

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИОНООБМЕННИКОВ НА ОСНОВЕ НЕДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ****Д.А. Елатонцев, А.П. Мухачев**

Дмитрий Александрович Елатонцев \*

Кафедра химической технологии неорганических веществ, Днепропетровский государственный технический университет, ул. Днепропетровская, 2, Каменское, Украина, 51918

E-mail: ya.nah2015@yandex.com \*

Анатолий Петрович Мухачев

Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины, ул. Симферопольская, 2А, Днепр, Украина, 49005

E-mail: map45@ukr.net

*Предложена рациональная схема переработки крупнотоннажных агропромышленных отходов – скорлупы грецкого ореха *Juglans Regia L.* и косточек абрикоса *Prunus Armeniaca L.* На первом этапе сырье подвергается делигнификации с применением жидкого аммиака для удаления гемицеллюлоз и лигнина. Выделенная недревесная целлюлоза подвергалась химическому модифицированию с целью повышения сорбционных и ионообменных свойств. Для синтеза анионитов целлюлоза подвергалась аминированию с использованием пиридина или триметиламина после предварительной обработки последовательно формалином и  $C_2H_5OH$  в среде  $HCl$ . В результате были получены сильно- и слабоосновные иониты с содержанием азота 10,3–11,5% и высокой обменной емкостью по многим классам неорганических анионов. Для синтеза катионитов целлюлоза обрабатывалась рабочим раствором, состоящим из 20%  $H_3PO_4$ , 40%  $CO(NH_2)_2$  и 40%  $H_2O$ . В результате были получены фосфорсодержащие сильнокислотные катиониты, обладающие емкостью по тяжелым металлам 5,5–8,6 ммоль·см<sup>-3</sup>. Оба типа ионообменников обладают высокой емкостью по отношению к урану – анионит 4,25 ммоль·см<sup>-3</sup>, катионит – 4,94 ммоль·см<sup>-3</sup>. Средний суммарный выход ионообменников в пересчете на воздушно-сухое исходное сырье составлял 90%. Синтезированные ионообменники охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. Установлено наличие аминных функциональных групп  $-NH_2$  в аминированной целлюлозе, фосфорноэфирных групп  $-OPO(OH)_2$  в фосфорилированной целлюлозе. Установлены площадь удельной поверхности и полной статической обменной емкости синтезированных ионообменников. Предложен экологически целесообразный способ утилизации отработанных растворов синтеза катионитов с получением жидкого комплексного удобрения, содержащего 17% N и 13,9%  $P_2O_5$ . Использование данного удобрения для подкормки зерновых культур повышает длину растений на 40–75%, а также общий прирост биомассы на 20–30%.*

**Ключевые слова:** недревесная целлюлоза, фосфорная кислота, карбамид, пиридин, триметиламин, ионообменник, химическое модифицирование, статическая обменная емкость

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ION EXCHANGERS DERIVED FROM NON-WOOD CELLULOSE****D.A. Yelatontsev, A.P. Mukhachev**

Dmitry A. Yelatontsev\*

Department of Chemical Technology of Inorganic Substances, Dnipro State Technical University, Dnepropetrovskaya st., 2, Kamenskoe, 51918, Ukraine

E-mail: ya.nah2015@yandex.com\*

Anatoly P. Mukhachev

Institute of Geotechnical Mechanics named by N. Poljakov of National Academy of Sciences of Ukraine, Simferopol st., 2A, Dnepr, 49005, Ukraine

