экспериментов являлось то, что после пропитки опилок раствором серной кислоты основная часть жидкой фазы удалялась фильтрованием с использованием вакуума. Это позволило существенно снизить расход кислотного реагента, который в этой серии опытов был в интервале 40-46%, что более чем в три раза оказалось ниже, чем в предыдущих экспериментах, выполненных с использованием кислоты такой же концентрации. С другой стороны, при использовании этого подхода не удалось обеспечить удаление во всех образцах опилок одинакового количества раствора. Поэтому расход реагента в рассматриваемых опытах несколько различается, что следует учитывать при интерпретации полученных результатов.

В табл. 1 приведены данные, показывающие влияние продолжительности процесса на свойства полученных сорбентов. Видно, что выход продукта почти не зависит от длительности обработки, хотя на такой результат могло оказать некоторое влияние и различие в расходе кислоты.

Содержание кислотных центров в сорбентах в определенной степени зависит от продолжительности кислотной обработки продукта при повышенной температуре. Массовая доля сильнокислотных центров с увеличением длительности процесса уменьшается, что указывает на нестабильность сульфоновокислых групп. После пятичасовой обработки их количество в сорбенте по сравнению с образцом, полученным трехчасовой обработкой опилок, снижается более чем на 40%. Карбоксильные и енольные гидроксильные группы более устойчивы в условиях эксперимента и, как следует из полученных данных, их содержание в ходе четырехчасового процесса возрастает и лишь после пятичасовой обработки массовая доля названных групп немного снижается.

Таблица 1

Влияние продолжительности процесса на свойства сорбентов

Параметры	ЕК-1*	ЕК-2	ЕК-3
Продолжительность, ч	3	4	5
Расход H_2SO_4 , %	45,7	42,5	40,2
Выход сорбента, %	58,5	58,5	59,1
Сильнокислотные группы, ммоль/г	0,62 (0,83)	0,44	0,36
Карбоксильные группы, ммоль/г	1,48 (1,08)	1,63	1,58
Енольные гидроксильные группы, ммоль/г	2,14 (0,70)	2,77	2,59
Сумма кислотных групп, ммоль/г	4,24 (2,61)	4,83	4,53

*В скобках приведены данные, полученные после выдерживания образца в течение 7 ч при 105°C на воздухе.

индикатора в лимонно-жёлтую. Расчёт проводился по формулам, аналогичным использованным для расчёта сорбционной активности по ионам Cd^{2+} .

Обсуждение результатов. Важным отличием рассматриваемых здесь опытов от предыдущих экспериментов являлось то, что после пропитки опилок раствором серной кислоты основная часть жидкой фазы удалялась фильтрованием с использованием вакуума. Это позволило существенно снизить расход кислотного реагента, который в этой серии опытов был в интервале 40-46%, что более чем в три раза оказалось ниже, чем в предыдущих экспериментах, выполненных с использованием кислоты такой же концентрации. С другой стороны, при использовании этого подхода не удалось обеспечить удаление во всех образцах опилок одинакового количества раствора. Поэтому расход реагента в рассматриваемых опытах несколько различается, что следует учитывать при интерпретации полученных результатов.

В табл. 1 приведены данные, показывающие влияние продолжительности процесса на свойства полученных сорбентов. Видно, что выход продукта почти не зависит от длительности обработки, хотя на такой результат могло оказать некоторое влияние и различие в расходе кислоты.

Содержание кислотных центров в сорбентах в определенной степени зависит от продолжительности кислотной обработки продукта при повышенной температуре. Массовая доля сильнокислотных центров с увеличением длительности процесса уменьшается, что указывает на нестабильность сульфоновокислых групп. После пятичасовой обработки их количество в сорбенте по сравнению с образцом, полученным трехчасовой обработкой опилок, снижается более чем на 40%. Карбоксильные и енольные гидроксильные группы более устойчивы в условиях эксперимента и, как следует из полученных данных, их содержание в ходе четырехчасового процесса возрастает и лишь после пятичасовой обработки массовая доля названных групп немного снижается.

Таблица 1

Влияние продолжительности процесса на свойства сорбентов

Параметры	ЕК-1*	ЕК-2	ЕК-3
Продолжительность, ч	3	4	5
Расход H_2SO_4 , %	45,7	42,5	40,2
Выход сорбента, %	58,5	58,5	59,1
Сильнокислотные группы, ммоль/г	0,62 (0,83)	0,44	0,36
Карбоксильные группы, ммоль/г	1,48 (1,08)	1,63	1,58
Енольные гидроксильные группы, ммоль/г	2,14 (0,70)	2,77	2,59
Сумма кислотных групп, ммоль/г	4,24 (2,61)	4,83	4,53

*В скобках приведены данные, полученные после выдерживания образца в течение 7 ч при 105°C на воздухе.

