

13. Ельдештейн Ю.М., Двойцова И.Н., Шароглазова Е.Н. Повышение точности прогнозирования запасов древесины на лесоучастках // Лесной комплекс – проблемы и решения: мат-лы Всерос. науч.-практ. конф. – Красноярск: СибГТУ, 1999. – С. 25–29.
14. Болотов О.В., Ельдештейн Ю.М., Черных Р.А. Зависимость затрат на строительство лесовозных дорог от объемов вывозки // Вестн. КрасГАУ. – 2008. – № 4. – С. 5–7.
15. Ельдештейн Ю.М., Шапорова З.Е. Выбор качества дорожного покрытия лесовозных дорог // Логистика – Евразийский мост: мат-лы VI Междунар. науч.-практ. конф. – Красноярск, 2012. – Ч. 1. – С. 289–292.
16. Определение оптимального местоположения грузосборочных участков на лесозаготовках/ Ю.М. Ельдештейн, Г.В. Батлук, Н.В. Хатулева [и др.] // Проблемы химико-лесного комплекса. – Красноярск, 2000. – С.159–160.
17. Ельдештейн Ю.М., Шапорова З.Е. Оптимизация места расположения узлов транспортной схемы // Логистика – Евразийский мост: мат-лы VI Междунар. науч.- практ. конф. – Красноярск, 2012. – Ч. 1. – С. 123–127.
18. Ельдештейн Ю.М. «Логистика с иллюстрациями. – Красноярск, 2011. – 272 с.
19. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2008614147 «Проектирование рациональной схемы сети лесовозных автодорог» / Ю.М. Ельдештейн, О.В. Болотов, Р.А. Черных; заявитель и патентообладатель СибГТУ. – Заявка №2008612990; заявл. 02.07.2008; зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 29.08.2008.
20. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2009610561 «Проектирование рациональной схемы сети лесовозных автодорог» / О.В. Болотов, Ю.М. Ельдештейн, Р.А. Черных; заявитель и патентообладатель СибГТУ. – Заявка №2008615673; заявл. 03.12.2008; зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 23.01.2009.



УДК 581.6:582.47:674.8

А.В. Семенович, С.Р. Лоскутов

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КОРОЙ ХВОЙНЫХ ДРЕВЕСНЫХ ПОРОД СИБИРИ

В статье рассматриваются сорбционные свойства модифицированной коры хвойных древесных пород, произрастающих на территории Сибири. Предложен способ утилизации отхода деревообработки (коры), позволяющий получать эффективные сорбенты.

Ключевые слова: утилизация коры, модификация, сорбция катионов металлов.

A.V. Semenovich, S.R. Loskutov

THE REGULARITY OF THE METAL CATION SORPTION BY THE MODIFIED BARK OF SIBERIAN CONIFEROUS TREE SPECIES

The sorption properties of the modified bark of the coniferous tree species growing in the territory of Siberia are considered in the article. The way of the utilization of the woodworking waste(bark) allowing to receive the effective sorbents is offered.

Key words: barkutilization, modification, metal cationsorption.

Введение. Перспективным направлением утилизации отходов окорки древесины (коры) является получение сорбентов, способных улавливать из сточных вод загрязняющие вещества. Использование необработанной коры нецелесообразно: водорастворимые вещества вызывают вторичное загрязнение очищаемого раствора и снижают сорбционную емкость материала по отношению к целевым компонентам. Способы химического модифицирования коры разрабатываются в Японии, США, Франции и других странах [1, 2, 3]. В России подобные исследования не проводились. Однако известно, что свойства сорбента зависят от фракционного состава луб-корка-древесина, анатомо-морфологического строения, химического состава сырья, которые определяются не только принадлежностью к той или иной породе, но и ботанико-географическими условиями произрастания деревьев.

Цель исследований. Изучение сорбционных свойств модифицированной коры хвойных древесных пород, произрастающих и заготавливаемых на территории Сибири по отношению к катионам металлов.

Задачи исследований. Провести поисковые исследования приемлемых для практического использования способов модифицирования коры с учетом специфики регионального сырья; изучить механизм сорбции катионов металлов из водных растворов модифицированной корой в статических условиях.

Объекты и методы исследований. Объектом исследований послужила кора лиственницы сибирской, сосны обыкновенной, пихты сибирской, которую высушивали на воздухе, измельчали, фракционировали, выделяли фракцию 0,5–1,0 мм. Модифицирование осуществлялось методом фенолформальдегидной конденсации [4]. Способы различались продолжительностью обработки и типом катализатора (табл. 1).