E-mail: map45@ukr.net

*A rational scheme for the processing of large-scale agro-industrial waste – walnut shells *Juglans Regia L.* and apricot kernels *Prunus Armeniaca L.* was proposed. At first stage, the raw material was delignified using liquid ammonia to remove hemicelluloses and lignin. Isolated non-wood pulp is chemically modifying to increase sorption and ion exchange properties. For the synthesis of anion exchangers, cellulose was aminated using pyridine or trimethylamine after preliminary treatment consequentially with formalin and  $C_2H_5OH$  in  $HCl$  medium. As a result, we obtained high and weakly-basic ion exchangers with nitrogen content of 10.3–11.5% and high exchange capacity towards various classes of inorganic anions. For synthesis of cation exchangers, cellulose was treated with solution consisting of 20%  $H_3PO_4$ , 40%  $CO(NH_2)_2$ , and 40%  $H_2O$ . Consequently, we obtained phosphorus-containing high-acidic cation exchangers with exchange capacity towards heavy metal of 5.5–8.6  $mmol\cdot cm^{-3}$ . Both types of ion exchangers have a high capacity towards uranium: anion exchanger – 4.25  $mmol\cdot cm^{-3}$  and cation exchanger – 4.94  $mmol\cdot cm^{-3}$ , respectively. Average total yield of ion exchangers related to weight of air-dry feedstock was 90%. Synthesized ion exchangers characterized by IR spectroscopy. Presence of amine functional groups  $-NH_2$  in aminated cellulose and phosphate ester groups  $-OPO(OH)_2$  in phosphorylated cellulose was established. Specific surface area and total static exchange capacity of synthesized ion exchangers were established. An environmentally friendly method for the disposal of spent solutions from the synthesis of cation exchangers was proposed. It allows getting a liquid complex fertilizer containing 17% N and 13.9%  $P_2O_5$ . Usage of this fertilizer for grain crops feeding increases plants length by 40–75%, as well as overall biomass increase by 20–30%.*

**Key words:** non-wood cellulose, phosphoric acid, urea, pyridine, trimethylamine, ion exchanger, chemical modification, static exchange capacity

**Для цитирования:**

Елатонцев Д.А., Мухачев А.П. Синтез и свойства ионообменников на основе недревесной целлюлозы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 88–95

**For citation:**

Yelatontsev D.A., Mukhachev A.P. Synthesis and properties of ion exchangers derived from non-wood cellulose. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.], 2020. V. 63. N 11. P. 88–95

## ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени известно большое количество методов химической модификации недревесных лигноцеллюлозных материалов [1]. Получаемые сорбенты и ионообменники находят применение в различных областях народного хозяйства для извлечения тех или иных элементов из жидких сред [2]. Эти материалы представляют большой практический интерес, т.к. при сравнимой с промышленными аналогами технологической эффективности являются на порядок дешевле последних [3]. Разработаны технологии, позволяющие получать органические удобрения в качестве побочных продуктов синтеза производных лигноуглеводных материалов (ЛУМ) [4, 5].

Предложен способ получения азотсодержащих производных ЛУМ в мягких условиях путем оксиаммонолиза при температуре 20–25 °С [6]. Фосфорсодержащие целлюлозные катиониты были синтезированы по реакции древесной целлюлозы с ортофосфорной кислотой и тройного полимера, состоящего из глицидилметакрилата, стирола и мале-

инового ангидрида [7]. Обработкой рисовой шелухи *Oryza Sativa L.* ортофосфорной кислотой в присутствии карбамида получены эфиры целлюлозы с обменной емкостью 9 мг-экв/г по 0,1 N NaOH [8]. Общим недостатком всех этих методик является сложность утилизации отработанных растворов после модификации, что ограничивает их промышленное внедрение.

Скорлупа грецкого ореха и фруктовые косточки (абрикос, слива, персик) являются доступным сырьем для получения углеродсодержащих материалов, обладающих ценными свойствами. Их утилизация при производстве ионитов и сорбентов существенно расширяет сырьевую базу и снижает себестоимость продукции, что является основой создания безотходной технологии химической переработки агропромышленных отходов. При этом, в отличие от других типов биомассы, фруктовые косточки и скорлупа обладают высокой механической прочностью и износоустойчивостью, что делает их оптимальным сырьем для производства ионообменных материалов широкого спектра.

Основой полимерного каркаса сорбционно-ионообменных материалов на основе ЛУМ

является целлюлоза. Поэтому необходимой стадией процесса химической модификации ЛУМ является выделение лигнина и гемицеллюлоз (делигнификация) путем обработки сырья щелочью. Из известных способов делигнификации ЛУМ наиболее эффективным методом предобработки, на наш взгляд, следует считать обработку сырья водным раствором аммиака, что в дальнейшем позволит получить жидкое удобрение.

Кроме того, на основе фруктовых косточек и скорлупы могут быть синтезированы как аниониты, так и катиониты. Для получения анионитов в качестве модификаторов необходимо применять вещества, содержащие ионогенные группы, способные к обмену анионами (например, азосоединения – пиридин, триметиламин и т.п.). При синтезе катионитов следует использовать соединения, функциональные группы которых способны обмениваться катионами в водных растворах (например, реализуя известную реакцию фосфорилирования целлюлозы [9]). Тем не менее, вопросы делигнификации и химической модификации недревесной целлюлозы, в особенности выделенной из такого типа растительного сырья, как ореховая скорлупа и фруктовые косточки, остаются малоисследованными.

