

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СИЛИКАТНОГО СОРБЕНТА РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Р.Н. Меретин, Т.Е. Никифорова

Роман Николаевич Меретин \*

Кафедра аналитической и физической химии, Астраханский государственный университет, пл. Шаумяна, 1, Астрахань, Российская Федерация, 414000

E-mail: roman\_meretin@mail.ru \*

Татьяна Евгеньевна Никифорова

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии, Ивановский государственный химико-технологический университет; пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: tatianaenik@mail.ru

*В настоящей работе изучен новый эффективный сорбент, полученный путем термической обработки рисовой лузги. Представлены результаты элементного (EDX) анализа образца сорбента. С целью объяснения и прогнозирования химического поведения сорбента и его реакционной способности в отношении ионов тяжелых металлов, исследован функциональный состав данного сорбента методами потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии. Установлено, что полученный сорбент представляет собой гетерофункциональный полиэлектролит, содержащий кислотные центры различных типов. В нем присутствуют сорбционно-активные группы, оставшиеся от исходной лузги, а также принадлежащие углю и кремнезему. На поверхности сорбента обнаружены карбоксильные группы, спиртовые и фенольные гидроксилы, силанольные и другие функциональные группы, которые выступают в роли активных центров сорбции. Эти центры сорбции могут находиться в сорбенте в виде реакционноспособных фрагментов частично разложившихся органических соединений: целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Кроме того, в составе исследуемого образца сорбента выявлено значительное количество диоксида кремния, проявляющего химическую активность по отношению к полярным и ионным соединениям. Функциональные группы сорбента, обнаруженные в результате обработки рК-спектра, в целом, соотносятся с результатами ИК-спектроскопии. Определена общая кислотность сорбента. В рамках проделанной работы изучены его сорбционные свойства по отношению к ионам меди (II) и цинка (II). Установлено, что в процессе сорбции ионов металлов данным сорбентом рН водного раствора снижается, что указывает на ионообменный характер сорбции. Обнаружено, что изменение кислотности среды в процессе сорбции зависит от начальной концентрации ионов металлов в растворе.*

**Ключевые слова:** сорбент, тяжелые металлы, активные центры, рН-метрия, рК-спектр, сорбция

## INVESTIGATION OF THE REACTIVITY OF THE SURFACE OF A CARBON-CONTAINING SILICATE SORBENT OF PLANT ORIGIN

R.N. Meretin, T.E. Nikiforova

Roman N. Meretin \*

Department of Analytical and Physical Chemistry, Astrakhan State University, Shaumyana sq., 1, Astrakhan, 414000, Russia

E-mail: roman\_meretin@mail.ru \*

Tatiana E. Nikiforova

Department of Food Technology and Biotechnology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: tatianaenik@mail.ru

*In this paper, a new effective sorbent obtained by heat treatment of rice husk is studied. The results of the elemental (EDX) analysis of the sorbent sample are presented. In order to explain and predict the chemical behavior of the sorbent and its reactivity with respect to heavy metal ions, the functional composition of this sorbent was studied by potentiometric titration and IR spectroscopy. Based on the conducted researches, it was established that the resulting sorbent is a heterofunctional polyelectrolyte containing acid centers of various types. It contains sorption-active groups remaining from the original husk, as well as those belonging to coal and silica. On the surface of the sorbent, carboxyl groups, alcohol and phenolic hydroxyls, silanol and other functional groups are found, which act as active centers of sorption. These centers of sorption can be located in the sorbent in the form of reactive fragments of partially decomposed organic compounds: cellulose, hemicellulose and lignin. In addition, in the composition of the sorbent sample under study it was found a significant amount of silicon dioxide, which exhibits chemical activity with respect to polar and ionic compounds. The functional groups of the sorbent detected as a result of processing the pK spectrum, in general, correlate with the results of IR spectroscopy. The total acidity of the sorbent was determined. As part of this work, its sorption properties with respect to copper (II) and zinc (II) ions were studied. It was established that during the sorption of metal ions by this sorbent, the pH of the aqueous solution decreases, which indicates the ion-exchange nature of sorption. It was found that the change in the acidity of the medium during sorption depends on the initial concentration of metal ions in the solution.*

**Key words:** sorbent, heavy metals, active centers, pH-metry, pK-spectr, sorption

**Для цитирования:**

Меретин Р.Н., Никифорова Т.Е. Исследование реакционной способности поверхности углеродсодержащего силикатного сорбента растительного происхождения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 117–125

**For citation:**

Meretin R.N., Nikiforova T.E. Investigation of the reactivity of the surface of a carbon-containing silicate sorbent of plant origin. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 11. P. 117–125

## ВВЕДЕНИЕ

При выборе сорбента под определенный технологический процесс на первый план выходит химия поверхности углеродного материала. Поверхность твердого тела неоднородна и представляет собой набор центров льюисовского и бренстедовского типа, достаточно прочно связанных с твердым телом [1]; с современной точки зрения реальная поверхность любого тела гетерогенна и бифункциональна, т.к. несет на себе одновременно как кислотные, так и основные центры разной силы [2]. Согласно современным представлениям, на поверхности любого сорбента существует ряд активных центров с разными константами диссоциации. Одной из первостепенных задач, касающихся исследования поверхностных свойств сорбента, является экспериментальное изучение его протолитических характеристик с учетом неоднородности химического окружения функциональных групп. Полное описание данных свойств поверхности твердых тел предполагает не только определение общей кислотности, но и количественную оценку содержания активных центров, их дифференциацию по силе и типу. Одной из важнейших характе-

ристических сорбционного материала является концентрация кислотных активных центров. Тип сорбционно-активных групп сорбента зависит от природы его поверхности, степени обработки и способа хранения [3].

