

## СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОЛИЗНЫМ ЛИГНИНОМ

© 2011 г. А.Ф. Никифоров, О.В. Астафьева, Г.В. Лобухина, О.Ю. Баранова

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,  
г. Екатеринбург*

**Ключевые слова:** сточные воды, синтетические поверхностно-активные вещества, отходы производства, гидролизный лигнин, сорбционное взаимодействие, физическая сорбция, хемосорбция.

Изучены закономерности сорбционного извлечения алкилтриметиламмонийхлорида из водных растворов гидролизным лигнином. Выделены две характерные области рН концентрирования катионного поверхностно-активного вещества, отличающиеся различной природой взаимодействия сорбата и сорбента. В кислой среде имеет место поглощение сорбата гидролизным лигнином за счет физической сорбции. В слабокислой и щелочной средах взаимодействие сорбата с сорбентом осуществляется за счет хемосорбции.

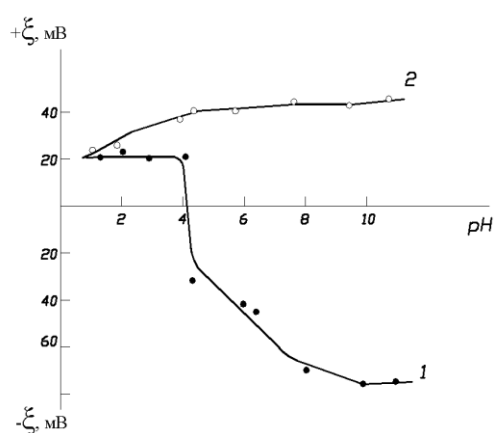
В практике очистки низкоконцентрированных сточных вод от синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) все чаще используют сорбционные методы с применением отходов и побочных продуктов различных производств: шлаков, кокса, золы ТЭЦ, алюмосиликатов, гидролизного лигнина [1]. Гидролизный лигнин (ГЛ) является твердофазным побочным продуктом гидролиза древесины и других растительных материалов и состоит из веществ различной химической природы. Количественное соотношение основных компонентов ГЛ изменяется в широких пределах и зависит от вида растительного сырья и типа применяемых технологических режимов. При этом основной вклад принадлежит собственно лигнину (40–88 %), доля трудногидролизуемых полисахаридов составляет 13–45 %, остальная часть приходится на смолистые вещества, вещества лигноуминового комплекса и зольные элементы [2].

В среднем ГЛ содержит (в пересчете на абсолютно сухой продукт) 10–11 % метоксильных групп и около 3 % фенольных гидроксидов. Количество карбоксильных групп достигает 5–6 %. Суммарное содержание кислых групп находится на уровне 9–14, гидроксидных 6–8 % [3]. Применение ГЛ в сорбционной технологии очистки воды позволяет решить проблему утилизации этого углеродсодержащего материала, рационального использования его в различных отраслях промышленности, а также улучшилось качество воды в водных объектах.

Сорбционное взаимодействие синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) с гидролизным лигнином изучали на примере алкилтриметиламмонийхлорида. Характеристика препарата приведена в работе [4]. Концентрацию СПАВ в растворах определяли по стандартной методике [5]. В качестве сорбента применяли ГЛ Тавдинского гидролизного завода. Сорбент предварительно высушивали до воздушно-сухого состояния и рассеивали по фракциям.

Поверхность пористого твердого тела в водных растворах, как правило, обладает электрическим зарядом, что приводит к образованию в прилегающей к поверхности области двойного электрического слоя. Способность заряженной поверхности сорбировать ионы из раствора определяется зарядом ионов и их видом.

Для оценки природы сорбционного взаимодействия между гидролизным лигнином и СПАВ проведены микроэлектрофоретические измерения заряда поверхности частиц сорбента до и после процесса сорбции во всем интервале рН исследуемых растворов (рис. 1).



**Рис. 1.** Зависимость величины электрокинетического потенциала ( $\xi$ ) поверхности частиц сорбента от рН раствора: 1 – гидролизный лигнин; 2 – гидролизный лигнин-СПАВ.

