



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 630*867.5

И.К. Гиндулин¹, С.В. Еранкин², Ю.Л. Юрьев¹, В.Т. Суриков³¹Уральский государственный лесотехнический университет²Институт органического синтеза УрО РАН³Институт химии твердого тела УрО РАН

Гиндулин Ильдар Касимович – аспирант кафедры химической технологии древесины Уральского государственного лесотехнического университета.

E-mail: htd@sky.ru



Еранкин Сергей Владимирович – младший научный сотрудник лаборатории органических материалов Института органического синтеза УрО РАН.



Юрьев Юрий Леонидович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии древесины Уральского государственного лесотехнического университета. Имеет более 60 печатных работ в области термохимической переработки древесины.

E-mail: htd@sky.ru



Суриков Владимир Трофимович – старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Института химии твердого тела УрО РАН.

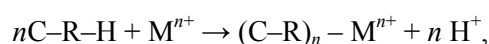
**КАТИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА
ДРЕВЕСНОГО ОКИСЛЕННОГО УГЛЯ**

Исследованы сорбционные свойства древесных окисленных углей, полученных из углей марки БАУ-А; установлены их статическая и динамическая обменные емкости по катионам металлов.

Ключевые слова: сорбент, обменная емкость, катионообменник.

Способность древесных окисленных углей (ДОУ) к сорбции катионов металлов, как особенность, отличающая их от обычных активных углей, отмечалась уже в первых работах, посвященных изучению этих сорбентов [1]. В дальнейшем было показано, что адсорбционная активность по отношению к металлам обусловлена наличием на поверхности ДОУ большого количества групп кислотного характера, различающихся не только составом (карбоксильные, фенольные, гидроксильные), но и способностью к ионизации (рК диссоциации в пределах 2...10). Катионы металлов замещают водород в этих поверхностных функциональных группах по схеме обычного эквивалентного ионного обмена:

Рис.1. Зависимость СОЕ угля от продолжительности контакта в нейтральной среде: 1 – Fe³⁺; 2 – Ni²⁺; 3 – Fe²⁺; 4 – Pb²⁺; 5 – Zn²⁺; 6 – Al³⁺; 7 – Co²⁺

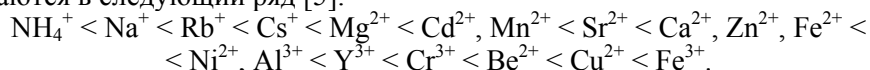


где M^{n+} – катион металла.

Такой несложный обмен имеет место только для однозарядных катионов щелочных металлов. При взаимодействии с двухзарядными ионами магния и щелочноземельных металлов эквивалентность обмена сохраняется, но уже возможно упрочнение связей M^{n+} – уголь за счет дополнительного координационного взаимодействия с поверхностными функциональными группами при образовании поверхностных комплексов.

Эта тенденция усиливается в процессе обмена ионов переходных металлов и тем в большей степени, чем большую склонность к комплексообразованию с карбоксильными, фенольными и другими группами проявляют соответствующие ионы [6].

По способности поглощаться окисленными углями катионы располагаются в следующий ряд [5]:

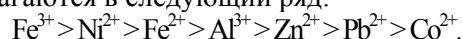


Высокая селективность ДООУ, проявляющаяся во множестве систем, обусловлена строением их поверхности, возможностью образования при сорбции многозарядных ионов поверхностных хелатов с существенно различной прочностью связей M^{n+} – уголь [3].

Свойства окисленных углей и, прежде всего, их высокая ионообменная селективность могут быть эффективно использованы на практике для избирательного выделения и концентрирования микропримесей (получение и анализ высокочистых препаратов, очистка технологических растворов, выделение и разделение радиоизотопов и др.). Перспективно использование термически и химически устойчивых углеродных материалов в качестве матрицы катализаторов [5].

Для исследования сорбционных характеристик ДООУ нами был использован уголь, полученный ранее [2] (количество кислородсодержащих функциональных групп – 2,5 мг-экв/г, удельная поверхность – 790 м²/г); изучены его статическая (СОЕ) и динамическая (ДОЕ) обменные емкости по катионам металлов.

Результаты исследования статической обменной емкости ДООУ по катионам металлов в нейтральной среде приведены на рис. 1. По величине СОЕ эти катионы располагаются в следующий ряд:



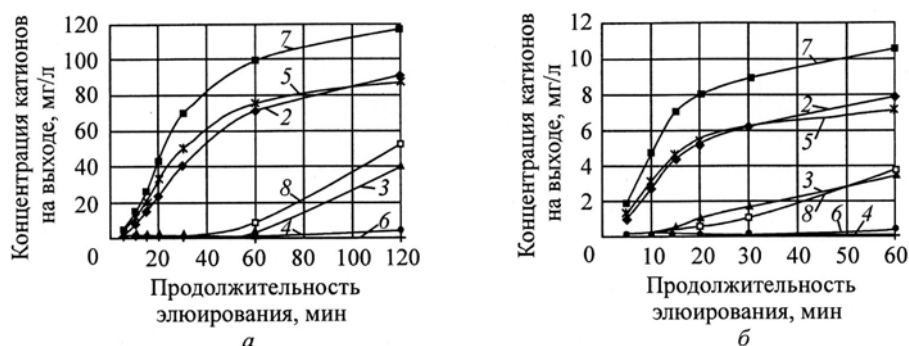


Рис. 2. Зависимость концентрации катионов металлов в растворе на выходе из колонки от продолжительности элюирования при pH ~ 2 (а) и ~ 7 (б): 8 – Cu^{2+} (остальные обозначения см. на рис. 1)

Максимального значения СОЕ угля по всем катионам, кроме Ni^{2+} , достигает за 30 мин. В соответствии с имеющимися данными по распределению водорастворимых форм катионов металлов в зависимости от pH [4] можно предположить, что при pH ~ 7 большая часть катионов никеля, железа и меди сорбируется на поверхности ДОУ в форме дегидратированных ионов, остальные – в форме ацидокомплексов. Катионы цинка сорбируются на поверхности ДОУ в виде дегидратированных ионов.