Необходим обоснованный выбор методики изучения кислотно-основных свойств поверхности сорбента для определения интегральной кислотности, распределения его активных центров по кислотной силе, оценки их содержания. Существует ряд известных методов определения кислотности и основности поверхности твердого тела. Наиболее старым и экспериментально простым методом измерения кислотности является индикаторный метод. Он основан на том, что, адсорбируясь, индикатор может менять окраску, которая является мерой кислотности (основности) поверхности сорбента. Основной недостаток данного метода – в нем совершенно не учитывается энергетическая неоднородность поверхности. В настоящее время расчет кислотно-основных характеристик твердого тела чаще всего выполняется по данным потенциометрического титрования. Указанным методом определяют число кислотных центров сорбента, а их силу характеризует pH суспензии. Достоинством

метода потенциометрического титрования является возможность оценить величину концентрации активных центров ( $Q_i$ ) на поверхности сорбента.

Для получения дешевых сорбентов в некоторых работах [4, 5] предлагалось использовать сельскохозяйственные отходы: лузгу и стебли различных зерновых культур. В результате высокотемпературной обработки сельскохозяйственных отходов получается пиролизный остаток, содержащий смесь различных неорганических веществ (по данным [6], диоксид кремния и углерод). Существование на поверхности этих материалов целого ряда кислотно-основных центров было неоднократно доказано методами ИК-спектроскопии [7], ЭПР-спектроскопии, а также методом адсорбции красителей [8]. Функциональный состав таких сорбентов определяет их способность к связыванию ионов различных металлов. Цель настоящего исследования - изучение функционального состава нового сорбента на основе рисовой лузги, то есть количественное определение основных кислородсодержащих функциональных групп в полученном образце.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследований настоящей работы является новый эффективный сорбент, полученный из рисовой лузги [9], который проявляет свойства активированного угля, широко используемого для сорбции мало- и среднеполярных соединений. Вместе с тем, наличие активного ультрадисперсного и ультрапористого кремнезема позволяет рассматривать его в качестве эффективного адсорбента полярных веществ, катионов щелочноземельных и тяжелых металлов. Для получения сорбента рисовую лузгу, предварительно промытую водой и просушенную, нагревали при 450-500 °С до потери ~ 60% массы. Образовавшийся остаток остужали в дистиллированной воде (1:5), фильтровали, обрабатывали 2% раствором уксусной кислоты с целью извлечения поверхностных минеральных примесей, кислый раствор сливали, осадок тщательно промывали бидистиллированной водой и сушили при 100-105 °С до постоянного веса. Высушенный материал измельчали.

Для установления элементного состава сорбента использовали сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega 3 SBH с системой энергодисперсионного микроанализа.

Методом рН-метрии изучали кислотно-основные свойства полученного образца. Измерения проводили рН метром ЭКСПЕРТ-рН микро с допу-

стимой погрешностью  $\pm 0,05$ . Параметрами, характеризующими кислотно-основное поведение сорбента, были выбраны значения рН водной суспензии во временном интервале контакта образца с водой от 60 с до 8 ч, по величине которых судили о силе первичных кислотных или основных центров на его поверхности. Для этого в потенциометрическую ячейку вводили 20 мл бидистиллированной воды и после стабилизации электродного потенциала добавляли 0,2 г образца. Считали, что равновесие установилось, если значение рН раствора над сорбентом не изменялось во времени.

С целью выявления участия различных функциональных групп сорбента в связывании ионов металлов были сняты ИК спектры поглощения образцов до и после сорбции. Для сорбции использовали  $ZnSO_4$  квалификации «х.ч.». Для этого 3 г сорбента помещали в коническую колбу, приливали 20 см<sup>3</sup> раствора соли, содержащей 10 мг/дм<sup>3</sup> ионов металла и выдерживали до установления равновесия в системе. По окончании сорбции раствор отфильтровывали, сорбент отделяли и высушивали в естественных условиях. Для снятия ИК спектров образцы сорбента были спрессованы в таблетки с KBr. Инфракрасные спектры получены на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 8700 (ThermoFisherScientific), используя детектор МСТ, охлаждаемый азотом. Интерпретация полученных ИК спектров проводилась с использованием сведений, представленных в работе [10].

Общепринятым методом определения содержания кислотных активных центров для сорбентов подобного типа является потенциометрическое титрование [11]. Суспендированный в воде адсорбент титровали основанием для определения кислотности. При катионообменной адсорбции щелочи протон поверхности замещается на ионы щелочного металла. Точку конца титрования определяли потенциометрически. Для прямого потенциометрического титрования 1 г адсорбента, взвешенный с точностью до четвертого знака после запятой, помещали в ячейку, куда также добавляли 50 мл фонового электролита (0,1М NaCl). После измерения рН при перемешивании добавляли 0,1М HCl, доводя рН до 2,5, а затем титровали раствором 0,1М NaOH со скоростью 12 мл/ч, записывая данные каждые 6 с. Использовались стеклянный и хлорсеребряный электроды, температура комнатная. Конкретное значение констант диссоциации и поверхностной концентрации получали обработкой кривых титрования. Набор центров разных типов, силы и концентрации формирует дискретно-

локальный спектр, индивидуальный для поверхности каждого твердого тела.