Таблица 1
Способы модифицирования коры

Номер способа	Особенности модифицирования	Образец
1	Продолжительность 15 мин, катализатор 0,2 N H_2SO_4 , температура 50°C	МКЛ №1, МКС №1, МКП № 1
2	Продолжительность 2 ч, катализатор 0,2 N H_2SO_4 , температура 50°C	МКЛ №2, МКС №2, МКП №2
3	Продолжительность 15 мин, катализатор 3 % HNO_3 , температура 50°C	МКЛ №3, МКС №3, МКП №3
4	Продолжительность 2 ч, катализатор 3 % HNO_3 , температура 50°C	МКЛ №4, МКС №4, МКП №4

Примечание. МКЛ, МКС, МКП – соответственно модифицированная кора лиственницы, сосны и пихты.

Изучение сорбентов проводилось с помощью растровой электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентной спектрометрии, инфракрасной спектроскопии, потенциометрического титрования. Равновесную концентрацию катионов в растворах определяли фотометрическим методом анализа.

Результаты исследований и их обсуждение. Сорбционная способность модифицированной коры по отношению к катионам Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} в статических условиях при исходной концентрации катионов в водных растворах 100 и 200 мг/дм³ и отношении «масса сорбента:объём раствора» 1:77, г:см³ варьирует от 1,70 до 21,30 мг/г, степень извлечения достигает 100 % (табл. 2).

Таблица 2
Величина сорбции и степень извлечения катионов металла сорбентами из водно-солевых растворов¹

Образец	S_e ² , мг/г	Q, %	S_e , мг/г	Q, %	S_e , мг/г	Q, %	S_e , мг/г	Q, %
	Zn (CH ₃ COO) ₂	Ca(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	CuSO ₄		CoSO ₄ ·7H ₂ O			
Модифицированная кора лиственницы								
МКЛ №1	13,4	87,1	4,2	27,3	2,2	14,3	3,7	24,0
МКЛ №2	8,4	54,6	5,1	33,1	4,1	26,6	2,6	16,9
МКЛ №3	5,8	37,7	4,4	28,6	2,7	17,5	3,2	20,8
МКЛ №4	7,7	50,0	5,3	34,4	3,1	20,1	2,7	17,5
Модифицированная кора сосны								
МКС №1	10,1	65,5	5,3	34,4	4,2	27,3	4,3	27,9
МКС №2	11,8	76,7	6,9	44,8	4,7	30,5	3,6	23,4
МКС №3	10,7	69,5	3,4	22,1	4,9	31,8	4,9	31,8
МКС №4	11,3	73,4	4,6	29,9	3,9	25,3	4,4	28,6
Модифицированная кора пихты								
МКП №1	14,7	100,0	7,9	51,3	8,0	52,0	5,3	34,4
МКП №2	21,3	100,0	7,5	48,7	8,2	53,3	4,2	27,3
МКП №3	14,1	100,0	7,9	51,3	9,9	64,3	5,6	36,4
МКП №4	20,4	100,0	4,9	31,8	6,5	42,2	5,5	35,7

¹Приведены результаты, полученные при концентрации катионов металла (Me^{2+}) в растворе 200 мг/дм³, отношении «масса сорбента:объём раствора» 1:77, г:см³;

² S_e – количество Me^{2+} , поглощенного препаратом при равновесии, мг/г; Q – степень извлечения катионов Me^{2+} из раствора, %.

Из анализа экспериментальных данных установлено следующее. Модифицированная кора пихты извлекает из водного раствора солей катионы металлов в больших количествах по сравнению с модифицированной корой сосны и лиственницы.

Свойства поверхности коры изменяются и в зависимости от характера обработки. Увеличение продолжительности химического воздействия и последующая термообработка образцов приводят к разным изменениям в структуре сорбентов, что объясняется неоднородностью поверхности модифицированной коры. По влиянию продолжительности модифицирования полученные сорбенты можно разделить на две группы. К первой группе относятся образцы, для которых с увеличением продолжительности модифицирования при использовании одного типа катализатора сорбционная способность возрастает. При сорбции препаратами этой группы катионы сорбируются на активных центрах сорбента, расположенных как на гладких участках, вершинах, так и в порах и углублениях различной формы и размеров. Вторую группу образуют препараты, для которых с увеличением продолжительности модифицирования при использовании одного типа катализатора сорбционная способность, напротив, снижается. При сорбции катионов препаратами данной группы, участки, находящиеся в углублениях поверхности сорбентов, становятся неактивными в отношении сорбции, доступ катионов в глубь материала затрудняется, сорбционная способность сорбентов снижается.