В целом же следует отметить, что продолжительность кислотной обработки при температуре около 150⁰С оказывает не очень существенное влияние на обменную емкость получаемых катионитов. Поскольку основная доля воды удалялась из системы в первый час кипячения реакционной смеси, дальнейшая обработка образца осуществлялась в безводной среде и практически в отсутствие кислорода в растворе. Поэтому полученные данные, свидетельствующие о достаточно высокой устойчивости сорбента, характеризуют его свойства при повышенной температуре в безводной среде в отсутствие окислителя. В воздушной атмосфере, т.е. в присутствии кислорода, в сорбенте уже при 105⁰С происходит существенное изменение его функционального состава, хотя потеря массы образца во время выдержки при этой температуре весьма незначительна и не превышает 0,4%. Как видно из приведенных в табл. 1 данных, после выдерживания образца при 105⁰С в нем происходит повышение содержания сильнокислотных и снижение содержания слабокислотных групп. Такие изменения функционального состава можно объяснить окислением либо пирокатехиновых, либо гидрохинонных фрагментов кислородом воздуха, сопровождающееся появлением хинонных группировок, которые, проявляя электрооакцепторные свойства, усиливают кислотность карбоксильных групп, и они переходят в разряд сильнокислотных центров.

При обработке опилок серной кислотой компоненты древесины претерпевают как реакции деструкции, так и реакции конденсации. В результате протекания реакций деструкции часть высокомолекулярных компонентов, превращаясь в низкомолекулярные продукты, растворяется при обработке нерастворимого в реакционной смеси остатка водой и щелочным раствором. Удаление значительной части древесинного вещества отражается на гранулометрическом составе получаемого целевого продукта. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что по сравнению с исходными опилками размер частиц сорбента уменьшается. При относительно небольшой продолжительности процесса (образец ЕК-1) в продукте происходит снижение относительного содержания фракций 0,5-1,0 мм и 0,25-0,50 мм сопровождающееся накоплением фракции 0,05-0,25 мм. При более длительной обработке происходит повышение содержания мелкой фракции (менее 0,05 мм), что является нежелательным для многих направлений использования катионита.

Таблица 2

Гранулометрический состав образцов, %

Фракции, мм	Еловые опилки	ЕК-1	ЕК-3
0-0,05	0,1	0,3	14,3
0,05-0,25	9,1	46,1	18,1
0,25-0,50	80,2	50,1	63,5
0,50-1,0	10,5	3,9	4,1

Отдельные фракции сорбента проявляют различные сорбционные свойства. Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что содержание ионогенных центров в более крупной фракции меньше, чем в суммарном образце ЕК-1 (см. табл. 1) и во фракции образца, имеющей частицы меньшего размера. В то же самое время во фракции более мелких частиц содержание ионогенных центров превышает их содержание в суммарном образце. Меньшее содержание кислотных групп в более крупной фракции можно объяснить влиянием диффузионных факторов, из-за которых не происходит полного проникновения реагентов во внутренние области частиц за ограниченный промежуток времени, вследствие чего получают заниженные данные по количеству кислотных групп. Для получения более объективных сведений по сорбционным свойствам этих катионитов необходимо проведение кинетических исследований.

Таблица 3

Обменная емкость отдельных фракций КЕ-1

Параметры	Фракция 0,05-0,25	Фракция 0,25-0,50
Сильнокислотные группы, ммоль/г	0,71	0,48
Карбоксильные группы, ммоль/г	1,49	1,36
Енольные гидроксильные группы, ммоль/г	2,51	1,81
Сумма кислотных групп, ммоль/г	4,71	3,65

Таблица 4

Сорбционные свойства отдельных фракций КЕ-1

Характеристика	Фракция 0,05—0,25	Фракция 0,25—0,50
Сорбция Cd^{2+}		
рН фильтрата ¹	5,27	5,14
Сорбционная емкость, мг/г ммоль/г	146	144
	1,3	1,3
Прирост массы, мг/г	192	188
Сорбция Pb^{2+}		
рН фильтрата ²	2,17	2,14
Сорбционная емкость, мг/г ммоль/г	147	138
	0,71	0,67
Прирост массы, мг/г	154	155

¹ рН исходного раствора $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 7,17

² рН исходного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 4,77

Присутствие значительного количества слабокислотных групп, обладающих комплексообразующими свойствами, указывает на возможность применения катионитов как сорбентов для удаления из растворов ионов тяжелых металлов. Поэтому была изучена сорбция полученными катионитами таких токсичных ионов металлов как катионы свинца и кадмия.

