

*На правах рукописи*

**ОДИНЦОВА МАРИЯ ВИКТОРОВНА**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОРБЕНТА ИЗ СКОРЛУПЫ КЕДРОВЫХ  
ОРЕХОВ**

02.00.04 - физическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Тюмень-2010

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского» на кафедре неорганической химии

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Адеева Людмила Никифоровна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Кряжев Юрий Гаврилович**

кандидат химических наук, доцент  
**Шиблева Татьяна Григорьевна**

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Югорский государственный университет», г. Ханты-Мансийск

Защита состоится «04» июня 2010 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета ДМ 212.274.11 при ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, ауд. 410.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет».

Автореферат разослан « 30 » апреля 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,

кандидат химических наук



Ларина Н.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Процессы адсорбции и ионного обмена на твердых сорбентах используют для очистки сточных вод от различных токсикантов, а также для решения множества других прикладных задач. Систематически разрабатываются как новые адсорбенты (например, высокоэффективные активированные угли), так и новые ионообменные материалы (например, селективные катиониты). Актуальной задачей представляется создание *бифункциональных сорбентов*, одновременно способных и к адсорбции неполярных веществ за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия, и к поглощению ионов металлов кислородсодержащими функциональными группами по ионообменному механизму, так как в сточных водах промышленных предприятий содержится, как правило, множество загрязняющих веществ различной природы (нефтепродукты, ионы тяжелых металлов, поверхностно-активные вещества и др.).

В настоящее время теоретические вопросы, связанные с целенаправленным формированием соответствующих активных центров на поверхности сорбента изучены недостаточно. Не изучены и закономерности сорбции различных веществ на поверхности бифункциональных сорбентов. Поэтому исследования свойств бифункциональных сорбентов представляют не только практический интерес, но имеют и научную значимость.

Известно, что весьма активные адсорбенты можно получать из растительного сырья (древесина, косточки плодовых деревьев и т.п.), подвергая его карбонизации и активации. Альтернативой могут быть сорбенты, полученные обжигом растительного сырья на воздухе. Поверхность таких сорбентов можно в дальнейшем модифицировать с целью придания им способности сорбировать ионы металлов по ионообменному механизму. Сырьем для получения дешевых и доступных бифункциональных сорбентов может быть скорлупа кедровых орехов (СКО). Этот материал является отходом при переработке кедрового ореха и в настоящее время не находит квалифицированного применения. Физико-химические характеристики обожженной СКО и материалов, получаемых при ее последующем окислении химическими реагентами, ранее не исследовались. Очевидно, проведение соответствующих исследований может стать основой для новых технологий очистки сточных вод от широкого круга загрязняющих веществ.

**Цели работы:** изучение физико-химических характеристик бифункционального сорбента из скорлупы кедровых орехов; изучение закономерностей сорбции нефтепродуктов, анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) и ионов тяжелых металлов на поверхности нового сорбента.

Достижение указанных целей требовало решения следующих **задач:**

- определение физико-химических характеристик СКО, термически обработанной при доступе воздуха;
- получение бифункционального сорбента путем окисления поверхности термообработанной СКО различными реагентами, изучение кинетики этого процесса;
- определение текстурных и других физико-химических характеристик поверхности нового сорбента;

- изучение адсорбции нефтепродуктов и АПАВ на поверхности термически обработанной СКО до и после ее окисления;
- изучение кинетики, равновесия и механизма сорбции (а также десорбции) ионов некоторых металлов на окисленном сорбенте;
- проверка возможности применения нового сорбента для очистки сточных вод.

**Методы исследования.** Для решения поставленных задач были использованы различные методы: термогравиметрия, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, спектрофотометрия, флюориметрия, атомно-абсорбционный спектральный анализ, потенциометрическое титрование. Для изучения поверхности сорбентов использовали сканирующую зондовую микроскопию, ртутную порометрию, измерение удельной поверхности по БЭТ, а также другие методы.

**Научная новизна** исследования заключается в том, что **впервые:**

- установлено, что окисление поверхности термически обработанной скорлупы кедровых орехов азотной кислотой, пероксидом водорода, гипохлоритом натрия и некоторыми другими реагентами придает ей свойства катионообменника;
- показано, что сорбент, полученный в результате окисления термически обработанной скорлупы кедровых орехов, является бифункциональным, способным сорбировать как неполярные соединения, так и ионы металлов;
- идентифицированы и количественно определены кислородсодержащие группы на поверхности окисленного сорбента, определены константы ионизации соответствующих функциональных групп, а также характеристики пористости;
- определены значения адсорбционной емкости окисленного сорбента по отношению к нефтепродуктам и АПАВ, коэффициенты межфазного распределения ряда металлов и соответствующие значения статической и динамической обменной емкости;
- изучена кинетика сорбции ионов меди на окисленном сорбенте. Установлено, что скорость сорбции ионов меди определяется внешнедиффузионной стадией. Рассчитаны коэффициенты диффузии и энергия активации процесса.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается совместным использованием ряда физико-химических методов исследования, адекватных поставленным задачам. Экспериментальные данные получены с применением современных сертифицированных приборов по аттестованным (в том числе включенным в ГОСТы) методикам выполнения измерений. Выявленные закономерности хорошо воспроизводятся при многократном повторении опытов и подтверждаются при статистической обработке данных.

**Практическая значимость работы:**

- получен бифункциональный сорбент для извлечения веществ разной природы из водных растворов. Способ получения сорбента запатентован, создана опытно-промышленная установка для получения сорбента;
- новый сорбент рекомендован для очистки сточных вод от нефтепродуктов и анионных поверхностно-активных веществ, доочистки сточных вод от ионов меди; а также для очистки питьевой воды от остаточного «активного» хлора;

- показана возможность использования нового сорбента в качестве коалесцирующей загрузки для разрушения водонефтяных эмульсий и сбора разлитых нефтепродуктов с поверхности воды;

- в ходе испытаний показано, что полученный сорбент эффективно извлекает загрязняющие вещества при доочистке реальных сточных вод вплоть до уровня ПДК.

