

УДК 661.183.2

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АДСОРБЕНТОВ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ТЕХНОГЕННЫХ СУБСТРАТОВ

© 2021 г. В. В. Самонин*, Е. А. Спиридонова, А. С. Зотов,
М. Л. Подвязников, А. В. Гарабаджи

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия
e-mail: samonin@lti-gti.ru

Поступило в Редакцию 6 июня 2021 г.
После доработки 2 июля 2021 г.
Принято к печати 5 июля 2021 г.

В обзоре приводятся сведения о пористой структуре и сорбционных свойствах углеродных и углерод-минеральных сорбентов, полученных из органических техногенных субстратов. В качестве субстратов техногенного происхождения приводятся полимерные материалы, полупродукты нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, сельскохозяйственные отходы, целлюлоза и ее производные, такие как хитин и хитозан. Анализируются применяемые способы получения адсорбентов из органических техногенных субстратов, приводятся параметры пористой структуры и сорбционной активности адсорбентов по органическим соединениям и катионам цветных металлов.

Ключевые слова: Адсорбент, микропоры, мезопоры, удельная поверхность, сорбционная активность, активация, техногенные субстраты

DOI: 10.31857/S0044460X21080175

1. Введение	
2. Происхождение, строение и химический состав органических отходов перспективных для получения адсорбентов	1285
3. Полимерные материалы – химическая база для получения углеродных адсорбентов	1285
4. Углеродные адсорбенты из полупродуктов нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности	1288
5. Целлюлоза и ее производные – основа для получения углеродных адсорбентов	1292
6. Хитин и хитозан, как ионообменные сорбенты	1299
7. Сельскохозяйственные растительные субстраты и их использование в качестве сорбентов и основы для получения сорбирующих материалов	1301
8. Заключение	1305

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время адсорбенты с развитой пористой структурой и высокими поглотительными характеристиками являются одним из наиболее эффективных материалов, используемых для достижения высокой степени очистки газовых и жидких сред, что используется как для обеспечения безопасности человека и окружающей среды, так и в различных отраслях промышленности. Эффективность углеродных сорбентов зависит от их пористой структуры, характеризующейся такими параметрами как удельная поверхность, объем микро-, мезо- и макропор, распределение пор по размеру, эффективный радиус пор, характеристическая энергия адсорбции. Для оценки сорбционной активности пористых материалов, в нашей стране и за рубежом наиболее часто определяют такие характеристики как адсорбция по метиленовому голубому, иодное число, время защитного действия по различным компонентам в газовых и жидких средах, количество кислотных и основных центров на активной поверхности адсорбентов, сорбционную способность по катионам и анионам различных веществ, сорбционную способность по органическим веществам различных классов из газовых и жидких сред и др.

Традиционные, наиболее масштабно применяемые синтетические сорбенты – активные угли, получают из широко востребованного сырья – ископаемого угля (преимущественно каменного угля, определенных марок), угля-сырца (преимущественно древесина из березы), торфа и др.

Альтернативой является получение сорбционно-активных углеродных материалов с определенной пористой структурой из различного рода углеродсодержащих техногенных отходов.

Утилизация отходов является в настоящее время одной из глобальных проблем человечества. Отходы образуются как на стадии производства продукции, так и на стадии ее потребления, и делятся на отходы производства и потребления [1]. Наиболее представительными [2] по объему и разнообразию отходами являются промышленные производственные отходы. Их структура и характеристика представлена в табл. 1 [3].

Основная масса образующихся отходов — отходы горнодобывающего и горноперерабатыва-

ющего производства (70–80%). Из всего объема добываемых природных ресурсов и минерального сырья используется в конечном итоге всего лишь 5–10%. Как видно из анализа данных табл. 1, все отходы можно подразделить на органические и минеральные (неорганические). К основным видам органических отходов относятся полимерные материалы – отходы химической и перерабатывающей промышленности (пластмасса, покрышки автотранспорта и др.), отходы механической и химической переработки древесины (щепы и опилки, лигнин, ДСП и др.), сельскохозяйственные растительные отходы (косточки плодов, жмых кукурузы, солома и др.), отходы переработки морепродуктов (хитин, хитозан), отходы и недостаточно реализуемые полупродукты нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности (нефтешламы, битумы, коксы и т. п.) и пр. По меткому выражению Д.И. Менделеева: «В химии нет отходов, есть только неиспользованное сырье». Несомненно, что данные органические углеродсодержащие материалы могут служить ценным сырьем для получения продукции высокой потребительской стоимости. К такой продукции относятся сорбирующие углеродные материалы, которые широко применяются во многих отраслях промышленности, в том числе в области экологии, для защиты человека и окружающей среды [4].

2. ПРОИСХОЖДЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АДсорбЕНТОВ

Принципиальная схема получения углеродных адсорбентов может быть представлена следующими взаимосвязанными функциональными стадиями, определяющими прочностные и сорбционные свойства материала (рис. 1). Условия проведения каждого этапа определяют химическое строение, пористую структуру и сорбционные свойства адсорбентов.

Для производства углеродных адсорбентов возможно использование различного рода органических материалов. К ним предъявляются следующие требования:

– наличие в составе материала большого количества углерода. Как правило, чем больше со-

Таблица 1. Источники образования отходов в различных отраслях промышленности

Наименование производства	Основные процессы – источники образования отходов	Основные виды промышленных отходов данной отрасли
Горнодобывающая промышленность	Добыча и первичная переработка полезных ископаемых	Пустые породы, шламы обогатительных фабрик
Металлургическая промышленность	Плавнение, отливка, формование	Лом черных и цветных металлов, окалина, формовочные смеси, шлаки
Металлообрабатывающая промышленность и машиностроение	Изготовление металлических изделий для промышленности, науки и техники	Металлолом, формовочные смеси, гальваншлаки, стекло
Приборостроение	Изготовление приборов различного назначения	Отходы черных и цветных металлов, стекла, пластмассы
Электротехническая промышленность	Изготовление электротехнического оборудования	Отходы черных, цветных и редких металлов, стекла, пластмассы
Производство строительных материалов и стекла	Производство цемента, гипса, стекла, изготовление изделий из камня	Отходы стекла, цемента, глины, керамики, гипса, асбеста, камня, бумаги, абразивных изделий
Химическое и фармацевтическое производство	Изготовление химикатов, включая лаки, краски, взрывчатые вещества, лекарства	Отходы органических и неорганических химикатов, масел, лаков, растворителей, пигментов
Резинотехническая промышленность	Изготовление синтетических каучуков и изделий на их основе	Остатки каучука и пластмасс
Лесопильные и деревообрабатывающие заводы, мебельные комбинаты и фабрики	Изготовление и обработка пиломатериалов, деревянных конструкций	Деревянные отходы, отходы композиционных материалов на основе древесины
Картонно-целлюлозные комбинаты, типографское и издательское дело	Изготовление и переработка бумажных материалов, типографские работы	Отходы бумаги и картона, тканей, наполнителей бумаги, типографской краски, отходы клея
Швейное производство	Раскрой тканей, пошив изделий на их основе	Отходы тканей, ниток, резины, кожи, меха
Предприятия по производству продуктов питания	Переработка, упаковка и перевозка	Отходы мяса, жира, костей, овощей, фруктов, злаковых, бумаги, полимеров, фольги, деревянной упаковки
Коммунальное хозяйство (водоснабжение, водоотведение, теплоснабжение)	Изготовление и эксплуатация систем водоснабжения, водоотведения и теплоснабжения	Обрезки труб, резины, отходы изоляционных и конструкционных материалов, шламы

держание элементного углерода, тем выше выход продукта;

- высокая однородность исходной структуры;
- наличие так называемых летучих (компоненты, которые в процессе пиролиза (карбонизации) удаляются из материала, но в значительной мере способствуют формированию графитоподобной турбостратной структуры карбонизата. Такие соединения, радикалы, представлены элементами H, S, O, N и др.;

- плотность и прочность структуры (является важным требованием при получении активных углей дробленого типа);

- достаточное количество образуемых техногенных отходов, так как выход продукта даже в случае использования качественного исходного сырья составляет не более 30%;

- отсутствие ядовитых элементов, способных к выделению из материала или встраиванию их в структуру активного угля. Причем не всегда примеси в исходном сырье оказывают отрицательное влияние на готовый адсорбент. В ряде случаев при использовании определенных технологических приемов, приведенных ниже, наличие внешних включений способствует процессу активации (химической, каталитической) и целенаправлен-

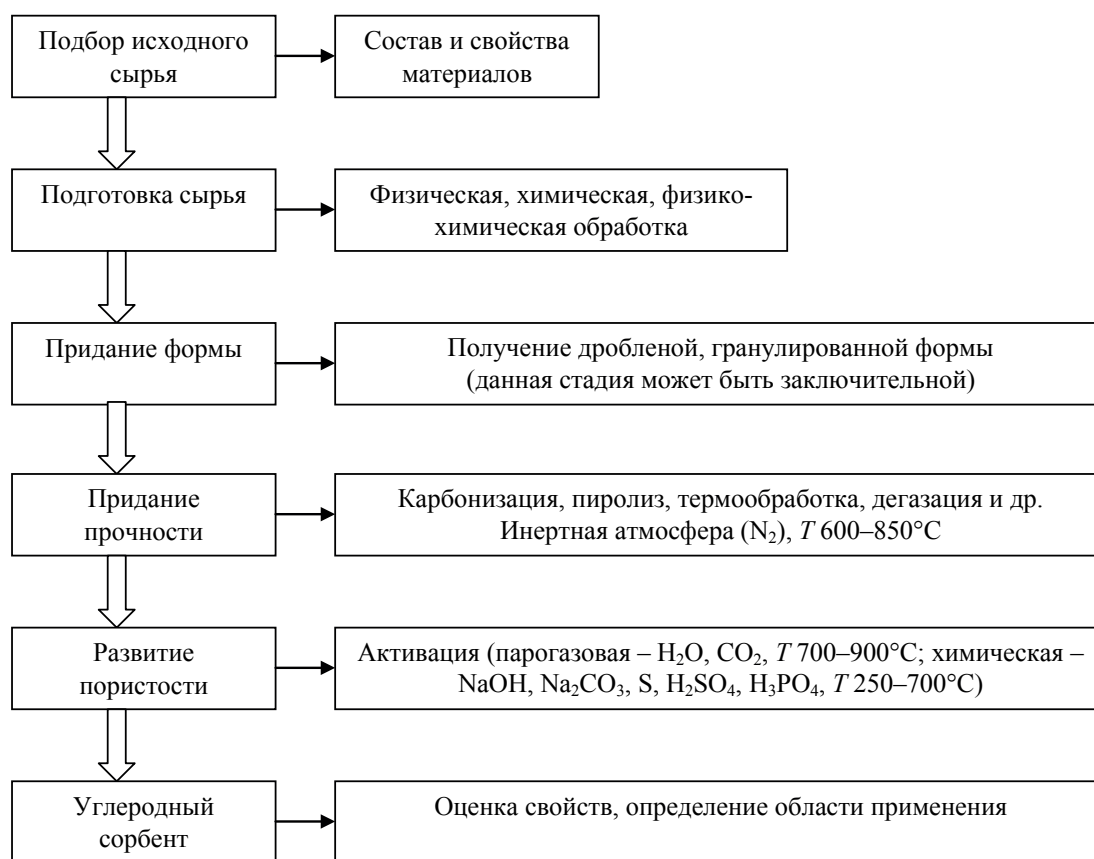


Рис. 1. Принципиальная схема получения углеродных сорбентов.

ному развитию пористой структуры, химическому модифицированию поверхности с образованием дополнительных активных центров, приводящих к появлению у адсорбентов ярко выраженных ионообменных свойств.

В соответствии с этими требованиями, перспективными для получения адсорбентов являются природные или синтетические полимеры различной степени полимеризации и сшитости. К ним относятся ископаемые угли, торф, древесина, скорлупа и косточки плодов, хитин и хитозан, лигнин, пластмассы, резина и пр.

