

ХОХОТВА О. П., к.т.н. доц.; АВЕТИСЯН Ю. І., асп.; ДЕГТЯРЬОВА А. В., магістрант
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

СОСНОВА ТИРСА: ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЕНТУ

Робота присвячена визначенню фізико-хімічних властивостей поверхні сорбенту (питомої площі поверхні, питомої густини кислотних та основних активних центрів), оскільки ці параметри є визначальними для ефективного вилучення важких металів зі стічних вод. Об'єктами досліджень були немодифікована та оброблена розчином карбаміду соснова тирса. Установлено, що після оброблення карбамідом питома площа поверхні тирси збільшилася на 35 %. Визначено, що кількість поверхневих карбоксильних груп зменшилася, лактонних – не змінилася, а відносна кількість фенольних груп значно зросла та з'явилися основні групи, що є додатковими активними центрами сорбції.

Ключові слова: очищення води, сорбенти, соснова тирса.

© Хохотва О. П., Аветісян Ю. І., Дегтярьова А. В., 2014.

Постановка проблеми. Останніми роками для очищення стічних вод від іонів важких металів широко використовують сорбенти на основі лігноцелюлозних матеріалів, оскільки вони є відходами сільського господарства та лісоперероблення, тому мають майже нульову вартість [1]. Оскільки соснова тирса є одним із найпоширеніших лігноцелюлозних матеріалів, а тирса, оброблена розчином карбаміду (2 %), виявляє кращі сорбційні властивості до важких металів [2], для дослідження обрано саме ці матеріали.

Метою статті було визначення площі питомої поверхні соснової тирси за умов сорбції з водних розчинів, а також типу й кількості поверхневих функціональних груп, що визначають ефективність вилучення іонів важких металів із води.

Виклад основного матеріалу. Використовували тирсу сосни *Pinus sylvestris*, яку модифікували карбамідом за такою методикою: 2 г тирси вміщували у 100 см³ розчину карбаміду (2 %) за температури 20 °С і рН 7 і перемішували протягом 24 год. Після оброблення тирсу відфільтровували й промивали водою. Таку тирсу далі називали модифікованою і позначали МТ. Як контрольну (немодифіковану; НМТ) використовували тирсу, уміщену в 100 см³ дистильованої води на 24 год.

Питому площу сорбційної поверхні визначали, будуючи ізотерму сорбції метиленового синього. Молекули барвника мають певну відому площу і сорбуються на поверхні в моношарі, що дозволяє, визначивши граничну питому сорбцію метиленового синього, розрахувати сорбційну поверхню.

Ізотерму будували в діапазоні концентрацій 20...400 мг/дм³. Для цього серію наважок тирси (500 мг кожна) уміщували в склянки з 200 см³ метиленового синього (рН 6,5...7,5) і перемішували протягом 24 год. Після цього розчин відфільтровували. Залишковий вміст барвника визначали спектрофотометром за його власним поглинанням за довжини хвилі 660 нм.

Кількість метиленового синього, адсорбованого в моношарі на поверхні тирси, визначали з плато ізотерми сорбції, а питому площу поверхні розраховували за формулою $S = N_A A_m a / M_r$, де $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро; a – питома сорбційна ємність тирси, г/г; $M_r = 373,9$ г/моль – відносна молекулярна маса метиленового синього; $A_m = 130 \text{ \AA}^2$ – площа, яку займає одна молекула метиленового синього.

Кількість поверхневих функціональних груп визначали кислотно-основним титруванням суспензії модифікованої й немодифікованої тирси за температури 20 °С у присутності фонового електроліту 0,1М NaNO₃ для підтримання сталої йонної сили розчину. 200 мг тирси витримували протягом 24 год. у 100 см³ фонового електроліту (рН 3), підкислюючи розчин HNO₃ (0,1М). Потім суспензію титрували NaOH (0,1М) до досягнення рН 8.