Выявленные в результате экспериментов протолитические и комплексообразующие свойства сорбента позволили рекомендовать его для дальнейшего практического применения.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксплуатационные характеристики полученного сорбента (удельная поверхность, объем и радиус пор, диаметр частиц) приведены в работе [9].

Исследование образцов сорбента было выполнено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. На рис. 1. представлен EDX-спектр сорбента на основе рисовой лузги.

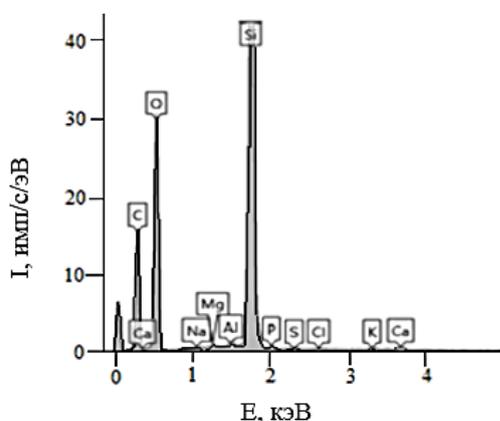


Рис. 1. EDX-спектр сорбента на основе рисовой лузги  
Fig. 1. EDX- spectrum of rice husk-based sorbent

При анализе полученного спектра был сделан вывод о качественном и количественном составе полученного образца. Водород, не имеющий рентгеновского излучения, в спектре отсутствует.

Таблица 1

Элементный состав сорбента на основе рисовой лузги  
Table 1. Elemental composition of rice husk-based sorbent

Элемент	Вес. %	Сигма вес. %
C	42,27	0,35
O	42,78	0,30
Si	14,22	0,11
Ca	0,20	0,02
P	0,12	0,02
Mg	0,11	0,02
K	0,11	0,02
Al	0,06	0,02
Na	0,05	0,02
Cl	0,05	0,01
S	0,03	0,01

Из данных табл. 1. следует, что основными химическими элементами, определяющими состав полученного сорбента, являются углерод, кислород и кремний. Присутствие углерода и кислорода в образце определяет наличие сильнокислотных групп в составе сорбента. За счет наличия у атома кремния вакантной 3d-орбитали он способен выступать в качестве акцептора электронной пары, т.е. представляет собой Льюисовский кислотный центр. Сорбент содержит примеси щелочных, щелочноземельных металлов, алюминия. Количество кислот Льюиса связано с содержанием примесей щелочноземельных металлов, которые могут проявлять сильную льюисовскую кислотность. Акцепторными центрами служат также координационно ненасыщенные атомы алюминия. На стадии промывки сорбента раствором кислоты и при дальнейшей водной отмывке из сорбента частично удаляются катионы щелочных металлов, место которых занимает протон, в результате чего появляются катионные слабокислотные центры Si-O-H<sup>+</sup>.

Согласно данным рис. 2, при взаимодействии образца полученного сорбента с водной фазой наблюдается увеличение кислотности среды. Установившееся значение pH водной суспензии сорбента составило ~ 5,5. Кислотные центры Бренстеда, присутствующие на его поверхности, имеют тенденцию отдавать протон, что способствует уменьшению pH суспензии. Снижение pH в первые секунды контакта образца с водой также может свидетельствовать о присутствии в сорбенте кислотных центров Льюиса. Присутствие в сорбенте небольших количеств примесных элементов приводит к тому, что их атомы играют роль акцепторных центров, на которых могут прочно удерживаться молекулы воды, образуя кислоты Бренстеда. Вступая в качестве катиона в реакцию на поверхности сорбента, центр Льюиса делит электронную пару с ионом гидроксид-иона OH<sup>-</sup>, а остающийся свободным протон H<sup>+</sup> переходит в раствор, понижая значение pH. При контакте атомов кремния с молекулами воды могут образовываться группы, которые также обладают протонной кислотностью.

Выполнены измерения pH в зависимости от концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции, результаты которых представлены в табл. 2. Сорбцию ионов Cu(II) и Zn(II) проводили в условиях, описанных в работе [9]. Равновесное значение pH всех модельных систем находилось в диапазоне 6,36-7,94. Для оценки возможности образования малорастворимых гидроксидов металлов в данных модельных системах были выполнены предварительные расчеты pH начала осаждения для каждой концентрации.

