

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАТИОНИТА НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК
И ХИТОЗАНА

Натареев С.В., Захаров Д.Е., Снигирев М.Ю.

Натареев Сергей Валентинович, Захаров Дмитрий Евгеньевич, Снигирев Михаил Юрьевич
Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия. 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.
E-mail: natoret@mail.ru, dimazah16@ya.ru, ssnigi27@gmail.com.

В статье приводятся результаты исследования структуры катионита из модифицированных древесных опилок и хитозана при их мольном соотношении 1 : 0,4. Измерение удельной поверхности проводили методом низкотемпературной адсорбции (десорбции) азота на сорбционной установке Сорби-MS (Россия). С помощью аналитического сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH (Чехия) получили изображения поверхности сорбента. Изучение химической структуры сорбента, выявление функциональных групп, участвующих в ионном обмене, проводили на ИК-Фурье спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP (Япония). Сорбент имеет макропористую структуру и содержит карбоксильные, фенольные гидроксильные группы и аминокгруппы, способные к ионному обмену с ионами тяжелых металлов из растворов. Даны рекомендации по применению сорбента в системах водоснабжения.

Ключевые слова: природный сорбент, древесные опилки, хитозан, физико-химические методы исследования.

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF CATIONITE BASED ON SAWDUST AND CHITOSAN
Natareev S.V., Zakharov D.E., Snigirev M.Yu.

Natareev Sergey Valentinovich, Zakharov Dmitry Evgeevich, Snigirev Mikhail Yurievich
Ivanovo State University of Chemical Technology,
Ivanovo, Russia. 153000, Ivanovo region, Ivanovo, Sheremetevsky ave., 7.
E-mail: natoret@mail.ru, dimazah16@ya.ru, ssnigi27@gmail.com.

The article presents the results of a study of the structure of cationite from modified sawdust and chitosan. The molar ratio of sawdust and chitosan is 1: 0.4. The specific surface area was measured by low-temperature nitrogen adsorption (desorption) at the Sorbi-MS sorption plant (Russia). Images of the sorbent surface were obtained using the analytical scanning electron microscope Tescan VEGA 3 SBH (Czech Republic). The chemical structure of the sorbent and the identification of functional groups involved in ion exchange were studied using the Avatar 360 FT-IR ESP infrared Fourier spectrometer (Japan). The sorbent has a macroporous structure and contains carboxyl, phenolic hydroxyl groups and amino groups capable of ion exchange with heavy metal ions from solutions. Recommendations on the use of sorbent in water supply systems are given.

Key words: natural sorbent, wood sawdust, chitosan, physico-chemical research methods.

Перспективным направлением очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов является применение метода ионного обмена с использованием сорбентов из биологических природных полимеров, к которым относятся целлюлоза и хитозан [1-3]. Эффективное использование ионообменных материалов невозможно без тщательного изучения их структуры и

свойств. При изучении строения ионитов применяются различные физико-химические методы: низкотемпературной адсорбции (десорбции) азота, электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии и другие [4, 5]. В работе проведены исследования гранулированного композиционного древесно-хитозановый катионита (КДХК). Адсорбент получали из древесных опилок фракцией 0,5–1 мм путем их обработки 2–3 %-ным раствором соляной кислоты с последующей отмывкой сорбента от раствора соляной кислоты дистиллированной водой до pH 5, отжимом сорбента от избытка раствора до влажности в среднем 50 %, обработкой растворами хитозана, глутарового альдегида и аминокислоты при мольном соотношении целлюлозосодержащий материал : хитозан : глутаровый альдегид : аминокислотная кислота, равном 1 : 0,4 : 0,2 : 0,05 и формованием полученной смеси влажностью 70–75 % экструзией в гранулы. Для опытов использовали КДХК в Na-форме. Для этого сорбент обрабатывали в течение 1 часа раствором гидроксида

натрия с концентрацией 0,08 кг-экв/м³, а затем отмывали его дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили при температуре 90оС до влажности 4 % [6]. Измерение удельной поверхности адсорбента определяли по низкотемпературной адсорбции азота методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на сорбционной установке Сорби-MS (Россия). Перед исследованием навеску образца измельчали в агатовой ступке, помещали в емкость для измерений, а затем проводили дегазацию в течение 1,5 часов при температуре 100оС. Низкая удельная поверхность адсорбента и невысокий объем пор могут быть связаны со структурой целлюлозы и хитозана, которая представляет собой стеклообразные частично кристаллические полимеры. Можно предположить, что высокая скорость процесса ионообменной сорбции ИТМ из водных растворов обусловлена наличием в набухшем сорбенте значительного количества влаги. Массовая доля влаги в набухшем катионите составляет в среднем 58 %.