Одержані дані обраховували за методом Грана для визначення точок еквівалентності кривих титрування. Функція Грана для кислотного боку кривої титрування $G_k = (V_0 + V_{\text{NaOH}}) \cdot 10^{\text{pH}_1 - \text{pH}_2}$, для основного

$G_k = (V_0 + V_{\text{NaOH}}) \cdot 10^{\text{pH}_1 - \text{pH}_2}$, де V_0 – початковий об'єм суспензії, см³; V_{NaOH} і рН – об'єм розчину NaOH, см³, доданого в різних точках кривої титрування і водневий показник у цих точках; рН₁ і рН₂ – водневі показники в початковій і кінцевій точках кривої титрування. За результатами розрахунків будували графік залежності функції Грана від об'єму доданого розчину лугу.

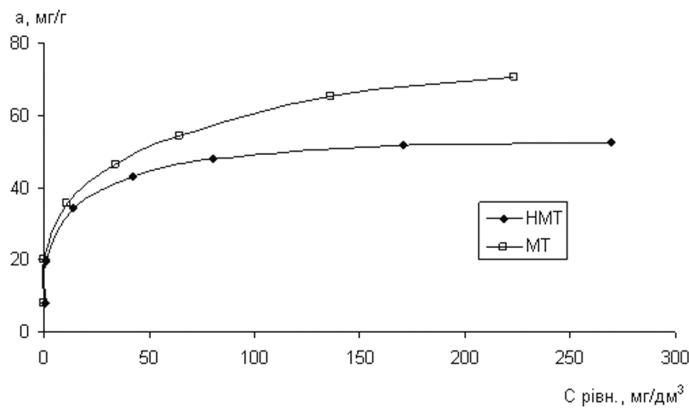


Рис. 1 – Ізотерми сорбції метиленового синього

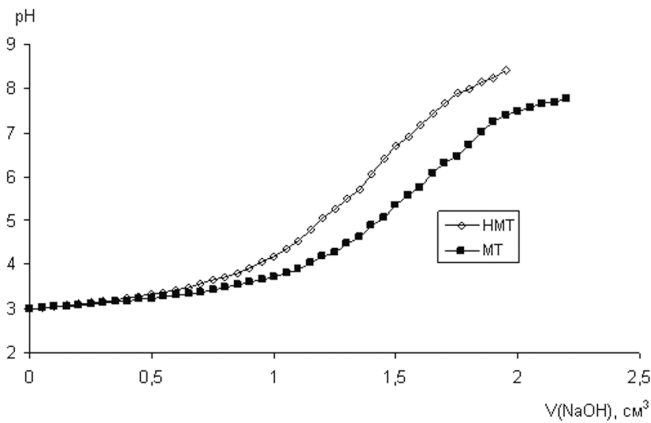


Рис. 2 – Криві титрування

використовують для очищення води.

Криві титрування зразків модифікованої й немодифікованої тирси наведено на рис. 2, а графік їх кислотно-основного титрування за методом Грана – на рис.3.

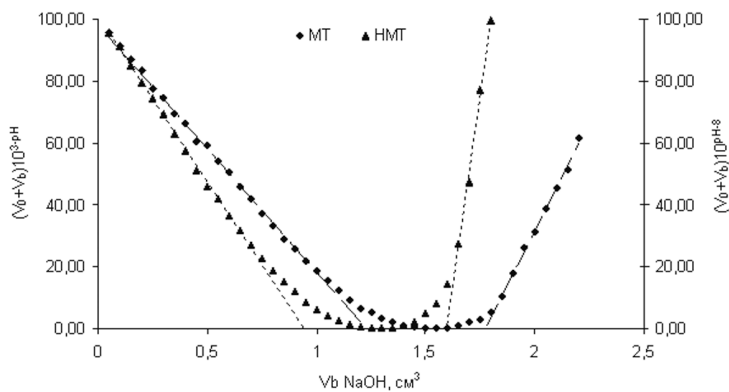


Рис. 3 – Функція Грана для титрування тирси

(табл. 1).