Кроме первых двух примеров, все перечисленные сырьевые материалы представляют собой отходы промышленного или сельхозпроизводства. Их элементный состав представлен в основном углеродом в совокупности с кислородом и водородом. Абсолютно сухая древесина в среднем содержит 49–50% углерода, 43–44% кислорода, 6%

водорода и 0.1–0.3% азота. Близкий состав имеют косточки персика, абрикосов, слив, вишен и других растений. Однако, кроме этого, они содержат цианистоводородную кислоту и амигдалин – глюкозид, генцибиозид нитрила миндальной кислоты, химической формулы $C_{20}H_{27}NO_{11}$. Косточки плодов также содержат большой набор различных витаминов и такие элементы, как калий, кальций, магний, кремний. Подобные примеси и микропримеси в целлюлозных материалах способствуют получению тонкопористых углеродных сорбентов при активации, за счет реализации процесса химической активации. Некоторые материалы, такие, как хитин и продукт его переработки хитозан, содержат в своем составе различные аминогруппы. Данный полисахарид содержит 47–48% углерода, 39–40 % кислорода, 6% водорода и 7% азота. Наличие аминогруппы позволяет предполагать возможность применения его в качестве ионообмен-

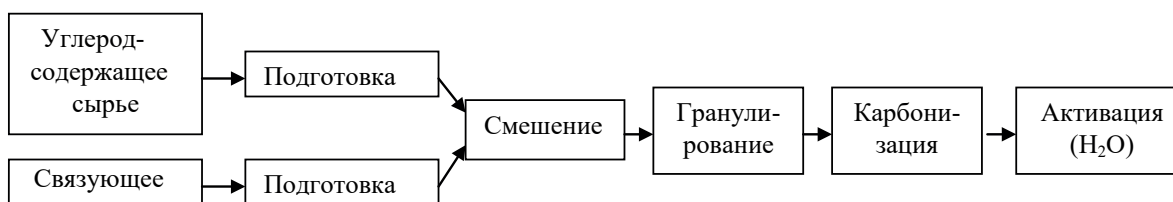


Рис. 2. Блок-схема получения гранулированных активных углей методом парогазовой активации.

ного сорбента. Все эти материалы, как правило, в большей или меньшей степени, характеризуются наличием неорганической составляющей. Ее количество составляет в зависимости от вида материала от 0.5 до 10 мас%.

3. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – ХИМИЧЕСКАЯ БАЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Преимуществом данных материалов перед иными видами сырья является их упорядоченная структура, что способствует получению углеродных адсорбентов с регулярной пористой структурой со значительным объемом микропор. Также в пользу применения полимерных материалов для получения углеродных адсорбентов говорит достаточно высокое содержание углерода в полимерах.

Полимерные отходы, представляющие собой обрезки материалов, образующиеся при изготовлении изделий в различных отраслях промышленности, а также изношенные вышедшие из эксплуатации полимерные изделия представляют большой интерес как сырье для получения углеродных адсорбентов. Обычно препятствием к использованию полимеров для синтеза углеродных адсорбентов выступает их значительная стоимость, в то время как отходы полимерных материалов свободны от этого недостатка. Трудности организации производств углеродных адсорбентов на основе полимерных отходов заключаются в проблеме их классификации по видам в объемах, достаточных для организации объема производства приемлемого по экономическим показателям.

Одним из наиболее масштабных видов полимерных отходов являются автомобильные шины, представляющие собой каучуки с различными наполнителями.

Результаты проведенных исследований [5], направленных на использование отходов утилизации автомобильных шин в качестве сырья для получения углеродных сорбентов, показали, что переработку отходов утилизации шин целесообразно осуществлять по низкочастотной одностадийной схеме путем измельчения и фракционирования исходного сырья с последующей карбонизацией выделенной фракции. Данная схема получения является классической, характерной для ряда технологий получения гранулированных промышленных углей методом парогазовой активации, и схематично представлена на рис. 2.

При этом в качестве целевой продукции получают дешевый углеродный сорбент для рекуперации паров летучих углеводородов и высококалорийный газ для производственных целей и бытовых нужд. Такие материалы обладают достаточно высокими значениями предельного объема сорбционного пространства и относительно невысокой характеристической энергией адсорбции (до 18 кДж/моль). Так как такие материалы работают в цикловых процессах сорбции-десорбции, то для повышения прочности на истирание их получают в форме гранул с добавлением связующего.

Так, в качестве связующих веществ применяли сульфитно-спиртовую барду (класс лигносульфонатов), обладающую поверхностно-активными и связующими свойствами, выпускаемую в виде 54%-ного водного раствора, низкосернистый нефтяной пек с температурой размягчения ~140°C, получаемый как твердый остаток каталитического крекинга нефти и обладающий спекающими свойствами при термообработке. Пек измельчали до порошкообразного состояния, смешивали в определенных пропорциях с измельченным отходом утилизации шин, смачивая для лучшего гра-

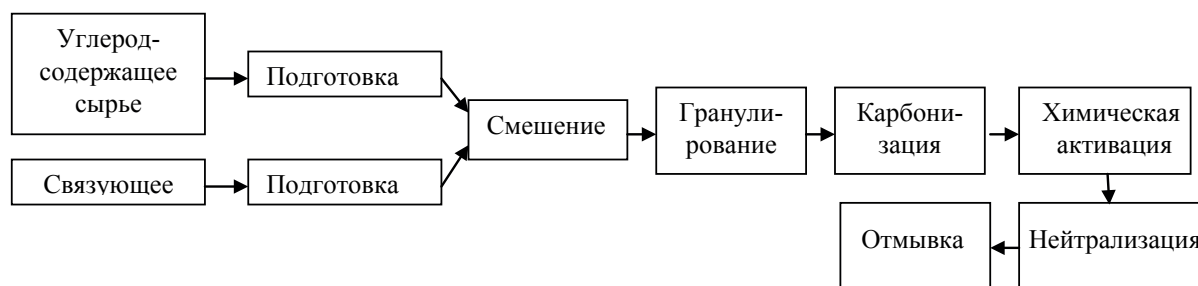


Рис. 3. Блок-схема получения гранулированных активных углей методом химической активации.

нулирования (увеличение адгезии) поверхностно-активным веществом ОП-10, и перемешивали до пастообразного состояния. Полученные пасты разного состава гранулировали в экструдерном грануляторе с получением гранул цилиндрической формы, которые сушили в сушильном шкафу при $90 \pm 5^\circ\text{C}$, карбонизировали при 800°C со скоростью подъема температуры 5–7 град/мин и активировали парогазовой смесью при 800°C в течение 30 мин. Карбонизат имеет развитую структуру пор, в том числе сорбирующих (W_s $0.32 \text{ см}^3/\text{г}$), что говорит о возможности его применения в сорбционных процессах. Использование нефтяного пека в качестве связующего при получении гранулированных сорбентов из отходов утилизации шин позволяет получать карбонизат с высокими показателями прочности и насыпной плотности, активацией которого достигается развитие большого объема сорбирующих пор (W_s 0.45) при сохранении прочности на достаточно высоком уровне. Сорбционная емкость полученного материала по метиленовому голубому достигает 70 мг/г .

Наряду с приемом парогазовой (физической) активации отработанные шины после проведения пиролиза химически активировали щелочными химическими агентами (KOH, K_2CO_3 , NaOH и Na_2CO_3) для получения активных углей [6]. Такой подход также широко используется при получении активных углей и в общем виде может быть представлен схемой (рис. 3). Введение химического модификатора возможно на различных стадиях, но преимущественно обработку исходного сырья активаторами осуществляют на стадии смешения компонентов, так как введение модификатора, как правило, влияет на прочность формируемого материала.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 8 2021

Кроме этого, такие материалы могут адсорбировать NO_x (NO) при низкой температуре (25°C) из моделируемого дымового газа промышленного процесса, причем такие материалы по эффективности удаления NO_x , могут быть сравнимы с промышленными активными углями. Самая высокая эффективность удаления NO составила 75% для активированных углей, полученных из отработанных шин с использованием KOH, что коррелирует с самой высокой площадью поверхности по методу Брунауэра–Эммета–Теллера и самым большим объемом микропор. Активные угли, полученные из отработанных шин с использованием K_2CO_3 , NaOH и Na_2CO_3 , недостаточно эффективны при удалении NO из дымовых газов. Активность адсорбции NO адсорбентами, полученными из отработанных шин, уменьшалась в ряду химических активаторов $\text{KOH} > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3$. Площадь поверхности активного угля повышается с $170 \text{ м}^2/\text{г}$ при температуре активации 700°C , до $243 \text{ м}^2/\text{г}$ при 800°C и до $621 \text{ м}^2/\text{г}$ при температуре активации 900°C . Наблюдается аналогичное увеличение объема микропор от $0.184 \text{ см}^3/\text{г}$ при 700°C до $0.437 \text{ см}^3/\text{г}$ при 900°C . Как увеличение площади поверхности, так и увеличение объема микропор получаемых углеродных адсорбентов напрямую коррелируют с повышением эффективности поглощения NO.

Активные угли из синтетических полимерных материалов характеризуются высокой чистотой, низкой зольностью, регулярной структурой и возможностью прямого формирования пористой структуры [7]. Такие активные угли характеризуются емкостью по иоду $400\text{--}1000 \text{ мг/г}$, насыпной плотностью $0.28\text{--}0.42 \text{ г/см}^3$, активностью по мети-

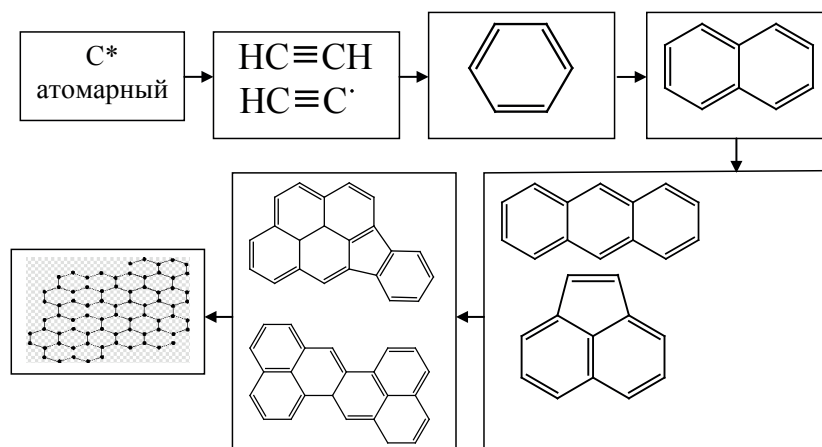


Рис. 4. Схема процесса карбонизации.

леновому голубому 180–320 мг/г. Объем микропор варьировался в пределах 0.12–0.37 см³/г.

Сорбционные свойства активных углей в значительной степени зависят от физико-химических свойств полимерных отходов, но не уступают промышленным маркам активных углей.

В качестве исходного углеродсодержащего сырья использованы связанная резина на основе сополимера стирола и бутадиена, текстильный ламинат (хлопчатобумажная ткань, армированная фенольной смолой и прессованная), наполненный полимер, пропитанный и отвержденный эпоксидной смолой. Было определено влияние строения структурной единицы полимера и его физико-химических свойств на формирование пористой структуры получаемых углеродных адсорбентов, обоснованы требования к химическому составу полимерных отходов как сырья для производства активных углей. Эти требования включают в себя: наличие ароматической составляющей в структуре полимера, расположение бензольных колец в полимерной основе, наличие гетероатомов (кислород, азот), высокий индекс ароматичности и мас-

совое содержание кислорода в полимерной композиции.

В общем виде процесс пиролиза углеродсодержащего сырья может быть представлен схемой (рис. 4), основная задача которого состоит в повышении содержания количества углерода, характеризующегося турбостратным строением.

Для получения активного угля с развитой удельной поверхностью и высокой активностью по *n*-нитрофенолу возможно применение в качестве исходного сырья полиэтилентерефталата (рис. 5) из использованных пластиковых бутылок путем физической активации паром и химической активации гидроксидом калия в контролируемых условиях нагрева и атмосферах. При этом степень развития микро- и мезопористости заметно больше при использовании парогазовой активации. И наоборот, развитие макропористости значительно выше при использовании гидроксида калия.

Сложность получения углеродного скелета из такого типа углеродсодержащих материалов связана с необходимостью значительной перегруппировки структуры в процессе пиролиза, что обеспечивается строго определенными параметрами процесса, решающее влияние оказывает скорость подъема температуры, предельное значение температуры, состав атмосферы, продолжительность контакта промежуточных продуктов в зоне реакции. При оптимальных условиях проведения процесса карбонизации происходит совместное протекание сложных комбинированных реакций,

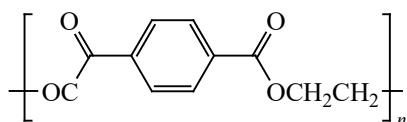


Рис. 5. Молекула полиэтилентерефталата.



Рис. 6. Схема получения углеродных материалов из отходов пластиков.

включающих процессы рекомбинации и синтеза, приводящих к формированию прочного карбонизата.