Целью исследования была разработка экологически приемлемого метода синтеза производных недревесной целлюлозы с получением ионообменников, обладающих высокой емкостью по отношению к различным типам анионов и катионов.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве сырья для получения ионитов использовали смесь скорлупы грецкого ореха *Juglans Regia* L. и косточек абрикоса *Prunus Armeniaca* L. Химический состав исходного сырья был следующим: целлюлоза – 35,0%, лигнин – 26,6%, гемицеллюлоза – 20,5%, влажность – 12,8%, нелетучая зола – 6,0%. Компонентный состав сырья анализировали методами, приведенными в [10]. Содержание лигнина определяли по методу Комарова; содержание целлюлозы – по методу Кюршнера; содержание гемицеллюлоз определяли посредством обработки раствором NaOH (18 мас%) [10]. Нелетучая зола определена озолением образцов при температуре  $800 \pm 20$  °С [10]. Определение йодного числа выполняли по стандартной методике [11], определение площади удельной поверхности  $S_{уд}$  проводили измерением адсорбции метиленового синего [12], полная статическая обменная емкость (ПСОЕ) образцов определена по стандартной методике [13]. Средняя молекулярная масса (М) и степень

полимеризации (Р) образцов были рассчитаны на основании значений йодного числа по формулам [14]:

$$M = \frac{20000}{J}, \quad (1)$$

$$P = \frac{M}{162}, \quad (2)$$

где J – йодное число,  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Содержание азота определяли полумикрометодом Кьельдаля, содержание фосфора – озолением по Гинзбургу [15].

Азотнокислотную и органосольвентную делигнификацию ЛУМ выполняли по известным методикам, использовавшимся ранее в работе [16]. При аммиачной делигнификации раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25 мас.%) высушенное при  $103 \pm 2$  °С до постоянной массы сырье, предварительно измельченное до размера 1-2 мм, массой 100 г и указанный раствор (гидромодуль 1:2.5) помещали в колбу Эрленмейера и плотно закрывали крышкой. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре и фильтровали через предварительно высушенный и взвешенный стеклянный фильтр (160 пор). Твердую фазу на фильтре промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по смешанному индикатору (ГОСТ 4919.1) и высушивали до постоянной массы при  $103 \pm 2$  °С. Выход продукта ( $\gamma$ ), % и степень делигнификации ( $\alpha$ ), % рассчитывали по формулам:

$$\gamma = \left(1 - \frac{m_0 - m_1}{m_0}\right) \cdot 100\%, \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{(X_0 - X_1)}{X_0} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где  $m_0$  и  $m_1$  – масса исходной пробы и делигнифицированного образца, соответственно, г,  $X_0$  и  $X_1$  – содержание лигнина в исходном и делигнифицированном образце, соответственно, %.

Для синтеза анионообменных материалов навеска измельченного исходного сырья массой 100 г обрабатывалась 5% NaOH в течение 4-х ч при температуре 80-90 °С в термостате. Расход щелочи составлял 15-20% от веса навески. Затем навеска отмывалась дистиллированной водой до pH = 7,5 и выдерживалась в воде в течение 2 сут (гидромодуль 1:3). После этого целлюлоза отмывалась от щелочи до pH = 7,0-7,5 (по универсальной индикаторной бумаге). Отмытая целлюлоза обрабатывалась в 40% растворе формалина с добавкой  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при температуре 90 °С на протяжении 3-4 ч. Расход формалина составлял 5%, а  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 0,5% от веса исходной навески. После этого навеска отделялась от раствора, промывалась этанолом и подвергалась обработке газообразным HCl в среде  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (соотношение 1:3) в течение 1 ч. Потом навеска отмывалась этанолом (гидромодуль 1:1) и

обрабатывалась пиридином при температуре 60-70 °С на протяжении 4-5 ч, либо триметиламином, при температуре 60-70 °С в течение 10-15 ч. После этого навеска отделялась от пиридина (триметилamina) и промывалась насыщенным раствором NaCl на протяжении 18-20 ч, отмывалась от щелочи водой и выдерживалась в 1% HCl в течение 5-6 ч. Проаминированную целлюлозу промывали водой до отрицательной реакции на ион Cl<sup>-</sup> с AgNO<sub>3</sub> и сушили в сушильном шкафу при 60 °С до постоянной массы.