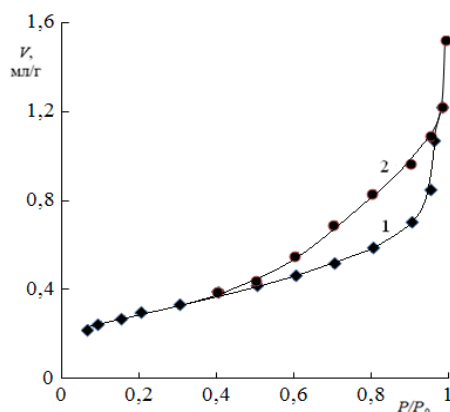


Рис. 1. Изотермы адсорбции (1) – десорбции (2) азота на КДХК
Fig. 1. Isotherms of adsorption (1) - desorption (2) of nitrogen on CDCA

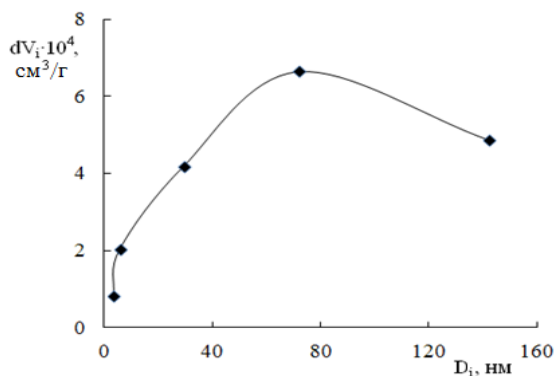


Рис. 2. Интегральная кривая распределения пор по размерам в КДХК
Fig. 2. Integral curve of pore size distribution in CDCA

Результаты исследования приведены на рис. 1. Обработка графических зависимостей методом БЭТ показала, что величина удельной поверхности сорбента составляет 1,52 м²/г и объем пор с диаметром, меньшим 94,6 нм, равен 2·10⁻³ см³/г. Основной объем сорбента приходится на макропоры, что подтверждается графиками на рис. 2 и 3, на которых изображены зависимости распределения пор по размерам.

Поверхности сорбента изучали с помощью аналитического сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH (Чехия). Исследования проводились сканирующим зондом с термоэмиссионным вольфрамовым катодом в диапазоне энергий пучка, попадающего на образец, от 200 эВ до 30 кэВ, током пучка от 1 пА до 2 мкА и максимальным по-

лем обзора 7,7 мм при WD = 10 мм. Микроскоп позволял документировать изображения в высокой четкости с помощью цифрового фотоаппарата.

Образец материала помещали на углеродную подложку, наносили на него слой углеродного покрытия, а затем проводили сканирование поверхности. На рис. 4 и 5 представлены соответственно снимки образцов нативных опилок и КДХК в приближении 100 мкм. Из сопоставления микрофотографий видно, что в ходе модифицирования древесных опилок изменилась структура поверхности сорбента.

Полученный адсорбент имеет по сравнению с исходным материалом более развитую пористую поверхность, что будет способствовать эффективному протеканию процесса адсорбции.

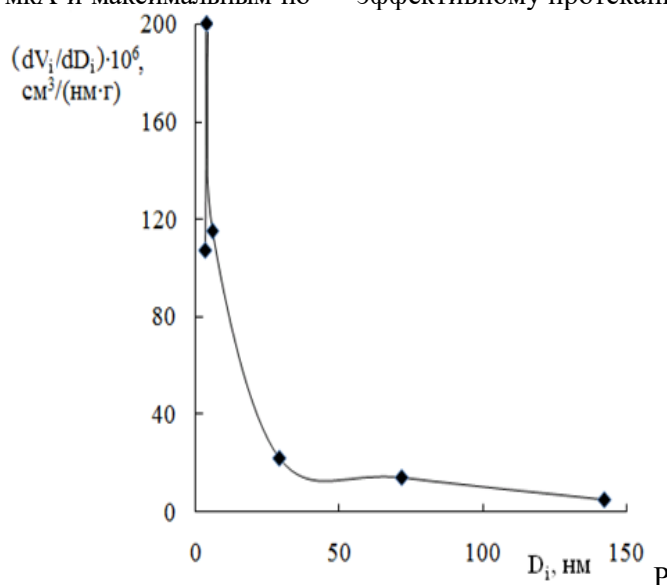


Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения пор по размерам в КДХК
Fig. 3. Differential curve of pore size distribution in CDCA