**На защиту выносятся следующие основные положения диссертационной работы:**

- результаты исследования физико-химических характеристик термически обработанной скорлупы кедровых орехов до и после окисления ее поверхности реагентами;

- результаты исследования кинетики, равновесия и механизма сорбции ряда веществ на окисленном сорбенте;

- установленный в ходе этих исследований бифункциональный характер окисленного сорбента;

- возможность и целесообразность использования окисленного сорбента для очистки сточных вод от токсикантов разного типа.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались: на международной научно-практической конференции «Химия XXI век: новые технологии, новые продукты» (Кемерово, 2006); на XI Международной научно-практической конференции «Промышленные и бытовые отходы: проблемы хранения, захоронения, утилизации, контроля» (Пенза, 2007); на IV школе-семинаре молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона» (Улан - Уде, 2007); на VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2007) , на VI и VII Международных научно-практических конференциях «Природноресурсный потенциал, экология и устойчивое развитие регионов России» (Пенза, 2008, 2009), на V Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ» (Уфа, 2008); на IV Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2009), на II Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2009).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе: 1 статья в журнале, рекомендованном ВАК РФ, и 1 патент.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения; литературного обзора; трех глав, содержащих результаты проведенных исследований и их обсуждение; выводов, списка литературы, включающего 178 наименований. Содержание работы изложено на 135 страницах, включая 28 рисунков, 37 таблиц и 4 приложения.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, охарактеризованы научная новизна полученных результатов и их практическая значимость.

**В первой главе** изложены литературные данные по активным углям и сорбции разных веществ поверхностью таких углей из водных растворов. Показано, что в последнее время усиливается интерес к формированию на поверхности

углей кислородсодержащих функциональных групп. Рассмотрены состояние поверхности, текстурные характеристики и адсорбционные свойства окисленных углей. На основании анализа литературных данных сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** дана характеристика исходного материала - скорлупы кедровых орехов (СКО), описаны методики получения сорбента и исследования его свойств.

Бифункциональный сорбент получен из СКО в две стадии: а) термообработка СКО при доступе воздуха (прокаливание в муфельной печи в интервале температур 200-600°C, обычно при  $300 \pm 20^\circ\text{C}$ ). Термообработанную СКО измельчали и затем использовали фракцию с размером частиц от 0,6 до 1,0 мм; б) окисление поверхности термически обработанной СКО реагентами.

Для термогравиметрических исследований применяли термовесы TGA/sDTA 821<sup>e</sup> фирмы Mettler Toledo (Швейцария). Дифракционные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре Дрон-3. Исследование состава экстракта, полученного из термически обработанной скорлупы кедровых орехов, проводили на хромато-масс-спектрометре Agilent Technologies 6890/5973N (США). Удельную поверхность твердых тел по БЭТ определяли на приборе Sorptomatic – 1900. Текстуру поверхности устанавливали методом ртутной порометрии на анализаторе пористости «Porosimeter 2000» фирмы «CarloErba» с вакуумной системой заполнения образца ртутью. Поверхность образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver PRO (NT-MDT Co, Россия). ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «Spectrum One FT-IR» фирмы Perkin – Elmer (США) в диапазоне волновых чисел  $4000-200\text{ см}^{-1}$ , что позволяло идентифицировать некоторые кислородсодержащие функциональные группы (КФГ). Количественное определение содержания разных КФГ на поверхности сорбентов проводили по методу Боэма путем нейтрализации групп основаниями различной силы ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ) с учетом разной активности функциональных групп по отношению к реагентам. Константы ионизации КФГ определяли методом потенциометрического титрования на рН-метре-иономере MA 235 Mettler Toledo (Швейцария). Сорбционные процессы изучали преимущественно в статическом режиме при 25°C. Сорбцию ионов металлов исследовали, определяя атомно-абсорбционным методом остаточное содержание этих металлов в растворе при разном времени контакта фаз. Измерения проводили на спектрометре «Квант-З.ЭТА» ООО «Кортек». Остаточное содержание нефтепродуктов определяли спектрофотометрически по измерению оптической плотности растворов нефтепродуктов в гексане в ультрафиолетовой области спектра ( $\lambda = 315\text{ нм}$ ), остаточное содержание АПАВ определяли флюориметрически. Кинетические характеристики сорбции исследовали методом ограниченного объема.

Все результаты повторных измерений обрабатывали с применением традиционных статистических алгоритмов ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ), предполагая нормальное распределение случайных погрешностей. Как правило, коэффициенты вариации соответствующих выборок не превышали 5%.

**Третья глава** посвящена изложению и обсуждению полученных результатов.

Термогравиметрические исследования позволили выбрать условия первичной обработки СКО. Время термообработки во всех случаях составляло 30 минут. При температуре прокаливания, меньшей 300 °С, полного обуглероживания исходной СКО не происходило. Получаемый при 300 °С материал имел черный цвет. При  $t > 300^\circ\text{C}$  начинается озоление, углеродсодержащая масса светлеет. Для дальнейших исследований использовали материал, полученный при  $300 \pm 20^\circ\text{C}$ .

### Характеристики термообработанной СКО.

Некоторые свойства термически обработанной СКО представлены в таблице 1. Эти свойства хорошо воспроизводились при параллельной обработке ряда образцов СКО.

Таблица 1

Физико-химические свойства термообработанной СКО до и после ее окисления реагентами

Показатель	Значение			
	до окисления	после окисления*		
Удельная поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	68±3	70±2		
Средний диаметр пор, нм	17±2	22,3±0,2		
Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	0,29±0,02	0,39±0,02		
Механическая прочность на раздавливание, кг/см <sup>2</sup>	35±3	34±3		
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	470±3	460±2		
Адсорбционная активность, мг/г		по йоду, %	45±2	40±3
		по метиленовому голубому	20±2	22±2
Зольность, %	1,7±2	1,7±2		

\*- окисление пероксидом водорода в течение 20 минут.

По данным ртутной порометрии было установлено, что размеры пор находятся в интервале 15-200 нм, что соответствует мезо- и макропорам и структура, в основном, представлена мезопорами, что позволяет сорбироваться крупным молекулам, например, молекулам красителя метиленового голубого, имеющим размер 1,4 нм. Данные ртутной порометрии были подтверждены сканированием поверхности зондовым микроскопом Solver Pro.

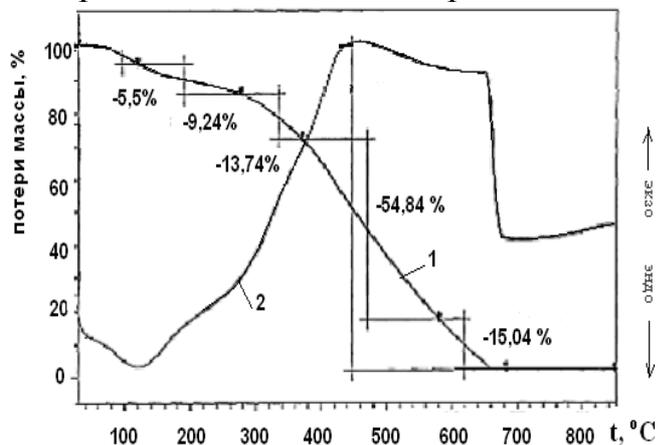


Рис. 1. Термограмма сорбента (1- ТГ - кривая, 2-ДТА-кривая)

Судя по термограмме (рис.1), разложение поверхностных функциональных групп термически обработанной СКО происходит практически непрерывно с экзотермическим эффектом в интервале 180-450°C. В этом температурном интервале происходит основная потеря массы образца (55 %) и не наблюдается выраженных экстремальных точек. Это вероятно связано с многообразием функциональных групп на поверхности образца, близких по термической

стабильности.

