

УДК 676.166.3 544.723.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СКОРЛУПЫ КЕДРОВОГО ОРЕХА

© М.Е. Сафонова, И.А. Клепалова, Т.И. Маслакова, И.Г. Первова*

Уральский государственный лесотехнический университет, ул. Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 (Россия), e-mail: pervovaig@m.usfeu.ru

Изучено влияние термической, химической и термохимической модификации на физико-химические свойства и состав функциональных групп сорбентов на основе скорлупы кедрового ореха (СКО). Методами потенциометрического титрования и ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что термическая модификация при температуре 300 °С привела, по сравнению с исходной СКО, к увеличению количества гидроксильных и карбоксильных группировок в составе сорбентов фракций 0.1–0.5 и 0.55–0.75 мм в 1.5–1.7 и 2.3–4.3 раза соответственно. Химическая модификация проводилась в среде растворов азотной кислоты различной концентрации (0.5–5 н). Показано, что в образцах фракции 0.55–0.75 мм, обработанных 5н HNO₃, наблюдается увеличение содержания карбоксильных групп в 3.5 раза, в то время как для образцов малой фракции отмечено повышение только количества гидроксильных группировок. Термохимическая модификация проводилась в 2 стадии: сначала обжиг при температуре 300 °С, затем химическая модификация в среде растворов HNO₃ различной концентрации. Выявлено, что данная обработка приводит к увеличению преимущественно гидроксильных групп в составе углеродных сорбентов. Изотерма сорбции ионов меди(II) образцами модифицированной СКО характерна для микропористых твердых тел с относительно малой долей внешней поверхности, а вид изотермы сорбции ионов цинка(II) указывает на полимолекулярную адсорбцию на пористых или макропористых адсорбентах. Сорбенты, полученные с помощью химической и термохимической модификации 5н азотной кислотой, можно выделить как наиболее перспективные для извлечения ионов меди из водных сред.

Ключевые слова: растительные отходы, скорлупа кедрового ореха, термическая модификация, химическая модификация, сорбенты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках научного проекта «FEUG-2020-0013».

Введение

В настоящее время для очистки газовых выбросов, природных и сточных вод все большую популярность приобретают сорбенты на основе растительных (целлюлозосодержащих) отходов, в том числе отходов сельскохозяйственного производства (солома, злаковые культуры [1], стебли подсолнуха и кукурузы) и перерабатывающей промышленности (шелуха [2], мякина, лузга, скорлупа). Перспективность данного сырья для получения углеродсодержащих сорбентов [3] обусловлена, прежде всего, тем, что растительносодержащие отходы обладают примерно теми же свойствами и характеристиками, что и традиционные активные угли, получаемые из деловой древесины [4]. А поскольку объемы накопления и образования целлюлозосодержащих отходов остаются значительными, переработка их решает еще и проблемы рационального природопользования и ресурсосбережения.

В последние годы скорлупа кедрового ореха (СКО) начала рассматриваться в качестве актуального сырья для синтеза углеродных материалов, обладающих хорошей сорбирующей способностью по отношению к ряду соединений. Многоотнажный отход заготовки семян сосны кедровой сибир-

Сафонова Мария Евгеньевна – студент,
e-mail: safonovame@m.usfeu.ru
Клепалова Ирина Андреевна – старший преподаватель кафедры физико-химической технологии защиты биосферы, e-mail: klepalovaia@m.usfeu.ru
Маслакова Татьяна Ивановна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физико-химической технологии защиты биосферы, e-mail: maslakovati@m.usfeu.ru
Первова Инна Геннадьевна – доктор химических наук, доцент, директор химико-технологического института, e-mail: pervovaig@m.usfeu.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

ской (до 55% от исходной массы ореха) представляет собой ценный материал, содержащий в своем составе 38.6% целлюлозы и 23.8% лигнина [5]. Присутствие перечисленных компонентов может обеспечить достаточное содержание функциональных групп, участвующих в процессах при извлечении ионов металлов. Поскольку при естественном произрастании кедровников компонентный состав растительной биомассы может отличаться в разных регионах, необходимо выбрать эффективные методы модификации, позволяющие улучшить физико-химические и сорбционные характеристики углеродных материалов, получаемых из скорлупы кедрового ореха [6]. Среди методов активации нативных (исходных) целлюлозосодержащих отходов наибольшее распространение получили способы термической и химической модификации [7]. Согласно [8], термическая модификация позволяет улучшить параметры пористой структуры растительносодержащих отходов и получить мезо-макропористый сорбент, причем температура активирования является одним из основных переменных факторов, влияющих на качества сорбента. Однако карбонизация при высокой температуре 600–700 °С приводит к полному озолению с резким уменьшением количества необходимых для сорбционных процессов ионогенных групп [9]. Более низкие температуры 250–300 °С позволяют сохранить химическую активность лигнина и целлюлозы [10].