По влиянию типа катализатора, используемого при модифицировании коры на сорбционную способность, сорбенты можно разделить на две группы. В первую группу входят препараты, сорбционная способность которых возрастает при использовании в качестве катализатора азотной кислоты по сравнению с сорбционной способностью препаратов, полученных в присутствии серной кислоты. Во вторую группу входят сорбенты, сорбционная способность которых, напротив, снижается при применении азотной кислоты в качестве катализатора. Мнение зарубежных исследователей по данному вопросу также разделились: использование азотной кислоты приводит к повышению сорбционной способности сорбентов [4] или к ее снижению [1]. Повышенная сорбционная способность модифицированной в присутствии азотной кислоты коры связана с увеличением содержания карбоксильных групп в составе коры после ее модифицирования [5]. Снижение сорбционной способности сорбентов объясняют особенностями взаимодействия серной кислоты с лигнином [6].

Отмечены различия в сорбционной способности сорбентов в зависимости от типа катиона металла. Из водных растворов ацетатов модифицированной корой лучше извлекаются катионы Zn^{2+} , чем катионы Ca^{2+} , из сульфатов – катионы Cu^{2+} , чем катионы Co^{2+} , что объясняется физико-химическими характеристиками катионов [7–9].

Изотермы сорбции катионов Cu^{2+} образцами МКЛ №2 и МКС №2 относятся к изотермам *L*-типа [10] (рис. 1), что позволяет сделать заключение о неспецифическом характере взаимодействия «сорбат-сорбент». Изотерма сорбции образцом МКП №2 имеет S-форму, что указывает на поверхностную адсорбцию катионов в виде цепей и агрегатов.

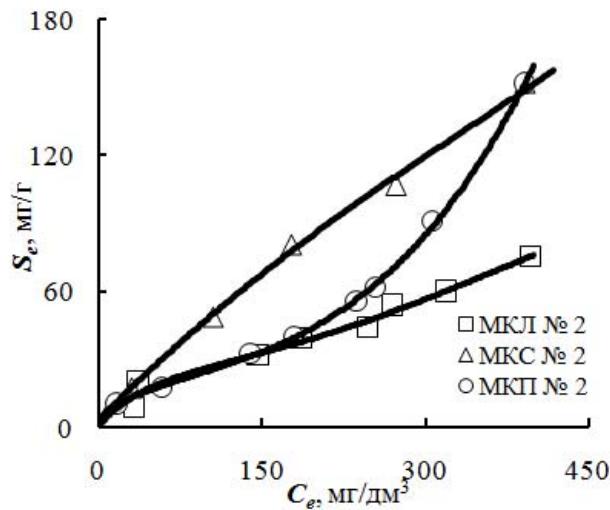


Рис. 1. Изотермы сорбции катионов Cu^{2+} из раствора модифицированной корой (отношение «масса сорбента:объем раствора» 1:250, г:см³)

Описание изотерм сорбции уравнениями, которым соответствуют модели сорбции, позволило получить информацию о межмолекулярных взаимодействиях «сорбат-сорбент», термодинамических характеристиках сорбционного равновесия, геометрических параметрах сорбента. Оценка пригодности моделей для описания изотерм сорбции и значения сорбционных параметров приведена в табл. 3.

Таблица 3
Параметры сорбции катионов Cu^{2+} модифицированной корой

Уравнение	Параметр	МКЛ №2	МКС №2	МКП №2
Уравнение	S_e , мг/г	53,74	106,70	61,53
	$S_{y\theta}$, m^2/g	280,68	557,28	321,36
	S_{max} , мг/г	55,25	370,37	74,62
Ленгмюра	b , dm^3/mg	0,01	0,001	0,009
	$-\Delta G$, кДж/моль	10,78	16,83	11,48
	R^2	0,93	0,99	0,91
	R	0,98	0,96	0,71
	ARS	0,06	0,28	0,35
	n	1,43	1,18	1,26
Фрейндлиха	K_F , мг/г	1,06	0,96	0,83
	R^2	0,89	0,99	0,90
	R	0,99	0,99	0,90
	ARS	0,05	0,11	0,27
	S_D , мг/г	53,68	144,21	59,96
Дубинина-Радушкевича	E , кДж/моль	3,60	3,18	4,67
	β_D , моль 2 кДж 2	0,04	0,05	0,03
	X , нм	2,78	3,14	2,14
	R^2	0,83	0,78	0,59
	R	0,84	0,88	0,56
	ARS	0,23	0,41	0,48
	A_T , dm^3/mg	0,05	0,02	0,04
Темкина	RT/b_T , кДж/моль	20,99	69,17	33,56
	R^2	0,86	0,87	0,58
	R	0,95	0,94	0,93
	ARS	0,59	0,59	0,56

