

Научная статья
УДК 674.824 544.723.2

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ НА СОСТАВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Даниил Юрьевич Дворянкин¹, Мария Сергеевна Сафонова²,
Инна Геннадьевна Первова³, Ирина Андреевна Клепалова⁴

^{1,2,3,4} Уральский государственный лесотехнический университет,
Екатеринбург, Россия

¹daniil.dvoryankin.02@mail.ru

²msafonova76@gmail.com

³pervovaig@m.usfeu.ru

⁴klepalovaia@m.usfeu.ru

Аннотация. Исследовано влияние условий термической и химической модификации на состав функциональных групп углеродных сорбентов на основе целлюлозосодержащих отходов – древесных сосновых опилок и скорлупы кедрового ореха.

Ключевые слова: углеродные сорбенты, модификация, функциональные группы

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

Scientific article

INFLUENCE OF MODIFICATION METHODS ON THE FUNCTIONAL GROUPS OF CARBON SORBENTS

Daniil Yu. Dvoryankin¹, Maria S. Safonova², Inna G. Pervova³,
Irina A. Klepalova⁴

^{1,2,3,4} Ural State Forest Engineering University, Yekaterinburg, Russia

¹daniil.dvoryankin.02@mail.ru

²msafonova76@gmail.com

³pervovaig@m.usfeu.ru

⁴klepalovaia@m.usfeu.ru

Abstract. The influence of thermal and chemical modification conditions on the functional groups of carbon sorbents based on cellulose-containing waste – pine sawdust and cedar nut shells is investigated.

Keywords: carbon sorbents, modification, functional groups

Acknowledgment. The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education within the framework of the scientific project «FEUG-2020-0013».

В последнее время в связи с усилением роли концепции ресурсосбережения постоянно расширяются области использования углеродных и/или целлюлозосодержащих сорбентов, полученных на основе переработки различных растительных отходов. Актуальной задачей при этом остается направленное формирование соответствующих активных центров на поверхности сорбентов для извлечения определенных загрязняющих среду веществ. Поскольку в сорбционном извлечении ионов тяжелых металлов важное значение имеют ионообменные процессы, именно наличие в сорбентах функциональных групп основного и кислотного характера определяет их активность/селективность.

В работе представлено исследование состава функциональных кислородсодержащих групп сорбентов, полученных различными методами модификации древесных сосновых опилок (ДО) фракции 0,75–2,0 мм и измельченной скорлупы кедрового ореха (СКО) фракции 0,55–0,75 мм.

Из множества способов модификации углеродных материалов нами были выбраны термическая и химическая (воздействие кислоты) обработка целлюлозосодержащих материалов. Термическая модификация проводилась путем обжига растительных отходов ДО и СКО в муфельной печи в течение 35 минут при температуре 300 ± 10 °С с выходом 40–45 % от массы исходного сырья. При обжиге отходов с более высокой температурой (350–450 °С) образуется активированный уголь, выход которого очень мал, что связано с разрушением и выгоранием связей углерода с кислородом и водородом (входящих в состав функциональных группировок) и высоким остаточным содержанием углерода в активированном угле [1].

Получаемый при высокой температуре активированный уголь на основе сосновых опилок не нашел широкого применения из-за невысокой механической прочности и разрушения в водных условиях, в то время как скорлупа кедрового ореха при превращении в активированный уголь под температурным воздействием обладает достаточно хорошими механическими и высокими сорбционными свойствами [2, 3]. Но основной целью применяемого в нашем исследовании термического способа модификации является не получение активированного угля, а температурное влияние на функциональный состав поверхности углеродного сорбента (соотношение количества карбоксильных E_c и

гидроксильных E_h групп), который непосредственно влияет на процесс адсорбции ионов металлов. Изменение функционального состава исследуемых образцов отслеживалось с помощью ИК-Фурье-спектроскопии и потенциометрического титрования по методу Бозма [4].

При предварительной термообработке исходных (нативных) целлюлозосодержащих отходов ДО (образец 1) и СКО (образец 2) в диапазоне 300 ± 10 °С не происходит полного распада макромолекул при процессе деструкции целлюлозы, но наблюдается увеличение количества кислородсодержащих группировок $E_{\text{общ}}$ в составе термомодифицированных сорбентов 3 (на основе ДО) и 4 (на основе СКО) (табл. 1) [5].