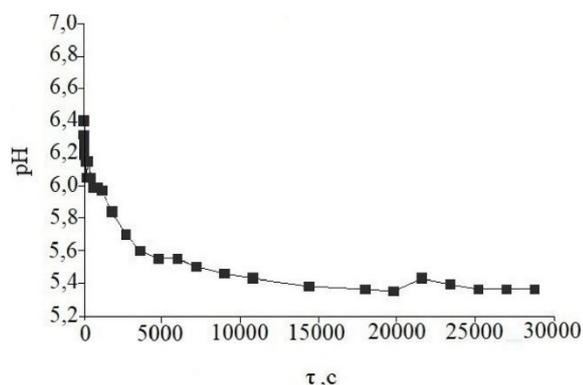


Рис. 2. Кривая зависимости изменения pH водной суспензии сорбента от времени

Fig. 2. Curve of the dependence of the pH change of the aqueous suspension of the sorbent on time

Таблица 2

Изменения pH растворов в зависимости от концентрации ионов металлов после сорбции

Table 2. Changes in the pH of solutions depending on the concentration of metal ions before and after sorption

Сисх., мг/дм <sup>3</sup>	pH исх.	Сравн., мг/дм <sup>3</sup>	pH равн.	pH начала осаждения
Cu(II)				
0,0640	7,20	0,0070	6,96	7,37
0,3200	6,88	0,1121	6,78	7,14
0,4480	6,84	0,1386	6,69	6,95
0,7680	6,72	0,1748	6,55	6,84
0,8320	6,71	0,1857	6,52	6,82
1,6000	6,66	0,2609	6,41	6,67
1,7920	6,62	0,2949	6,36	6,65
Zn(II)				
0,0650	7,96	0,0146	7,94	8,83
0,1950	7,73	0,0657	7,58	8,59
0,3250	7,68	0,1073	7,54	8,48
0,6500	7,64	0,2132	7,27	8,33
0,9750	7,60	0,2880	7,21	8,24
1,6250	7,48	0,4992	7,17	8,13
1,9500	7,39	0,6513	7,11	8,09

Согласно данным, представленным в табл. 2, в растворах после сорбции наблюдается некоторое снижение pH в сравнении с величиной pH исходных растворов: сорбция из раствора электролита протекает во многих случаях по ионообменному механизму с выделением эквивалентного количества ионов H<sup>+</sup>. С увеличением концентрации исходной соли в растворах наблюдается снижение значения pH за счет гидролиза ZnSO<sub>4</sub> или CuSO<sub>4</sub> с выделением ионов H<sup>+</sup>. Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что для данных ионов во всех исследованных системах и во всем диапазоне рабочих концентраций pH образования гидроксида металла выше исходных и равновесных значений pH.

На рис. 3 представлены ИК спектры образцов сорбента, снятых до и после сорбции ионов Zn<sup>2+</sup>.

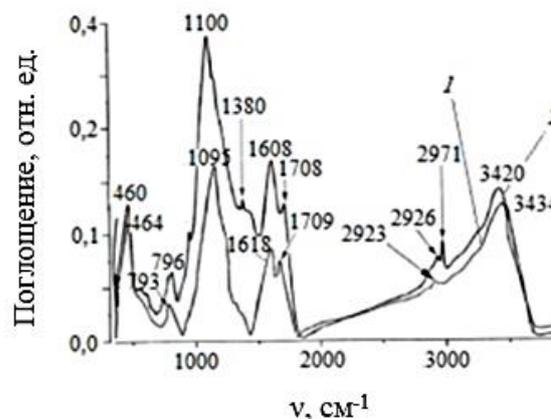


Рис. 3. ИК спектры образцов сорбента, полученного из рисовой лузги: 1 - до сорбции; 2 - после сорбции ионов Zn<sup>2+</sup>

Fig. 3. IR-spectra of samples of sorbent obtained from rice husk: 1 - before sorption; 2 - after sorption of Zn<sup>2+</sup> ions

Следует отметить, что ИК спектры имеют сложный характер. Широкие полосы в области 3380-3430 см<sup>-1</sup> обусловлены деформационными и валентными колебаниями ОН-групп молекул воды. В области спектра 3300-3400 см<sup>-1</sup> проявляются деформационные колебания связи О-Н, в том числе в составе фенольных групп на поверхности угля.

Полосы при 2923, 1709 и 1618 см<sup>-1</sup> в спектре сорбента до сорбции соответствуют деформационным колебаниям связей С-Н, С=О и О-Н, соответственно.

Кроме того, в спектрах образцов наблюдались полосы поглощения в области 460-464, 793-797 и 1095-1100 см<sup>-1</sup>, отвечающие деформационным и валентным (симметричным и асимметричным) колебаниям силоксановых связей Si-O-Si [12, 13]. Эти полосы поглощения имеют большую интенсивность и свидетельствуют о высоком содержании диоксида кремния в сорбенте. Важной функциональной группой в кремнийсодержащих веществах, от которой зависит химическое поведение поверхности, является силанольная группа (Si-OH) [14]. О присутствии силанольных связей свидетельствует появление полосы 830-910 см<sup>-1</sup> в ИК спектрах кремнийсодержащих соединений. В исследуемых образцах в этой области спектров имеется лишь небольшой (мало заметный) излом.

При сравнении ИК спектров исследуемых образцов сорбента наблюдается изменение положения полос в спектрах образцов после сорбции ионов Zn<sup>2+</sup> относительно положения полос в спектре образца до сорбции. Наибольшие сдвиги отме-

чаются в областях ИК спектра, отвечающих колебаниям связей О-Н, С-Н и С=О.