Химическая обработка целлюлозосодержащего сырья (воздействием кислот, щелочей, перекиси водорода и т.д.) является тем методом модификации, при котором не только удаляется часть органических компонентов, но и происходит преобразование качества и количества функциональных групп, например, кислородсодержащих ионогенных групп, обуславливающих катионообменные свойства синтезируемых углеродных сорбентов [11, 12]. Варьирование применяемых кислот способствует получению сорбентов, обладающих определенным составом азот- и кислородсодержащих функциональных групп, причем величина концентрации кислоты может повлиять как на увеличение, так и на уменьшение содержания этих группировок.

Цель работы – сравнение физико-химических характеристик и сорбционных свойств углеродных материалов на основе СКО, полученных методами термической модификации и химической обработки растворами азотной кислоты.

Экспериментальная часть

В работе исследовались образцы СКО с влажностью 83.3%, после измельчения влажность фракций составила 21–21.5%.

Термическая модификация образцов СКО проводилась в муфельной печи марки SNOL22/1100 при температуре 300±10 °С и выдержке в течение 30 мин.

Определение удельной поверхности дисперсных и пористых материалов проводили с помощью прибора серии Sorbi-M (МЕТА, Россия), методом БЭТ. Образцы СКО помещали в ампулу, непрерывно продуваемую при атмосферном давлении потоком газовой смеси, состоящей из газа-адсорбата (азот) и газа-носителя (гелий).

Качественный состав функциональных групп образцов СКО определяли методом ИК-спектроскопии в диапазоне 500–4000 см⁻¹ на ИК-Фурье-спектрометре (IRAffinity-1S, Shimadzu, Япония). Образцы готовились в виде таблеток с KBr.

Определение количества функциональных групп с помощью потенциометрического титрования проводилось следующим образом: сухие навески образцов 0.3 г помещали в колбу объемом 250 см³ и заливали растворами 0.1 н NaOH (для определения гидроксильных группировок) или 0.1 н NaHCO₃ (для определения карбоксильных группировок). По истечении времени (30 мин) образцы отделяли от раствора фильтрованием. До и после контакта с образцами СКО определяли pH и концентрацию кислоты или щелочи в растворах титрованием с индикаторами фенолфталеином и метиловым оранжевым.

Определение функциональных групп проводили потенциометрическим методом согласно [13, 14].

Расчет карбоксильных (E_c), гидроксильных (E_h) групп в составе сорбента проводили по формуле

$$E_i = \frac{[(a-b) \cdot 0.1 \cdot 5]}{m}, \text{ мг} \cdot \text{экв/г},$$

где a – количество 0.1 М раствора HCl, пошедшее на титрование контрольной пробы, см³; b – количество 0.1 М раствора HCl, пошедшее на титрование анализируемой пробы (фильтрата), см³; 5 – объем фильтрата, взятый для титрования, см³; m – навеска образца, г.

Расчет содержания фенольных группы (E_f) проводили по формуле

$$E_f = E_h - E_c,$$

где E_h – количество гидроксильных групп, мг·экв/г; E_c – количество карбоксильных групп, мг·экв/г.

Химическая модификация проводилась следующим образом: навеску исследуемого материала 3 г помещали в коническую колбу емкостью 150 см³ и заливали 100 см³ раствора реагента с содержанием 0.5 н HNO₃, 1 н HNO₃, 3 н HNO₃, 5 н HNO₃. Модификацию проводили при перемешивании с помощью лабораторного шейкера ПЭ-6410 в течение 5 ч при температуре 80 °С.

Термохимическая модификация образцов СКО проводилась в две стадии: сначала проводили обжиг образцов СКО различного дисперсионного состава в муфельной печи марки SNOL 22/1100 при температуре 300±10 °С в течение 30 мин, на второй стадии после охлаждения на воздухе образцы обрабатывали растворами азотной кислоты (0.5н HNO₃, 1н HNO₃, 3н HNO₃, 5н HNO₃), как указано выше для условий химической модификации.

Определение сорбционных свойств по отношению к ионам металлов проводили следующим образом: 0.5 г сорбента помещали в коническую колбу емкостью 250 см³, заливали 100 см³ раствора сульфата меди(II) ($C_{Cu^{2+}}=98$ мг/дм³) или сульфата цинка(II) ($C_{Zn^{2+}}=96$ мг/дм³), выдерживали при перемешивании с помощью лабораторного шейкера ПЭ-6410 в течение 5 ч при комнатной температуре. По истечении времени содержимое каждой колбы фильтровали через фильтр «синяя лента», сорбент промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы меди (II). Фильтрат и промывные воды анализировали на остаточную концентрацию ионов меди методом комплексонометрического титрования трилоном Б [15]. После промывки сорбент для дальнейших исследований высушивали до воздушно-сухого состояния.