В общем виде методы получения соответствуют схемам, представленным на рис. 2 и 3 [8]. Для полученных адсорбентов определен химический состав, морфология материала, а также пористая структура и химические свойства поверхности. Углеродные материалы протестированы в качестве адсорбентов для удаления *n*-нитрофенола и/или Fe(III) из водного раствора. Для сравнения также использовался промышленный активный уголь (авторы указывают Darco, 1.5 мм). Выход углерода в процессе приготовления углеродного адсорбента парогазовой активацией ниже 10%, а при активации гидроксидом калия – в диапазоне 24.62–32.07%. Полученные материалы обладают значительным содержанием углерода и очень низким содержанием золы. Площадь поверхности адсорбентов достигает 1235 м²/г при парогазовой активации и не более 1002 м²/г при активации гидроксидом калия. Углеродные адсорбенты из полиэтилентерефталата демонстрируют более высокую адсорбционную активность по отношению к *n*-нитрофенолу, чем промышленный уголь, как с точки зрения скорости адсорбции, так и адсорбционной емкости. Напротив, исследованный промышленный адсорбент действует как лучший поглотитель ионов Fe(III). По сравнению с сорбцией индивидуальных компонентов, одновременное присутствие обоих загрязняющих агентов в растворе практически не влияет на процесс адсорбции, за исключением равновесия для Fe(III).

Вопрос использования полиэтилентерефталатов для получения углеродных адсорбентов был рассмотрен в том числе с позиции практической целесообразности [9]. Наряду с полиэтилентерефталатами исследование охватывает различные термопласты. Отмечается, что низкий выход углерода может сделать производство пористых углей из пластиковых отходов непрактичным, поэтому авторы предлагают альтернативный комплексный

подход для будущих исследований, чтобы пористые угли могли быть получены в качестве побочного продукта при превращении пластмасс в газообразные и жидкие продукты. В работе показана возможность развития методом химической активации в получаемых из полиэтилентерефталатов адсорбентах удельной поверхности до 2240 м²/г и объема микропор 1.10 см³/г с использованием солей и оксидов Ca и Zn, а методом физической активации удельной поверхности – до 1740 м²/г и объема пор 0.93 см³/г. При активации диоксидом углерода удельная поверхность материалов достигала 2468 м²/г, сорбционная емкость по фенолу 291 мг/г, по нафталину – 30 мг/г. Однако выход углерода при этом довольно низок (обычно около 10%), что делает производство углеродных адсорбентов из пластмасс недостаточно привлекательным. Но увязка производства адсорбентов из пластиковых отходов с другими процессами, такими как получение жидкого топлива и газов с высокой теплотворной способностью, может характеризоваться значительным экономическим эффектом.

На основе пластиков, таких как полистирол возможно получения трехмерной (3D) сетчатой структуры пористого углерода с помощью реакции Фриделя–Крафта с отходами полистирола, служащими источником углерода. Данный метод отличается от классических способов получения сорбентов, но в то же время стадия прокалки аналогична условиям проведения процесса карбонизации (рис. 6) [10].

Монодисперсные частицы кремнезема диаметром около 30 нм получали методом Штобера. При этом 5 г пенополистирола растворяли в 100 мл четыреххлористого углерода при рефлюксе с мягким магнитным перемешиванием при 353 К. Затем 10 г частиц кремнезема диспергировали ультразвуком, добавляли 3.34 г безводного хлорида алюминия и перемешивали смесь в течение 24 ч. Для завершения реакции в систему добавляли раствор ацетон–HCl–H₂O (28:9:1). Смесь

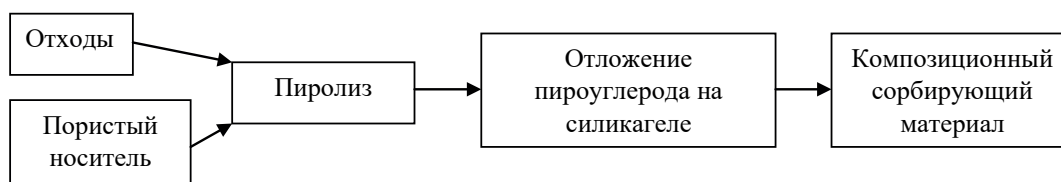


Рис. 7. Схема получения композиционного материала состава пиролитический углерод–силикагель.

центрифугировали и несколько раз промывали EtOH перед сушкой в сушильном шкафу. Полученный продукт прокаливали при 600°C в течение 3 ч в атмосфере N₂. В завершение процесса углеродный продукт обрабатывали HF (10 мас%) для удаления кремнезема. Углеродный материал обладает удельной поверхностью 620 м²/г и равномерным мезопористым распределением в объемной фазе. Вследствие высокой удельной поверхности и развитой пористой структуры 3D-сети, подготовленный пористый углерод показал отличную электрохимическую емкость около 208 Ф/г при плотности тока 1 А/г. Большая плотность энергии 22.5 Вт·ч/кг была получена при плотности мощности 1024.4 Вт/кг. Также, материал продемонстрировал высокое удержание емкости на 94.3% в течение 5000 циклов при плотности тока 5 А/г в качестве электродных материалов.

Для получения углеродного адсорбента, обладающего развитой монодисперсной мезопористой структурой, характеризующейся гидрофобностью и способностью к дисперсионным взаимодействиям с адсорбируемыми молекулами используется прием осаждения формирующегося углерода на активной поверхности неорганического носителя. По такой схеме (рис. 7) получены композиционные гранулированные адсорбенты на основе силикагеля и отходов различных полимеров при их совместной термообработке при температурах 400–800°C, что ведет к осаждению пиролитического углерода на поверхности и в порах носителя [11].

Для получения таких материалов возможно использование в качестве отходов полимерных материалов: полиэтилен, полипропилен и полиуретан (и его негорючая разновидность – полиизоцианурат). Подобный прием привел к получению минерально-углеродных адсорбентов, которые можно отнести к преимущественно мезо-

пористым. Данные адсорбенты описываются изотермами адсорбции азота IV типа в соответствии с методами Брунауэра–Эммета–Теллера и Баррета–Джойнера–Халенды. Следует отметить близость параметров их мезопор к аналогичным параметрам исходных силикагелей. При этом осаждение на активной поверхности силикагеля пироуглерода ведет к сужению пор. Объем и удельная поверхность микропор, определенные по методу Дубинина–Астахова для мелкопористого силикагеля КСМ, снижаются, а для крупнопористого КСК – сохраняются на уровне исходных носителей. Как следует из результатов исследования, совместная переработка отходов полимеров и крупнопористого силикагеля марки КСК способствует формированию однородно-пористых минерально-углеродных адсорбентов с параметрами, задаваемыми пористой структурой носителя. Пористая структура полученных адсорбентов на основе силикагеля и полиэтилена, и полипропилена представлена в основном мезопорами (96–98% от суммарного объема пор), что характерно для исходного крупнопористого силикагеля, причем значения их удельных объемов пор и поверхностей незначительно уступают аналогичным параметрам исходного силикагеля КСК. Суммарный объем пор полученных материалов составляет 0.84–0.94 см³/г, удельная поверхность 314–321 м²/г, ширина пор 11.0–11.6 нм, характеристическая энергия адсорбции 9.1–10.2 кДж/моль.

4. УГЛЕРОДНЫЕ АДсорбЕНТЫ ИЗ ПОЛУПРОДУКТОВ НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ И НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Как было указано выше, для получения активных углей с развитой пористой структурой и высокой прочностью необходимо использовать исход-

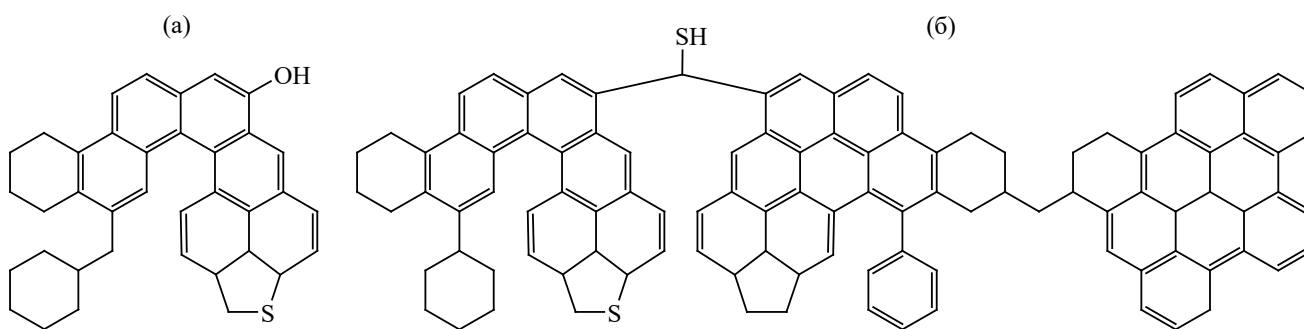


Рис. 8. Фрагмент смолы (а), фрагмент асфальтена (б).

ные материалы с высокими значениями плотности и содержания углерода. К такому сырью относятся отходы и полупродукты с низкой реализацией процессов нефтедобычи и нефтепереработки. Особый интерес представляют материалы, такие, как гудроны и битумы различного состава, нефтяные шламы, пеки, коксы и пр. В их структуре уже изначально имеются полиароматические фрагменты, которые в процессе карбонизации поликонденсируются в графитоподобные сетки (рис. 8).

Для повышения степени организации углеродного сырья и повышения его термореактивности предлагается осуществлять сшивку данных материалов с использованием различных химических воздействий, т. е. преимущественно используются методики получения, включающие стадии химической активации (рис. 3). В частности, из нефтяного кокса может быть получен наноструктурированный углеродный материал путем предварительного окислительного сульфирования кокса серной кислотой в присутствии соли азотистой кислоты на холоде, разбавлении водой и нагревании с целью проведения гидролиза образовавшихся ароматических сульфокислот [12]. Обработанный указанным способом углеродистый продукт после отфильтровывания осадка подвергают плавлению в присутствии гидроксидов металлов первой (Ia) группы и последующей карбонизации полученного расплава в инертной или восстановительной среде, образованной газами карбонизации, при 600–1000°C. Для развития удельной поверхности применяют предварительную химическую модификацию структуры угля в реакциях с окислителем ($H_2SO_4-NaNO_2$), что обеспечивает дополнительное образование новых структурных фрагментов

и O-, N-, S-содержащих функциональных групп (сшивающих мостиков). В результате достигается значительная реорганизация исходной структуры угля во всем объеме угольной матрицы. В ходе карбонизации в присутствии щелочи деструкция сопровождается формированием системы новых связей между структурными фрагментами с образованием вторичной графитоподобной структуры.

Подобный прием получения высокопористого углеродного адсорбента, характеризующегося удельной поверхностью, определенной методом Брунауэра–Эммета–Теллера по адсорбции азота, 3150 м²/г, объемом микропор – 1.10 см³/г, заключается в смешении размолотого нефтяного кокса с концентрированной серной кислотой с добавлением нитрита натрия [13]. Смесь нагревают до прекращения выделения оксидов азота, разбавляют водой и упаривают до 1/3 от первоначального объема, после чего осадок отфильтровывают и промывают водой до нейтрального значения pH. Полученный материал смешивали с гидроксидом натрия, удаляли воду и далее смесь нагревали до 700°C, затем охлаждали до комнатной температуры. Карбонизат промывали до нейтральной среды и сушили при температуре 105–115°C. Выход углерода достигает 20 мас%.

Для получения радиационно-стойких катионитов со статической обменной емкостью до 5.91 мг-экв/г и механической прочностью до 95% предлагают использовать привитый сополимер асфальтита и акрилонитрила [14]. Данные адсорбенты отличаются более высокими сорбционными свойствами в сравнении с промышленным углеродным адсорбентом СКТ при сорбции серебра

Таблица 2. Характеристики адсорбентов

Марка адсорбента	Объем пор, см ³ /г		Прочность по МИС-60-8, %
	микро	мезо	
СГ-30	0.38	0.05	80
СГ-32	0.39	0.09	78
СГФ-25	0.29	0.12	85
СГФА-42	0.25	0.21	80
СГФМ-26	0.32	0.14	87

из многокомпонентных полиметаллических растворов. Коэффициент селективности по серебру достигает 3.55 по сравнению с 1.85 для угля СКТ. Прочность материалов на истирание достигает 90–95%. Получение адсорбентов, с введением в состав шихты сополимера, проводилось по традиционной промышленной схеме.