Установлено, что поверхность частиц ГЛ в интервале рН 1–4 имеет положительный заряд. В силу того, что знак заряда сорбата и сорбента в этих условиях одноименный, между ними действуют силы электростатического отталкивания. В интервале рН 4–11 поверхность частиц ГЛ заряжена отрицательно. Поэтому между разноименно заряженными реагентами действуют электростатические силы притяжения. Величина рН примерно равная 4 соответствует нулевому значению  $\xi$ -потенциала поверхности частиц ГЛ (изоэлектрическая точка). Полученные закономерности сорбционных взаимодействий в двух характерных областях рН извлечения СПАВ могут быть объяснены с позиций современных представлений фиксации органических катионов на поверхности твердого тела, которую в случае ГЛ можно отнести к активной поверхности. Величина и знак заряда активной поверхности зависят от степени диссоциации ионогенных функциональных групп в структуре сорбента: гидроксидных, фенольных гидроксидных, карбонильных и карбоксильных. В результате диссоциации функциональных групп сорбента в водную фазу переходят в кислой среде (рН=1–4)  $\text{OH}^-$  и в слабокислой и щелочной средах (рН = 4–11)  $\text{H}^+$ -ионы. В результате поверхность частиц ГЛ в первом случае заряжается положительно, во втором – отрицательно.

Заряд поверхности частиц ГЛ скомпенсирован противоположным зарядом противоионов, сконцентрированных в плотном и диффузном частях двойного электрического слоя. В интервале рН 1–4 противоионами двойного электрического слоя являются анионы, а в области рН 4–11 – катионы. Последние могут обмениваться на другие ионы того же знака, в частности на катионы СПАВ.

Катионы СПАВ обладают большим сорбционным потенциалом. Они способны не только увеличивать и полностью скомпенсировать поверхностный потенциал, но и создать избыточный заряд со знаком заряда противоионов. В последнем случае происходит перезарядка поверхности частиц ГЛ. В области рН 1–4 действие электростатических сил отталкивания, где ионы СПАВ и поверхность частиц ГЛ заряжены одноименно, в результате фиксации катионов СПАВ на поверхности частиц ГЛ за счет сил физической сорбции (гидрофобный радикал ориентирован к поверхности сорбента, гидрофильная группа направлена в раствор), эффективный потенциал поверхности (потенциал вне неподвижного слоя) растет. В интервале рН 4–11, где знак заряда поверхности противоположен знаку заряда ионов, при фиксации ионов СПАВ на поверхность частиц ГЛ вначале за счет ионообменной хемосорбции

(полярная группа направлена к поверхности сорбента), а затем гидрофобного взаимодействия, формируется эффективный потенциал поверхности, обратный первоначальному. Поверхность частиц ГЛ при этом меняет заряд с отрицательного на положительный.

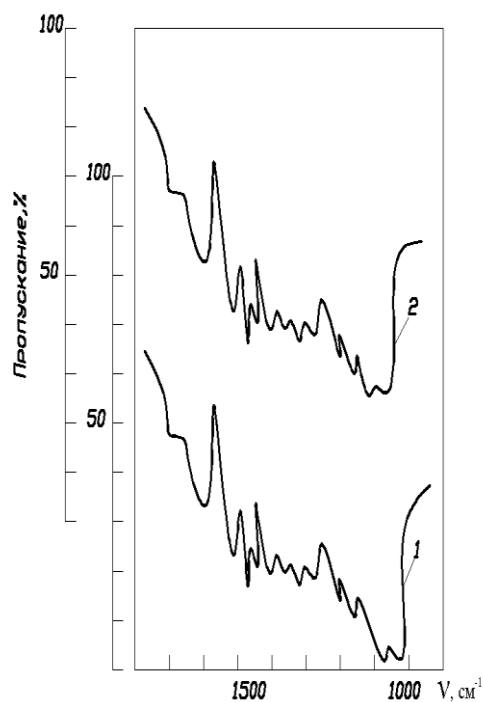
Ниже приведена зависимость константы скорости реакции сорбционного взаимодействия ГЛ и СПАВ от температуры в двух характерных областях рН:

Температура, °С	20	35	45	55
		Величина рН 2		
Константа скорости, $K \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$	126,0	18,9	12,2	7,8
		Величина рН 8		
Константа скорости, $K \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$	5,7	10,3	17,7	36,9

В кислой среде скорость реакции с ростом температуры падает, в то время как в щелочной среде повышение температуры приводит к увеличению скорости процесса сорбции. Полученные кинетические данные подтверждают, что взаимодействие ГЛ со СПАВ в различных областях рН водных растворов происходит по различным типам сорбции (физическая сорбция и хемосорбция).