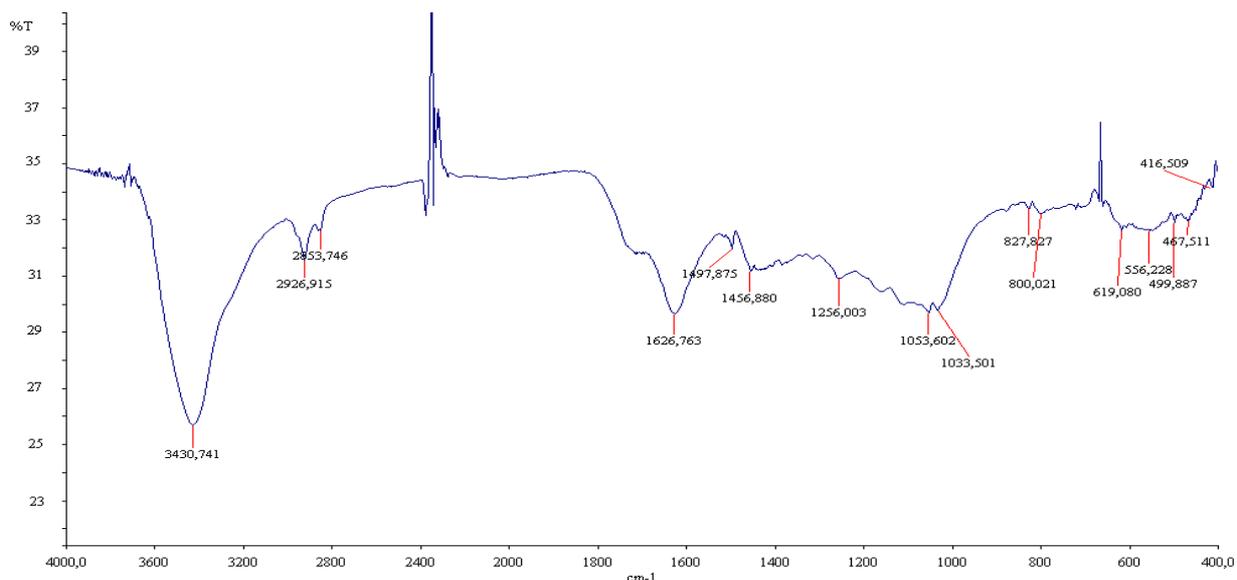


Рис 2. ИК – спектр термически обработанной СКО.

Исследование спектров поглощения термически обработанной скорлупы кедровых орехов в ИК - области (рис.2) показывает, что поверхность образца является гидрофобной: присутствуют характеристические полосы пропускания при  $2926,9 \text{ см}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями СН - связи в алифатических цепях, которые образуются при обжиге древесины, а также полосы пропускания деформационных колебаний С=C ароматического кольца ( $1033,5$  и  $1053,6 \text{ см}^{-1}$ ). Отмечается присутствие карбонильной группы ароматических, алифатических кислот, сложных эфиров и лактонов ( $\text{-C=O } 1626 \text{ см}^{-1}$ ). Интенсивность полосы пропускания карбонильной группы незначительная. Полоса пропускания в области  $3430,7 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям –ОН группы.

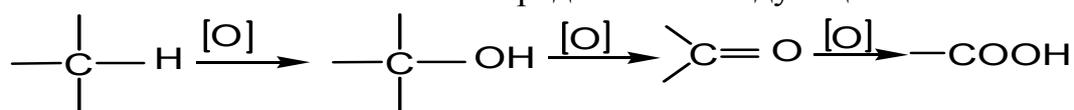
Содержание кислородсодержащих функциональных групп (КФГ) на поверхности термообработанной СКО находили по методу Бозма (табл.2, верхняя строка). Без дополнительного окисления реагентами исследуемые образцы содержат лишь незначительное количество КФГ, соизмеримое с содержанием таких же групп на поверхности активированного угля. Дополнительные эксперименты показали, что ионообменные свойства термообработанной СКО, не прошедшей дополнительного окисления реагентами, практически отсутствуют.

**Окисление термообработанной СКО** проводили азотной кислотой или пероксидом водорода. Использовали также окисление электрохимически генерированным «активным» хлором или пероксидом водорода в электролитической ячейке. Во всех случаях варьировали концентрации окислителя, температуру обработки, а также продолжительность окисления. В таблице 2 указаны те способы окисления, которые приводили к наиболее существенному возрастанию числа КФГ. Наиболее эффективным способом дополнительного окисления СКО оказалось окисление электрохимически генерированным пероксидом водорода.

Содержание КФГ на поверхности окисленного сорбента

Условия окисления	Количество КФГ, ммоль- экв/г			
	$\Sigma N$	Карбоксильные	Лактонные	Фенольные
Исходный образец	0,40±0,02	0,14±0,01	0,070±0,01	0,19±0,01
HNO <sub>3</sub> , 5ч при 80°C	0,64±0,02	0,52±0,01	0,10±0,01	0,02±0,02
15 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 20 мин	0,68±0,01	0,43±0,01	0,11±0,01	0,14±0,01
«активный» хлор (э/х), 30мин	0,44±0,02	0,24±0,01	0,14±0,01	0,06±0,01
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (э/х), 20 мин	0,80±0,02	0,50±0,01	0,15±0,01	0,15±0,01

Механизм окисления поверхности термообработанной на воздухе СКО реагентами-окислителями можно представить следующей схемой:



Кинетику реакции окисления термообработанной СКО реагентами исследовали, оценивая содержание КФГ на поверхности образцов от продолжительности окисления концентрированной азотной кислотой при 80°C (рис.3). Во всех случаях процесс постепенно замедлялся. Кинетическая кривая спрямляется в полулогарифмических координатах (рис. 3) и описывается следующим кинетическим уравнением:

$$\ln C_{\Sigma N} = 5 \cdot 10^{-4} t - 0,59,$$

что свидетельствует о псевдопервом порядке реакции. В вышеуказанных условиях константа скорости образования КФГ равна  $5 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ .

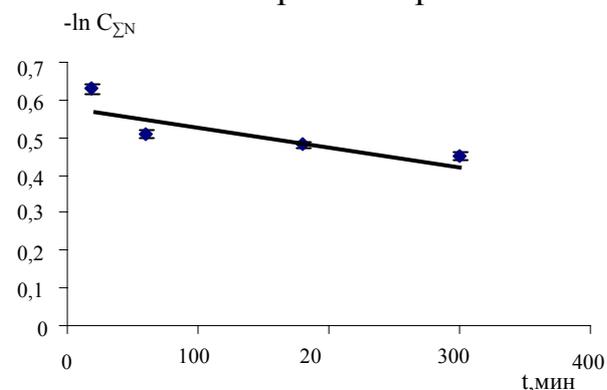


Рис. 3. Возрастание содержания КФГ при окислении концентрированной азотной кислотой при 80°C в полулогарифмических координатах.

Как видно из таблицы 1, дополнительное окисление термообработанной на воздухе СКО не приводит к существенному изменению удельной поверхности, плотности, зольности и некоторых других свойств. Объем и геометрические размеры пор при окислении несколько возросли. Данные ртутной порометрии показывают, что окисленный сорбент является мезо-макропористым сорбентом, причем соотношение пор  $V_{\text{мезо}}:V_{\text{макро}} = 1:1,5$ .

Сканирование поверхности окисленного сорбента показало, что структура (рис. 4, а, б) окисленного сорбента является более рыхлой и пористой по сравнению с исходным сорбентом. Характерный размер пор окисленного сорбента составляет 10-200 нм, следовательно, этот сорбент является мезо-макропористым.

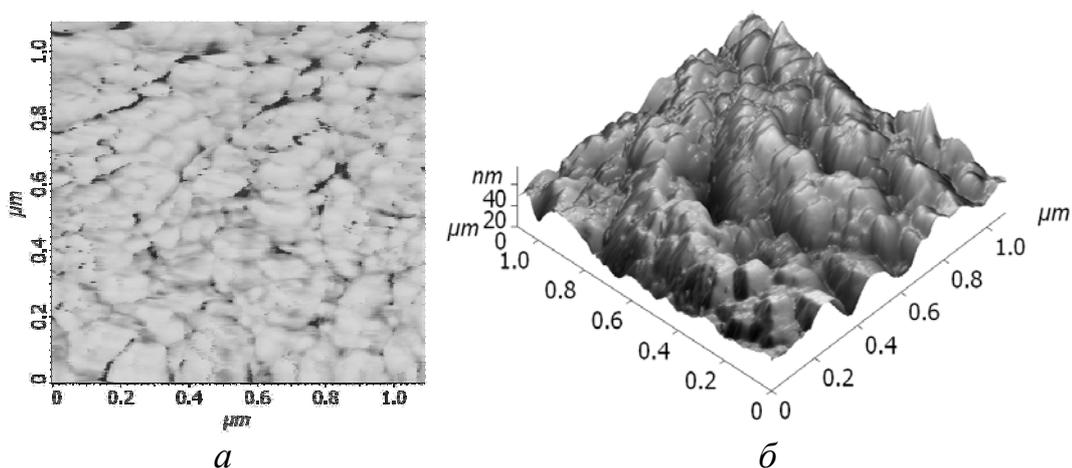


Рис. 4. Атомно-силовое изображение поверхности окисленного сорбента: *а* - фотография; *б*- 3D-формат.

Необходимо отметить, что при сорбции органических молекул из жидких сред наиболее важную роль играют мезопоры, а микропоры зачастую бесполезны. В связи с этим, полученный из СКО окисленный сорбент является хорошей альтернативой активированному углю, отличающимся развитой микропористой структурой.

ИК - спектры термообработанной СКО после дополнительного окисления реагентами существенно не изменялись. Методом титрования по Бозму показано увеличение количества кислородсодержащих функциональных групп (карбоксильных, лактонных, фенольных) на поверхности (табл. 2).

Отметим, что по кривым потенциометрического титрования можно также рассчитать константы ионизации КФГ на поверхности окисленного сорбента. Найденные значения  $pK_a$  для карбоксильных групп - 6,3; для фенольных групп - 9,8, что близко к значениям  $pK_a$  соответствующих функциональных групп в ионообменных смолах. Кислородсодержащие функциональные группы, в частности карбоксильные, могут быть активными центрами при сорбции катионов металлов из водных растворов.

**Адсорбционные процессы.** Использовали образцы термообработанной СКО с размером частиц 0,6 – 1,0 мм. Сорбцию нефтепродуктов или АПАВ проводили в статическом режиме из модельных водных растворов при комнатной температуре, контролируя остаточное содержание сорбата в растворе и рассчитывая равновесные значения адсорбции (в мг/г). Модельные растворы нефтепродуктов готовили, разбавляя насыщенный раствор дизельного топлива в воде.

Для термообработанной СКО, не прошедшей дополнительное окисление реагентами, равновесие адсорбции устанавливалось за 22 часа. Полученная изотерма адсорбции является вогнутой и относится к III типу по классификации БЭТ. Подобные изотермы описывают сильное межмолекулярное взаимодействие вещества сорбата. Как видно из рис. 5 изотерма адсорбции спрямляется в логарифмических координатах:  $\ln a = 2,11 \cdot \ln C - 4,1$ . Линейная корреляция достоверна с доверительной вероятностью 0,95 ( $R^2_{\text{расч.}} = 0,99$  при  $R^2_{\text{таб.}} = 0,88$ ). В этом случае молекулы растворенного вещества стремятся расположиться на поверхности в виде цепей или кластеров.

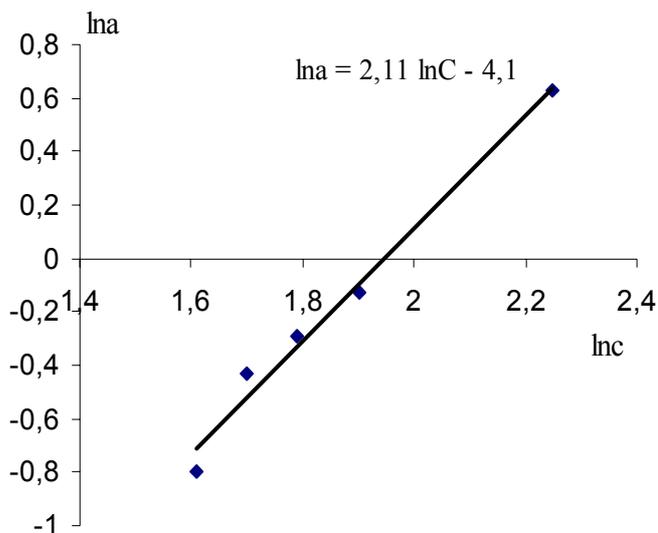


Рис. 5. Изотерма адсорбции нефтепродуктов на термически обработанной СКО в логарифмических координатах.