Применение в качестве исходных материалов жидких продуктов переработки сланца – сланцевой смолы и сланцевых фенолов (смесь алкилрезорцинов), и их растворов в техническом фурфуроле, используемых в качестве нового связующего, способствует получению углеродных адсорбентов с высокой механической прочностью (до 97%), микропористостью (до 0.70 см³/г) и более высокой сорбционной способностью по сравнению с промышленными адсорбентами [15]. Полученные углеродные адсорбенты характеризуются высокой прочностью (87%), превосходящей прочность промышленного угля АГ-2 (80%). При этом объемы характерных типов пор (микро-, мезо- и макро-) составляют, соответственно, 0.37, 0.21 и 0.21 см³/г. Для АГ-2 данные параметры равны 0.29, 0.05 и 0.25 см³/г соответственно. Для полученного адсорбента и АГ-2 статическая емкость по толуолу составляет 196 и 50 г/л соответственно. Емкость активного угля из сланцевой смолы по Au равняется 6.0 мг/г в то время, как для промышленных углей КАД-иодный и СКТ данная величина составляет соответственно 2.6 и 2.1 мг/г. Получение углеродных адсорбентов осуществлялось по стандартной схеме путем смешения шихты со сланцепродуктами в двухлопастном смесителе при 50–60°C с дальнейшим гранулированием полученной пасты на шнек-прессе (фильеры 2.5 мм). Далее гранулы сушили при 100–120°C и термообработывали в атмосфере СО₂ при повышении температуры от 650 до 900°C.

Использование сланцевых фенолов (смесь алкилрезорцинов) при их поликонденсации с полиэтиленполиаминами и фурфуролом дает возможность получить амфолиты, характеризующиеся статической обменной емкостью (СОЕ) 3.5–6.6 мг-экв/г по 0.1 н. Н₂SO₄ и 1.3–2.0 мг-экв/г по 0.1 н. NaOH [16].

Поликонденсация сланцевых фенолов с гексаметилентетрамином и акриловой кислотой с дальнейшим радиационным воздействием ведет к получению полифункциональных катионитов емкостью до 7.5 мг-экв/г. На основе поликонденсатов сланцевых фенолов (амфолитов) возможно с использованием традиционных приемов (рис. 2) получение углеродных адсорбентов характеризующихся развитой микропористостью ($V_{\text{ми}}$ 0.28–0.30 см³/см³). Данные адсорбенты отличаются наличием значительного количества гетероатомов (до 16%), что ведет к формированию адсорбентов, характеризующихся в 2 раза более высокой по сравнению с КАД-иодным сорбционной и селективной способностью при извлечении золота из многокомпонентных растворов.

Перспективные материалы, полученные из сланцевых смол и фенолов, также были охарактеризованы по другим компонентам [17]. Углеродные адсорбенты имеют следующие показатели: по рафинадной патоке – 95–98%, по бензолу – 311–315 мг/см³, по фенолу – 326 мг/г, по оксиду углерода – 40 см³/см³. Пористую структуру полученных материалов определяли (табл. 2) по изотерме адсорбции бензола при 20°C.

Структура микропор характеризуется размерами более 0.58 мм. Обладая развитой микропористой структурой (W_0 достигает 0.42 см³/г), данные образцы (адсорбент СГ-32) превосходят по ее параметрам такие промышленные активные

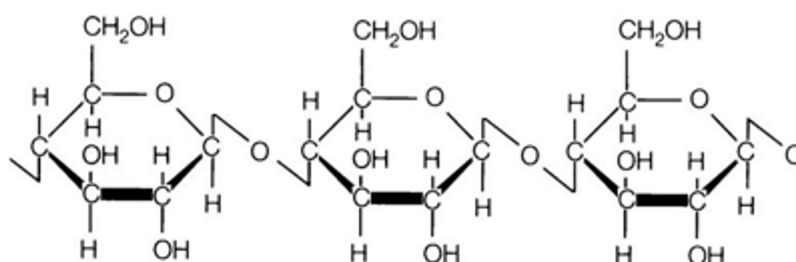


Рис. 9. Фрагмент молекулы целлюлозы.

угли, как БАУ, КАД-иодный, АГ-2, АР-3. Широкое распределение микропор, характеризующее высокими значениями константы B (более 1×10^{-6}), и развитая мезопористая структура ($V_{\text{ме}}$ 0.05–0.09 $\text{см}^3/\text{г}$) позволяют рекомендовать эти сорбенты для сорбции органических растворителей. Хорошая прочность (80%) позволяет применять их в проточном режиме. Динамическая емкость адсорбентов по бензолу составила 311 $\text{мг}/\text{см}^3$ для СГ-30 и 315 $\text{мг}/\text{см}^3$ для СГ-32. Учитывая, что динамическая емкость по бензолу для промышленного адсорбента АР-3 равна 115 $\text{мг}/\text{см}^3$, а для адсорбента на основе сополиконденсата сланцевой смолы с фурфуролом – 130–140 $\text{мг}/\text{см}^3$, можно считать, что углеродные адсорбенты СГ-30 и СГ-32 превосходят известные промышленно выпускаемые адсорбенты по сорбционным свойствам в 2–3 раза.

Для удешевления стоимости активированных углей возможно проведения валоризации исходных углеродсодержащих материалов путем их совместной переработки с другими отходами, например, путем термической переработки смеси нефтепродуктов и органической углеродной биомассы [18]. При таком подходе получают пористые твердые продукты с равномерным размером частиц и распределением пор по размерам. При установленных оптимальных условиях прототипы активированного угля (торговые марки ISQDON, ACW Ag и ACW Al) производятся в экспериментальных масштабах из смешанной биомассы, запасов нефтяных отходов и низкосортного угля. Площадь удельной поверхности получаемых материалов колеблется в пределах 600–1100 $\text{м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор достигает 0.32–0.47 $\text{м}^3/\text{г}$, а выход углерода составляет от 21 до 27%.

Разработан коактивационный подход к переработке твердых и жидких смешанных отходов,

направленный на получение пористых твердых ценных вторичных продуктов. Оптимизированы условия совместной активации в тройных композитных системах отработанные нефтепродукты-отходы-биомасса-D-класс и шлам переработки угля-биомасса-D-класс угля. В соответствии с лабораторным регламентом, оптимальными условиями являются следующие: прямая высокотемпературная активация паром (850°C в течение 2 ч) либо двухступенчатая активация путем низкотемпературной карбонизации (при 350°C в течение 3 ч в инертной атмосфере) с последующей высокотемпературной активацией паром (при 850°C в течение 2 ч). Оптимальный состав исходных сырьевых смесей состоит из 25% лузги подсолнечника, 25% угля марки D и 50% нефтяных отходов либо алифатической нефти, либо ароматической смолы (шлам переработки угля) и ~10 мас% бинарной эвтектики карбонатов K/Na. Карбонаты K/Na предотвращают образование кокса и развивают пористую структуру получаемых активированных углей. Свойства новых углеродных материалов сравнимы с коммерческими активированными углями. Однако процесс с использованием двухступенчатой активации, то есть высокотемпературной активации с предварительной карбонизацией, более эффективен для получения однородных углеродных структур.

5. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ – ОСНОВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Как уже отмечалось, одним из перспективных сырьевых материалов для получения углеродных адсорбентов является древесина, главным компонентом которой выступает целлюлоза – природный линейный гомополисахарид с высокой молекулярной массой (рис. 9).

Древесина является сырьем для получения древесных активных углей марок БАУ, ОУ, ДАК. Содержание целлюлозы как в хвойных, так и в лиственных породах древесины составляет 45–55%. Однако для производства промышленных углей используется древесина [как правило, береза, определенного возраста (7–10 лет)] процесс получения из которой активных углей ведут из отходов значительного размера. Отходы древесины характеризуются, во-первых, малыми размерами (щепа, опилки), а, во-вторых, значительным количеством примесей (кора, листья), что создает дополнительные трудности для ее переработки в качественный углеродный адсорбент.

Имеется достаточно много технологических приемов получения углеродных адсорбентов из древесных отходов. Чаще всего такие активные угли обладают развитой микропористой структурой, получают в виде порошкообразных или дробленых форм и применяются для очистки жидких сред (осветляющие угли).

Например, активные угли, полученные методом парогазовой активации в стандартных условиях [19], с выделением целевой фракции более 1 мм древесного угля из отходов лесозаготовок смешанной древесины (березовая и осиновая древесина: ветки, сучья, вершины), испытаны при адсорбции ПАВ из водных растворов: анионных (волгонат, углепен, нейтрализованный черный контакт) и катионного (катамин АБ). Исходные сточные воды имели следующие характеристики (мг/л): ПАВ 52–130, фенолы 0–5, ХПК 1020–1200 мг О/л. После фильтрации через слой активного угля содержание примесей значительно упало: для анионных ПАВ 0.5–2.0, фенолов 0–0.01, ХПК 510–560 мг О/л, что соответствует нормам сброса в горколлектор.

Углеродные сорбирующие материалы, активно поглощающие катионы цветных металлов из водных сред, получали [20]: (1) из отходов (щепа древесины, сучья, ветки, очищенные от зелени) лесозаготовок древесины березы *Betula pendula* (береза повислая); (2) из отходов (преимущественно из щепы) древесины лиственницы сибирской *Larix sibirica Ledeb*; (3) из коры березы; (4) из коры лиственницы; (5) из коры пихты сибирской *Abies sibirica Ledeb*. Древесный уголь-сырец получали пиролизом в стандартных условиях при 700°C с дальнейшей парогазовой активацией сырца в ре-

акторе кипящего слоя при температуре 850°C, длительность активации 0.5 ч, содержание кислорода и пара в парогазовой смеси составляло 5 и 35% соответственно. Пиролиз и активация коры и щепы березы, лиственницы и коры пихты позволили получить углеродные адсорбенты, сорбционная емкость которых при извлечении хрома(VI) из водных растворов составила от 25.06 до 49.8 мг/г.

Другим примером получения качественных углей для очистки водных сред является использование в качестве сырья коры лиственницы, которая подвергалась совмещенной карбонизации-активации в реакторе псевдооживленного слоя [21]. При этом показано, что повышение скорости нагрева коры от 5 до 800 град/мин при пиролизе уменьшает выход активных углей и снижает их удельную поверхность и объем пор. Наибольшая сорбционная активность отмечается для углеродных сорбентов, полученных низкоскоростным пиролизом коры с изотермической выдержкой в течение 60 мин при 600°C и последующей ее активацией диоксидом углерода при 850°C в течение 30 мин. Проведение процесса в оптимальных условиях низкоскоростного процесса приводит к формированию пористости углей, равной 0.29 см³/г, и удельной поверхности 254 м²/г. При этом сорбционная активность по иоду достигает 43.7 мас%, а по метиленовому голубому 281.2 мг/г, что превышает требования к аналогичным характеристикам осветляющих углей типа ОУ-А.

При изменении параметров получения, приводящих к развитию пористой мезо- и макроструктуры возможно применение таких углеродных адсорбентов для очистки водных сред от коллоидной нефти. Так, на основании двухпараметрической модели были определены [22] оптимальные условия ($T_{\text{опт}}$ 205°C и $P_{\text{опт}}$ 3.0 МПа) получения нефтяных сорбентов из отходов окорков осины (содержание коры и осины – 1:1). Процесс получения реализовался методом взрывного автогидролиза в среде водяного пара. Сырье предварительно сушили до воздушно-сухого состояния (8–10%), после этого подвергали измельчению на дезинтеграторе марки 8255 Nossen (Германия) до фракции 0.5–1.5 мм. Нефтеемкость полученных адсорбентов определяли по сырой нефти Тюменского месторождения (ρ 0.85 г/см³) при 20°C. Установлено, что расчетная нефтеемкость (4.28 г/г) сопоставима

с величиной нефтеемкости (4.30 г/г) сорбента, полученного взрывным автогидролизом при данных условиях.

Для получения углеродных адсорбентов также используются материалы на основе выделенной целлюлозы. Для повышения количества активных центров на углеродной поверхности дополнительно используют прием окисления, что способствует повышению ионнообменных характеристик получаемых материалов. Активные угли и углерод-минеральные композиты синтезированы на основе порошковой целлюлозы с использованием метода жидкофазного окисления азотной кислотой и перекисью водорода [23]. Установлено, что количество функциональных кислородсодержащих поверхностных группировок зависит от состава исходного углеродного материала. Жидкофазное окисление перекисью водорода активного угля, полученного из порошковой целлюлозы, способствует росту значений СОЕ (статической обменной емкости) до величины 2.6 мг-экв/г, что в 2 раза выше данной характеристики для промышленного угля БАУ-А. Окисление полученного углеродного адсорбента азотной кислотой протекает аналогично окислению БАУ-А, при этом значение СОЕ достигает 4.5 мг-экв/г.