Так, полоса при  $3434\text{ см}^{-1}$  в спектре сорбента до сорбции ионов тяжелых металлов смещается в положение  $3420\text{ см}^{-1}$  после сорбции ионов цинка, где проявляются деформационные колебания связи О-Н, в том числе, в составе фенольных групп. Полосы, отвечающие колебаниям связи С=О при  $1709\text{ см}^{-1}$  в спектре исходного образца, смещаются в положение  $1708\text{ см}^{-1}$  в спектре образца, полученного после сорбции ионов  $\text{Zn}^{2+}$ . Полоса при  $1095\text{ см}^{-1}$  в спектре сорбента, не содержащего металлов, обнаруживается в спектре образца, полученного после сорбции ионов цинка при  $1100\text{ см}^{-1}$ .

В результате математических вычислений по алгоритму [11] для сорбента было получено распределение поверхностных групп по силе кислотности (рис.4). Экспериментальная кривая титрования была преобразована в рК-спектр, который представляет собой некоторую функцию распределения групп различного строения в определенном интервале рК.

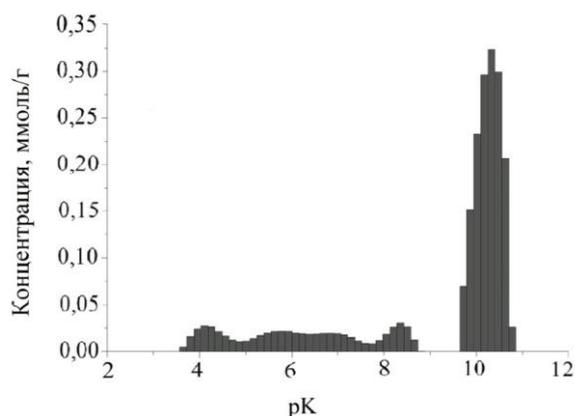


Рис. 4. Распределение концентраций поверхностных групп по рК-спектру сорбента

Fig. 4. Distribution of surface group concentrations on the pK spectrum of the sorbent

Идентификация функционального состава поверхности сорбента осуществлялась путем сопоставления значений констант  $\text{pK}_a$ , соответствующих полосам на спектре, с известными константами ионизации функциональных групп. Рассчитанный рК-спектр сорбента указывает, что на его поверхности присутствуют различные кислотные группы. Из рК-спектра следует, что на поверхности сорбента присутствуют функциональные группы с широким разбросом рК от 3,6 до 10,8. На рис. 4. четко просматривается серия интенсивных линий при  $\text{pK}_a$  в области 9,7-10,8. Эти линии подчеркивают присутствие на поверхности сорбента

фенольных гидроксидов и силанольных групп, обладающих слабовыраженной кислотностью. В целом, наличие многочисленных полос в рК-спектре сорбента отражает как присутствие различных типов кислотных групп [15, 16], так и неоднородность их химического окружения. Из рК-спектра следует, что на поверхности сорбента присутствуют сильно- и слабокислотные группы. Содержание функциональных групп в исследуемом образце, определенное описанным методом, приведено в табл. 3.

Таблица 3

Содержание кислотных групп и параметры рК-спектра сорбента

Table 3. Content of acid groups and parameters of pK-spectrum of the sorbent

рК	Концентрация, ммоль/г	Функциональные группы
3,6-4,9	0,160	Карбоксильные
5,0-6,4	0,186	Слабые карбоксильные + некоторые силанолы ( $\text{pK} \approx 5,2$ )
6,5-7,6	0,131	Лактонные + некоторые силанолы ( $\text{pK} \approx 6,6$ )
7,7-8,7	0,135	Хинонные, хромоновые, эфирные
9,7-10,8	1,606	Фенолы + изолированные силанолы
Всего	2,219	

Данные табл. 3 свидетельствуют о присутствии на поверхности сорбента кислотных брэнстедовских центров разных типов [17]. Область рК 3,6-4,9 в спектре относится к легкодиссоциирующим карбоксильным группам. Наличие полос в области рК 5,0-6,4 связано с присутствием в структуре сорбента более слабых карбоксильных групп, не имеющих акцепторных заместителей в ближайшем окружении. Химическое окружение данных брэнстедовских центров представлено, вероятно, различным способом замещенными ароматическими кольцами, углеводными и алифатическими фрагментами. Можно заключить, что карбоксильные -COOH, гидроксильные -OH, силанольные -Si-OH и другие функциональные группы, присутствующие в сорбенте, полученном на основе рисовой лузги, отвечают за сорбцию ионов тяжелых металлов из водных растворов. Сделанный вывод согласуется с литературными данными [18, 19]. Эти особенности поверхности сорбента определяют способность к селективной сорбции [20, 21], но в данной работе это экспериментально не подтверждается. Поверхность любого углеродного материала при контакте с кислородом воздуха в той или иной

степени окисляется, и на ней образуются кислородсодержащие функциональные группы. Наличие в структуре данного сорбента различных кислородсодержащих центров сорбции в сочетании с присутствием ароматических фрагментов определяет способность вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбции.

Функциональный состав сорбента и его поверхностные свойства во многом определяют кинетические характеристики сорбции. Изучение кинетики сорбции предполагает определение скорости сорбционного процесса. Подробное описание эксперимента по определению времени установления равновесия в гетерофазной системе «водный раствор – сорбент» представлено в работе [9].

На рис. 5 показан участок кинетических кривых в первые секунды сорбции ионов меди (II), цинка.