В качестве модельного анионного поверхностно - активного вещества использовали додецилсульфат натрия ( $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ). Термически обработанная СКО эффективно сорбирует это вещество: при исходной концентрации 9,36 мг/л степень поглощения сорбата составляет 99%. Изотерма адсорбции приведена на рис. 6.

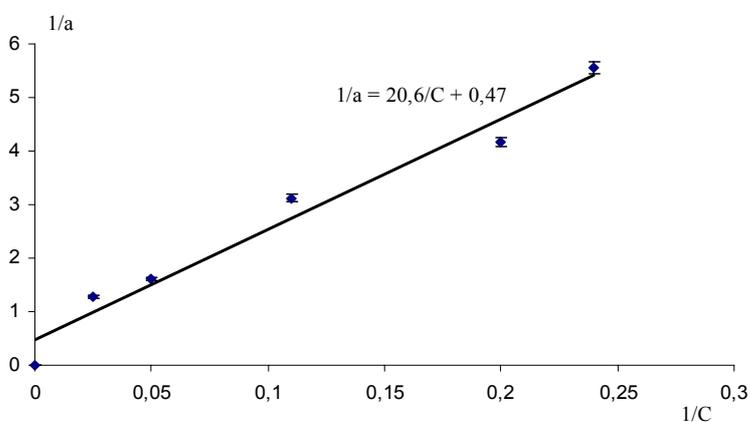


Рис. 6. Сорбция додецилсульфата натрия на термически обработанной СКО.

Как и термообработанная СКО, окисленный сорбент является эффективным сорбентом АПАВ: при исходной концентрации 17,3 мг/л степень поглощения додецилсульфата натрия составляет 72%.

Таким образом, при окислении поверхности термически обработанной скорлупы кедрового ореха у сорбента сохраняется сорбционная способность по отношению к неполярным веществам. В то же время появление на поверхности сорбента карбоксильных групп придает ему свойства катионообменника.

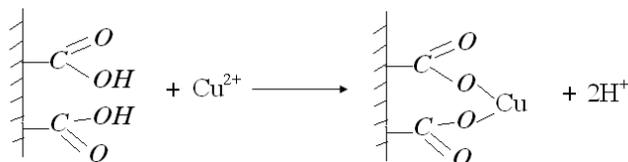
Аналогичные данные были получены для образцов термообработанной СКО, дополнительно окисленной электрохимически генерированным пероксидом водорода. В этом случае изотерма адсорбции также описывается уравнением Фрейндлиха в логарифмическом виде:  $\ln a = 2,2 \cdot \ln C - 3,9$ . Таким образом, дополнительное окисление поверхности СКО практически не влияет на адсорбционные характеристики по отношению к нефтепродуктам.

Линейная корреляция достоверна с вероятностью 0,95 ( $R^2_{\text{расч.}}=0,98$  при  $R^2_{\text{таб.}}=0,81$ ). Адсорбция додецилсульфата натрия на термообработанной СКО описывается уравнением Лэнгмюра:  $a = \frac{2,1 \cdot 0,02 \cdot C}{1,0 + 0,02 \cdot C}$ .

На окисленном сорбенте адсорбция додецилсульфата натрия также описывается уравнением

$$\text{Лэнгмюра: } a = \frac{1,6 \cdot 0,04 \cdot C}{1,0 + 0,04 \cdot C}.$$

**Ионообменные процессы на окисленном сорбенте.** Сорбцию ионов цинка, никеля, меди, марганца, магния и кальция из модельных растворов ( $C = 0,8$  мг/мл) вели в статическом режиме в интервале рН от 1,5 до 6. Отношение массы сорбента к массе раствора составляло 1:20, время контакта 24 часа, что обеспечивало установление равновесия. Максимальное извлечение катионов металлов достигалось в интервале рН 4,5-5. При этом величина рН раствора достоверно снижалась (в случае ионов меди – на 1 единицу рН). Этот факт, как и вытеснение с поверхности сорбента ранее адсорбированных ионов металла разбавленными растворами кислот, доказывает ионообменный характер сорбции катионов металлов. Химизм ионного обмена может быть представлен следующей схемой:



Еще одно подтверждение ионообменного характера сорбции катионов металлов дает анализ ИК- спектров окисленного сорбента после его контакта с растворами солей металлов (рис.7). Отличия от ИК- спектра исходного сорбента (рис.2) невелики: интенсивности полос пропускания, обусловленных валентными колебаниями СН - связей в алифатических цепях, а также наличием –ОН группы, практически не меняются. Интенсивность пропускания –С=О- группы также практически не изменилась по сравнению с ИК - спектром исходного сорбента, но её положение сместилось. Смещение произошло в низкочастотную область  $1620,1 \text{ см}^{-1}$ , что по литературным данным свидетельствует об ионизации функциональной группы и замещении иона водорода на ион металла. Построенные по экспериментальным данным изотермы сорбции по своей форме типичны для ионообменных процессов (рис.8). Для ионов меди при рН 5,0 изотерма сорбции соответствует уравнению Лэнгмюра:  $a = \frac{0,25 \cdot 0,48 \cdot b}{1,0 + 0,48 \cdot b}$ .