Кількість карбоксильних груп зменшилася внаслідок їх нейтралізації карбамідом, розчин якого має лужну реакцію. Карбоксильні групи вилучають іони за іонообмінним механізмом, але цей зв'язок є нестійким, і сорбовані метали легко десорбуються із зменшенням pH. Завдяки вимиванню розчином карбаміду полісахаридів, зросла відносна кількість фенольних груп, що є одними з найактивніших центрів міцної фіксації йонів металів сорбентом [5]. Уведення основної групи, здатної до участі в реакціях приєднання протонів (аміногрупи) на додачу до протонодисоціюючих кислотних груп, значно підвищило точність результатів.

Таблиця 1 – Концентрації та константи дисоціації поверхневих функціональних груп

Типи активних центрів	Немодифікована тирса		Модифікована тирса	
	pKa	щільність активних	pKa	щільність активних

Результати та їхнє обговорення.

Установлено, що питома площа сорбційної поверхні становила 109 м²/г для немодифікованої тирси і 147 м²/г для модифікованої (рис. 1). Ці величини здаються надто великими порівняно з даними, отриманими під час сорбції N₂ (0,32 м²/г) [3]. Але в праці [4] випробування проводили за п'ятьма різними методиками, спостерігаючи схожі результати. Основною причиною такого розкиду є те, що адсорбція азоту відбувається на сухому адсорбенті з газової фази і за таких умов значна площа поверхні сорбції є недосяжною порівняно з адсорбцією на вологому сорбенті. Іншою причиною є те, що кількість активних центрів, на яких сорбуються молекули азоту, є незначною. Тому площа питомої поверхні, розрахована за адсорбцією N₂, є заниженою.

Визначення питомої площі поверхні за адсорбцією метиленового синього дає дещо завищені результати через припущення, що молекули метиленового синього вкривають поверхню сорбенту за своїм найбільшим розміром 130 Å², що не відповідає дійсності. Однак адсорбція метиленового синього відбувається на вологому сорбенті, і отримані величини питомої поверхні більш реалістично відображають стан адсорбенту, що

Точки еквівалентності для HMT – V_{e1} = 0,95 см³, коли pH 4,06, і V_{e2} = 1,6 см³, коли pH 7,16; для MT – V_{e1} = 1,23 см³, коли pH 4,39 і V_{e2} = 1,77 см³, коли pH 6,57.

Результати титрування використані для моделювання із застосуванням програмного забезпечення ProtoFit, беручи до уваги можливу присутність двох-трьох різних за силою кислотних центрів, а також трьох кислотних і одного основного центрів, здатних брати участь у протоніообмінних реакціях. Найкращі результати одержано при моделюванні трьох кислотних активних центрів для HMT і трьох кислотних та одного основного активних центрів для MT

		центрів, ммоль/г		центрів, ммоль/г
Карбоксильні	5,43	0,21	4,58	0,14
Лактонні	6,91	0,11	6,01	0,16
Фенольні	8,4	0,28	8,5	1,12
Оснóвні (гідроксильні та аміногрупи)	–	–	8,77	0,19

Висновки

Визначено питому площу сорбційної поверхні, що становить 109 м²/г для немодифікованої і 147 м²/г – для модифікованої тирси. Адсорбція метиленового синього відбувається на вологому сорбенті, тому одержані величини реалістичніше відображають стан адсорбенту, що використовують для оцінки води.

Результати титрування модифікованої і немодифікованої тирси оброблено з використанням програмного забезпечення ProtoFit. Найкращі результати одержано при моделюванні трьох кислотних активних центрів для немодифікованої тирси та трьох кислотних і одного оснóвного активних центрів для модифікованої тирси.

Покращання сорбційних властивостей соснової тирси завдяки її обробленню розчином карбаміду можна пояснити зміненням фізико-хімічних властивостей її поверхні.