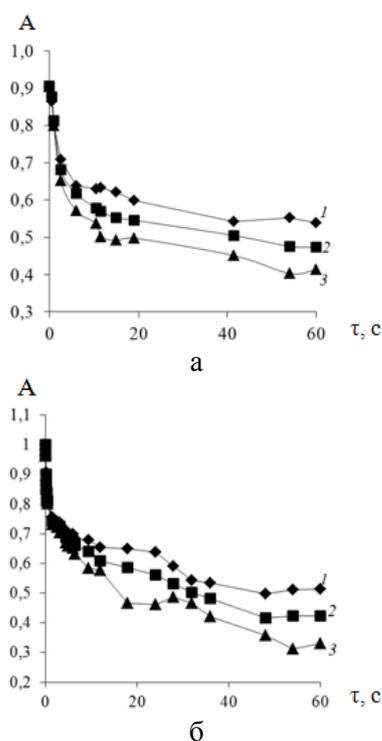


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции ионов меди (а), цинка (б) в координатах «оптическая плотность-время» при температурах, К: 1-278, 2-298, 3-313

Fig. 5. Kinetic curves of sorption kinetics of iron copper (a), zinc (б) in the coordinates of the optical density-time at temperatures, К: 1-278, 2-298, 3-313

Рассчитывали константу скорости сорбции по формуле:

$$K = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{A_0}{A}$$

где  $A_0$  – оптическая плотность раствора в момент времени  $\tau_0$ ,  $A$  – оптическая плотность раствора в момент времени  $\tau$ .

Используя уравнение Аррениуса в линейной форме и рассчитанные значения констант сорбции, была построена зависимость в координатах « $\ln K - 1/T$ ». Эта зависимость представлена на рис. 6.

$$\ln K = \ln PZ_0 - \frac{E_{\text{акт}}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

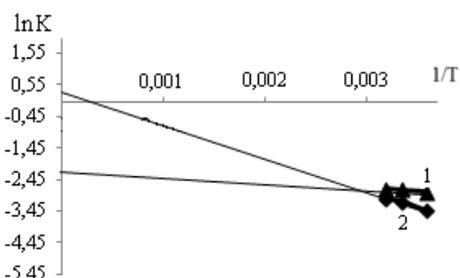


Рис. 6. Зависимость в координатах « $\ln K - 1/T$ » для ионов цинка (1) и меди (2)

Fig. 6. Dependence in coordinates « $\ln K - 1/T$ » for ions of zinc (1) and copper (2)

Рассчитали величину энергии активации сорбции ( $E_{\text{акт}}$ ), пользуясь зависимостью, представленной на рис. 6.

$$E_{\text{акт}} = R \cdot tg\varphi$$

где  $tg\varphi$  – угловой коэффициент прямой.

Прямые на рис. 6 отсекают от вертикальной оси отрезки, численно равные логарифму предэкспоненциального фактора  $\ln PZ_0$  в уравнении Аррениуса.

С использованием уравнения Эйринга были рассчитаны изменения энтропии ( $\Delta S^\#$ ) образования активированного адсорбционного комплекса на сорбенте.

$$\ln PZ_0 = 10,36 + \ln T + \frac{\Delta S^\#}{R}$$

Результаты расчетов  $K_{278}$ ,  $K_{298}$ ,  $K_{313}$ ,  $E_{\text{акт}}$  и  $\Delta S^\#$  при образовании активированного адсорбционного комплекса в системе «сорбент – сорбат» приведены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристика процесса образования активированного комплекса на сорбенте

Table 4. Characteristics of the process of formation of the activated complex sorbent

Ион ТМ	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>		
Константы скорости сорбции, К·10 <sup>3</sup> , с <sup>-1</sup>	K <sub>278</sub>	278	32,40	59,20
	K <sub>298</sub>	298	42,40	62,60
	K <sub>313</sub>	313	47,80	64,40
E <sub>акт</sub> , кДж/моль	В пределах от 278 до 313 К		14,19	21,86
-ΔS <sup>#</sup> , Дж/моль·К	278	129,85	115,70	
	298	130,35	116,27	
	313	130,85	116,68	

Результаты, приведенные в табл. 4, свидетельствуют о том, что процесс сорбции проходит в две стадии: начальная стадия взаимодействия в системе «сорбент – сорбат» – это процесс формирования активированного адсорбционного комплекса (АК\*). Далее происходит закрепление сорбата на сорбенте: атом кислорода, входящий в состав функциональных групп на поверхности сорбента, отдает свою неподеленную электронную пару свободной орбитали катиона металла, что определяет донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи.

### ВЫВОДЫ

Совокупность изложенных результатов говорит о том, что химическое поведение сорбента, полученного из рисовой лузги, определяется преимущественно кислородсодержащими функциональными группами. Анализ рК-спектра сорбента показал, что объект исследования имеет в своем составе множество сорбционно-активных центров, таких как карбоксильные, силанольные, гидроксильные, наличие которых представляет собой важнейшую характеристику реакционной способности его поверхности. Вид кривых изменения рН от времени контакта образца с водной фазой и его

результатирующая кислотность позволяют рассматривать данный сорбент как слабый катионит с преобладанием в нем кислотных центров различных типов. Учитывая свойства его поверхности, представленный сорбент может быть эффективно использован для улавливания подвижных форм тяжелых металлов в различных водных и смешанных водно-органических системах. Сорбент может быть рекомендован для очистки пищевых систем от ионов тяжелых металлов (в первую очередь, соков и вин), а также для очистки питьевой воды и воды, используемой при производстве различных продуктов питания, включая напитки.