Таблица 1

Количество функциональных групп и предельная сорбционная емкость по ионам меди(II) нативных и термомодифицированных образцов древесных опилок и скорлупы кедрового ореха

ДО, фракция 0,75–2,0 мм					СКО, фракция 0,55–0,75 мм				
Образец	$E_{\text{общ}}$, мг·экв /г	E_c , мг·экв /г	E_h , мг·экв /г	A, мг·экв /г	Образец	$E_{\text{общ}}$, мг·экв /г	E_c , мг·экв /г	E_h , мг·экв /г	A, мг·экв /г
1	2,3	2,3	0	0,1	2	8	2	6	0,1
3	5,33	2,66	2,67	0,24	4	17,6	8,6	9	0,21

Выявлено, что при термической модификации в заданных условиях в случае сорбента 3 на основе древесных опилок возрастает число гидроксильных групп E_h и почти не изменяется число карбоксильных E_c . Для образца 4 на основе СКО наоборот: резко, более чем в 4 раза, возрастает число карбоксильных групп и в 1,5 раза – количество гидроксильных групп, что связано с различным содержанием целлюлозы и лигнина в нативных опилках и скорлупе [6]. Изменения в составе функциональных групп сорбентов 3 и 4 способствовали повышению их сорбционной емкости (в сравнении с нативными образцами 1 и 2) по отношению к ионам меди(II) в 2 раза (0,24 и 0,21 мг·экв/г соответственно).

Известно, что при обработке углеродного сорбента азотной кислотой происходит химическое взаимодействие поверхностных атомов углерода с окислителем, сопровождающееся изменением пространственного строения и молекулярной структуры модифицированного сорбента [7]. Данный метод модификации направлен на увеличение соотношения ионогенных поверхностных кислородсодержащих групп, которые участвуют в процессе адсорбции ионов металлов.

Химическую модификацию образцов 1 и 2 проводили путем взаимодействия исходных ДО и СКО с растворами азотной кислоты с вариацией концентрации от 0,5н до 5н в течение 5 ч при температуре 80 °С. Результатом окисления СКО явилось заметное увеличение содержания карбоксильных групп в составе образцов 2+0,5н, 2+1н, 2+3н, 2+5н за счет окислительного деметилирования нефенольных и фенольных единиц лигнина СКО до *o*-хинона и дальнейшего окисления до дикарбоновых кислот. Изменение функционального состава в ходе химической модификации HNO₃ отмечено и при обработке древесных опилок (образцы 1+0,5н, 1+1н, 1+3н, 1+5н). Данные приведены в табл. 2, на рис. 1 и 2.

Таблица 2

Количество функциональных групп и предельная сорбционная емкость по ионам меди(II) химически модифицированных образцов древесных опилок и скорлупы кедрового ореха

ДО, фракция 0,75–2,0 мм			СКО, фракция 0,55–0,75 мм		
Образец	E _{общ} , мг·экв /г	A, мг·экв /г	Образец	E _{общ} , мг·экв /г	A, мг·экв /г
1+0,5н	8	0,22	2+0,5н	16,4	0,325
1+1н	7,3	0,26	2+1н	16,8	0,338
1+3н	7,1	0,30	2+3н	18,0	0,344
1+5н	7,0	0,34	2+5н	18,1	0,350

Однако более заметное влияние концентрации применяемой при модификации кислоты отмечено при изменении функционального состава поверхностных групп образцов ДО. В то же время химически модифицированные образцы СКО показали практически одинаковые значения предельной сорбционной емкости по ионам Cu(II).

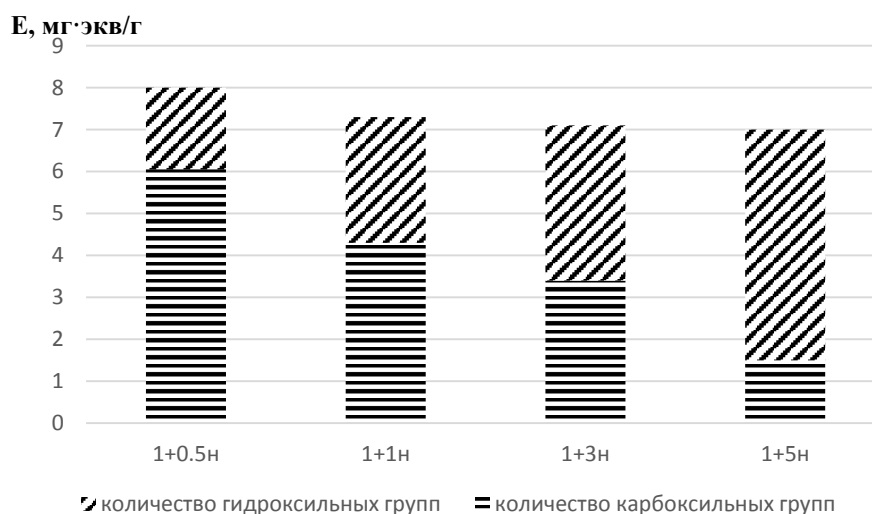


Рис. 1. Соотношение кислородсодержащих групп образцов ДО после химической модификации растворами HNO₃