Метод инфракрасной спектроскопии получил разностороннее применение в химии гидролизного лигнина, а также продуктов взаимодействия сорбента с другими веществами, в частности с синтетическими поверхностно-активными веществами.

ИК-спектры различных ГЛ похожи друг на друга (рис. 2).



**Рис. 2.** Инфракрасные спектры поглощения гидролизованного лигнина (1) и продукта его сорбционного взаимодействия с алкилтриметиламмонийхлоридом (2).

Положение полос поглощения и их внешний вид настолько типичны, что ИК-спектры могут служить объективной характеристикой, позволяющей однозначно идентифицировать ГЛ. Тем не менее, до настоящего времени отсутствуют сведения о достоверном отнесении даже основных спектральных полос. Это объясняется, очевидно, с одной стороны сложностью строения ГЛ, а с другой – стремлением соотнести каждую полосу спектра ГЛ с одним определенным типом колебаний функциональных групп.

Исходя из химического строения ГЛ, можно высказать предположение о существовании большого числа колебаний различных функциональных групп и связей, полосы поглощения которых перекрываются. Поэтому все полосы спектров ГЛ следует рассматривать как сложные.

Для получения колебательных спектров поглощения в качестве образцов были взяты навески как натурального ГЛ, так и отработанного сорбента. Препараты продуктов сорбционного взаимодействия содержали максимальное количество СПАВ (0,15–0,21 ммоль/г; рН = 4–6). В этих условиях возможные изменения в химическом составе образцов проявляются наиболее резко.

Спектрографирование осуществляли на двухлучевом спектрофотометре UR-20 в интервале 400–3600 см<sup>-1</sup>. Образцы для спектров готовили путем прессования препаратов исходного ГЛ и продуктов его сорбционного взаимодействия со СПАВ с КВг.

Визуальное рассмотрение ИК-спектров позволяет обнаружить некоторые изменения внешнего вида спектров, полученных для продуктов сорбционного взаимодействия по сравнению со спектрами исходного ГЛ.

Так, в спектре исходного ГЛ есть слабозапрещенная полоса (в виде плеча) 1660–1680 см<sup>-1</sup>. Эта полоса в спектрах ГЛ ответственна за колебание карбонильных групп. В ИК-спектрах продуктов сорбционного взаимодействия ГЛ со СПАВ полоса 1660–1680 см<sup>-1</sup> отсутствует. Заметно снизилась интенсивность полосы 1720 см<sup>-1</sup> в колебательных спектрах продуктов сорбционного взаимодействия. Данная полоса относится к колебаниям соединения атомов углерода и кислорода в карбоксильных и карбонильных группах. Однако визуальные оценки при незначительных изменениях в спектрах неточны. В этой связи была предпринята попытка количественной обработки ИК-спектров.

За стандартную интенсивность полосы ИК-спектра принимали ординату ее максимума поглощения, отсчитанную от базовой линии, проведенной через наиболее ярко выраженный минимум поглощения. В области 900–1800 см<sup>-1</sup> минимум поглощения зафиксирован при 1560 см<sup>-1</sup>.

Так как различие в интенсивностях полос поглощения могут быть связаны не только с изменением концентрации соответствующих компонентов структуры ГЛ, но и различиями в самих факторах, связанных с состоянием спектрографируемых образцов (толщина таблетки, масса лигнина, неоднородность поверхности), количественное сравнение ИК-спектров производили по относительной интенсивности полос поглощения.

Значение относительной интенсивности вычисляли как отношение интенсивности каждой полосы к интенсивности полосы 1560 см<sup>-1</sup>, принятый за «внутренний стандарт». Возникновение выявленных полос поглощения связано с колебаниями ароматических ядер, являющихся основой углеродного скелета структурных фрагментов ГЛ. Отнесение оптической плотности анализируемых полос к оптической плотности полосы 1560 см<sup>-1</sup> фактически позволяет определить относительное содержание функциональных групп в расчете на фенилпропановую структурную единицу. Кроме того, полоса 1560 см<sup>-1</sup> мало зависит от природы ГЛ.