Примечание. S_e – при концентрации Cu^{2+} в водном растворе 700 мг/дм 3 и отношении «масса сорбента:объём раствора» 1:250, г:см 3 ; $S_{y\theta}$ – удельная поверхность; R^2 – коэффициент детерминации; R – коэффициент корреляции; ARS – относительная стандартная ошибка среднего; S_{max} – предельная величина адсорбции, мг/г; b – константа равновесия, дм 3 /мг; ΔG – энергия Гиббса, кДж/моль [11]; n – коэффициент, отражающий интенсивность адсорбции; K_F – константа, представляющая величину адсорбции при $C_e=1$ мг/дм 3 , мг/г; S_D – предельная адсорбция, мг/г; E – характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль; β_D – потенциал взаимодействия с адсорбированными катионами, моль 2 кДж 2 ; X – полуширина щелевидной микропоры, нм [12]; A_T – константа, дм 3 /мг; RT/b_T – константа, отвечающая максимальной теплоте адсорбции, кДж/моль.

Уравнение Ленгмюра хорошо применимо в области малых и средних степеней заполнения поверхности сорбентов катионами, что позволило вычислить значения предельной адсорбции образцов. Применимость уравнений к приведенным адсорбционным системам снижается в ряду уравнений: Ленгмюра>Фрейндлиха>Темкина>Д-Р. На основании значений параметра b , характеризующего энергию

взаимодействия сорбата с поверхностью сорбента получен ряд, показывающий снижение устойчивости сформированных комплексов в зависимости от породы дерева: МКЛ №2 > МКП №2 > МКС №2.

Согласно данным литературы [13], в структуре модифицированной коры (например, в таких соединениях, как флавоноиды, катехины, танины, антоцианы) присутствуют полидентантные центры сорбции, способные связывать Cu^{2+} с образованием устойчивых хелатных комплексов. Относительно слабая устойчивость комплексов может быть обусловлена преимущественным взаимодействием катионов с монодентантными лигандами сорбента. Подобный тип взаимодействия возможен с карбоксильнокислыми группами уроновых кислот, входящих в состав полисахаридов.

Значения параметра n уравнения Фрейндлиха ($n > 1$) при сорбции катионов Cu^{2+} образцами свидетельствуют о том, что условия для адсорбции более благоприятны при высоких концентрациях катионов Cu^{2+} в растворе и о слабом взаимодействии между сорбатом и сорбентами. Сравнение величин констант Фрейндлиха K_F позволило установить наибольшее сродство катионов Cu^{2+} к поверхности МКЛ №2.

Удельная поверхность сорбентов $S_{\text{y}\partial}$ для монослоистого заполнения катионами Cu^{2+} , рассчитанная с учетом гидратации Cu^{2+} , свидетельствует о развитой поверхности сорбентов. Отрицательные значения энергии Гиббса для всех систем говорят о самопроизвольности протекания извлечения катионов Cu^{2+} модифицированной корой из водного раствора.

Проверка соответствия изотерм сорбции уравнению Д-Р показала, что в области высоких степеней заполнения сорбентов уравнение хорошо применимо, что свидетельствует о том, что процесс сорбции может протекать в объеме доступных микропор. Отклонение от линейности изотерм сорбции в области малых и средних заполнений может быть обусловлено влиянием малых размеров микропор сорбентов на конкурентную сорбцию Cu^{2+} и молекул воды.

Механизм взаимодействия катионов Cu^{2+} с поверхностными группами сорбентов сложен. Результаты определения pH раствора в зависимости от продолжительности контактирования сорбента с сорбатом (рис. 2) свидетельствуют о преобладании ионообменного механизма сорбции в статических условиях.