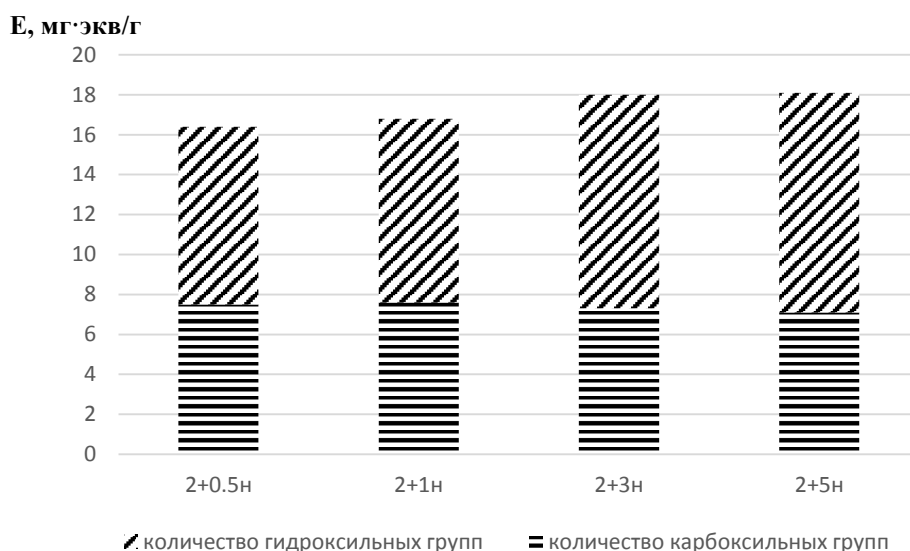


Рис. 2. Соотношение кислородсодержащих групп образцов СКО после химической модификации растворами HNO_3

В результате протекания топахимических реакций при термообработке (карбонизации) нативных ДО и СКО при температуре 300 ± 10 °С изменяется не только функциональный состав группировок, но и удельная поверхность получаемых пористых материалов (от $1,1 \pm 0,6$ до $116,9 \pm 5,7$ м²/г). Одной из задач настоящего исследования стало изучение совместного влияния карбонизации и активации кислотой на сорбционные свойства модифицированных углеродных сорбентов. Установлено, что при термохимической модификации образцов ДО с ростом концентрации HNO_3 наблюдается незначительное увеличение общего числа кислородсодержащих групп (образцы 3+0,5н, 3+1н, 3+3н, 3+5н), при снижении количества карбоксильных и увеличении гидроксильных (табл. 3, рис. 3). При этом для образцов СКО 4+0,5н, 4+1н, 4+3н, 4+5н обработка HNO_3 способствует увеличению как карбоксильных, так и гидроксильных групп, но общее количество функциональных групп снизилось (по сравнению с химической модификацией) практически в 1,5 раза (табл. 3, рис. 4).

Таблица 3

Количество функциональных групп и предельная сорбционная емкость по ионам меди(II) термохимически модифицированных образцов древесных опилок и скорлупы кедрового ореха

ДО, фракция 0,75–2,0 мм			СКО, фракция 0,55–0,75 мм		
Образец	$E_{\text{общ}}$, мг·экв /г	A, мг·экв /г	Образец	$E_{\text{общ}}$, мг·экв /г	A, мг·экв /г
3+0,5н	6,83	0,27	4+0,5н	8,94	0,245
3+1н	7	0,29	4+1н	10,64	0,246
3+3н	7,3	0,36	4+3н	12,7	0,248
3+5н	8	0,38	4+5н	16,06	0,25