Также из отходов древесины получают адсорбенты для очистки воздуха от раздельного и совместного удаления SO_2 и NO_x , удаления H_2S и летучих органических соединений. Для получения активного угля может быть использована лигноцеллюлозная биомасса [24]. Проведение процесса получения активного угля в стандартном режиме карбонизации и парогазовой активации позволило получить адсорбент с площадью поверхности и объемом пор до 3000 $\text{m}^2/\text{г}$ и 1.5 $\text{cm}^3/\text{г}$ соответственно, который можно считать хорошим сорбентом. Преобразование лигноцеллюлозной биомассы в активированный уголь может решить разноплановые экологические проблемы, такие как утилизация сельскохозяйственных отходов и борьба с загрязнением воздуха.

Перспективным сырьем для получения углеродных адсорбентов является лигнин – продукт переработки древесины с использованием приема перколяции разбавленной серной кислоты через слой диспергированной древесины.

Получение адсорбентов из лигнина может реализовываться с применением различных технологических приемов, представленных на рис. 2 и 3. Одним из специфических и перспективных методов получения высокоэффективных углеродных сорбентов из лигнина является проведение химической активации с применением неорганических добавок. Применение химических реагентов способствует переструктурированию, направленному на отщепление простых радикалов и функциональных групп от ароматических колец (рис. 10), с последующим получением в режиме карбонизации полиароматических структур.

Обработка лигнина избытком гидроксида натрия ведет к получению порошкообразных углеродных сорбентов, удельная поверхность которых достигает 2024 $\text{m}^2/\text{г}$, при объеме микропор 0.77 $\text{cm}^3/\text{г}$ [25].

Для получения углеродных адсорбентов из лигнина также может применяться метод парогазовой – физической активации [26]. В качестве исходного сырья для получения углеродных адсорбентов использовался гидролизный лигнин Красноярского биохимического завода со следующими характеристиками: влажность – 3.6%, зольность – 1.6%, V^{daf} – 63.4%, C^{daf} – 72.3%, H^{daf} – 4.1%. В процессе получения углеродного адсорбента гидролизный лигнин подвергался пиролизу в токе азота при подъеме температуры до 500, 600 и 800°C и выдержке в течение 1 ч. Выход карбонизованного продукта составил 36–38%. Далее проводилась парогазовая активация карбонизата при температуре 800°C и длительности 0.5 ч с подачей водяного пара (50 об%, остальное – азот). Определение адсорбционной емкости углеродных адсорбентов показало, что по уксусной кислоте ее значение в 1.2–1.4 раза выше по сравнению с муравьиной кислотой (0.7–0.8 и 1.0–1.1 ммоль/г по муравьиной и уксусной кислотам соответственно при равновесной концентрации алифатических кислот 4–5 ммоль/л). Адсорбция анионного ПАВ волгоната на углеродном адсорбенте из лигнина выше в 1.3–1.5 раза величины адсорбции катионного ПАВ катамина АБ (11–16 мг/г катамина АБ и 16–23 мг/г волгоната при равновесной концентрации ПАВ 25–50 мг/л).

Большой интерес представляет получение из лигнина серосодержащих сорбентов, перспектив-

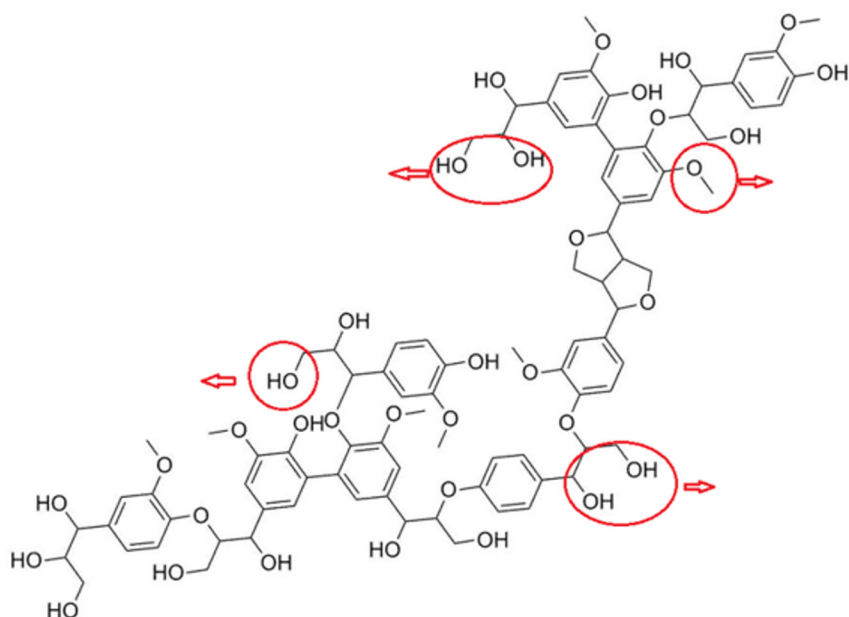


Рис. 10. Фрагмент молекулы лигнина.

ных для очистки водных сред от катионов цветных металлов. В частности, показана возможность получения серосодержащих сорбентов из лигнина, хлорорганических отходов производства эпихлоргидрина и полисульфида натрия [27]. Исследование возможности применения полученных сорбентов для извлечения соединений цинка и кадмия из водных растворов и показало высокую эффективность данных процессов. Модели экстракции хорошо согласуются с регрессионными моделями, которые также могут быть использованы для математического описания изотерм адсорбции и кинетических кривых. Наиболее эффективная сорбция реализуется при 20°C в диапазоне pH 0.5–3.0 и 1–5 для ионов Zn и Cd соответственно. Сорбционная активность полученного сорбента равна 423 и 445 мг/г для цинка и кадмия соответственно. Полученные уравнения регрессии обеспечивают достаточную научную основу для проектирования очистных сооружений сточных вод, направленных на извлечение соединений цинка и кадмия.

Разработан близкий по составу серосодержащий сорбент на основе лигнина и хлорорганических отходов производства эпихлоргидрина и полисульфида натрия, эффективно извлекающий ионы тяжелых металлов (в том числе цинка и кадмия) из водных растворов [28]. Для получения

сорбирующего материала лигнин подвергают воздействию хлорной воды с дальнейшей обработкой полисульфидом натрия, схематично процесс представлен на рис. 11.

При этом образуются сорбенты, содержащие 2.4–12.5% серы. Их сорбционная способность по тяжелым металлам Ni, Zn, Cd, Pb, Hg, Cu, Co составляет 452, 423, 462, 417, 467, 411 и 452 мг/г соответственно, что, как отмечают авторы, выше, нежели емкость материалов, полученных без использования хлорорганических отходов.

Показана эффективность применения фуллеренов в качестве модифицирующего агента при получении активных углей из гидролизного лигнина [29]. Модифицирование фуллеренами проводили из их водного раствора, в качестве фуллеренов применяли экстракт фуллеренов C_{Σ} , представляющий собой смесь фуллеренов C_{60} (89%), C_{70} (10%) и высших фуллеренов (1%) производства ОАО ИЛИП (Санкт-Петербург). В расчетное количество фуллерена (необходимое для получения активного угля, содержащего 0.001% фуллеренов) добавляли краун-эфир в количестве 2 г на 1 кг активного угля и необходимое количество дистиллированной воды. Полученную смесь подвергали воздействию ультразвука в течение 20 мин. Введение фуллеренов в активный уголь на основе ги-

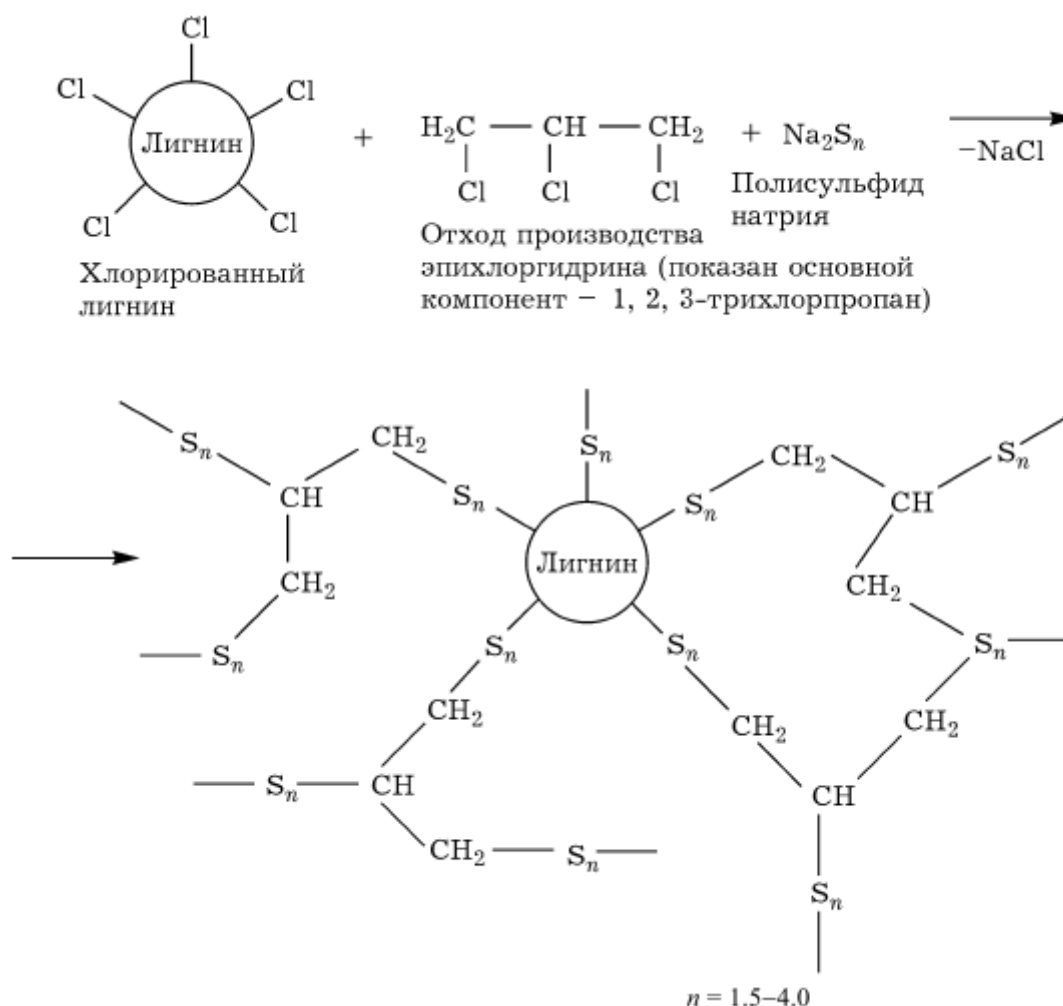


Рис. 11. Схема образования сорбента из хлорлигнина [28].

дрозного лигнина на стадии его получения приводит к развитию пористой структуры адсорбента, при этом предельный объем сорбционного пространства увеличивается на 30–40%, объем мезопор – в 1.6–1.7 раза. Модифицирование активных углей фуллеренами в процессе получения адсорбентов из лигнина повышает их гидрофобность на 25% и поглощательную емкость при адсорбции органических и неорганических соединений из воды в 1.1–2.0 раза.

6. ХИТИН И ХИТОЗАН, КАК ИОНООБМЕННЫЕ СОРБЕНТЫ

Для очистки жидких сред от катионов, анионов, радионуклидов широко применяются ионообмен-

ные сорбенты, поглощательные свойства которых обусловлены наличием различных функциональных центров, способных к замещению или хелатированию. Так, хитин, аминоксидное целлюлозы, находящийся в панцирях морских рачков, водорослей, грибов, представляет большой интерес как сорбент, основные поглощательные характеристики которого обусловлены наличием вторичной аминогруппы [в молекуле целлюлозы при втором атоме углерода гидроксильная группа заменена группой $\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$]. Обработка хитина щелочами ведет к отщеплению ацетильной группы CH_3CO и замещению ее атомом водорода с образованием первичной аминогруппы NH_2 .

Оба этих материала характеризуются высокими сорбционными характеристиками по отношению

к тяжелым металлам, радионуклидам и органическим соединениям, поглощение которых хитином и хитозаном определяется механизмом комплексообразования. В этом направлении проведено достаточное количество исследований.