Для синтеза катионообменных материалов делигнифицированное сырье обрабатывалось рабочим раствором, состоящим из 20% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 40% CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и 40% H<sub>2</sub>O (гидромодуль 1:2-3), выдерживалось в нем в течение 6-10 ч при температуре 18-20 °С. Затем раствор отфильтровывался и направлялся на получение жидкого удобрения, а навеска подвергалась термической обработке в электрическом сушильном шкафу на протяжении 3-4 ч при температуре 130 °С. После этого горячая навеска выдерживалась в воде с температурой 20-30 °С в течение 1 ч. Полученный фосфат целлюлозы отмывался от рабочего раствора водой и кондиционировался в воде 6-7 сут.

ИК спектры продуктов аминирования, фосфорилирования и исходных ЛУМ снимали на спектрометре ФСМ 1202 в их смеси с KBr (5 мг/150 мг иммерсионной среды) в области частот 400-4000 см<sup>-1</sup>.

Содержание питательных элементов в жидких удобрениях определяли по стандартным методикам [17]: азот – титриметрическим методом с применением формальдегида; фосфор – фотометрическим методом с предварительным извлечением смесью соляной и азотной кислот; влагосодержание – объемным методом с применением реактива Фишера; содержание органических веществ – по ГОСТ 27980.

Полученные жидкие удобрения испытывали в качестве стимуляторов роста на проростках озимой пшеницы сорта «Богдана» в вегетационных опытах по известной методике [17]. Изучаемые удобрения вносили в дозах 50-100 см<sup>3</sup> на 200 г почвы. В качестве показателей роста определяли длину растений и их суммарную биомассу.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для удаления лигнина и гемицеллюлозы из сырья были апробированы современные экологичные методы делигнификации: аммиачный, органосольвентный и азотнокислотный [18]. Свойства полученных полупродуктов приведены в табл. 1.

Таблица 1

#### Свойства делигнифицированных полупродуктов на основе ЛУМ

Table 1. Properties of delignified intermediates based on LUM

Метод делигнификации	Влажность, %	γ, %	α, %	М·10 <sup>3</sup>	Р
Азотнокислотный	13,41	85,72	93,6	45,04	278
Органосольвентный	4,54	96,90	90,9	48,28	298
Аммиачный	10,09	91,67	85,0	31,59	195

Примечание: исходное сырье: влажность ~32%; М – 139500; Р – 861

Note: feedstock: humidity ~ 32%; M - 139500; R - 861

Как показывают результаты опытов (табл. 1), оптимальным способом делигнификации скорлупы грецкого ореха и абрикосовых косточек является аммиачный способ. Несмотря на то, что другие два способа обработки обеспечивают более высокие показатели выхода продукта и степени делигнификации, на наш взгляд, они являются менее целесообразными. Эти методы не позволяют получить жидкие удобрения из отработанных растворов после делигнификации, отработанные растворы требуют специальной утилизации. Более того, при азотнокислотной делигнификации происходит выделение в газовую фазу токсичных оксидов азота, а при органосольвентной не достигается достаточной степени развития поверхности (высокие молекулярная масса и степень полимеризации, что нежелательно). В результате аммиачной обработки обеспечивается высокий (92%) выход продукта с влажностью 11%, степень делигнификации достигает 85%. Соответственно, снижаются степень полимеризации и молекулярная масса целлюлозы, что должно облегчить дальнейшее модифицирование материала.

Целлюлозные полупродукты, полученные в результате аммиачной делигнификации, обладают хорошими физико-химическими характеристиками и могут быть использованы для дальнейшего получения катионообменных материалов путем активации с использованием смеси ортофосфорной кислоты и карбамида (табл. 3). Однако, как было показано предыдущими исследованиями [18, 20], для получения анионообменных материалов с аминными функциональными группами более целесообразно использовать полупродукты, полученные в результате щелочной обработки («мерсеризации») сырья растворами NaOH или KOH. Поэтому для синтеза анионитов использовалось сырье, подвергнутое делигнификации с применением 5% NaOH.

В табл. 2 приведены результаты химического анализа образцов исходного сырья и синтезированных ионообменных материалов.