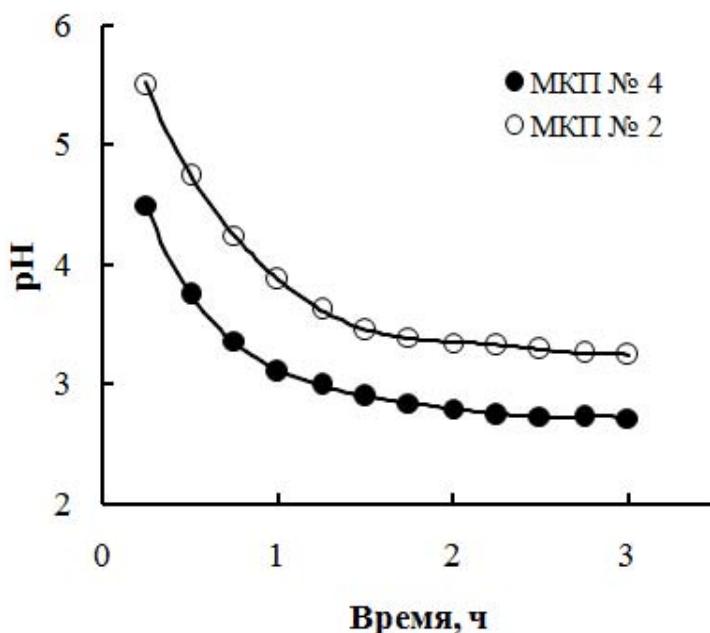


Рис. 2. Изменение pH раствора в процессе сорбции катионов Cu^{2+} модифицированной корой (концентрация катионов Cu^{2+} в водном растворе 100 мг/дм^3)

Анализ значений теплоты адсорбции, рассчитанной по уравнениям (E , RT/b_T , ΔG), свидетельствует о влиянии на ионный обмен физической адсорбции катионов на поверхности сорбентов, специфического меж-

молекулярного взаимодействия за счет образования водородных и ионных связей и неспецифического межмолекулярного взаимодействия.

Заключение. Модифицированная кора лиственницы сибирской, сосны обыкновенной и пихты сибирской – эффективный сорбент для извлечения катионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} из водных растворов. Степень извлечения катионов металлов модифицированной корой может достигать 100 %. Существенное влияние на сорбционную способность сорбентов оказывают продолжительность химического воздействия, тип катализатора, физико-химические характеристики катиона металла, концентрация катионов в растворе, отношение «масса сорбента:объем раствора». Максимальная сорбционная способность сорбента по отношению к катионам Zn^{2+} (до 21,30 мг/г) проявляется при применении к коре способа обработки №2, по отношению к катионам Cu^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} – № 3 (до 9,90 мг/г).

Механизм взаимодействия Cu^{2+} с поверхностными группами сорбентов включает ионный обмен, физическую адсорбцию на поверхности сорбентов, специфическое межмолекулярное взаимодействие за счет образования водородных, ионных связей и неспецифического межмолекулярного взаимодействия. Выявленные закономерности сорбции катионов металлов модифицированной корой хвойных пород Сибири могут служить основой для разработки технологических процессов очистки сточных вод от катионов металлов при помощи полученных сорбентов.

Литература

1. Aoyama M., Tsuda M. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by larch bark // Wood Science and Technology. – 2001. – Vol. 35. – № 5. – P. 425–434.
2. Oh M., Tshabalala M.A. Pelletized ponderosa pine bark for toxic heavy metals from water // Bioresources. – 2007. – Vol. 2. – № 1. – P. 66–81.
3. Gaballah I., Kibertus G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solution and industrial effluents using modified barks // J. of Geochemical Exploration. – 1998. – Vol. 62. – № 1–3. – P. 241–286.
4. Fujii M., Shioya, S., Ito A. Chemically modified coniferous wood barks as scavengers of uranium from sea water // Holzforschung. – 1988. – Vol. 4 – № 5. – P. 295–298.
5. Sarkanen K.V., Ludwig C.H. Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions. – New York: Wiley-Interscience Publishers, 1971. – 916 p.
6. Зарубин М.Я., Крутов С.М. Основы органической химии лигнинов. – СПб.: СПбГЛТА, 2010. – 272 с.
7. Allred A.L. Electronegativity values from thermochemical data // J. of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1961. – Vol. 17. – P. 215–221.
8. Ohtaki H., Radnai T. Structure and dynamics of hydrated ions // Chemical Reviews. – 1993. – Vol. 93. – № 3. – P. 1157–1204.
9. Shannon R.D., Prewitt C.T. Revised values of effective ionic radii // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. – 1970. – Vol. 2. – P. 1046–1048.
10. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: пер. с англ / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
11. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark / I. Ghodbane, L. Nouri, O. Hamadaoui [et al.] // J. of Hazardous Materials. – 2008. – Vol. 152. – № 1. – P. 148–158.
12. Dubinin M.M., Polykov N.S., Kataeva L.I. Basic properties of aquations for physical vapor adsorption in micropores of carbon adsorbents assuming a normal micropore distribution // Carbon. – 1991. – Vol. 29. – № 4/5. – P. 481–488.
13. Study of the Chemical Interaction between Barks and Heavy Metal Cations in the Sorption Process / F. Martin-Dupont, V. Gloaguen, M. Guilloton [et al.] // J. Environmental Science and Health, Part A. – 2006. – Vol. 41. – № 2. – P. 149–160.