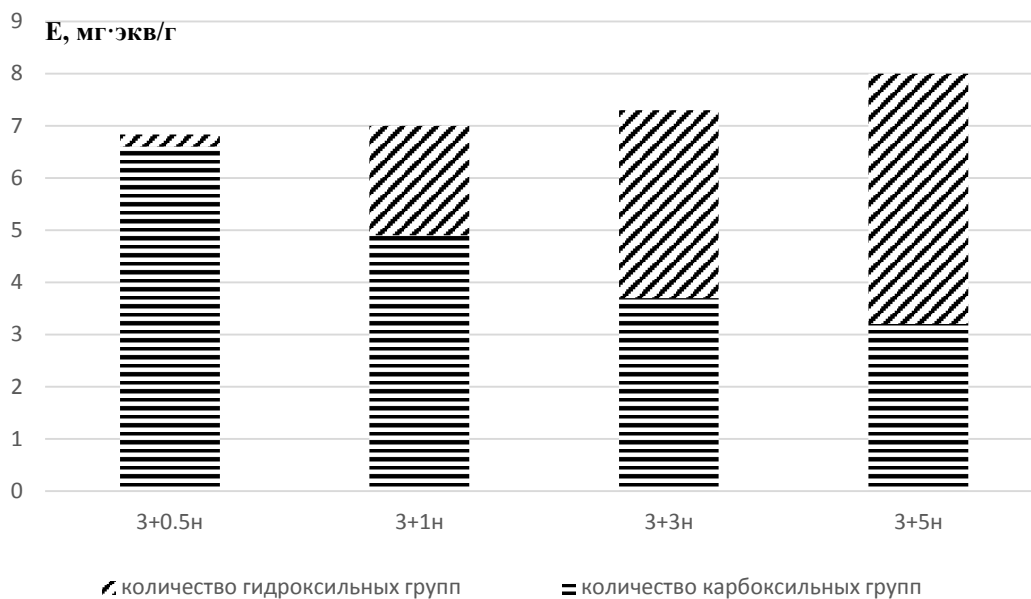


Рис. 3. Соотношение кислородсодержащих групп образцов ДО после термохимической модификации

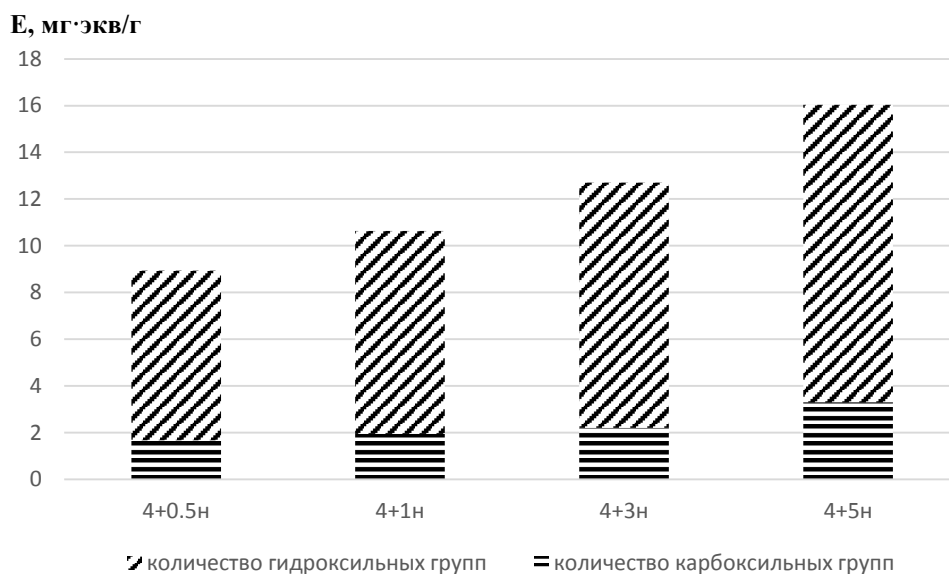


Рис. 4. Соотношение кислородсодержащих групп образцов SKO после термохимической модификации

Очевидно, механизм сорбции ионов Cu(II) за счет ионного обмена протона в карбоксильной функциональной группе углеродных сорбентов на основе ДО определяет и их более высокую сорбционную емкость [8].

Полученные результаты позволяют рекомендовать для исследованных видов целлюлозосодержащих отходов соответствующие методы модификации с целью получения сорбентов с определенным набором функциональных групп.

Список источников

1. 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.
2. Никифоров И. А. *Адсорбционные методы в экологии*. Саратов: Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, 2011. 45 с.
3. Получение активных углей из скорлупы кедрового ореха / А. В. Богаев, И. А. Лебедев, Д. Ф. Карчевский, Д. А. Берестенников, О. О. Вторушина // *Ползуновский вестник*, 2013. № 1. С. 282–284.
4. Новый подход к решению проблемы стандартизации гуминовых кислот / А. И. Савченко, И. Н. Корнеева, Г. В. Плаксин, Е. А. Лукша, Д. С. Гончаров // *Современные проблемы науки и образования*, 2013. № 3. С. 1–8.
5. Шорыгина Н. Н. *Химия целлюлозы и ее спутников*. М.: Госхимиздат, 1953. 679 с.
6. Алешина Л. А., Мелех Н. В., Фофанов А. Д. Исследования структуры целлюлоз и лигнинов различного происхождения // *Химия растительного сырья*, 2005. № 3. С. 31–59.
7. Домрачева В. А., Вещева Е. Н. Модифицирование углеродных сорбентов для повышения эффективности извлечения тяжелых металлов из сточных вод и техногенных образований // *Вестник ИрГУ*, 2010. № 4 (44). С. 134–138.
8. Маринин С. Д., Африкян Г. Т. Получение углеродных сорбентов для извлечения металлов из растворов их солей // *ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень*, 2020, № 4. С. 33–43. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-4-0-33-43.