Подробно изучен компонентный состав биомассы *S. avermitilis*, который включает авермектин, липиды, белки и полисахаридный комплекс (муреин). При этом показано, что в составе липидов *S. avermitilis* присутствуют преимущественно насыщенные жирные кислоты (86%). При этом отмечается одинаковое содержание мононенасыщенных (пальмитиновая и вакценовая) и полиненасыщенных (линолевая и α -линоленовая) жирных кислот, которое составляет около 7% [30]. Проведенные исследования выявили значительное количество жирных кислот с разветвленной цепочкой (изоформы), которое превышает 70% от общей суммы жирных кислот. Из биомассы *S. avermitilis* выделен полисахаридный комплекс, проведен его анализ методом ИК-спектроскопии и установлено, что полисахаридный комплекс *S. avermitilis*, как и хитин-глюкановый комплекс из таллома эпигейного лишайника вида *Cladonia rangiferina*, построен из звеньев хитина – β -N-ацетилглюкозамина. При этом выявлены высокие сорбционные свойства по отношению к основным (метиленовый голубой) и кислотным (конго красный) красителям полисахаридного комплекса (муреин), характеризующегося полиамфолитной природой. Сравнительные исследования показали, что сорбционная емкость полисахаридного комплекса *S. avermitilis* по данным красителям в 2.8–7.6 раз превышает аналогичную характеристику хитин-глюканового комплекса *Cladonia rangiferina*. Такие показатели определяются большим содержанием в структуре муреина активных функциональных групп, которые представляют собой сорбционные центры и формируют высокую сорбционную способность данных материалов.

Из подмора медоносных пчел получены [31] образцы хитин-меланинового комплекса и определены их некоторые физико-химические характеристики. Установлена зависимость сорбционных свойств хитин-меланиновых комплексов по отношению к радионуклидам от их способа выделения и очистки. Изучено взаимодействие полученных комплексов с радионуклидами ^{233}U и ^{90}Sr в рас-

творях. Коэффициент распределения K_d ^{233}U и ^{90}Sr при сорбции составляет 5100 и 640 мл/г соответственно, а степень извлечения данных радионуклидов (R , %) 98.1 и 86.5 соответственно.

Из высших базидиальных грибов (*Higher Basidiomycetes*) получены образцы хитин-меланин-глюканового комплекса Микотон, с использованием которого исследованы закономерности сорбции U, Pu, Am и Eu [32]. Определены основные сорбционные характеристики, такие как статическая обменная емкость и константы сорбционного равновесия. Рассчитан безразмерный критерий Био Bi , на основании которого сделано заключение о том, что кинетику сорбции радионуклидов определяет в основном внешняя диффузия к активным центрам сорбента. На этом основании предположено, что поглощение на хитин-меланин-глюкановом комплексе Микотон комплексных ионов металлов U, Pu и Eu существующих в растворе, реализуется как за счет комплексообразования, так и за счет осаждения продуктов их гидролиза на поверхности сорбентов. Также предполагается, что механизм связывания U и Eu может быть обусловлен их координацией с атомами кислорода спиртовых групп. При очистке растворов с низкими концентрациями коэффициенты распределения K_d ^{233}U , ^{239}Pu и ^{241}Am составили 2600, 1100 и 1200 мл/г соответственно.

Также показана возможность сорбции Pu и Np хитином, хитозаном и хитинсодержащими материалами [33] из сильнощелочных (1–4 моль/л NaOH) растворов в статическом и динамическом режимах в присутствии значительных количеств NaNO_3 . Коэффициент распределения (1%) для Pu(IV) практически не изменяется с повышением концентрации NaOH от 1 до 4 моль/л и равен 3000–6000 $\text{см}^3/\text{г}$ для различных хитин-содержащих сорбентов. В случае Np(V) K_d снижается для различных сорбентов с 2000–4000 до 600–1200 $\text{см}^3/\text{г}$ с повышением концентрации щелочи. Эксперименты с растворами, моделирующими составы реальных жидких радиоактивных отходов [моль/л: NaOH 4.0, NaNO_3 10.0, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 3.0 и др., 90°C], показали высокую эффективность хитинсодержащих материалов для извлечения Pu из такого типа растворов. Коэффициент распределения составил около 2850 $\text{см}^3/\text{г}$, ресурс в динамическом режиме – 600 л раствора/кг сорбента. Хитин, использован-

ный в качестве сырья, выделен из панциря атлантического криля путем последовательной обработки 2%-ным раствором NaOH и 5%-ной HCl. Полученный хитин представлял собой белые чешуйки размером 0.8–1.0 мм. Содержание золы – не более 0.5%, протеина – не более 0.1%.

7. СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ СУБСТРАТЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ И ОСНОВЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Активные угли получают из углеродсодержащего сырья как высокой, так и низкой плотности, при этом для получения развитой пористой структуры используют различные технологические приемы в зависимости от вида сырья. В зависимости от свойств получаемых материалов такие сорбенты используются для очистки различных сред от широкого спектра загрязняющих веществ.

В качестве сельскохозяйственных отходов высокой плотности необходимо отметить косточки плодов и скорлупу орехов. Низкой плотностью характеризуются солома, жмых и початки кукурузы, кожура плодов, корневища растений и пр. Применение сырья с высокой плотностью позволяет получать наиболее качественные углеродные адсорбенты. Плотность исходного сырья, как правило, определяет схему получения углеродных адсорбентов: в случае высокой плотности углеродсодержащих отходов применяют парогазовую активацию (рис. 2), в случае низкой – химическую, причем использование химического активатора приводит к повышению прочности получаемого материала за счет разрушения макропористой структуры у исходного сырья (рис. 3).

Сегодня самыми высококачественными активными углями в мире, производимыми по наиболее доступным технологиям, являются активные угли на основе скорлупы кокосовых орехов, которые по своей сути являются отходами [34]. В России аналогом такого высокоплотного сырья, на основе которого могут быть получены высококачественные активные угли, выступает косточка плодов абрикоса и персика (Технология MeKC). В качестве сырья может также использоваться косточка сливы, миндаля, скорлупа кедрового и грецкого ореха и пр.

Несмотря на то, что состав таких материалов в чем-то схож по своей структуре, активные угли, получаемые на их основе, обладают разными параметрами, обуславливающими их применение и для очистки газовых сред от N-содержащих газов, от углекислого газа, и от катионов металлов из водных сред. Удельная поверхность таких адсорбентов варьируется в широком диапазоне от 70 м²/г до более чем 3000 м²/г.

Активация скорлупы грецкого ореха, предварительно пропитанной KOH, при температуре 500–800°C CO₂ дает возможность получить активный уголь, характеризующийся сорбционной способностью по NO₂, достигающей 66.3 мг [35]. При этом наблюдается разнообразный кислотно-щелочной характер поверхности. Удельная поверхность адсорбента достигает 2305 м²/г при объеме пор 1.12 см³/г.

В аналогичной работе пропитка скорлупы сливы KOH с дальнейшей ее активацией диоксидом углерода при температуре 800°C позволяет получать углеродный адсорбент, характеризующийся удельной поверхностью по Брунауэру–Эммету–Теллеру, равной 3228 м²/г, и объемом пор 1.57 см³/г [36]. Данный активированный уголь предназначен для удаления NO₂ из газовой фазы и характеризуется сорбционной емкостью, достигающей 67 мг/г.

В качестве сырья для получения углеродных сорбентов – поглотителей CO₂ использовалась скорлупа миндаля [37]. Изотермы адсорбции чистого CO₂, а также N₂ измерялись при 0, 30, 50 и 70°C до 120 кПа. Два углеродных адсорбента были испытаны в качестве поглотителей CO₂ в условиях, характерных для атмосферы, образующейся в процессе горения (10% CO₂ при атмосферном давлении и 50°C). Оба поглотителя демонстрируют быструю кинетику адсорбции-десорбции и описываются псевдо-моделью первого порядка.

Для активированных углей, полученных из сельскохозяйственных отходов в виде оболочек миндальных косточек (CAS) и апельсиновых корок (COP) [38] оценена кинетика извлечения из водных растворов 2-пиколиновой кислоты. Установлено, что для ее описания хорошо подходит кинетическая модель псевдотортого порядка. Определены константы скорости адсорбции: 6.66×

10^{-4} и 2.51×10^{-5} мг/(г·мин) для CAS и COP соответственно. Для описания адсорбционного равновесия лучше подходит модель изотермы Ленгмюра, чем таковая Фрейндлиха. Максимальная адсорбционная способность по уравнению Ленгмюра составила 166.7 и 288.57 мг/г для CAS и COP соответственно.

Скорлупа кедрового ореха использовалась в качестве сырьевой базы для получения углеродного адсорбента [39]. Зольность полученного сорбента составила 1.7%, суммарный объем пор по воде 0.29 см³/г, удельная поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера – 70 м²/г. На поверхности исходного сорбента присутствуют кислородсодержащие функциональные группы в количестве 0.4 ммоль-экв/г, из них –COOH – 0.14 ммоль-экв/г. Далее сорбент, полученный при 250–300°C, был окислен перекисью водорода электрохимическим способом. Доочистка сточной воды от ионов меди проводилась на нем в статических условиях в течение 24 ч. После очистки от ионов меди за 1 ступень концентрация меди снизилась в 2 раза. Затем раствор с остаточной концентрацией 0.20 мг/л вновь обрабатывали окисленным сорбентом. Остаточная концентрация меди составила 0.002 мг/л.

При исследовании процесса получения активного угля из скорлупы кедровых орехов (орехов сосны сибирской) был подчеркнут экономический интерес, представляемый возможностью совмещения стадий пиролиза и активации по продолжительности процессов в одном аппарате с использованием в качестве активирующего агента водяного пара [40]. Активацию проводили в течение 1–3 ч при температурах 600, 650 и 700°C.

Наряду с сельскохозяйственными отходами высокой плотности, для получения углеродных сорбентов изучены возможности применения отходов низкой плотности. Для получения адсорбентов в этом случае применяют как более затратный метод химической активации, позволяющий получать наиболее эффективные углеродные адсорбенты, так и более дешевый метод парогазовой активации, не позволяющий сформировать развитую пористую структуру материалов при их высокой прочности.

С использованием фосфорной кислоты как химического активатора получены углеродные

сорбенты из кукурузной кисточки [41]. Изучено влияние соотношения пропитки фосфорной кислотой при постоянной температуре активации на характеристики получаемого активного угля. Изменение коэффициента пропитки от 1:1 до 1:5 позволило получить высокую площадь поверхности (1263 м²/г) и большой объем пор (1.592 см³/г) активного угля, полученного из кукурузной кисточки с использованием химического активатора (фосфорной кислоты). Установлено, что соотношение 1:4 является оптимальным исходя из высокой площади поверхности, в то время как 1:5 оптимально с точки зрения объема пор полученного активного угля.

Представляет интерес опыт получения активных углей из жома сахарного тростника с использованием приема термохимической активации [42]. Растительное сырье обрабатывали раствором гидроксида калия концентрацией 1.0–4.0 моль/л и карбонизовали при температуре 600–750°C. Полученный активированный уголь промывали водой для полного удаления остаточных посторонних веществ. Площадь удельной поверхности полученных материалов по методу Брунауэра–Эммета–Теллера составляет 490–510 м²/г. Средний радиус микропор, определенный по методу функционала плотности (DFT), равен 0.684 нм, общий объем микропор – 0.317 см³/г (по модели Дубинина–Астахова 0.680 нм и 0.303 см³/г соответственно). Показано, что адсорбционная емкость химически активированного угля по фенолу увеличена в 3.67 раза, по 2,4-дихлорфенолу в 2.95 раза по сравнению с физической активацией. При этом установлена высокая эффективность разработанных адсорбентов на основе продуктов пиролиза жома сахарного тростника для очистки минерализованной воды от фенола. Выявлено, что с увеличением концентрации хлорида натрия (в диапазоне 0–30%) растет эффективность очистки воды от фенола. Минеральные соли влияют на эффективность очистки воды от фенола в ряду NaCl > KCl > NaBr.

Активный уголь может быть получен с использованием одностадийного процесса химической активации с хлоридом цинка из растительных отходов, таких как древесные опилки, ростовое семя и семена кизила [43]. Изучено влияние параметров активации, таких как температура карбонизации,

коэффициент и длительность пропитки $ZnCl_2$ на свойства конечных продуктов. Полученные активные угли характеризовали изотермами адсорбции азота при 77 К. Показана возможность получения активных углей с удельной поверхностью и поглощательной способностью по метиленовому голубому, достигающими $1825 \text{ м}^2/\text{г}$ и $300 \text{ мг}/\text{г}$ соответственно.