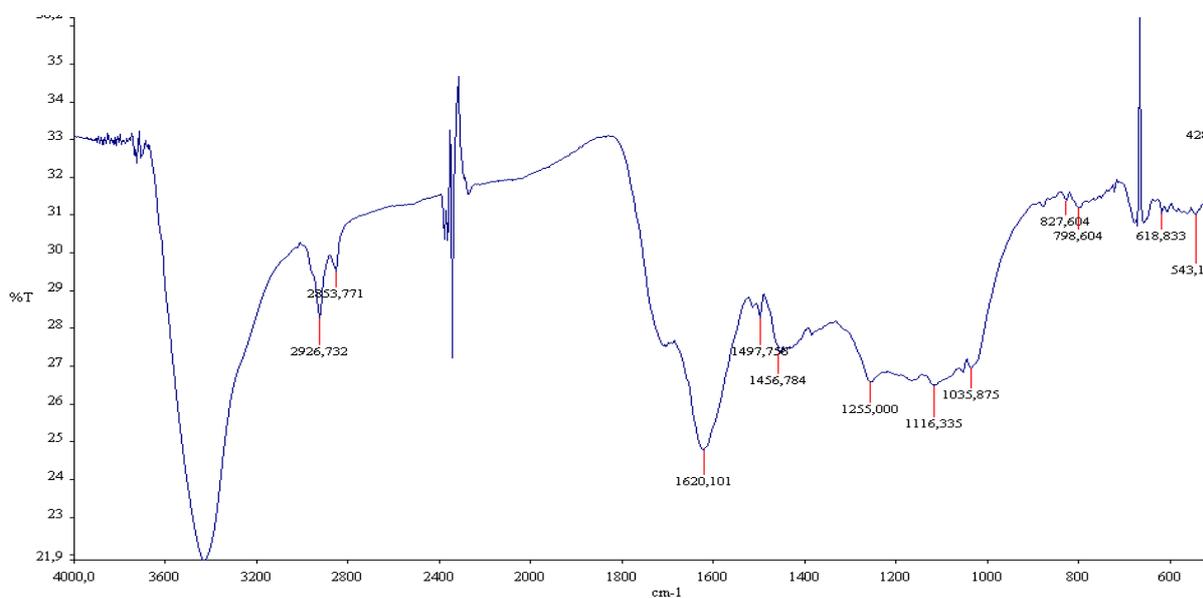


Рис. 7. ИК-спектр окисленного сорбента после 24-часового контакта с  $2,34 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{CuSO}_4$

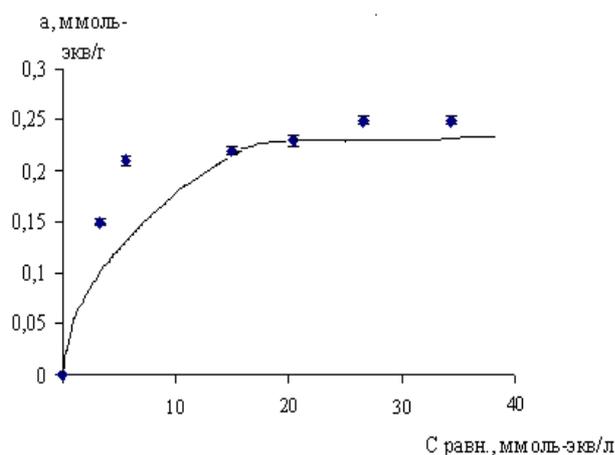


Рис.8. Изотерма сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  окисленным сорбентом при  $\text{pH} = 5,0$  и  $20 \pm 2$  °С.

Таблица 3  
Сорбционные характеристики бифункционального сорбента по отношению к разным металлам

Ионы	СОЕ, ммоль-экв/г
$\text{Cu}^{2+}$	$0,25 \pm 0,02$
$\text{Ni}^{2+}$	$0,25 \pm 0,02$
$\text{Zn}^{2+}$	$0,20 \pm 0,01$
$\text{Mn}^{2+}$	$0,22 \pm 0,01$
$\text{Mg}^{2+}$	$0,20 \pm 0,02$
$\text{Ca}^{2+}$	$0,25 \pm 0,02$

Для ионов меди, никеля, цинка, марганца, магния и кальция определены оптимальные условия для сорбционного извлечения металлов и коэффициенты их распределения ( $K$ ). Оптимальное значение  $\text{pH}$  составило 4,5-5, коэффициенты распределения для перечисленных металлов соответственно составляют: 48; 44,7; 28,6; 28,6; 17,1 и 13,7. В таблице 3 приведены также значения статической обменной емкости (СОЕ, ммоль-экв/г) катионов металлов.

По значениям коэффициентов распределения на окисленном сорбенте катионы металлов можно расположить в следующий ряд:



Наблюдается корреляция с уменьшением электроотрицательности соответствующих элементов.

Способность бифункционального сорбента на основе термообработанной СКО к сорбции тяжелых металлов по ионообменному механизму более детально изучалась на примере ионов меди.

Было установлено, что сорбционная емкость окисленного сорбента по ионам тяжелых металлов зависит от  $\text{pH}$ : максимальная сорбционная емкость сорбента по ионам меди  $0,25$  ммоль-экв/г достигается при  $\text{pH} = 5,0 - 6,0$ .

Динамическую обменную емкость окисленного сорбента определяли при  $\text{pH} 5,0$ , используя стандартную методику. Величина ДОЕ по ионам меди оказалась равной  $0,30$  ммоль-экв/г. Для динамического режима сорбции получены коэффициенты разделения катионов при их совместном присутствии в растворе:

$$K_{f\text{Me1/Me2}} = \frac{D_{\text{Me1}}}{D_{\text{Me2}}}, \text{ где } D_{\text{Me1}} \text{ и } D_{\text{Me2}} - \text{коэффициенты распределения разделяемых металлов.}$$

А именно,  $K_{f\text{Cu}^{2+}/\text{Mg}^{2+}} = 36,0$ ;  $K_{f\text{Cu}^{2+}/\text{Ca}^{2+}} = 27,0$ ;  $K_{f\text{Ca}^{2+}/\text{NH}_4^+} = 12$ ;  $K_{f\text{Ni}^{2+}/\text{Ca}^{2+}} = 3,0$ ;  $K_{f\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}} = 2,9$ ;  $K_{f\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}} = 2,2$ ;  $K_{f\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}} = 2,1$ ;  $K_{f\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{2+}} = 1,8$ ;  $K_{f\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}} = 1,4$ .

Полученные нами высокие значения коэффициентов разделения свидетельствуют о возможности ионообменного отделения ионов тяжелых металлов от щелочноземельных. Можно предполагать, что селективность бифункционального сорбента на основе СКО определяется наличием на поверхности сорбента различных кислородсодержащих групп, вследствие чего возникает дополнительное

координационное взаимодействие при сорбции металлов по ионообменному механизму. Высокая селективность окисленного сорбента на основе СКО согласуется с данными других авторов (И.А. Тарковская и др.), полученными в ходе исследований окисленных углей.

Проведены эксперименты по десорбции различных катионов с поверхности окисленного сорбента в динамическом режиме. Десорбцию осуществляли путем промывания колонки, заполненной сорбентом (2 г) в Me-форме, 1 М раствором HCl. При пропускании 190 мл 1 М раствора HCl из сорбента в раствор переходит соответственно 80, 83, 90, 94, 97, 99,7 % ионов меди, никеля, цинка, марганца, магния, кальция, что соответствует ранее установленному ряду коэффициентов распределения и подтверждает различное сродство ионов металлов к окисленному сорбенту.

Наибольшее сродство окисленного сорбента к ионам меди может быть связано с дополнительным координационным взаимодействием ионов  $Cu^{2+}$  с кислородсодержащими функциональными группами.