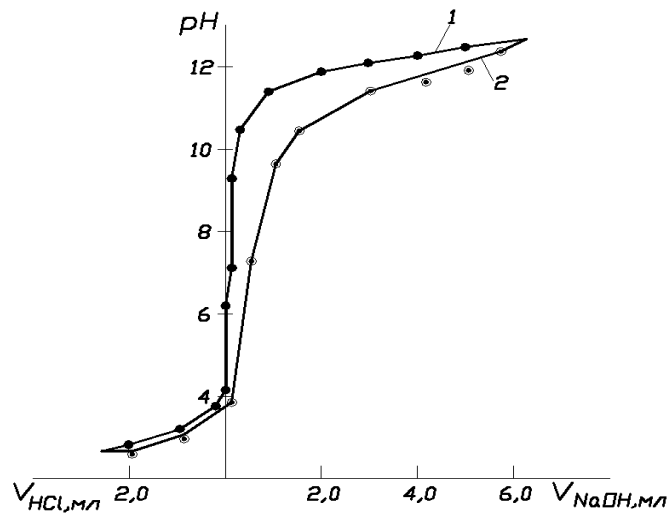
Изменение величины относительной интенсивности можно рассматривать как изменение концентрации компонентов, поскольку различия, связанные с состоянием образцов, в равной мере должны сказаться на величине интенсивности всех полос, включая полосу «внутреннего стандарта».

Установлено, что относительная интенсивность полосы  $1720\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах сорбционного взаимодействия ГЛ со СПАВ снизилась в 2,5 раза (ответственная за карбоксильные и карбонильные группы). Уменьшилась интенсивность полос  $1070\text{--}1065\text{ см}^{-1}$  и  $1045\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ , ответственных за колебание первичных и вторичных гидроксильных групп в ГЛ.

Снижение относительной интенсивности полос поглощения для продуктов сорбционного взаимодействия ГЛ со СПАВ можно объяснить участием реакционно-способных групп ГЛ в хемосорбционном взаимодействии, в котором в той или иной мере участвуют карбоксильные, карбонильные и гидроксильные группы ГЛ.

Наиболее вероятным типом хемосорбционного взаимодействия ГЛ со СПАВ является ионный обмен. Изучены ионообменные свойства гидролизного лигнина с помощью метода потенциометрического титрования. Сущность определения обменной емкости по потенциометрическому методу заключается в построении двух кривых титрования раствора соли щелочью или кислотой в отсутствие и при наличии сорбента (рис. 3).

Кривая титрования соли в присутствии ГЛ (кривая 2) сдвинута вправо в сторону больших количеств щелочи по сравнению с кривой титрования соли без сорбента (кривая 1). Разность абсцисс точек, лежащих на двух кривых титрования при одном значении рН показывает, количество  $\text{H}^+$ -ионов, нейтрализованных при данном значении рН, а, следовательно, количество  $X_m$  катионов  $\text{Na}^+$ , поступивших из раствора на их место.



**Рис. 3.** Кривые потенциометрического титрования:  $t = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $[m]_{\text{ГЛ}} = 1 \text{ г/л}$ ; 1 – в отсутствие сорбента; 2 – в присутствии ГЛ.

Анализ полученных данных показывает, что по кислотно-основным свойствам ГЛ можно отнести к амфотерным ионитам. Эквивалентная точка соответствует величине  $\text{pH} = 4$  и нулевому значению электрокинетического потенциала поверхности частиц ГЛ. При  $\text{pH}$  меньше 4 сорбент проявляет анионообменные свойства, в области  $\text{pH}$  больше 4 его можно рассматривать как полуфункциональный катионит, содержащий в своем составе  $\text{H}^+$ -ионы, обладающие различной способностью к диссоциации. Увеличение концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов приводит к диссоциации все более слабых функциональных групп ( $\text{pH} = 8\text{--}9$  – карбоксильных,  $\text{pH} = 10\text{--}11$  – фенольных), последовательно увеличивая величину сорбции  $\text{Na}^+$ -ионов (рис. 4). Поэтому в щелочной среде ( $\text{pH}$  больше 8) происходит дополнительная активизация ГЛ за счет увеличения числа реакционно-способных функциональных групп.