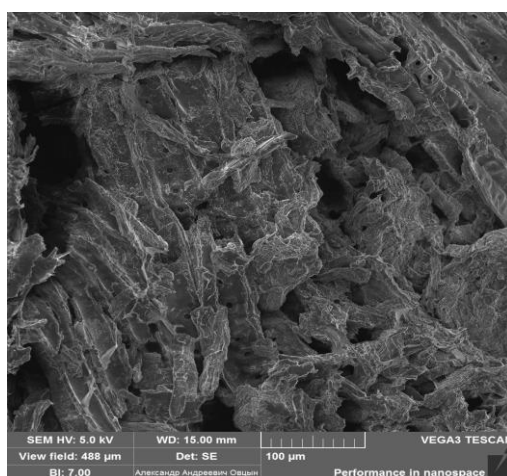


Рис.4. Микрофотография поверхности нативных древесных опилок
Fig. 4. Micrograph of the surface of native sawdust

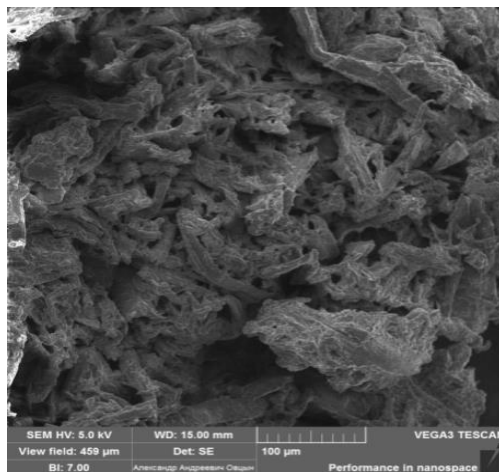


Рис. 5. Микрофотография поверхности КДХК
Fig. 5. Micrograph of the surface of CDCA

Инфракрасную спектроскопию исследуемого адсорбента проводили на ИК–Фурье спектрометре Avatar 360 FT–IR ESP (Япония) в диапазоне волновых чисел от 4000 до 400 см⁻¹. Материал предварительно высушивали до постоянной массы при температуре 90 оС. Спектры снимались для таблеток, приготовленных путем тщательного перетирания в ступке тонкоизмельченного адсорбента с бромидом калия до получения гомогенного порошка и последующего прессования данной смеси в пресс–форме.

Снятые инфракрасные спектры сорбента представлены на рис. 6. При сравнении ИК–спектров сорбента до сорбции (кривая 1 на рис. 6) и после регенерации его от ионов меди раствором

гидроксида натрия (кривая 2 на рис. 6) можно сделать вывод о том, что данные спектры во многом схожи, однако, имеются и различия.

Полосы поглощения в интервале 3650–3200 см⁻¹ обусловлены колебаниями –ОН групп, включенных в межмолекулярные водородные связи. Полосы поглощения при 2900 см⁻¹ следует отнести к валентным колебаниям связей С–Н. Характерные пики отмечаются в области от 1800 до 1600 см⁻¹. Отчетливые полосы при 1741 см⁻¹ и 1647 см⁻¹ связаны с валентными колебаниями карбоксильных групп С=О, что позволяет сделать предположение о возможности сорбции ИТМ сорбентом по механизму ионного обмена.