Результаты по сорбции названных ионов приведены в табл. 4. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о разной степени сродства фракций сорбента к этим катионам. Существенное снижение pH в растворах солей после обработки их сорбентами свидетельствует о том, что катионы взаимодействуют с сильнокислотными группами.

Однако, учитывая, что эквиваленты кадмия и свинца в два раза меньше их молекулярной массы, сравнение данных по содержанию кислотных групп (см. табл. 3) и емкости сорбентов по ионам этих металлов свидетельствует об участии в сорбции и слабокислотных центров, способных образовывать координационные связи.

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что сорбция катионов свинца происходит в заметно меньшей степени, чем сорбция ионов кадмия, т.е. наблюдается определенная селективность сорбента к катионам кадмия. Это связано с тем, что при образовании координационной связи важное значение имеет расстояние между функциональными группами лигандов. Поскольку ион кадмия имеет меньший радиус (0,095 нм), чем ион свинца (0,119 нм) [5], не все функциональные группы располагаются на оптимальном для образования комплекса с катионом свинца расстоянии.

Поскольку при образовании комплексов с ионами металлов связывается большее, чем необходимо для нейтрализации заряда ионов число лигандов, сделана попытка определить, участвуют ли в комплексообразовании низкомолекулярные соединения (ионы), т.е. образовывается ли внутренняя сфера комплексов только за счет функциональных групп сорбента или в роли лигандов выступают и частицы, присутствующие в растворе. Для этого образцы, после выдерживания в растворе соли и отделения фильтрата, тщательно отмывались водой от следов несорбированной соли и после высушивания ($103 \pm 2^{\circ}\text{C}$) в них определялся прирост массы, обусловленный сорбцией катиона.

Данные, приведенные в табл. 4 не дают вполне однозначного ответа на этот вопрос. Прирост массы сорбента после выдерживания в растворе нитрата свинца лишь немного превышает аналитически определенное значение емкости по этому катиону. В случае же сорбции катионов кадмия прирост массы заметно выше количества сорбированного катиона и, если принять, что в качестве лигандов принимают участие молекулы воды, то на один моль катиона приходится примерно два моля воды.

В случае сорбции катионов свинца пока преждевременно делать вывод об отсутствии координации названных катионов с низкомолекулярными соединениями.

Невысокие значения прироста массы можно объяснить неустойчивостью сорбента в присутствии катиона свинца при повышенной температуре,

использованной для высушивания образцов. Необходимо более обстоятельное изучение этого вопроса.

Выводы. При получении катионитов обработкой еловых опилок серной кислотой продолжительность процесса оказывает незначительное влияние на выход и обменную емкость сорбентов.

Однако с увеличением длительности кислотной обработки происходит уменьшение размеров частиц сорбента. Катиониты имеют высокое содержание слабокислотных групп (более 4 ммоль/г) и проявляют комплексообразующие свойства.

Библиографический список

1. Дейнеко И.П. Получение катионообменных сорбентов обработкой еловых опилок серной кислотой [Текст] / И.П. Дейнеко, А.С. Хакало, А.В. Пранович // Химия растительного сырья. – № 4. – Барнаул: АлтГУ, 2011. – С. 33-38.
2. Дейнеко И.П. Влияние концентрации серной кислоты на свойства катионитов, полученных из древесины [Текст] / И.П. Дейнеко, А.С. Хакало // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – Вып.191. – СПб.: СПбГЛТА, 2010. – С. 195-201.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Часть 2 [Текст] / Г. Шарло. – М.: Химия, 1969. – 1204 с.
4. Юрист, И.М. Селективное комплексонометрическое титрование [Текст] / И.М. Юрист, М.М. Талмуд. – М.: Наука, 1993. – 232 с.
5. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов. Том 2 [Текст] / Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. – М.: МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 670 с.

Катиониты, полученные обработкой еловых опилок серной кислотой, содержат сильнокислотные и слабокислотные группы, суммарная емкость которых превышает 4 ммоль/г. Изучена сорбция катионов кадмия и свинца; сорбенты проявляют достаточно высокую селективность по отношению к катионам кадмия. Термическая обработка катионитов (150°C) в инертной атмосфере в течение 5 часов не приводит к существенному изменению их функционального состава. Однако в присутствии воздуха в сорбенте уже при 105°C происходит снижение содержания слабокислотных групп.

Cation exchangers, obtained by treatment of spruce sawdust with sulfuric acid, contain strong- and weakly acid groups, the total capacity which exceeds 4 mmol / g. It is studied sorption of cadmium and lead cations. Sorbents show relatively high selectivity with respect to cadmium cations. Thermal treatment of cation exchangers (150°C) in inert atmosphere for 5 hours does not significantly change their functional composition. However, in the presence of air in the sorbent at 105°C there is reduction of weakly acid groups.