Выход аминированной целлюлозы составляет 88-92%, фосфорилированной – 90-95%. Оба типа ионообменных материалов характеризуются пониженным содержанием лигнина и гемицеллюлозы, и, соответственно, повышенной целлюлозы, что указывает на удовлетворительную степень делигнификации. Повышенное содержание золы модифицированных образцов связано с минерализацией значительной части органической составляющей материала при взаимодействии с активными компонентами активирующих растворов (CH<sub>3</sub>COOH; HCl; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). В зависимости от использованного модификатора, соответственно возрастает содержание азота или фосфора в продукте.

Некоторые свойства синтезированных ионообменных материалов приведены в табл. 3.

В результате активации значительно увеличивается доля микропор и удельная поверхность материала, что делает целесообразным использование его в качестве адсорбента. За счет включения фосфатных (или аминных) групп в структуру продукта, величина ПСОЕ ионообменников увеличивается в 2-3 раза.

Результаты испытаний ионообменников по извлечению анионов и катионов из воды приведены в табл. 4 и табл. 5.

Таблица 2

Компонентный состав исходного сырья и ионообменных материалов на его основе  
Table 2. The chemical composition of the feedstock and ion-exchange materials derived from it

Тип	Целлюлоза, %	Лигнин, %	Гемицеллюлоза, %	Зола, %	N, %	P, %
Исходное сырье	35,0	26,6	20,5	4,9	6,35	0,05
Целлюлоза модифицированная пиридином	79,3	3,8	2,6	7,1	11,5	0,05
Целлюлоза модифицированная триметиламином	75,0	3,7	3,3	7,1	10,3	0,05
Фосфорилированная целлюлоза	76,0	4,0	2,5	7,0	7,17	15,3

Таблица 3

Свойства аминированных и фосфорилированных производных недревесной целлюлозы  
Table 3. Properties of aminated and phosphorylated derivatives of nonwood cellulose

Тип	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	ПСОЕ, ммоль·см <sup>-3</sup>	
		0,1 N NaOH	0,1 N HCl
Целлюлоза модифицированная пиридином	103	0,5	7,1
Целлюлоза модифицированная триметиламином	96	0,5	6,0
Фосфорилированная целлюлоза	107	7,9	0,7
Исходное сырье	5,16	3,6	0,3

Таблица 4

Обменная емкость аминированной целлюлозы по анионам  
Table 4. Exchange capacity of aminated cellulose towards anions

Тип модификатора	ПСОЕ, ммоль·см <sup>-3</sup>							
	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CNS <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>
Пиридин	3,24	3,46	3,03	4,45	4,29	4,49	4,79	4,25
Триметиламин	2,93	3,25	2,04	4,02	4,11	4,09	3,35	4,05

Для аминированной целлюлозы прослеживается общая закономерность, что с увеличением заряда извлекаемого иона обменная емкость анионита возрастает, достигая максимума по отношению к ортофосфат-иону – 4,79 ммоль·см<sup>-3</sup>. Такие аниониты найдут широкое применение в процессах водоподготовки и водоочистки оборотных и сточных вод. Достаточно высокая емкость по отношению к уранилтрикарбонат-иону (4,25 ммоль·см<sup>-3</sup>) позволяет использовать анионит, обработанный пиридином, для извлечения урана из растворов и пульп в гидрометаллургии урана.

В случае фосфорилированной целлюлозы наблюдается аналогичная закономерность – обменная емкость катионита возрастает с увеличением молярной массы извлекаемого катиона. Максимальная емкость была зафиксирована для иона Pb<sup>2+</sup> – 8,63 ммоль·см<sup>-3</sup>. По результатам исследований синтезированный катионит можно рекомендовать для извлечения многих металлов из водных сред, в том числе, в процессах умягчения воды для замкнутых циклов тепловых установок, обработки гальванических стоков и очистки сточных вод. Высокая емкость по UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> делает рентабельным при-

менение данного катионита для сорбционного извлечения урана, а также дезактивации жидких радиоактивных отходов.

Таблица 5

**Обменная емкость фосфорилированной целлюлозы по катионам металлов**

**Table 5. Exchange capacity of phosphorylated cellulose towards metal cations**

Катион	ПСОЕ, ммоль·см <sup>-3</sup>
Ca <sup>2+</sup>	2,23
Mg <sup>2+</sup>	2,45
Si <sup>2+</sup>	2,68
Ba <sup>2+</sup>	2,72
Cr <sup>6+</sup>	6,65
Fe <sup>3+</sup>	2,77
Co <sup>2+</sup>	3,03
Ni <sup>2+</sup>	3,16
Zn <sup>2+</sup>	6,84
Cu <sup>2+</sup>	5,48
Cd <sup>2+</sup>	5,53
Pb <sup>2+</sup>	8,63
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	4,94

Синтезированные ионообменники являются химически стабильными в агрессивных средах: 5 N NaOH; 5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 5 N HNO<sub>3</sub>. Во всех случаях уменьшение обменной емкости после трех циклов сорбции-десорбции не превышало 9%. При стандартной проверке механической прочности (измельчение в шаровой мельнице), ионообменники демонстрируют механическую прочность 98%. Простота изготовления и ежегодно возобновляемая сырьевая база создают предпосылки для создания многотоннажного производства ионообменников на основе скорлупы ореха и фруктовых косточек.