В таблице и на рис. 2 показана зависимость концентрации катионов Al^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и Na^+ в растворе на выходе из колонки от продолжительности элюирования при pH ~ 2 и ~ 7.

Динамическая обменная емкость ДОУ по катионам металлов

Продолжительность контакта, мин	Концентрация катиона на выходе из колонки, мг/л							
	Na^+	Al^{3+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}
Элюирование при pH ~ 2								
0*	99,9	0,600	89,00	111,60	94,00	77,900	87,40	43,200
5	42,3	0,005	0,67	3,58	1,66	0,038	3,17	0,020
10	69,8	0,006	0,50	14,00	6,90	0,128	10,60	0,016
15	80,0	0,006	0,36	25,70	14,00	0,210	19,10	0,016
20	83,7	0,006	0,33	42,60	23,00	0,533	32,40	0,016
30	87,5	0,008	0,31	69,30	40,00	0,596	50,00	0,100
60	89,9	0,092	3,20	99,30	71,00	8,370	75,40	1,120
120	91,4	0,530	39,78	110,60	91,00	52,800	87,50	3,600
Элюирование при pH ~ 7								
0*	9,1	0,900	9,70	11,50	9,00	9,870	7,96	0,730
5	6,5	0,002	0,04	1,70	0,84	0,000	1,04	0,002
10	7,2	0,002	0,03	4,57	2,60	0,050	3,00	0,003
15	7,6	0,013	0,38	6,97	4,30	0,200	4,50	0,005
20	7,8	0,034	0,95	7,90	5,20	0,460	5,40	0,009
30	8,1	0,090	1,65	8,90	6,20	1,000	6,20	0,028
60	8,9	0,360	3,54	10,70	8,00	3,800	7,20	0,141

* Исходные растворы с различной концентрацией катионов металлов

При pH ~ 2 сорбция катионов Al^{3+} и Pb^{2+} продолжается и по истечении 120 мин элюирования, тогда как сорбция Fe^{2+} и Cu^{2+} замедляется после 60 мин, а Co^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} – после 5 мин.

При нейтральном pH большая часть катионов Ni^{2+} , Fe^{2+} и Co^{2+} сорбируется на поверхности ДОУ в форме дегидратированных ионов, остальные – в форме ацидокомплексов. Лишь малая часть катионов сорбируется на поверхности ДОУ в виде гидроксокомплексов ($NiOH^+$, $FeOH^+$, $CuOH^+$). Катионы Zn^{2+} при pH ~ 2 сорбируются на поверхности ДОУ в виде дегидратированных ионов, при pH ~ 7 – частично в виде гидроксокомплекса $ZnOH^+$.

При pH ~ 7 сорбция катионов Al^{3+} и Pb^{2+} продолжается по истечении 120 мин элюирования, тогда как сорбция катионов Fe^{2+} и Cu^{2+} замедляется после 20 мин, а Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Na^+ – после 5 мин.

Результаты исследований показали эффективность использования ионообменных свойств ДОУ для извлечения катионов металлов из растворов, имеющих очень низкие или нейтральные значения pH. Следует отметить химическую устойчивость ДОУ при достаточно высокой сорбционной способности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинин, М.М. Поверхностные окислы и сорбционные свойства активных углей [Текст] / М.М. Дубинин // Успехи химии. – 1955. – 24, № 5. – С. 513–526.
2. Гиндулин, И.К. Исследование процесса окисления активного древесного угля кислородом воздуха [Текст] / И.К. Гиндулин [и др.] // Химия растительного сырья. – 2007. – №4. – С. 117–120.
3. Кузин, И.А. Получение и исследование свойств окисленного угля [Текст] / И.А. Кузин, Б.К. Страшко // Журнал прикладной химии. – 1966. – 39, № 3. – С. 603–608.
4. Очистка промышленных стоков от тяжелых металлов: учеб. пособие [Текст] / Н.И. Формазюк [и др.]. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2005. – 85 с.
5. Тарковская, И.А. Окисленный уголь [Текст]: учеб. пособие для вузов / И.А. Тарковская. – К.: Наук. думка, 1981. – 200 с.
6. Тарковская, И.А. Свойства и применение окисленных углей [Текст] / И.А. Тарковская, С.С. Ставицкая // Российский химический журнал. – 1995. – № 6. – С. 44–51.

Поступила 19.11.08

I.K. Gindulin¹, S.V. Erankin², Yu.L. Yurjev¹, V.T. Surikov³

¹Ural State Forest Engineering University

²Institute of Organic Synthesis Ural Branch RAS

³Institute of Chemistry of Solid Body Ural Branch RAS

Cation-exchange Properties of Oxidized Charcoal

Sorptive properties of oxidized charcoal produced from coal of BAU-A mark are investigated; their statistical and dynamic exchange capacities are set according to cations of metals.

Keywords: sorbent, exchange capacities, cation exchanger.