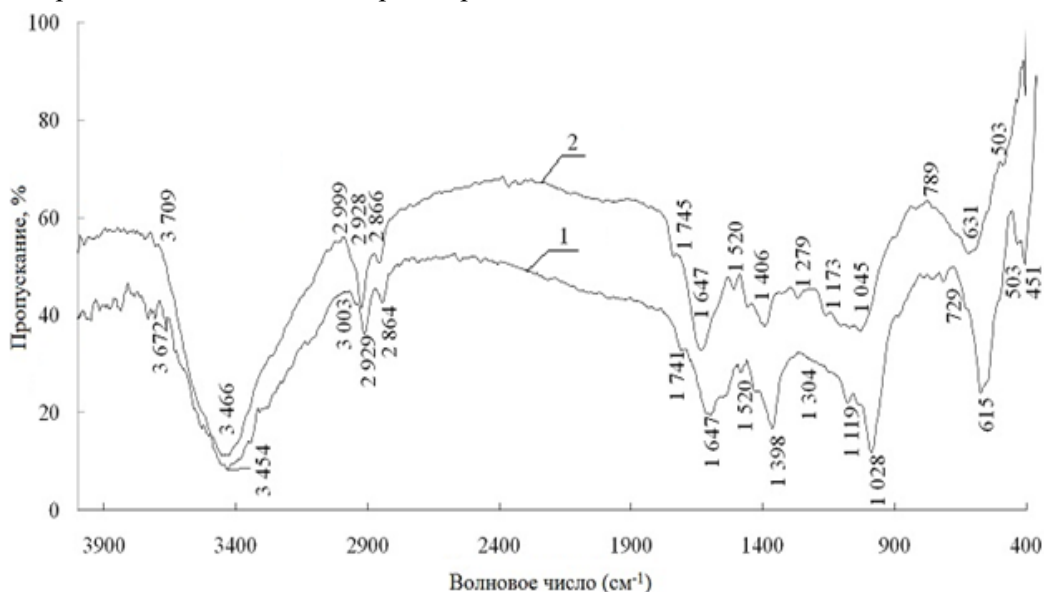


Рис. 6. ИК спектры композиционного сорбента до сорбции (1) и после регенерации (2)
Fig. 6. IR spectra of the composite sorbent before sorption (1) and after regeneration (2)

Различие в спектрах исходного сорбента и отрегенированного сорбента наблюдается в интервале 1400–1020 см⁻¹, где проявляются деформационные колебания С–О–Н (в группах СООН) и ОН–групп целлюлозы. Например, в результате регенерации адсорбента исчез пик 1028 см⁻¹.

Таким образом, результаты проведенных спектроскопических исследований показали, что при регенерации сорбента раствором гидроксида натрия в нем происходят изменения, затрагивающие целый ряд компонентов древесины: частичная деструкция целлюлозы, а также вымывание из

сорбента гемицеллюлоз и лигнина регенерирующим раствором. Это приводит к снижению количества в сорбенте карбоксильных и фенольных гидроксильных групп, а также к уплотнению его структуры и, следовательно, уменьшению доступности функциональных групп для ионообменной сорбции ионов тяжелых металлов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисова Т.Р., Шайхиев И.Г. Использование компонентов лиственных деревьев средней полосы России в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред. Обзор литературы. *Вестник технол. ун–та*. 2017. Т. 20. № 24. С. 145–158.
2. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение/ Под ред. К.Г. Скрябина. М.: Наука, 2002. 368 с.
3. Натареев С.В., Быков А.А., Захаров Д.Е. Разработка конструкции аппарата с неподвижным слоем ионита. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. Иваново. 2018. № 2 (54). С. 84–91.
4. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
5. Селеменов, В.Ф. Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. и др. Практикум по ионному обмену: Учебное пособие. Воронеж: Изд-во Воронежского государственного университета, 2004. 160 с.
6. Натареев С.В., Захаров Д.Е., Шилов Н.М. Очистка воды от ионов тяжелых металлов в проточном емкостном аппарате. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. Иваново. 2021. № 3 (67). С. 70–76.
7. Натареев С.В., Захаров Д.Е., Лапшин Н.А. Ионообменная очистка воды от ионов тяжелых металлов в аппаратах периодического и непрерывного действия. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. Иваново. 2019. № 2 (58). С. 150–159.

REFERENCES

1. Denisova T.R., Shaikhiyev I.G. The use of components of deciduous trees in the middle zone of Russia as sorption materials for the removal of pollutants from aqueous media. Literature review. *Bulletin of technol. un–ta*. 2017. Vol. 20, No. 24. pp. 145-158.
2. Chitin and chitosan: Preparation, properties and application Edited by K.G. Scriabin. M.: Nauka, 2002. 368 p.
3. Natareev S.V., Bykov A.A., Zakharov D.E. Design development of the apparatus with a fixed ionite layer. *Modern high technologies. Regional application*. Ivanovo. 2018. N 2 (54). P. 84-91.
4. Polyansky N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.L. Methods of ionite research. M.: Chemistry, 1976. 208 p.
5. Selemenev, V.F. Slavinskaya G.V., Khokhlov V.Yu. et al. Ion Exchange Workshop: A textbook. Voronezh: Publishing House of Voronezh State University, 2004. 160 p.
6. Natareev S.V., Zakharov D.E., Shilov N.M. Purification of water from heavy metal ions in a flow-through capacitive apparatus. *Modern high technologies. Regional application*. Ivanovo. 2021. N 3 (67). P. 70-76.
7. Natareev S.V., Zakharov D.E., Lapshin N.A. Ion exchange water purification from heavy metal ions in periodic and continuous devices. *Modern high technologies. Regional application*. Ivanovo. 2019. N 2 (584). P. 150-159.