Остаточную концентрацию ионов металлов определяли по формуле

$$C_{Me} = \frac{V \cdot 0.025 \cdot A_{Me} \cdot 1000}{V_i}, \text{ мг/дм}^3,$$

где V – объем трилона Б, пошедшего на титрование аликвоты; A_{Me} – атомная масса металла; V_i – аликвота (объем фильтрата, взятого на титрование), см³.

Количество сорбированных ионов металлов рассчитывали по формуле

$$A = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m \cdot 1000}, \text{ мг/г},$$

где C_1 – исходное содержание ионов металла в исходном растворе, мг/дм³; C_2 – остаточное содержание ионов металла в фильтрате; V – объем исходного раствора соли металла, см³; m – масса сорбента, г.

Обсуждение результатов

Высушенную скорлупу кедрового ореха предварительно измельчали на лабораторной мельнице марки High Multifunctional Grinder SE мощностью 3000W и фракционировали ситовым методом. Известно [16, 17], что размер частиц влияет на содержание функциональных группировок на поверхности углеродного сорбента. Для оценки содержания кислородсодержащих функциональных групп (КФГ) отобраны две фракции с размером частиц 0.1–0.5 мм (образец 1.1) и 0.55–0.75 мм (образец 1.2). Количество гидроксильных и карбоксильных группировок было определено методом потенциометрического титрования (табл. 1). Результаты, представленные в таблице 1, свидетельствуют о влиянии дисперсности образцов на количество определяемых данным методом функциональных групп. Так, нативные образцы независимо от размера частиц содержат приблизительно одинаковое количество гидроксильных групп. В то время как содержание карбоксильных групп сорбента (образец 1.1) почти вдвое больше по сравнению с содержанием этих же групп образца 1.2.

Термическую модификацию исходных образцов 1.1 и 1.2 проводили в соответствии с методикой [18, 19]. При 300 °С выход при термической обработке не менее 49.2% от исходной навески. Выбранная величина температуры обжига обеспечила постепенное выгорание полисахаридов и полифенолов, что привело к изменению функциональных групп [20]. В отличие от результатов обжига скорлупы грецкого ореха [18] и торфа [19] после термической обработки исследуемых образцов наблюдается увеличение содержания гидроксильных и карбоксильных группировок на поверхности сорбентов 2.1 и 2.2 в 1.5–1.7 и 2.3–4.3 раза соответственно (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов СКО

Условия модификации СКО	Фракция 0.1–0.5 мм			Фракция 0.55–0.75 мм		
	№ образца	E _h , мг·экв/г	E _c , мг·экв/г	№ образца	E _h , мг·экв/г	E _c , мг·экв/г
Немодифицированные (нативные) образцы	1.1	5	3.66	1.2	6.0	2.0
Термически модифицированные образцы	2.1	8.57	8.57	2.2	9.0	8.6
Химически модифицированные образцы (серии 3.1 и 3.2)						
0.5 н HNO ₃	3.1-0.5н	3.33	3.33	3.2-0.5н	8.9	7.5
1 н HNO ₃	3.1-1н	4.5	3.5	3.2-1н	9.2	7.6
3 н HNO ₃	3.1-3н	5.4	3.2	3.2-3н	10.7	7.3
5 н HNO ₃	3.1-5н	6.33	2.17	3.2-5н	11.0	7.1
Термохимическая модификация (серии 4.1 и 4.2)						
0.5 н HNO ₃	4.1-0.5н	4.5	3.1	4.2-0.5н	7.27	1.67
1 н HNO ₃	4.1-1н	6.1	3.4	4.2-1н	8.69	1.95
3 н HNO ₃	4.1-3н	6.5	3.5	4.2-3н	10.5	2.2
5 н HNO ₃	4.1-5н	7.1	3.2	4.2-5н	12.73	3.33

После контакта исследуемых образцов с растворами азотной кислоты наблюдается увеличение содержания данных групп гидроксильных и карбоксильных группировок на поверхности сорбентов 2.1 и 2.2 в 1.5–1.7 и 2.3–4.3 раза соответственно.

Качественный состав функциональных групп нативного и модифицированных образцов СКО на основе фракции 0.55–0.75 мм изучали методом ИК-спектроскопии (табл. 2). Соотнесение некоторых наблюдаемых полос пропускания приведены в таблице 2. Интерпретация ИК-спектров велась в соответствии с [21].

О наличии гидроксильных группировок в составе образцов СКО свидетельствует колебание групп ОН-групп в диапазоне 3341–3375 и 647–660 см⁻¹. На присутствие в сорбентах ионизированных карбоксильных групп указывают валентные симметричные и асимметричные колебания групп (С-О) в диапазоне 1550–1560 см⁻¹ и полосы поглощения в области двойных связей С=О (1720–1735 см⁻¹) [18].