Список використаної літератури

1. Собгайда Н. А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью сорбентов – отходов деревообрабатывающей и сельскохозяйственной отраслей промышленности / Н. А. Собгайда, Л. Н. Ольшанская, Ю. А. Макарова // Хим. и нефтегазовое машиностроение. – 2009. – № 9. – С. 43–45.
2. Хохотва А. П. Адсорбция тяжелых металлов сорбентом на основе сосновой коры / А. П. Хохотва // Химия и технология воды. – 2010. – № 6. – С. 604–612.
3. Vasconcelos L. A. T. A study of a continuous-flow process for the removal of Pb(II) ions in aqueous solution using fixed-bed columns packed with natural and activated pine bark / L. A. T. Vasconcelos, C. G. G. Beça // European Water Pollution Control – 1997. – 7 (3). – P. 7–18.
4. Arnepalli D. N. Comparison of methods for determining specific-surface area of fine-grained soils / D. N. Arnepalli, S. Shanthakumar, B. Hanumantha Rao, D. N. Singh // Geotechnical and geological engineering. – 2008. – 26 (2). – P. 121–132.

Надійшла до редакції 12.04.2014.

Khokhotva O. P., Avetisian Y. I., Degtiarova A. V.

PINE SAWDUST: THE INVESTIGATION OF PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF THE SORBENT

The main goal of the paper was to determine physicochemical properties of sorbents surface (specific surface area, the specific density of the acid and alkaline active centers) as they play significant role in the effectiveness of water treatment process. The non-modified and modified by carbamide solution pine sawdust were the objects of the study. Determining of the surface of functional groups, with the presence of background electrolyte 0.1M NaNO₃ to remain the constant value of the ionic power of solution, by acidic-alkali titration among temperature 20°C the suspension of modified and non-modified pine sawdust were conducted.

The value of specific surface area for modified and non-modified pine sawdust was determined from adsorption isotherm of methylene blue and constituted respectively 109 m² and 147 m². Adsorption of the dye goes on wet sorbent and the obtained numbers of specific surface area show conditions of sorbent, that was used for water purification, in a more realistic way.

The water suspensions of modified and non-modified pine sawdust were titrated and the results were processed in the ProtoFit software. Best results while modelling 3-acidic active centres in case of non-modified sawdust and 3-acidic and 1-alkali active centers, which are able to participate in proton exchange reactions in case of modified sawdust, were achieved.

The improvement of sorption properties of pine sawdust after treatment by carbamide solution may be explained by changes of physical-chemical properties of its surface, namely, due to the formation of additional nitrogen-containing active sites, revealing alkaline properties at titration by acid.

To sum up this paper, as a result of treatment by carbamide, the specific surface area increased at 35 %. Also, it was investigated by the acid-base titration followed by mathematical processing that quantity of surface carboxylic groups decreased, the quantity of lactonic groups was constant, while relative concentration of phenol acid groups increased and basic groups, which are the active centers of sorption of heavy metals, appeared.

Keywords: water treatment, pine sawdust, adsorption.

References

1. Sobgajda N. A. Oчистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью сорбентов – отходов деревообрабатывающей и сельскохозяйственной отраслей промышленности [Wastewater from heavy metal ions using sorbents – wood waste and agricultural industries] / N. A. Sobgajda, L. N. Ol'shanskaja, Ju. A. Makarova // Him. i neftegazovoe mashinostroenie. – 2009. – № 9. – S. 43–45.

2. *Hohotva A. P.* Adsorbicija tzhelyh metallov sorbentom na osnove sosnoy kory [Adsorption of heavy metal sorbent based on pine bark] / A. P. Hohotva // *Himija i tehnologija vody*. – 2010. – № 6. – S. 604–612.
 3. *Vasconcelos L. A. T.* A study of a continuous-flow process for the removal of Pb(II) ions in aqueous solution using fixed-bed columns packed with natural and activated pine bark / L. A. T. Vasconcelos, C. G. G. Beça // *European Water Pollution Control* – 1997. – 7 (3). – P. 7–18.
- Arnepalli D. N.* Comparison of methods for determining specific-surface area of fine-grained soils / D. N. Arnepalli, S. Shanthakumar, B. Hanumantha Rao, D. N. Singh // *Geotechnical and geological engineering*. – 2008. – 26 (2). – P. 121–132.