Метод химической активации хлоридом цинка был также использован для получения углеродного адсорбента из отходов переработки томатов [44]. Оценено влияние соотношения пропитки, температуры и времени пиролиза на некоторые характеристики полученных углей и определены лучшие условия производства. Оптимальный активированный уголь получен при соотношении пропитки 6:1, температуре пиролиза 600°C и длительности изотермической выдержки при этой температуре в течение 1 ч. Его характеризует содержание углерода 53.92%, выход 38.20%, площадь удельной поверхности $1093 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор $1.569 \text{ см}^3/\text{г}$, мезопористость 91.78% и средний размер пор 5.92 нм. Адсорбционные характеристики тестировали с использованием красителей метиленовый голубой и метаниловый желтый. Адсорбционное поведение хорошо описывается моделью изотермы Ленгмюра, демонстрируя максимальную адсорбционную способность для метиленового голубого и метанилового желтого 400 и 385 мг/г соответственно. Результаты работы указывают на потенциальное использование полученного активного угля для удаления катионных и анионных красителей.

Предварительная пропитка магнетитом позволила получить намагниченный активный уголь из сельскохозяйственных отходов на основе оболочек семян *Palm Fruit* (русское название плодов graviола) [45]. По данным изученного равновесия, намагниченный активный уголь с малым размером частиц имеет максимальную адсорбционную способность по метиленовому голубому из водного раствора равную $163.3 \text{ мг}/\text{г}$. Кинетика поглощения метиленового голубого намагниченным активным углем существенно хуже таковой для активных углей, полученных без пропитки из-за осаждения магнетита в основном на наружной их поверхности. Однако метиленовый голубой электростатически притягивался к магнетиту, находящемуся

во внутренних порах, и в конечном итоге адсорбировался на границе раздела между магнетитом и гидрофобной поверхностью пор, что приводило к высокой плотности сорбции. Термическая регенерация показала, что равновесная способность удалять метиленовый голубой с помощью намагниченного активного угля была выше, чем для непропитанного адсорбента. Благодаря интерпретации данных термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что энергия десорбции метиленового голубого уменьшена магнетитом, что обуславливает лучшую способность к регенерации для активных углей без пропитки магнетитом.

Развитие данного положения в работе [46] иллюстрируется возможностью использования метода термохимической активации, путем пропитки угля сырья насыщенным раствором КОН с дальнейшей термообработкой. В качестве сырья для получения углеродных адсорбентов использовалась рапсовая солома в качестве одной из возможных альтернатив утилизации сельскохозяйственной продукции, не используемой для других целей. Установлено, что адсорбционные свойства полученного активного угля по иоду и метиленовому голубому в 3 раза и более превышают требования к промышленно выпускаемому активному углю этого класса, полученному методом парогазовой активации. Выявлена неоднозначная зависимость между концентрацией активирующего агента и длительностью процесса на формирование поверхности мезопор адсорбента. При низкой концентрации с увеличением продолжительности процесса удельная площадь поверхности резко возрастает до $2500 \text{ м}^2/\text{г}$ и, наоборот, при высокой концентрации с увеличением продолжительности активации величина площади образующейся удельной поверхности резко уменьшается. Установлено, что адсорбционные свойства как по метиленовому голубому, так и иоду зависят от удельной поверхности, а также от суммарного объема пор и объема микропор адсорбента. Оценена эффективность полученного угля в технологиях детоксикации агропромышленного комплекса. В лабораторных, вегетационных и полевых опытах было показано, что применение данного углеродного адсорбента ведет к активизации ростовых процессов и способствует увеличению урожайности рапса на 25%.

Кремний-кислородные материалы аморфного строения, такие, как диоксид кремния и алюмосиликаты, характеризуются широким спектром применения вследствие развитой пористости, химической инертности и термической стабильности. Они в основном получают из кварца, диатомита, различных по составу силикатов. Но способы получения таких материалов очень дороги и энергоемки. В качестве сырья-альтернативы рекомендуется брать возобновляемые многотоннажные отходы растительного происхождения, которые содержат достаточно много кремния [47]. К ним относятся рисовая шелуха и солома (*Oryza sativa*). Так как в шелухе и соломе риса содержится значительное количество диоксида кремния, в процессе их переработки получают эффективные кремнекислородные адсорбенты многих типов поллютантов в воде, в частности микроорганизмов. В процессе исследования выявлена избирательность кремний-оксидных материалов, полученных из рисовых отходов, в зависимости от вида сырья (шелуха или солома) и условий получения. Иллюстрируется их способность связывать разные по природе бактерии на примере *Escherichia coli*, *Streptococcus aureus*, *Candida albicans*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis*. В качестве эталона использовали промышленно выпускаемые продукты, такие как природный алюмосиликат – вспученный вермикулит – и сорбент Белый уголь, содержащий примерно равные доли кремнезема и микрокристаллической целлюлозы. Проведенные исследования показали, что все кремнийсодержащие образцы, полученные из рисовой шелухи, рисовой соломы и на основе природного вермикулита, иллюстрируют высокую сорбционную способность по отношению к бактериям штаммов *E. coli* и *B. subtilis*. Наиболее высокие сорбционные свойства по отношению к *E. coli* проявили: материал на основе диоксида кремния, полученный окислительным обжигом из обработанной соляной кислотой рисовой шелухи; алюмосиликат натрия, полученный из рисовой соломы, обработанной раствором гидроксида натрия с дальнейшим осаждением силиката раствором сульфата алюминия; вспученный вермикулит Кокшаровского месторождения фракции 0.1–0.25 мм, сравнимый по эффективности с промышленным сорбентом Белый уголь, а также гибридный сорбент, полученный из смеси вспу-

ченного вермикулита с рисовой соломой. Наиболее активными по сорбционной способности к бактериям *B. subtilis* являются образцы, полученные окислительным обжигом из обработанной соляной кислотой рисовой шелухи и гибридный образец, превосходящие по сорбционной способности промышленный Белый уголь.

В ряде случаев для получения активного углерода из сельскохозяйственных отходов применяют метод физической активации. Растительные остатки, формирующиеся при экстракционной обработке корневища и корня элеутерококка колючего, послужили сырьем для получения углеродных адсорбентов методом парогазовой активации [48]. Исходное сырье просеивалось через сито для удаления грубодисперсных образований, после чего увлажнялось, смешивалось с гидролизным лигнином и гранулировалось на шнеке-грануляторе с фильерами диаметром 6.5×10^{-3} м. Гранулы сушились при температуре 595–598 К до воздушно-сухого состояния. Процесс пиролиза и активации вели в вертикальной кварцевой реторте, находящейся в трубчатой муфельной печи. Пиролиз осуществляли без доступа воздуха в атмосфере продуктов реакции при 995–825 К в течение 1.5 ч. Процесс активации вели в атмосфере диоксида углерода при 1100 К до обгара 55–60% (потеря массы угля от исходной). Для сравнительной оценки адсорбционной способности полученного углеродного адсорбента в качестве эталона был использован промышленно выпускаемый активный уголь СКТ из группы углеродных адсорбентов, характеризующихся наиболее развитой пористой структурой, для которого также известен состав кислородсодержащих групп на поверхности. Как видно из данных табл. 3, полученный уголь уступает промышленному СКТ как по объему сорбирующей пор, так и по количеству карбоксильных и основных активных групп на поверхности. В то же время, по наличию фенольных групп эти сорбенты равнозначны.

На примере стрептомицина показана возможность использования полученного активного угля для очистки водных сред. При концентрации стрептомицина не более 25 мг/л, сорбционная способность полученного активного угля практически равняется емкости угля СКТ и составляет примерно 40 мг/г. При повышении концентрации

Таблица 3. Сравнительные характеристики полученного и промышленного адсорбентов

Сорбент	Объем пор, см ³ /г			Кислородсодержащие группы, мг-экв/г			
	ми	ме	ма	фенольные	карбоксильные	альдегидные	основные
СКТ	0.51	0.20	0.28	0.095	0.558	–	0.653
АУ-1	0.35	0.11	0.35	0.096	0.135	0.106	0.154

до 200 мг/л сорбционная емкость угля из корня элеутерококка составляет примерно 130 мг/г, что уступает аналогичной характеристике угля СКТ, которая равняется 200 мг/г. Для расчета равновесной адсорбции стрептомицина при концентрациях его не более 200 мг/дм³ в водном растворе авторы рекомендуют использовать уравнение Дубинина–Радушкевича.

Биочар (уголь, полученный пиролизом без доступа кислорода из растительных отходов), из остатка ферментации гибрида кукурузы, использовали в качестве сорбента для удаления Cd(II), Pb(II) и Zn(II) из водного раствора [49]. Способность биочара к иммобилизованным ионам была исследована методом выщелачивания. Равновесие между образцом биочара и исследуемыми элементами в растворе было достигнуто при времени контакта 30 мин для Zn(II) и 90 мин для Pb(II) и Cd(II). Экспериментальные данные описывались кинетической моделью псевдопервого и псевдосекундного порядков, двух- и трехпараметрическими изотермами в нелинейной форме. Максимальная достигнутая сорбционная емкость составила 30.07 мг/г по ионам Cd(II), 99.44 мг/г по ионам Pb(II) и 40.18 мг/г по Zn(II). Биочар, разработанный для этого исследования, сопоставим с обычным биочаром, дешев, нетоксичен, и экспериментальные результаты показывают, что он является подходящим и эффективным сорбентом для удаления Cd(II), Pb(II) и Zn(II) из водных растворов.

Некоторые остатки растительного происхождения могут использоваться в качестве сорбентов – поглотителей вредных компонентов без термической или термохимической переработки, несмотря на то, что не обладают развитой микропористой структурой и высокими значениями удельной поверхности.

Отходы кожуры фруктов в изобилии доступны в сельскохозяйственной и пищевой промышлен-

ности и изучаются с позиций их использования в качестве адсорбента [50]. Установлено, что апельсиновая и банановая кожура являются наиболее широко изученными адсорбентами, а Pb²⁺ и метиленовый синий являются наиболее эффективно удаляемыми загрязнителями. Изотермы адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха обеспечивают наилучшее совпадение с экспериментальными результатами.

Также адсорбенты из такого типа углеродсодержащего сырья могут применяться для ликвидации разливов нефти в морской среде. Целлюлозное саго (MCS) из коры саго получали путем взаимодействия богатой гидроксильной целлюлозной коры саго (CS) с производным жирной кислоты [51]. Оценка сорбционной емкости, гидрофобности и липофильности MCS и CS показало, что MCS характеризуется наиболее высоким общим объемом пор и высокой гидрофобностью (60%) по сравнению с CS. Исследования адсорбции разливов нефти сравнивались как в деионизированной воде, так и в морской воде. MCS показал более высокую сорбционную способность масла в деионизированной воде, которая через 60 мин составила для MCS 3.0 г/г, а для CS 2.4 г/г. Максимальная сорбционная емкость нефти MCS в морской воде составила 5.7 г/г, что было выше, чем для CS (5.0 г/г). Авторы делают заключение, что MCS является потенциальным недорогим природным сорбентом, который хорошо работает при удалении нефти из морской воды.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение новых технологий активных углей на базе нового сырья и отходов, позволяет решать задачу получения высокоактивных углеродных адсорбентов с развитой удельной поверхностью (удельная поверхность по Брунауэру–Эммету–Теллеру 2000–3000 м²/г) и задачу утилизации мно-

готовнажных отходов органического строения. В качестве основных технологических приемов получения адсорбентов из органических техногенных отходов используются процессы парогазовой и химической активации, в результате чего образуются преимущественно углеродные адсорбенты, характеризующиеся некоторым количеством неорганических примесей. Пористая структура углеродных адсорбентов, получаемых из органических отходов в зависимости от вида сырья и технологии его переработки представлена широким спектром характерных типов пор. Как правило, микропористые сорбенты со значительным объемом пор ($V_{\text{ми}}$ 0.20–0.60 см³/г) получают из плотного сырья, такого как скорлупа и косточки плодов, полимерные материалы и тяжелые фракции нефтепродуктов при их обработке сшивающими агентами. При этом возможно использование метода парогазовой активации, характеризующегося сравнительно низкими экономическими затратами. Использование растительного сырья низкой плотности требует применения химических реагентов для проведения химической активации, что приводит к удорожанию технологии и, как правило, получаемого продукта. Направления применения адсорбентов, получаемых из органических техногенных отходов достаточно широки, но, как правило, данные материалы используются для очистки водных сред от широкого спектра загрязняющих компонентов. К ним относятся катионы цветных металлов, радионуклиды, органические соединения различного химического строения, в том числе нефтепродукты, как растворенные в воде, так и скомпактированные на поверхности водоемов. Ионообменная статическая обменная емкость (СОЕ) при этом может достигать величин 4–7 мг-экв/г по 0.1 н. H₂SO₄ и 1–2 мг-экв/г по 0.1 н. NaOH. Удаление вредных примесей может осуществляться до низких остаточных значений, вплоть до норм, установленных предельно допустимых концентраций. При этом стоимость сорбирующих материалов, получаемых из отходов, характеризуется более низкой стоимостью по сравнению с промышленно выпускаемыми адсорбентами из сырья регулярной структуры вследствие низкой стоимости используемых для получения сорбентов отходов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Самонин Вячеслав Викторович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4288-257X>