Химическую модификацию образцов СКО проводили при температуре 80 °С в среде растворов азотной кислоты различной концентрации – 0.5 н HNO₃, 1 н HNO₃, 3 н HNO₃, 5 н HNO₃ (табл. 1). Показано, что более заметное увеличение содержания карбоксильных групп в результате окислительного деметилирования нефенольных и фенольных единиц лигнина СКО до *o*-хинона и дальнейшего окисления до дикарбоновых кислот [22] наблюдается для образцов серии 3.2 (3.2-0.5н, 3.2-1н, 3.2-3н, 3.2-5н) на основе фракции 0.55–0.75 мм. В то время как для образцов 3.1-0.5н, 3.1-1н, 3.1-3н, 3.1-5н с повышением концентрации кислоты увеличивается только количество гидроксильных группировок. В отличие от данных, приводимых авторами [18, 19] для химических модифицированных скорлупы грецкого ореха и торфа, в настоящем исследовании не было зарегистрировано в ИК-спектрах образцов СКО серий 3.1 и 3.2 значительного присутствия нитро- и других азотсодержащих групп.

Представляло интерес исследовать характеристики сорбционных материалов, применяя для их получения в комплексе стадии обжига и химической модификации. Для полученных образцов серий 4.1 и 4.2 (табл. 1) установлено, что и термохимическая обработка приводит к увеличению преимущественно гидроксильных групп, особенно в случае образцов 4.2-0.5н, 4.2-1н, 4.2-3н, 4.2-5н. Удельная поверхность образцов серии 4.2 составила 135–149 м²/г.

Таблица 2. Данные ИК-спектроскопии образцов на основе фракции 0.55–0.75 мм

Отнесение полос поглощения*	№ образца			
	Максимум полосы поглощения, см ⁻¹			
	1.2	2.2	3.2-5н	4.2-5н
ν ОН-групп, участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных Н-связях	3375	3350	3346	3341
ν связей в группах СН и СН ₂	2950	2895	2864	2868
ν связей С=О	1725, 1720	1735	1734	–
Колебания фенильного кольца	1601	1603	1603	1604
ν связей СОО ⁻	1560, 1555	1556, 1551	1550	–
δ групп СН, обусловлено присутствием ароматических примесей (лигнина)	1450	1450	1475	–
ν связей О-Н, включенных в водородную связь	658, 650	660	647	657

* ν – валентные колебания, δ – деформационные колебания.

Традиционно большинство углеродных материалов [19] используется для сорбционного извлечения органических молекул, поэтому важным фактором в этом случае является удельная поверхность адсорбентов. В данной работе методом БЭТ была проведена оценка удельной поверхности образцов по методике для Sorbi-M и установлено, что корректные результаты можно получить только для образцов на основе фракции 0.55–0.75 мм. Причем химическая модификация 5 н азотной кислотой способствует увеличению удельной поверхности сорбента 3.2-5н в 2.5 раза по сравнению с нативным образцом 2.2, в то время как обжиг и обработка 0.5 н азотной кислотой заметно снижают аналогично [20] величину удельной поверхности.

Оценку возможности применения полученных сорбционных материалов для обезвреживания сточных вод от ионов тяжелых металлов провели на выбранных образцах, полученных на основе фракции СКО 0.55–0.75 мм: термомодифицированный (2.2), химически модифицированные (3.2-0.5н, 3.2-5н) и образцы после термохимической обработки (4.2-0.5н, 4.2-5н) (табл. 3). Было изучено сорбционное поведение этих сорбентов по отношению к ионам меди (II) и цинка (II), отличающихся ковалентным индексом [23, 24].

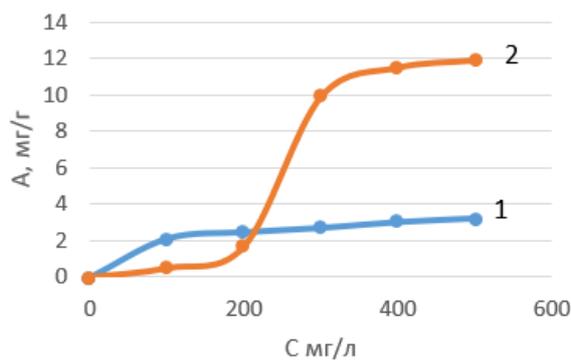
Выявлено, что изотерма сорбции ионов меди (II) (рис.), согласно классификации С. Брунауэра, Л. Деминга, У. Деминга и Э. Теллера [25, 26], характерна для микропористых твердых тел с относительно малой долей внешней поверхности [27]. А вид изотермы сорбции ионов цинка (II) выбранными образцами модифицированной СКО указывает на полимолекулярную адсорбцию на пористых или макропористых адсорбентах. Максимальная сорбционная емкость образцов по отношению к ионам цинка практически не зависит от методов модификации СКО (табл. 3). В случае же извлечения ионов меди можно выделить как наиболее перспективные сорбенты 3.2-5н и 4.2-5н, полученные с помощью химической и термохимической модификации 5 н азотной кислотой.