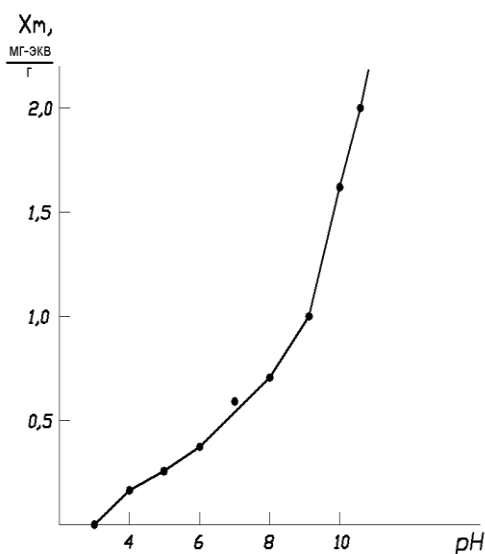
С целью оценки возможности повторного применения отработанного ГЛ, насыщенного катионами СПАВ было проведено потенциометрическое титрование отработанных образцов ГЛ (рис. 5). Обменная емкость сорбента, активизированного СПАВ, в области  $\text{pH} > 8$  выше емкости технического ГЛ, что по-видимому связано с увеличением степени диссоциации  $\text{OH}$ -групп сорбента в присутствии СПАВ (рис. 6). Полученная закономерность позволяет свидетельствует о принципиальной возможности повторного использования отработанного сорбента в качестве коллектора СПАВ анионного типа.



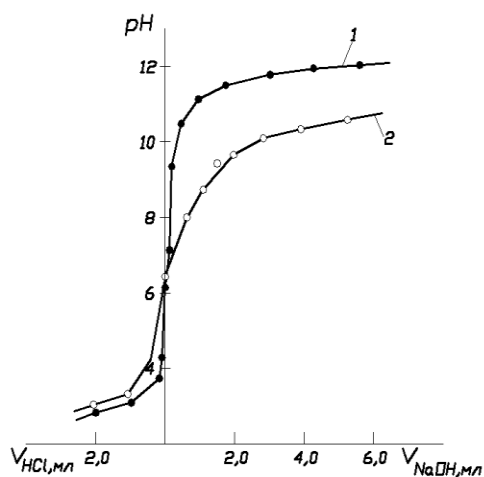
Метод термографии позволяет обнаруживать и изучать тепловые эффекты, обусловленные конденсацией и расщеплением связей ГЛ. Термографированию подвергали образцы ГЛ, предварительно насыщенного СПАВ, на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия). Термографические кривые (кривые ДТА) показывают, что температуры основных эффектов лежат в области 140–280 °С, 280–320 °С, 320–380 °С, 380–400 °С (рис. 7).

Кривая ДТА исходного ГЛ и продуктов его сорбционного взаимодействия со СПАВ имеют слабовыраженную эндотермику при температуре 110 °С, что связано с удалением воды и летучих веществ из ГЛ.

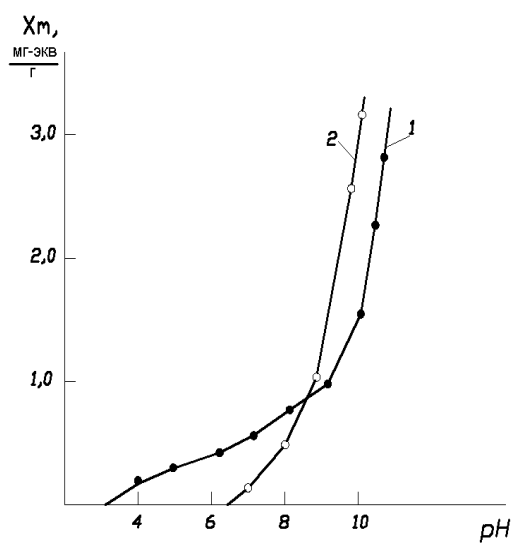
Эндоэффект при 360 °С, характеризующий разрыв основных структурных связей, для продуктов сорбционного взаимодействия со СПАВ зарегистрирован при температуре 380 °С. Температурная область 240–360 °С является зоной активного термораспада ГЛ. В этой зоне резко увеличивается концентрация парамагнитных центров, что, видимо, обусловлено образованием свободных радикалов.