ИК анализ образцов ЛУМ показал (рисунок), что на спектре исходного сырья присутствуют характерные для целлюлозы полосы поглощения в интервале 1010-1250 см<sup>-1</sup>, обусловленные наличием связей С–О в ацетальных связях С–О–С и связях С–О–Н в спиртах. Также отмечены полосы в области 3250-3400 см<sup>-1</sup>, отвечающие колебаниям гидроксильных ОН-групп в водородных связях полисахаридов [19].

Кроме того, в области частот валентных колебаний С–Н-связей (2700-3100 см<sup>-1</sup>) присутствуют валентные колебания связи С–Н ароматических колец лигнина (3030 см<sup>-1</sup>), а также колебания СН<sub>3</sub>-групп (2855 см<sup>-1</sup>), обусловленные наличием сиригильных и гваяцильных групп –ОСН<sub>3</sub>

лигнина [20]. Другие характерные для гемицеллюлозной и лигниновой составляющей исходного материала полосы (связей С=C в ароматическом кольце при 1250-1540 см<sup>-1</sup>) частично накладываются на колебания фосфорсодержащих групп фосфорилированной целлюлозы.

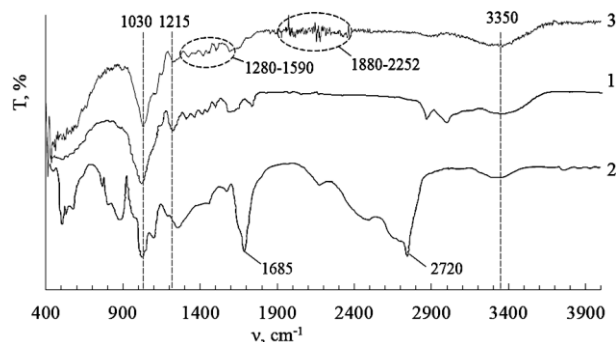


Рис. ИК спектры исходного сырья (1), аминированной целлюлозы (2) и фосфорилированной целлюлозы (3)

Fig. IR spectra of raw material (1), aminated cellulose (2) and phosphorylated cellulose (3)

ИК спектр фосфорилированной целлюлозы (рисунок) характеризуется интенсивными полосами, относящимися к различным фосфорсодержащим группам, см<sup>-1</sup>: 1200, 930, 510 (O–P–O); 1380 P=O, 1415 P–O, 1550 P–O–C [21]. Это показывает, что основными функциональными группами фосфорилированной недревесной целлюлозы являются фосфорноэфирные группировки –OPO(OH)<sub>2</sub>. Кроме того, зафиксирована группа слабых полос в интервале 1880-2252 см<sup>-1</sup>, характерная для продуктов взаимодействия мочевины и фосфорной кислоты – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO·H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [4].

В ИК спектрах аминированной целлюлозы (рисунок), наряду с характерным для целлюлозы полосами (группировки –C–O–N при 1012 см<sup>-1</sup> и –OH при 3342 см<sup>-1</sup>), отмечается интенсивное поглощение в области 2720 см<sup>-1</sup>, характерное для аминных и амидных групп [21]. Также наблюдаются интенсивные полосы в области 1685 см<sup>-1</sup>, свойственные первичным и вторичным аминным группам. Следовательно, основные функциональные группы, обуславливающие анионообменные свойства материала, – аммонийные и амидные.

Полосы поглощения (1030 см<sup>-1</sup> и 3400 см<sup>-1</sup>) свидетельствуют о сохранении значительной части целлюлозы как в аминированном, так и в фосфорилированном продукте. В то же время, на спектрах ионообменных материалов обоих типов (спектры 2, 3) отмечено существенное ослабление полос, относящихся к низкомолекулярным и ароматическим компонентам ЛУМ (2855 см<sup>-1</sup> и 3030 см<sup>-1</sup>), обуслов-

ленное удалением лигнина и гемицеллюлоз в результате делигнификации.