Основным механизмом сорбции ионов металлов углеродными сорбентами является ионный обмен, сопровождающийся образованием поверхностных комплексных соединений с участием слабокислотных функциональных фенольных и карбоксильных групп [22, 28–30], что обуславливает повышение сорбционной емкости исследуемых модифицированных образцов по отношению к ионам металлов (для сравнения: сорбционная емкость лигнина составляет 1.5 мэкв катионов на 1 г лигнина [22]). Сопоставление данных, полученных методом потенциометрического титрования, по количеству функциональных группировок в составе сорбентов до и после сорбции ионов металлов (табл. 1 и 3) указывает на существенные изменения в структурных характеристиках модифицированной СКО за счет возможного окисления альдегидных групп лигнина в присутствии металлсодержащих компонентов [31].

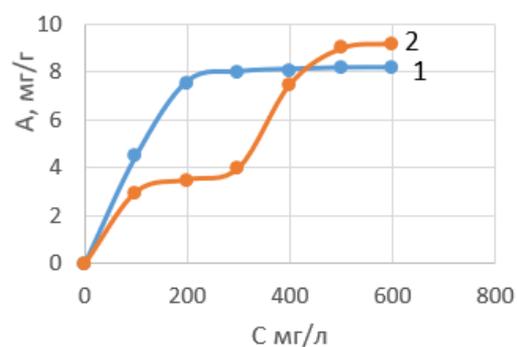
Испытание сорбционных свойств образцов 1.2, 2.2 и 3.2-5н (масса образцов СКО 3 г) в динамических условиях проводили при пропускании через слой адсорбента (высота слоя 8–9 см, скорость 0.5 мл/мин) 100 мл раствора соли меди(II) ($C_{Cu^{2+}}=98$ мг/л), для десорбции использовали 5 н H_2SO_4 . В результате первого цикла сорбции-десорбции извлечение меди составило 100%, второй цикл, проведенный после отмывки сорбента от кислоты, показал сохранение до 90% сорбционной емкости по ионам меди и 100%-ную десорбцию.

Таблица 3. Физико-химические и сорбционные характеристики образцов СКО после сорбции ионов меди(II) и цинка(II)

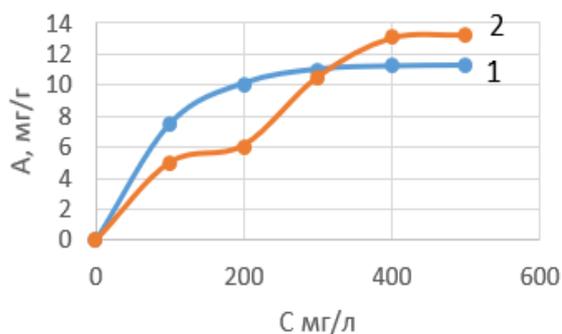
№ образца	E_n , мг·экв/г	E_c , мг·экв/г	C_{Cu} , мг/г	№ образца	E_n , мг·экв/г	E_c , мг·экв/г	C_{Zn} , мг/г
1.2+Cu	5.3	3.1	3.23	1.2+Zn	7.9	6.75	12.1
2.2+Cu	9.8	4.89	8.16	2.2+Zn	9.8	4.89	9.6
3.2-0.5н+Cu	8.9	4.72	7.54	3.2-0.5н+Zn	9.2	5.49	13.1
3.2-5н+Cu	12.45	5.88	11.25	3.2-5н+Zn	11.45	4.35	13.5
4.2-0.5н+Cu	10.1	4.46	8.54	4.2-0.5н+Zn	10.1	4.46	15.9
4.2-5н+Cu	12.89	3.44	11.98	4.2-5н+Zn	11.87	3.74	16.1



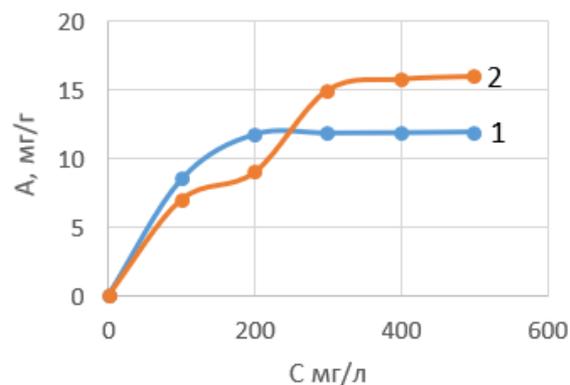
а



б



в



г

Зависимость сорбционной емкости (A) образцов модифицированной СКО от равновесной концентрации ионов меди (1) и цинка (2) в растворе (Сравни: а) образец 1.2; б) образец после термической обработки 2.2; в) образец после химической обработки 3.2-5н; г) образец после комплексной термохимической обработки 4.2-5н