**Кинетические закономерности сорбции** ионов тяжёлых металлов окисленным сорбентом исследовались на примере ионов меди. Во всех экспериментах исходная концентрация  $Cu^{2+}$  составляла 1,5 мг/мл (0,0234 моль/л). Известно, что ионообменный процесс чаще всего лимитируется либо диффузией извлекаемых частиц в растворе (а точнее в тонком слое у поверхности сорбента - плёнке) – внешнедиффузионный режим, либо в зерне сорбента – гелевая или внутридиффузионная кинетика. В случае пленочной кинетики скорость процесса уменьшается с увеличением размера частиц и зависит от перемешивания.

Таблица 4  
Адсорбция ионов меди разными фракциями окисленного сорбента

Время контакта, мин	Значения $a$ , ммоль/г	
	$d < 1,4$ мм	1,4 – 2,0 мм
60	$0,052 \pm 0,01$	$0,044 \pm 0,02$
120	$0,056 \pm 0,01$	$0,050 \pm 0,01$
300	$0,079 \pm 0,02$	$0,072 \pm 0,01$
600	$0,108 \pm 0,02$	$0,102 \pm 0,02$

Поэтому представлялось целесообразным изучить влияние размера частиц сорбента ( $d$ , мм) на скорость сорбции. В таблице 4 приведены данные по величине сорбции  $a$ , выраженные в ммоль/г, при разном времени контакта фаз. Данные были получены для двух фракций сорбента, различающихся по величине  $d$ .

Размер частиц сорбента влияет на скорость протекания процесса, что позволяет однозначно предположить диффузионный тип кинетики. Надежные сведения о том, или ином типе диффузии дает метод прерывания контакта фаз. Использование этого метода ( $\Delta t = 24$  часа) показало, что сорбция ионов меди не подчиняется закономерностям внутридиффузионной кинетики. В наших экспериментах установлено, что на окисленном сорбенте скорость сорбции ионов меди увеличивалась с увеличением числа оборотов вращения мешалки в интервале 120 - 500 об/мин (рис. 9).

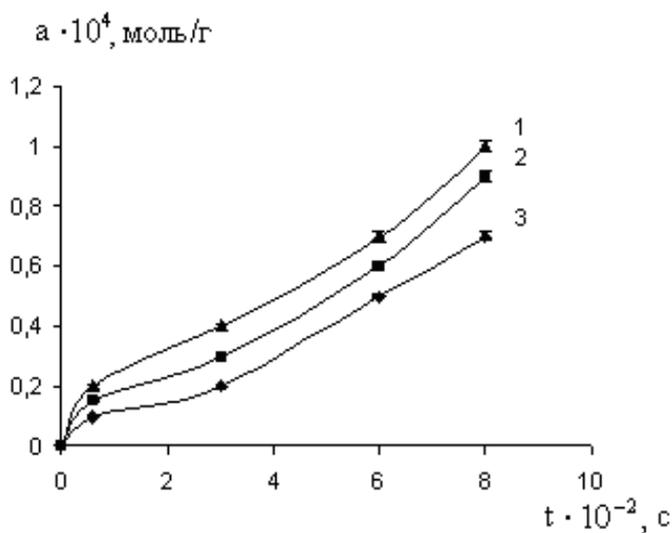


Рис. 9. Кинетические кривые сорбции ионов меди при разном числе оборотов вращения мешалки (1-500 об/мин, 2- 250 об/мин, 3-120 об/мин).

Графическим методом было вычислено эффективное значение энергии активации, которое для процесса сорбции ионов меди составило 12кДж/моль. По тем же данным рассчитали значения коэффициентов диффузии:  $D_{18^{\circ}C} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $D_{40^{\circ}C} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $D_{60^{\circ}C} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ . Полученные значения энергии активации и коэффициентов диффузии подтверждают протекание процесса сорбции во внешнедиффузионной области.

**Четвертая глава содержит результаты** испытания полученных сорбентов (термообработанной СКО и бифункционального окисленного сорбента) в ходе очистки реальных сточных вод от нефтепродуктов, АПАВ и ионов меди, а также при очистке водопроводной воды от остаточного «активного» хлора. Испытания *по АПАВ и нефтепродуктам* проводились в лаборатории анализа хозяйственно-бытовых сточных вод МП «Водоканал» г. Ханты-Мансийска.

Сорбцию этих веществ проводили в статическом режиме при периодическом перемешивании. Концентрация АПАВ в сточной воде (после прохождения обычных очистных сооружений) более чем в 40 раз превышала уровень ПДК; концентрация нефтепродуктов - в 34 раза.

Испытания показали, что сточные воды были очищены от АПАВ и нефтепродуктов до уровня ПДК, о чем был составлен соответствующий акт (см. приложения).

Испытания по доочистке сточных вод *от ионов тяжелых металлов* проводились в г. Омске. Сточные воды ОАО ОмПО Радиозавода им. А.С. Попова «Релеро» после очистных сооружений содержат ионы меди, причем их содержание превышает уровень ПДК примерно на 2 порядка. После контакта с окисленным сорбентом концентрация ионов меди снижается до 0,002 мг/л за 2 стадии очистки (ПДК составляет 0,003 мг/л). Получен акт испытаний (см. приложения).

Исследовалась возможность удаления остаточного «активного» хлора из питьевой воды. На модельных растворах установлена емкость термически обработанной СКО по «активному» хлору, которая составляет - 1,3 мг/г. Эффектив-

Данные таблицы 4 и рис. 9 свидетельствуют, что сорбция ионов меди на окисленном сорбенте подчиняется закономерностям внешнедиффузионной кинетики. Кинетические кривые сорбции ионов меди из  $2,34 \cdot 10^{-2} \text{ М}$  раствора, полученные при разной температуре, спрямляются в полулогарифмических координатах. А именно:  
 $18^{\circ}C: \ln C = -3,82 - 9,78 \cdot 10^{-7} \cdot t$ ;  
 $40^{\circ}C: \ln C = -3,83 - 1,16 \cdot 10^{-6} \cdot t$ ;  
 $60^{\circ}C: \ln C = -3,82 - 1,75 \cdot 10^{-6} \cdot t$ .

ность очистки водопроводной воды от остаточного «активного» хлора проверяли в г. Калачинске (Омская область). Воду очищали пропусканием ее вначале через колонку, заполненную окисленным сорбентом, а затем через колонку с термически обработанной СКО. В исходной питьевой воде были превышены значения ПДК по следующим показателям: цветности, мутности, железу (общему), остаточному «активному» хлору и окисляемости. Использование нового сорбента позволяет очистить питьевую воду от остаточного «активного» хлора и улучшить другие показатели воды до требуемого уровня. Получен акт испытаний.