Для утилизации жидких отходов производства ионообменников кислый (рН = 2,1) отработанный рабочий раствор после фосфорилирования смешивали с жидкой фазой (рН = 11,6), образовавшейся после делигнификации сырья. В результате было получено жидкое комплексное удобрение, анализ которого приведен в табл. 6.

Таблица 6

Основные характеристики экспериментальных комплексных удобрений

Table 6. The main characteristics of experimental complex fertilizers

Раствор	рН	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	Содержание, %			
			H <sub>2</sub> O	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Органика
Жидкая фаза после делигнификации	11,6	1,09	5,8	10,4	1,5	82
Исходный рабочий раствор	1,1	1,19	61,2	20,5	18,3	-
Отработанный рабочий раствор	2,1	1,13	43,0	18,2	13,8	25
Нейтрализованный рабочий раствор (экспериментальное жидкое удобрение)	6,9	1,15	6,3	17,0	13,9	37

Полученное удобрение испытывали под озимую пшеницу. Установлено, что его применение повысило интенсивность роста пшеницы, увеличивая длину растений на 40-75%, а также общий прирост биомассы на 20-30%. Все основные свойства экспериментального жидкого удобрения соответствуют техническим условиям на жидкий фосфат аммония, что позволяет применять полученный нами продукт для повышения урожайности сельскохозяйственных культур.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволили установить, что фосфорилирование и аминирование скорлупы ореха и фруктовых косточек, с предварительной их аммиачной делигнификацией, позволяет синтезировать эффективные ионообменные материалы для извлечения катионов и анионов из водных сред.

Полная обменная емкость аминированной целлюлозы по анионам составляет 2,04-4,79 ммоль·см<sup>-3</sup>, причем с увеличением валентности иона емкость увеличивается. Емкость фосфорилированной целлюлозы увеличивается с ростом молярной массы извлекаемого катиона: в ряду Ca<sup>2+</sup> < Mg<sup>2+</sup> < Sr<sup>2+</sup> < Fe<sup>3+</sup> < Cu<sup>2+</sup> < Cd<sup>2+</sup> < Cr<sup>6+</sup> < Zn<sup>2+</sup> < Pb<sup>2+</sup>

ПСОЕ возрастает, достигая максимума по отношению к Pb<sup>2+</sup> – 8,63 ммоль·см<sup>-3</sup>.

Разработанные методы существенно расширяют сырьевую базу для получения сорбционных и ионообменных материалов широкого спектра, и в перспективе позволят создать безотходную технологию химической переработки крупнотоннажных агропромышленных отходов.

ЛИТЕРАТУРА  
REFERENCES

1. Рублева Н.В., Лебедева Е.О., Афинеевский А.В., Воронина М.И., Сузов О.В., Захаров А.Г. Получение нанокристаллической целлюлозы гидролизом в смеси соляной и азотной кислот. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 85–93.  
**Rubleva N.V., Lebedeva E.O., Afineevskii A.V., Voronova M.I., Surov O.V., Zakharov A.G.** Production of cellulose nanocrystals by hydrolysis in mixture of hydrochloric and nitric acids. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2019. V. 62. N 12. P. 85–93. DOI: 10.6060/ivkkt.20196212.5984.
2. **Eletskii P.M., Yakovlev V.A., Parmon V.N.** Modern approaches to the production of carbon materials from vegetable biomass. *Theor. Exp. Chem.* 2011. V. 47. P. 139-154. DOI: 10.1007/s11237-011-9195-9.
3. **Puzii A.M.** Methods of production, structure, and physicochemical characteristics of phosphorylated carbon adsorbents. *Theor. Exp. Chem.* 2011. V. 47. P. 277-291. DOI: 10.1007/s11237-011-9216-8.
4. **Kudratov A.M., Salimov Z.S.** The elaboration of technology of preparation of adsorption ion exchange materials in the basis of rice waste. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. P. 562-568. DOI: 10.1134/S1070427210030341.
5. **Efanov M.V., Averin R.Y.** Peroxide-Ammonia Delignification of Pine Wood. *Chem. Nat. Comp.* 2004. V. 40. P. 172-175. DOI: 10.1023/B:CONC.0000033939.81490.d2.
6. **Efanov M.V., Klepikov A.G.** Preparation of N-containing lignocarbohydrates. *Chem. Nat. Comp.* 2001. V. 37. P. 80-82. DOI: 10.1023/A:1017666913519.
7. **Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Mekebaeva A.K., Chopabaeva N.N.** Preparation of phosphoric-carboxylic cation exchangers from wood cellulose. *Chem. Nat. Comp.* 2003. V. 39. P. 299-302. DOI: 10.1023/A:1025486922276.
8. **Ubaidullaev B.K., Kudratov A.M., Salimov Z.S.** Preparation and ion-exchange properties of P-containing cellulose derivatives from certain plant species. *Chem. Nat. Comp.* 2004. V. 40. P. 410-411. DOI: 10.1023/B:CONC.0000048261.95951.e1.
9. **Ily N., Fache M., Ménard R., Negrell C., Cailloil S., David G.** Phosphorylation of bio-based compounds: the state of the art. *Polymer Chem.* 2015. V. 35. P. 6257-6391. DOI: 10.1039/C5PY00812C.
10. **Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А.** Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология. 1991. 320 с. **Obolenskaya A.V., Elmitskaya Z.P., Leonovich A.A.** Laboratory works on the chemistry of wood and cellulose. М.: Ekologiya. 1991. 320 p. (in Russian).