Выводы

Влияние термической, химической и термохимической модификации на физико-химические свойства и состав функциональных групп сорбентов на основе скорлупы кедрового ореха оценено с помощью методов потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии. Установлено, что термическая модификация при температуре 300 °С привела к увеличению количества гидроксильных и карбоксильных группировок в составе сорбентов фракций 0.1–0.5 и 0.55–0.75 мм в 1.5–1.7 и 2.3–4.3 раза соответственно, по сравнению с исходной (натитвной) СКО. Химическая модификация в среде растворов азотной кислоты различной концентрации (0.5н, 1н, 3н, 5н) способствовала увеличению содержания карбоксильных групп в образцах фракции 0.55–0.75 мм, в то время как для образцов малой фракции (0.1–0.5 мм) отмечено повышение только количества гидроксильных группировок. Термохимическая модификация проводилась в 2 стадии: сначала обжиг при температуре 300 °С, затем химическая модификация в среде растворов HNO_3 различной концентрации. Выявлено, что данная обработка приводит к увеличению преимущественно гидроксильных групп в составе углеродных сорбентов. Изотерма сорбции ионов меди(II) образцами модифицированной СКО характерна для микропористых твердых тел с относительно малой долей внешней поверхности, а вид изотермы сорбции ионов цинка(II) указывает на полимолекулярную адсорбцию на пористых или макропористых адсорбентах. Выявлено, что максимальная сорбционная емкость углеродных сорбентов при извлечении ионов меди зависит от концентрации азотной кислоты, применяемой при модификации, в то же время при сорбции ионов цинка такой тенденции не наблюдается.

Список литературы

1. Денисова М.Н., Кадулина Л.Н. Исследование образцов соломы злаковых растений и гидротропной целлюлозы, выделенной из них методом ИК-спектроскопии // Ползуновский вестник. 2016. №2. С. 155–158.
2. Земнухова Л.А., Будаева В.В., Федорищева Г.А. Неорганические компоненты соломы и шелухи овса // Химия растительного сырья. 2009. №1. С. 147–152.
3. Егоров Е.Ю., Митрофанов Р.Ю., Лебедева А.А. Получение сорбента из скорлупы кедрового ореха методом низкотемпературной обработки // Ползуновский вестник. 2007. №3. С. 35.
4. Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. М., 1974. 504 с.
5. Оффан К.Б., Петров В.С., Ефремов А.А. Закономерности пиролиза скорлупы кедровых орехов с образованием древесного угля в интервале температур 200–500 °С // Химия растительного сырья. 1999. №2. С. 61–64.
6. Одинцова М.В. Физико-химические характеристики бифункционального сорбента из скорлупы кедровых орехов: автореф. ... дис. канд. хим. наук. Тюмень, 2010. 19 с.
7. Везенцев А.И., Нгуен Хоай Тъяу, Габрук Н.Г., Соколовский П.В., Шутеева Т.А., Харитоновна М.Н. Сорбенты на основе монтмориллонитовых глин и кофейной шелухи // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Материалы Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. М.; Клязьма, 2013. С. 89.
8. Патент №2404996 (РФ). Способ получения хитинсодержащих композитов / Н.Г. Габрук, А.В. Давиденко, И.И. Олейникова. – 2010.
9. Патент №2467760 (РФ). Способ получения модифицированного энтеросорбента / Н.Г. Габрук, И.И. Олейникова, В.А. Рюшина. – 2012.
10. Патент №2565194 (РФ). Способ получения сорбента на основе углеродного материала / Н.Г. Габрук, И.И. Олейникова, Т.А. Шутеева. – 2015.
11. Габрук Н.Г., Шутеева Т.А. Получение углеродного сорбента на основе растительного сырья // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: материалы IV Международной конференции. Белгород, 2012. С. 57–62.
12. Никифорова Т.Е., Козлов В.А. Сорбция ионов Cu(II) соевым шротом, модифицированным монохлорацетатом натрия // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. №8. С. 428–433.
13. Пухов И.Г., Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. Исследование кислотно-основных свойств поверхности углеродных адсорбентов методом потенциометрического титрования // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2012. №12. С. 117–122.
14. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // Carbon. 1994. Vol. 32. N5. Pp. 759–769. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90031-0.
15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1971. 456 с.
16. Гришин И.С., Смирнов Н.Н., Смирнова Д.Н. Механохимическое модифицирование активированного угля в воздушной среде // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 11. С. 1560–1566. DOI: 10.31857/S0044461820110055.
17. Малыгин А.А. Физика поверхности и нанотехнология: взаимосвязь и перспективы // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8. №1. С. 32–37.
18. Камбарова Г.Б. Состав и свойства активных углей, полученных из отходов орехового дерева // Наука и новые технологии. 2011. №4. С. 159–161.
19. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
20. Богаев А.Н., Горелова О.М., Курочкин Э.С. Изучение закономерностей процесса пиролиза скорлупы кедрового ореха и получение на ее основе активированного угля с заданными свойствами // Ползуновский вестник. 2014. №3. С. 217–220.
21. Базарнова Н.Г. и др. Методы исследования древесины и ее производных: учеб. пособие. Барнаул, 2002. 160 с.
22. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 2021. 624 с.
23. Хохотва А.П. Адсорбция тяжелых металлов сорбентом на основе сосновой коры // Химия и технология воды. 2010. Т. 32(6). С. 604–612.
24. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: пер. с англ. / под ред. Г. Парфита, Л. Рочестера. М., 1986. 488 с.
25. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. М., 2014. 352 с.
26. Зимон А.Д., Павлов А.Н. Коллоидная химия наночастиц. М., 2012. 224 с.
27. Степанова С.В., Шайхiev Т.И., Фридланд С.В. Очистка модельных вод, содержащих ионы меди, отходами переработки зерновых культур // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. №15. С. 318–321.
28. Ермоленко И.Н., Савриков Е.В., Назарова Т.Л., Фрумкин Л.Е., Шабанова Н.В. Исследование механизма сорбции ионов переходных металлов фосфорсодержащим волокнистым ионитом на основе целлюлозы // Журнал прикладной химии. 1987. Т. 60. №9. С. 2053–2057.
29. Fu L., Liu F., Ma Y., Tao X., Ling Ch., Li A., Shuang Ch., Li Y. High-efficient technique to simultaneous removal of Cu(II), Ni(II) and tannic acid with magnetic resins: complex mechanism behind integrative application // Chemical Engineering Journal. 2015. Vol. 263. Pp. 83–91. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.041.