Термически обработанная СКО, имеющая неполярную поверхность, может быть использована также для других целей – для сбора разлитых нефтепродуктов и для разрушения водонефтяных эмульсий, с успехом заменяя активированные угли. В этих случаях дополнительное окисление поверхности не требуется.

### Выводы

1. Показано, что окисление поверхности термически обработанной скорлупы кедровых орехов азотной кислотой, «активным» хлором и пероксидом водорода позволяет получить мезо-макропористый бифункциональный сорбент, одновременно проявляющий свойства адсорбента (по отношению к нефтепродуктам и анионным ПАВ) и катионита (по отношению к ионам тяжелых металлов).
2. Установлено, что поверхность термически обработанной скорлупы окисляется с образованием кислородсодержащих функциональных групп (КФГ), совокупность результатов химического и ИК-спектроскопического методов исследований свидетельствуют о наличии на поверхности карбоксильных, лактонных и фенольных групп. Определены содержание и константы кислотной ионизации этих групп:  $K_{\text{COOH}} = 10^{-6,3}$ ,  $K_{\text{OH}} = 10^{-9,8}$ .
3. На основе исследований доказано, что окисление термически обработанной скорлупы кедровых орехов протекает намного эффективнее окисления карбонизатов, полученных термической обработкой в инертной среде. Содержание КФГ на поверхности сорбента в ходе его окисления концентрированной азотной кислотой возрастает в соответствии с кинетическим уравнением псевдопервого порядка. Константа скорости реакции образования КФГ  $K = 5 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ .
4. Показано, что окисление поверхности сорбента практически не влияет на его адсорбционные свойства. Адсорбция неполярных токсикантов на термически обработанной скорлупе кедровых орехов и на окисленном сорбенте описывается аналогичными уравнениями Фрейндлиха (для нефтепродуктов) и Ленгмюра (для анионных ПАВ).
5. Доказано, что окисленный сорбент способен сорбировать ионы металлов по ионообменному механизму. В статическом режиме сорбция ионов меди на окисленном сорбенте описывается уравнением Ленгмюра. Определены емкости сорбента по ряду металлов, ряд селективности, коэффициенты ионообменного разделения металлов.
6. Установлено, что сорбция катионов металлов по ионообменному механизму контролируется внешней диффузией сорбата. Найдены кинетические уравнения сорбции ионов меди при разных температурах:  $18^\circ\text{C}$ :  $\ln C = -3,82 - 9,78 \cdot 10^{-7} \cdot t$ ;  $40^\circ\text{C}$ :  $\ln C = -3,83 - 1,16 \cdot 10^{-6} \cdot t$ ;  $60^\circ\text{C}$ :  $\ln C = -3,82 - 1,75 \cdot 10^{-6} \cdot t$ .

Рассчитаны коэффициенты диффузии. Энергия активации этого процесса составляет 12 кДж/моль.

7. Показана высокая эффективность бифункционального (окисленного) сорбента при очистке реальных сточных вод от нефтепродуктов, АПАВ и ионов меди, а также при очистке водопроводной воды от остаточного хлора и некоторых других токсикантов. Термообработанная скорлупа кедровых орехов (даже без дополнительного окисления) может с успехом заменять активированные угли для разрушения водонефтяных эмульсий и сбора разлитых нефтепродуктов с поверхности воды. Результаты всех испытаний подтверждены актами.

### **Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Пат. №.2329948. Способ получения окисленного угля из растительного сырья для очистки сточных вод от ионов меди / Адеева Л.Н., Одинцова М.В.; (Россия). Опубл. 27.072008. Бюл. №21.

2. Адеева Л.Н., Одинцова М.В. Сорбент для очистки сточных вод из скорлупы кедровых орехов //Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2009. - Т. 52.- Вып. 7.- С. 86-89.

3. Адеева Л.Н., Одинцова М.В., Сеницин Д.А. Сорбент из скорлупы кедровых орехов для очистки сточных вод от нефтепродуктов // Омский научный вестник. Серия Приборы, машины и технологии. - 2007. - № 1(52). - С. 26-28.

4. Одинцова М.В., Ягченко О.А., Адеева Л.Н. Очистка питьевой воды от остаточного хлора сорбентом, полученным из скорлупы кедровых орехов //Вестник Омского университета.- № 4.- 2008. - С. 54-56.

5. Одинцова М.В., Адеева Л.Н. Очистка сточных вод от нефтепродуктов экосорбентом, полученным из растительного сырья // Тезисы VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». - Томск, 2007 - С. 319.

6. Адеева Л.Н., Одинцова М.В. Получение сорбентов из отходов растительного происхождения-скорлупы кедровых орехов //Промышленные и бытовые отходы: проблемы хранения, захоронения, утилизации, контроля: Сборник статей XI Международной научно-практической конференции.- Пенза, 2007. - С. 3-5.

7. Одинцова М.В., Адеева Л.Н., Борбат В.Ф. Реализация принципов устойчивого развития в крупном промышленном регионе // Проблемы устойчивого развития региона: Материалы IV школы-семинара молодых ученых России (4-8 июня 2007г.). - Улан - Уде, 2007.- С. 144-145.

8. Адеева Л.Н., Гринченко Е. Л., Одинцова М.В. Получение модифицированного сорбента из отходов растительного сырья //Химия XXI век: новые технологии, новые продукты: доклады IX международной научно-практической конференции. – Кемерово, 2006.- С. 308 - 309.

9. Одинцова М.В., Адеева Л.Н., Белых Н.А. Переработка растительной биомассы-скорлупы кедровых орехов // Природноресурсный потенциал, экология и устойчивое развитие регионов России: сборник статей VI Международной научно-практической конференции. - Пенза, 2008.- С. 208-209.

10. Одинцова М.В., Адеева Л.Н. Доступный и эффективный сорбент из

скорлупы кедровых орехов // II Международный симпозиум по сорбции и экстракции: Сборник материалов. - Владивосток, 2009.- С. 91-93.

11. Одинцова М.В., Адеева Л.Н. Использование скорлупы кедровых орехов в качестве сорбента // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийской научной конференции. 21-23 апреля 2009 г. Кн.1. – Барнаул, 2009. - С. 290-291.

12. Одинцова М.В., Адеева Л.Н. Рациональное использование скорлупы кедровых орехов // Природноресурсный потенциал, экология и устойчивое развитие регионов России: Сборник статей VII Международной научно-практической конференции.- Пенза: РИО ПГСХА, 2009.- С. 116-119.

13. Адеева Л.Н., Одинцова М.В. Модификация поверхности углеродного материала из отходов растительного происхождения // Химия и технология растительных веществ: Тезисы докладов V Всероссийской научной конференции.- Сыктывкар - Уфа, 2008.- С. 67.