Спиридонова Елена Анатольевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1801-9813>

Зотов Александр Сергеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8843-9602>

Подвизников Михаил Львович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1946-5476>

Гарабаджиу Александр Васильевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3762-5413>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №21-79-30029).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.В. Гарабаджиу является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цгоев Т.Ф., Теблоев Р.А., Бязрова Д.Б. Отходы производства и потребления. Владикавказ: Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный технологический университет), 2020. 423 с.
2. Шилкина С.В. // Интернет-журнал «Отходы и ресурсы». 2020. № 1. doi 10.15862/05ECOR120
3. Отходы производства и потребления. Образование отходов. Производители отходов. Термины и определения. https://studopedia.ru/4_159453_othodov-proizvodstva-i-potrebleniya-obrazovanie-othodov-proizvoditeli-othodov-termini-i-opredeleniya.html
4. Самонин В.В., Подвизников М.Л., Спиридонова Е.А. Сорбционные технологии защиты человека, техники и окружающей среды. СПб: Наука, 2021. 536 с.
5. Передерий М.А., Цодиков М.В., Маликов И.Н., Кураков Ю.И. // Химия твердого топлива. 2011. № 2. С. 37; Perederii M.A., Tsodikov M.V., Malikov I.N., Kurakov Yu.I. // Solid Fuel Chem. 2011. Vol. 45. N 2. С. 102. doi 10.3103/S0361521911020078
6. Al-Rahbi A.S., Williams P.T. // Waste Management. 2016. Vol. 49. P. 188. doi 10.1016/j.wasman.2016.01.030

7. *Glushankova I., Vaisman Y., Surkov A., Dokuchaeva D.* // Nature Environment and Pollution Technology. 2017. Vol. 16. N 4. P. 1175.
8. *Mendoza-Carrasco R., Cuerdo-Correa E.M., Alexandre-Franco M.F., Fernandez-Gonzalez C., Gomez-Serrano V.* // J. Environ. Manag. 2016. Vol. 181. P. 522. doi 10.1016/j.jenvman.2016.06.070
9. *Bazargan A., Hui C.W., McKay G.* // Adv. Polymer Sci. 2013. Vol. 253. doi 10.1007/12_2013_253
10. *Zhang Y., Shen Z., Yu Y., Liu L., Wang G., Chen A.* // J. Mater. Sci. 2018 Vol. 53. N 17. P. 12115
11. *Нустратов А.В., Скарюкин А.С., Клушин В.Н.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 2. С. 200. doi 10.17308/sorpchrom.2019.19/739
12. *Кузьмина В.П.* // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2010. Т. 2. № 3. С. 66.
13. *Барнаков Ч.Н., Сеит-Аблаева С.К., Козлов А.П., Рокосов Ю.В., Фенелонов В.Б., Пармон В.Н.* Пат. 2206394 (2002). Россия.
14. *Поконова Ю.В.* // Химия твердого топлива. 2011. № 1. С. 42; *Роконова Ю.В.* // Solid Fuel Chem. 2011. Vol. 45. N 1. P. 39. doi 10.3103/S0361521911010113
15. *Поконова Ю.В.* // Химия твердого топлива. 2012. № 1. С. 48; *Роконова Ю.В.* // Solid Fuel Chemistry. 2012. Vol. 46. N 1. P. 45. doi 10.3103/S0361521912010120
16. *Поконова Ю.В.* // Химия твердого топлива. 2013. № 2. С. 52. doi: 10.7868/S0023117713020084; *Роконова Ю.В.* // Solid Fuel Chem. 2013. Vol. 47. N 2. P. 120. doi 10.3103/S0361521913020080
17. *Поконова Ю.В.* // Химия твердого топлива. 2009. № 1. С. 39; *Роконова Ю.В.* // Solid Fuel Chem. 2009. Vol. 43. N 1. P. 32. doi 10.3103/S0361521909010078
18. *Lyubchuka A., Lygina O., Lyubchyk S., Fonseca I., Tulepov M., Mansurov Z., Lyubchika S.* // Euras. Chem.-Technol. J. 2015. Vol. 17. P. 47.
19. *Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В.* // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 4. С. 779; *Еремина А.О., Golovina V.V., Ugai M.Yu., Rudkovskii A.V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2004. Vol. 77. N 5. P. 775. doi 10.1023/B:RJAC.0000038810.83078.54
20. *Головина В.В., Еремина А.О., Соболев А.А., Чесноков Н.В.* // Ж. Сиб. фед. унив. Сер. химия. 2017. Т. 10. № 2. С. 186. doi 10.17516/1998-2836-0017
21. *Иванов И.П., Судакова И.Г., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н.* // Хим. раст. сырья. 2011. № 1. С. 81.
22. *Веприкова Е.В., Терещенко Е.А.* // Хим. раст. сырья. 2013. № 2. С. 219.
23. *Шшимаков А.Б., Еранкин С.В., Микушина Ю.В., Корякова О.В., Валова М.С., Петров Л.А.* // Хим. раст. сырья. 2010. № 2. С. 27.
24. *Nor N.M., Chung L.L., Teong L.K., Mohamed A.R.* // J. Environ. Chem. Eng. 2013. N 1. P. 658. doi 10.1016/j.jece.2013.09.017
25. *Романенко К.А., Богданович Н.И., Канарский А.В.* // Изв. вузов. Лесной журнал. 2017. № 4. С. 162. doi 10.17238/issn0536-1036.2017.4.162
26. *Еремина А.О., Головина В.В., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н.* // Ж. Сиб. фед. унив. Сер. химия. 2011. Т. 4. № 1. С. 100.
27. *Асламова В.С., Чернышева Е.А., Грабельных В.А., Леванова Е.П., Руссавская Н.В.* // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8. № 4. С. 174. doi 10.21285/2227-2925-2018-8-4-174-183
28. *Чернышева Е.А., Грабельных В.А., Леванова Е.П., Русавская Н.В., Розенцвейг И.Б., Корчевин Г.А.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 3. С. 327. doi 10.15372/ChUR20170312
29. *Самонин В.В., Никонова В.Ю., Подвязников М.Л.* // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 2. С. 210; *Samonin V.V., Nikonova V.Y., Podvaznikov M.L.* // Russ. J. Appl. Chem. 2014. Vol. 87. N 2. P. 190. doi 10.1134/S1070427214020116
30. *Бровко О.С., Жильцов Д.В., Ивахнов А.Д., Богданов М.В.* // Хим. раст. сырья. 2020. № 1. С. 57. doi 10.14258/jcrpm.2020015500
31. *Бакулин А.В., Велешко И.Е., Румянцева Е.В., Левов А.Н., Бурмистрова Л.А., Курченко В.П., Хисматуллин Р.Г., Варламов В.П., Кривцов Н.И.* // Докл. Российской академии сельскохозяйственных наук. 2011. № 5. С. 48.
32. *Велешко И.Е., Велешко А.Н., Румянцева Е.В., Розанов К.В., Буданцева Н.А., Гальбрайт Л.С., Дмитриева Н.А.* // Хим. раст. сырья. 2011. № 4. С. 39.
33. *Селиверстов А.Ф., Трифонова С.В., Тананаев И.Г., Еришов Б.Г., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 4. С. 344; *Seliverstov A.F., Trifonova S.V., Tananaev I.G., Ershov B.G., Myasoedov B.F.* // Radiochemistry. 2006. Vol. 48. N 4. P. 384. 10.1134/S1066362206040138
34. *Мухин В.М., Курилкин А.А., Воропаева Н.Л., Лексюкова К.В., Учанов П.В.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 3. С. 346.

35. Nowicki P., Pietrzak R., Wachowska H. // *Catalysis Today*. 2010. Vol. 150. N 1–2. P. 107. doi 10.1016/j.cattod.2009.11.009
36. Nowicki P., Wachowska H., Pietrzak R. // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 181. N 1–3. P. 1088. doi 10.1016/j.jhazmat.2010.05.126
37. Plaza M.G., Pevida C., Martın C.F., Feroso J., Pis J.J., Rubiera F. // *Sep. Purif. Technol.* 2010. Vol. 71. P. 102. doi 10.1016/j.seppur.2009.11.008
38. Hashemian S., Salari K., Yazdi Z.A. // *J. Indust. Eng. Chem.* 2014. Vol. 20. N 4. P. 1892. doi 10.1016/j.jiec.2013.09.009
39. Адеева Л.Н., Одинцова М.В. // *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* 2009. Т. 52. № 7. С. 86.
40. Савельева Ю.Р., Кряжов А.Н., Богомолов М.С., Ивасенко В.Л., Новиков В.Т. // *Хим. раст. сырья*. 2003. № 4. С. 61.
41. Olorundare O.F., Msagati T. A.M., Krause R.W.M., Okonkwo J.O., Mamba B.B. // *Water Air Soil Pollut.* 2014. Vol. 225. N 3. P. 1876. doi 10.1007/s11270-014-1876-2
42. Нгуен Д.Т., Везенцев А.И., Перистая Л.Ф., Михайлюкова М.О. // *Вестн. Технол. унив.* 2019. Т. 22. № 7. С. 61
43. Açıkyıldız M., Gürses A., Karaca S. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014. Vol. 198. N 1. P. 45. doi 10.1016/j.micromeso.2014.07.018
44. Saygılı H., Güzel F. // *J. Clean. Product.* 2016. Vol. 113. N 1. P. 995. doi 10.1016/j.jclepro.2015.12.055
45. Wong K.T., Eu N.C., Ibrahim S., Kim H., Jang M. // *J. Clean. Product.* 2016. Vol. 115. N 1. P. 337. doi 10.1016/j.jclepro.2015.12.063
46. Хвиюзова К.А., Богданович Н.И., Воропаева Н.Л., Карначев В.В. // *Хим. раст. сырья*. 2020. №1. С. 337. doi 10.14258/jcprm.2021017783
47. Харченко У.В., Арефьева О.Д., Панасенко А.Е., Земнухова Л.А., Беленева И.А. // *Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 10. № 4. С. 603. doi: 10.21285/2227-2925-2020-10-4-603-612
48. Григорьев Л.Н., Веренцова Л.Г., Шанова О.А., Родионова А.А. // *Хим. раст. сырья*. 2015. № 4. С. 93.
49. Tokarčíková M., Seidlerová J., Motyka O., Šafaříková M. // *Ecol. Chem. Eng. S.* 2019. Vol. 26. N 4. P. 743. doi 10.1515/eces-2019-0052
50. Pathak P.D., Mandavgane S.A., Kulkarni B.D. // *Rev Chem Eng.* 2015. Vol. 31. N 4. P. 361. doi 10.1515/revce-2014-0041
51. Ngaini Z., Noh F., Wahi R. // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2018. Vol. 15. P. 341. doi 10.1007/s13762-017-1389-9

Chemical and Porous Structure, Sorption Properties of Adsorbents from Organic Technogenic Substrates

V. V. Samonin*, E. A. Spiridonova, A. S. Zotov, M. L. Podvyaznikov, and A. V. Garabadzhiu

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

*e-mail: samonin@lti-gti.ru

Received June 6, 2021; revised July 2, 2021; accepted July 5, 2021

The review provides information on the porous structure and sorption properties of carbon and carbon-mineral sorbents obtained from organic technogenic substrates. Polymeric materials, intermediate products of the oil-extracting and oil-refining industries, agricultural waste, cellulose and its derivatives, such as chitin and chitosan, are cited as substrates of technogenic origin. The applied methods of obtaining adsorbents from organic technogenic substrates are analyzed, the parameters of the porous structure and sorption activity of adsorbents for organic compounds and non-ferrous metal cations are given.

Keywords: adsorbent, micropores, mesopores, specific surface area, sorption activity, activation, technogenic substrates