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

*The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of ISUCT (with the support of the Ministry of Education and Science of Russia, agreement No. 075-15-2021-671).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Минакова Т.С.** Адсорбционные процессы на поверхности твёрдых тел. Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та. 2007. 284 с.
2. **Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С.** Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твёрдых тел. Томск: Изд-во Томск. политех. ун-та. 2011. 85 с.
3. **Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилов О.А.** Кислотно-основные характеристики поверхности твёрдых тел и управление свойствами материалов и композиций. СПб.: Химиздат. 2016. 276 с.
4. **Сиволобова Н.О., Грачёва Н.В., Жашуева К.А., Сикорская А.В.** Адсорбционные материалы на основе лузги подсолнечника. *Эл. Науч. журн. "Инж. вестн. Дона"*. 2017. №1 (44). С. 5.
5. **Броварова О.В., Кочева Л.С., Карманов А.П., Шуктомова И.И., Рачкова Н.Г.** Исследование физико-химических свойств сорбентов на основе растительного сырья. *Изв. вузов. Лесной журн.* 2004. № 4. С. 112-121.
6. **Назарова Ю.П., Аунг Хтуг Тху, Захарова А.И.** Исследование влияния примесей и термообработки на цветовые характеристики золы рисовой шелухи. *Усп. в химии и хим. технологии.* 2017. Т. 31. № 3. С. 78-80.
7. **Земнухова Л.А., Будаева В.В., Федорищева Г.А., Кайдалова Т.А., Куриленко Л.Н., Шкорина Е.Д., Ильясов С.Г.** Неорганические компоненты соломы и шелухи овса. *Химия растит. сырья.* 2009. № 1. С. 147-152.

### REFERENCES

1. **Minakova T.S.** Adsorption processes on the hard solid surface. Tomsk: Izd-vo Tom. gos. univ. 2007. 284 p. (in Russian).
2. **Ikonnikova K.V., Ikonnikova L.F., Minakova T.S., Sarkisov Yu.S.** Theory and practice of determining the acid-base properties of the surface of solids by pH-metry. Tomsk: Izd-vo Tomsk. politekh. univ. 2011. 85 p. (in Russian).
3. **Sychov M.M., Minakova T.S., Slizhov Yu.G., Shilov O.A.** Acid-basic characteristics of the surface of solids and control of the properties of materials and composites. SPb.: Khimizdat. 2016. 276 p. (in Russian).
4. **Sivolobova N.O., Grachyova N. V., Zhashueva K. A., Sikorskaya A.V.** Adsorptive materials based on the husks of sunflower. *El. Nauch. Zhurn. "Inzh. Vestn. Dona"*. 2017. N 1 (44). P. 5 (in Russian).
5. **Brovarova O.V., Kocheva L.S., Karmanov A.P., Shuktomova I.I., Rachkova N.G.** Investigation of physico-chemical properties of sorbents based on vegetable raw materials. *Izv. vuzov. Lesnoiy Zhurn.* 2004. N 4. P.112-121 (in Russian).
6. **Nazarova Yu.P., Aung Htug Thu, Zaharova A.I.** Investigation of the influence of impurities and heat treatment on the flower characteristics of rice husk ash. *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 31. N 3. P. 78-80 (in Russian).
7. **Zemnukhova L.A., Budaeva V.V., Fedorischeva G.A., Kaidalova T.A., Kurylenko L.N., Shkorina E.D., Ilyasov S.G.** Inorganic components of straw and oat husks. *Khim. Rastit. Sr'ya.* 2009. N 1. P. 147-152 (in Russian).