11. **Hegyesi N., Vada R.T., Pukánszky B.** Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge. *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 146. P. 50-55. DOI: 10.1016/j.clay.2017.05.007.
12. **Tanaka Y.** Ion exchange membranes: fundamentals and application. Amsterdam: Elsevier Science. 2015. 492 p.
13. **Mather R.R., Wardman R.H.** The Chemistry of Textile Fibres. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 2015. 472 p.
14. **Crompton T.R.** Organic compounds in soils, sediments & sludges: analysis and determination. Boca Raton: CRC Press. 2013. 268 p.
15. **Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н.** Технология целлюлозы. Том III. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы. М.: Экология. 1994. 592 с. **Nepenin N.N., Nepenin Yu.N.** Pulp technology. Volume III. Pulp cleaning, drying and bleaching. Other methods of cellulose producing. M.: Ekologiya. 1994. 592 p. (in Russian).
16. **Минеев В.Г.** Практикум по агрохимии. М.: Изд-во МГУ. 2001. 689 с. **Mineev V.G.** Workshop on agrochemistry. M.: Izd. dom MGU. 2001. 689 p. (in Russian).
17. **Hassan S.S., Williams G.A., Jaiswal A.K.** Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Biores. Tech.* 2018. V. 262. P. 310-318. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.04.099.
18. **Пугачева И.Н., Карманов А.В., Зуева С.Б., DeMichelis I., Ferella F., Молоканова Л.В., Vegliò F.** Удаление тяжелых металлов текстильными отходами на основе целлюлозы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 105–110 **Pugacheva I.N., Karmanov A.V., Zueva S.B., De Michelis I., Ferella F., Molokanova L.V., Vegliò F.** Heavy metal removal by cellulose-based textile waste product. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 2. P. 105–110. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6098.
19. **Teixeira S., Delerue-Matos C., Santos L.** Removal of sulfamethoxazole from solution by raw and chemically treated walnut shells. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2012. V. 19. P. 3096-3106. DOI: 10.1007/s11356-012-0853-9.
20. **Карманов А.П., Деркачева О.Ю.** Применение ИК-фурье-спектроскопии для исследования лигнинов травянистых растений. *Химия растит. сырья.* 2012. Т. 16. С. 61–70. **Karmanov A.P., Derkacheva O.Yu.** Application of IR Fourier spectroscopy for the study of lignins of herbaceous plants. *Khimiya Rastit. Syr'ya.* 2020. V. 16. P. 61-70 (in Russian).
21. **Кахраманов Н.Т., Гаджиева Р.Ш., Кахраманлы Ю.Н., Арзуманова Н.Б.** Сорбция тяжелых металлов многокомпонентными пенополимерными сорбентами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 5. С. 110–117 **Kakhramanov N.T., Gadjieva R.Sh., Gahramanly J.N., Arzumanova N.B.** Sorption of heavy metals by multicomponent foam polymer sorbents. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2019. V. 62. N 5. P. 110–117 DOI: 10.6060/ivkkt.20196205.5769.

*Поступила в редакцию 16.03.2020  
Принята к опубликованию 02.09.2020*

*Received 16.03.2020  
Accepted 02.09.2020*