30. El-Hendawy A.N.A. The role of surface chemistry and solution pH on removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions via effective adsorbents from low cost biomass // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 167(1-3). Pp. 260–267. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.118.
31. Арапова О.В., Бондаренко Г.Н., Цодиков М.В. Наноразмерные частицы Fe и Ni в процессе углекислотного риформинга лигнина: исследование методами ИК-спектроскопии // *Журнал физической химии.* 2019. Т. 93. №7. С. 1060–1070. DOI: 10.1134/S0044453719070021.

Поступила в редакцию 18 июля 2022 г.

После переработки 28 сентября 2022 г.

Принята к публикации 5 октября 2022 г.

Для цитирования: Сафонова М.Е., Клепалова И.А., Маслакова Т.И., Первова И.Г. Исследование модифицированных сорбентов на основе скорлупы кедрового ореха // *Химия растительного сырья.* 2023. №1. С. 375–383. DOI: 10.14258/jcprm.20230111687.

Safonova M.E., Klepalova I.A., Maslakova T.I., Pervova I.G. * INVESTIGATION OF MODIFIED CEDAR NUT SHELL-BASED SORBENTS

*Ural State Forest Engineering University, Sibirskii trakt, 37, Yekaterinburg, 620100 (Russia),
e-mail: pervovaig@m.usfeu.ru*

The investigation was carried out to establish influences of thermal, chemical and thermochemical modifications on compositions of functional groups of the sorbents based on nut shells of the Siberian cedar (*Pinus sibirica*) and their physical and chemical properties. Samples of natural cedar nut shells (CNS) were thermally-modified at T=300 °C and analyzed by the methods of potentiometric titration and Fourier-transform infrared spectroscopy. It has been established that thermally-modified CNS possess 1.5–1.7 and 2.3–4.3 times as many hydroxyl and carboxyl groups in the constitution of sorbents grading 0.1–0.5 and 0.55–0.75 mm, respectively, as natural CNS. Chemical modification was carried out in nitric acid solutions with various concentrations (0.5–5n). It has been shown that being treated with 5n HNO₃, the samples grading 0.55–0.75 mm possess 3.5 times as many carboxyl groups as natural CNS, while the samples grading 0.1–0.5 possess an increased number of hydroxyl groups only. Thermochemical modification was carried out in 2 stages: first, firing at a temperature of 300 °C, then chemical modification in HNO₃ solutions with various concentrations. It has been revealed that this modification results to increasing predominantly hydroxyl groups in the constitution of carbon sorbents. The isotherm of sorption of copper (II) ions by the samples of modified CNS describes microporous solids with a relatively small outer surface, whereas the sorption isotherm of zinc (II) ions describes polymeric adsorption onto both porous and macroporous adsorbents. The investigation has revealed that the sorbents being chemically and thermochemically modified with 5n nitric acid are most effective to extract copper ions.

Keywords: plant waste, cedar nut shells, thermal modification, chemical modification, sorbents.

* Corresponding author.