8. **Арефьева О.Д., Пироговская П.Д., Земнухова Л.А., Ковехова А.В.** Кислотно-основные свойства кремнийсодержащих соединений, выделенных из хвощей (*Equisetum Equisetaceae*). *Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнол.* 2020. Т. 10. № 1. С. 21–28. DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-1-21-28.
9. **Меретин Р.Н.** Сорбционные свойства угольно-минерального сорбента на основе рисовой лузги по отношению к ионам тяжёлых металлов. *Сорбц. и хроматогр. процессы.* 2019. Т. 19. № 6. С. 703–710. DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/2232.
10. **Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д.** Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2011. 557 с.
11. **Пухов И.Г., Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н.** Исследование кислотно-основных свойств поверхности углеродных адсорбентов методом потенциометрического титрования. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 117–122.
12. **Купчик Л.А., Денисович В.А., Салавор О.М., Ничик О.В.** Использование мерсеризованной рисовой шелухи в качестве сорбентов ионов Cd (II), Pb(II) и Sr (II) из растворов. *Вестн. Витебск. гос. технол. ун-та. Химич. технол. и экология.* 2017. № 2 (33). С. 95–100.
13. **Николайчук А.А., Картель Н.Т., Купчик Л.А., Денисович В.А.** Синтез и свойства биосорбентов, полученных на основе целлюлозно-лигнинного растительного сырья-отходов агропромышленного комплекса. *Сорбц. и хроматогр. процессы.* 2007. Т. 7. Вып. 5. С. 835–844.
14. **Ahmaruzzaman M., Gupta V.K.** Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2011. N 50. P. 13598 – 13613. DOI: 10.1021/ie201477c.
15. **Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K.** Regularities and mechanism of heavy metal cations sorption and (or) proton desorption by chitosan from aqueous solutions. *Can. J. Chem.* 2019. V. 97. P. 621–628. DOI: 10.1139/cjc-2018-0384.
16. **Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K.** Sorption of d- metal cations by keratin from aqueous solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. V. 7. N 5. P. 103417. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103417.
17. **Быков А.А., Захаров Д.Е., Натареев С.В.** Изучение свойств природных адсорбентов на основе целлюлозы. Актуальные проблемы аграрной науки и пути их решения. Сб. науч. тр. Кинель. 2016. С. 505–508.
18. **Каблов В.Ф., Хлобжеба И.Н., Соколова Н.А., Антропова А.С., Дейнекин М.А.** Влияние пиролиза на сорбционные свойства целлюлозосодержащего сырья. *Изв. Волгоград. гос. технич. ун-та.* 2017. № 11 (206). С. 125–130.
19. **Черкашина Н.И.** Адсорбционные характеристики сорбента на основе рисовой шелухи при извлечении железа в одиночных и двойных системах. *Энергетич. уст-ки и технол.* 2020. Т. 6. № 1. С. 131–137.
20. **Черкашина Н.И., Ерофеев В.А.** Выделение урана из технологических сред сорбентом на основе лигнина. *Энергетич. уст-ки и технол.* 2018. Т. 4. № 4. С. 121–126.
21. **Натареев С.В., Быков А.А., Захаров Д.Е., Никифорова Т.Е.** Ионный обмен в аппарате кипящего слоя непрерывного действия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 2. С. 85–90. DOI: 10.6060/tcct.2017602.5372.
8. **Arefyeva O.D., Pirogovskaya P.D., Zemnukhova L.A., Kovejova A.V.** Acid-base properties of silicon-containing compounds isolated from horsetails (*Equisetum Equisetaceae*). *Izv. VUZov. Priklad. Khim. Biotekhol.* 2020. V. 10. N 1. P. 21–28 (in Russian). DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/2232.
9. **Meretin R.N.** Sorbtion properties of coal-mineral sorbent, based on rice husk with reference to hard metal ions. *Sorbts. Khromatograf. Protsessy.* 2019. V. 19. N 6. P. 703–710 (in Russian). DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/2232.
10. **Silverstain R., Webster F., Kiml D.** Spectrometric identification of organic compounds. New York: John Wiley and sons, Inc. 2005. 557 p.
11. **Pukhov I.G., Smirnova D.N., Ilyin A.P., Smirnov N.N.** Investigation of the acid-base properties of the surface of carbon adsorbents by potentiometric titration. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Technol.].* 2012. V. 55. N 12. P. 117–122 (in Russian).
12. **Kupchik L.A., Denisovich V.A., Salavor O.M., Nychik O.V.** Use of mercerized rice husks as sorbents of Cd (II), Pb (II) and Sr (II) ions from solutions. *Vestn. Vitebsk. Gos. Tekhnol. Un-ta. Khimich. Tekhnol. Ekologiya.* 2017. N 2 (33). P. 95–100 (in Russian).
13. **Nikolaychuk A.A., Kartel N.T., Kupchik L.A., Denisovich V.A.** Synthesis and properties of biosorbents obtained on the basis of cellulose-lignin plant raw materials-waste of the agro-industrial complex. *Sorbts. Khromatograf. Protsessy.* 2007. V. 7. N 5. P. 835–844 (in Russian).
14. **Ahmaruzzaman M., Gupta V.K.** Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2011. N 50. P. 13598 – 13613. DOI: 10.1021/ie201477c.
15. **Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K.** Regularities and mechanism of heavy metal cations sorption and (or) proton desorption by chitosan from aqueous solutions. *Can. J. Chem.* 2019. V. 97. P. 621–628. DOI: 10.1139/cjc-2018-0384.
16. **Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K.** Sorption of d- metal cations by keratin from aqueous solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. V. 7. N 5. P. 103417. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103417.
17. **Bykov A.A., Zaharov D.E., Natareev S.V.** Study of the properties of natural cellulose-based adsorbents. Current problems of modern science and ways to solve them. Coll. of sci. papers. Kinnel. 2016. P. 505–508 (in Russian).
18. **Kablov V.F., Hlobzheba I.N., Sokolova N.A., Antropova A.S., Deynekin M.A.** Effect of pyrolysis on the sorption properties of cellulose-containing raw materials. *Izv. Volgograd. Gos. Tekhnich. Univ.* 2017. N 11 (206). P. 125–130.
19. **Cherkashina N.I.** Adsorption characteristics of rice husk sorbent for iron extraction in single and binary systems. *Energ. Ust. Tekhnol.* 2020. V. 6. N 1. P. 131–137 (in Russian).
20. **Cherkashina N.I., Erofeev V.A.** Extraction of uranium from technological media with a lignin-based sorbent. *Energ. Ust. Tekhnol.* 2018. V. 4. N 4. P. 121–126 (in Russian).
21. **Natareev S.V., Bykov A.A., Zaharov D.E., Nikiforova T.E.** Ion exchange in a continuous fluidized bed apparatus. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol.].* 2017. V. 60. N 2. P. 85–90 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017602.5372.

Поступила в редакцию (Received) 23.03.2021  
Принята к опубликованию (Accepted) 27.09.2021