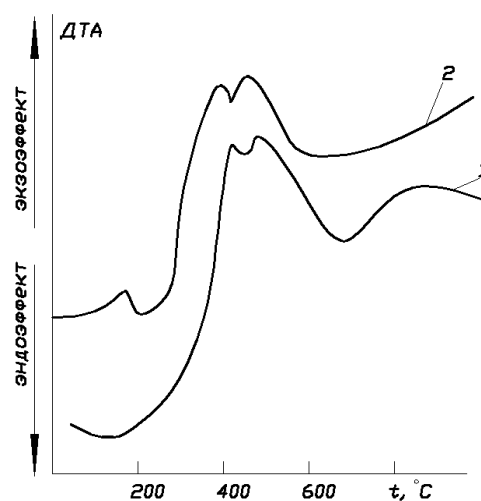
**Рис. 4.** Зависимость сорбции  $\text{Na}^+$ -ионов гидролизным лигнином от pH раствора:  $t = 20 \pm 2$  °С;  $[m]_{\text{гл}} = 1$  г/л.



**Рис. 5.** Кривые потенциометрического титрования:  $t = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $[m]_{\text{гл}} = 1 \text{ г/л}$ ; 1 – сорбент отсутствует; 2 – в присутствии сорбента.



**Рис. 6.** Зависимость сорбции  $\text{Na}^+$ -ионов гидролизным лигнином от pH раствора:  $t = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $[m]_{\text{гл}} = 1 \text{ г/л}$ ; 1 – гидролизный лигнин; 2 – гидролизный лигнин-СПАВ.



**Рис. 7.** Термографические кривые ДТА: 1 – гидролизный лигнин; 2 – гидролизный лигнин-СПАВ.

Эндоэффекты при 360 и 380 °С, обнаруженные на ДТА исходного ГЛ и продуктов его сорбционного взаимодействия перекрываются экзоэффектами при 380 и 400 °С, обусловленными процессами конденсации, сопровождающиеся углефикацией продукта. Дальнейшее увеличение температуры нагрева приводит к выгоранию СПАВ.

Потенциометрическое титрование и термографическое исследование образцов ГЛ и продуктов его сорбционного взаимодействия со СПАВ позволяют сделать вывод о возможности как повторного использования отработанного сорбента для извлечения азотосодержащих соединений анионного типа, так и термической регенерации отработанного гидролизного лигнина.

## **Выводы**

Установлена природа сорбционного взаимодействия ГЛ с катионным СПАВ. В области рН 1–4 сорбат и сорбент взаимодействуют по типу физической сорбции, а при рН 4–11 имеет место хемосорбция, что подтверждено методами микроэлектрофореза, инфракрасной спектроскопии, потенциометрического титрования, а также кинетическими исследованиями. В оптимальных условиях извлечения СПАВ сорбционная емкость ГЛ составляет 0,15–0,21 ммоль/г. Предложены направления повторного использования отработанного сорбента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Когановский А.М., Клименко Н.А.* Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. Киев: Наук. Думка. 1978. 175 с.
2. *Эпштейн Я.В., Ахмина Е.И., Раскин М.Н.* Рациональные направления использования гидролизного лигнина // *Химия древесины*. 1977, № 6. С. 22–44.
3. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная пром-сть, 1983. 199 с.
4. *Зеленая С.А., Павлов А.А., Гуцин Н.В.* Катионные поверхностно-активные вещества. Производство и применение. М.: ЦНИТЕНефтехим, 1979. 48 с.
5. *Лурье Ю.Ю.* Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971. 329 с.

### Сведения об авторах:

Никифоров Александр Федорович, д. х. н., профессор кафедры радиохимии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина (УрФУ), г. Екатеринбург, e-mail: vupper@rambler.ru

Астафьева Ольга Владимировна, аспирант кафедры водного хозяйства и технологии воды, УрФУ, г. Екатеринбург

Лобухина Татьяна Викторовна к. т. н., доцент кафедры радиохимии, УрФУ, г. Екатеринбург

Баранова Ольга Юрьевна, к. т. н., доцент кафедры водного хозяйства и технологии воды, УрФУ, г. Екатеринбург