References

1. Denisova M.N., Kadulina L.N. *Polzunovskiy vestnik*, 2016, no. 2, pp. 155–158. (in Russ.).
2. Zemlukhova L.A., Budaeva V.V., Fedorishcheva G.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2009, no. 1, pp. 147–152. (in Russ.).
3. Yegorov Ye.Yu., Mitrofanov R.Yu., Lebedeva A.A. *Polzunovskiy vestnik*, 2007, no. 3, p. 35. (in Russ.).
4. Bayklz N., Segal L. *Tsellyuloza i yeye proizvodnyye*. [Cellulose and its derivatives]. Moscow, 1974, 504 p. (in Russ.).
5. Offan K.B., Petrov V.S., Yefremov A.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 1999, no. 2, pp. 61–64. (in Russ.).
6. Odintsova M.V. *Fiziko-khimicheskiye kharakteristiki bifunktsional'nogo sorbenta iz skorlupy kedrovyykh orekhov: avtoref. ... dis. kand. khim. nauk*. [Physico-chemical characteristics of a bifunctional sorbent from pine nut shells: avtoref. ... dis. cand. chem. sciences]. Tyumen, 2010, 19 p. (in Russ.).
7. Vezentsev A.I., Nguyen Hoai Thiau, Gabruk N.G., Sokolovskiy P.V., Shuteyeva T.A., Kharitonova M.N. *Aktual'nyye problemy teorii adsorbtsii, poristosti i adsorbtsionnoy selektivnosti. Materialy Vserossiyskogo simpoziuma s uchastiyem inostrannykh uchenykh*. [Actual problems of the theory of adsorption, porosity and adsorption selectivity. Proceedings of the All-Russian Symposium with the participation of foreign scientists]. Moscow; Klyazma, 2013, p. 89. (in Russ.).
8. Patent 2404996 (RU). 2010. (in Russ.).
9. Patent 2467760 (RU). 2012. (in Russ.).
10. Patent 2565194 (RU). 2015. (in Russ.).
11. Gabruk N.G., Shuteyeva T.A. *Sorbenty kak faktor kachestva zhizni i zdorov'ya: materialy IV Mezhdunarodnoy konferentsii*. [Sorbents as a factor in the quality of life and health: materials of the IV International Conference]. Belgorod, 2012, pp. 57–62.
12. Nikiforova T.Ye., Kozlov V.A. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2008, vol. 81, no. 8, pp. 428–433. (in Russ.).
13. Pukhov I.G., Smirnova D.N., Il'in A.P., Smirnov N.N. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya*, 2012, no. 12, pp. 117–122. (in Russ.).
14. Boehm H.P. *Carbon*, 1994, vol. 32, no. 5, pp. 759–769. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90031-0.
15. Lurie Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii*. [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, 1971, 456 p. (in Russ.).
16. Grishin I.S., Smirnov N.N., Smirnova D.N. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2020, vol. 93, no. 11, pp. 1560–1566. DOI: 10.31857/S0044461820110055. (in Russ.).
17. Malygin A.A. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal*, 2004, vol. 8, no. 1, pp. 32–37. (in Russ.).
18. Kambarova G.B. *Nauka i novyye tekhnologii*, 2011, no. 4, pp. 159–161. (in Russ.).
19. Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
20. Bogayev A.N., Gorelova O.M., Kurochkin E.S. *Polzunovskiy vestnik*, 2014, no. 3, pp. 217–220. (in Russ.).
21. Bazarnova N.G. *Metody issledovaniya drevesiny i yeye proizvodnykh: ucheb. posobiye*. [Methods for the study of wood and its derivatives: a tutorial]. Barnaul, 2002, 160 p. (in Russ.).
22. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. *Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov*. [Chemistry of wood and synthetic polymers]. St. Petersburg, 2021, 624 p. (in Russ.).
23. Khokhotva A.P. *Khimiya i tekhnologiya vody*, 2010, vol. 32(6), pp. 604–612. (in Russ.).
24. *Adsorbtsiya iz rastvorov na poverkhnosti tverdykh tel*. [Adsorption from solutions on the surface of solid], ed. G. Parfit, L. Rochester. Moscow, 1986, 488 p. (in Russ.).
25. Yershov Yu.A. *Kolloidnaya khimiya*. [Colloid chemistry]. Moscow, 2014, 352 p. (in Russ.).
26. Zimon A.D., Pavlov A.N. *Kolloidnaya khimiya nanochastits*. [Colloidal chemistry of nanoparticles]. Moscow, 2012, 224 p. (in Russ.).
27. Stepanova S.V., Shaykhiyev T.I., Fridland S.V. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 15, pp. 318–321. (in Russ.).
28. Yermolenko I.N., Savrikov Ye.V., Nazarova T.L., Frumkin L.Ye., Shabanova N.V. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1987, vol. 60, no. 9, pp. 2053–2057. (in Russ.).
29. Fu L., Liu F., Ma Y., Tao X., Ling Ch., Li A., Shuang Ch., Li Y. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 263, pp. 83–91. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.041.
30. El-Hendawy A.N.A. *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 167(1-3), pp. 260–267. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.118.
31. Arapova O.V., Bondarenko G.N., Tsodikov M.V. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2019, vol. 93, no. 7, pp. 1060–1070. DOI: 10.1134/S0044453719070021. (in Russ.).

Received July 18, 2022

Revised September 28, 2022

Accepted October 5, 2022

For citing: Safonova M.E., Klepalova I.A., Maslakova T.I., Pervova I.G. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 1, pp. 375–383. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230111687.

