

DOI: 10.58168/E-SESTTI2025_333-337

УДК 543.544

ЩЕЛОЧНАЯ АКТИВАЦИЯ КАК ФАКТОР ВЛИЯНИЯ НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

ALKALINE ACTIVATION AS A FACTOR INFLUENCING THE SORPTION CAPACITY OF MATERIALS OF VARIOUS NATURE

Ходосова Н.А., кандидат химических наук, доцент ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

Khodosova N.A., Candidate of Chemical Sciences, associate professor of Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

Томина Е.В., доктор химических наук, заведующая кафедрой химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

Tomina E.V., DSc in Chemistry, Head of the Department of Chemistry of Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

Бельчинская Л.И., доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник НИО ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

Belchinskaya L.I., DSc in Chemistry, Chief Researcher of the Research Institute of Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

Мануковская В.Е., студентка ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

Manukovskaya V.E., student of Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

Аннотация. В работе показано воздействие щелочной активации на сорбционную способность алюмосиликатных сорбентов и биоуглей на основе опилок древесных растений. Анализ сорбционной способности исходных и модифицированных образцов проводили относительно формальдегида. Определены физико-химические параметры для образцов биоуглей и химический состав для алюмосиликатов до и после модификации. Модификацию образцов проводили 2 М растворами КОН и NaOH. Воздействие щелочи способствует возрастанию сорбции на образцах соснового и тополевого биоуглей в 1.4 и 1.7 раза соответственно, на образцах клиноптилолита и нонтронита – в 1.2 и 1.6 раза.

Abstract: The article shows the effect of alkaline activation on the sorption capacity of aluminosilicate sorbents and biochars based on sawdust of woody plants. The analysis of the sorption capacity of the original and modified samples was carried out relative to formaldehyde. The physico-chemical parameters for biochar samples and the chemical composition for aluminosilicates before and after modification were determined. The samples were modified with 2 M KOH and NaOH solutions. The effect of alkali promotes an increase in sorption on pine and poplar biochar samples by 1.4 and 1.7 times, respectively, on clinoptilolite and nontronite samples - by 1.2 and 1.6 times.

Ключевые слова: алюмосиликаты, биоуголь, физико-химические характеристики, щелочная активация, сорбция, формальдегид.

Keywords: aluminosilicates, biochar, physicochemical characteristics, alkaline activation, sorption, formaldehyde

Проблема загрязнения водных объектов не теряет своей актуальности в течении значительного периода времени, как и поиск решения этой проблемы. Наиболее эффективными в данном вопросе являются сорбционные процессы. В качестве сорбентов могут использоваться вещества различной природы: глины, цеолиты, ионообменные смолы, угли и др. Адсорбционная способность этих материалов обусловлена структурой, которая определяет их физико-химические свойства. Все материалы характеризуются собственным набором активных центров, ответственных за процессы сорбции, способных изменяться под действием модифицирующих агентов.

Химическая модификация обычно оказывает наиболее сильное воздействие на структуру и свойства материалов за счет химического взаимодействия модифицирующего агента и поверхности материала [1]. Известно большое количество модифицирующих агентов, однако, модификация растворами кислот и щелочей остается наиболее часто используемой для возрастания сорбционной емкости при промышленной или лабораторной подготовке образцов [2,3].

Использование в качестве сорбентов природных материалов, например, алюмосиликатов и биоуглей, обусловлено доступностью, экономической эффективностью, большим набором сорбционных центров и поверхностными характеристиками, способными изменяться под действием модификаторов. Например, щелочная модификация часто применяется при промышленной переработке глин, в качестве модификатора могут использоваться: щелочи (NaOH, KOH, LiOH), соли щелочных (Na_2SiO_3 , Na_2CO_3) или щелочноземельных металлов (CaSO_4). Проведение щелочной модификации биоуглей способствует получению более развитой поверхности материала и пористости [4,5].

Для оценки сорбционной способности исходных и модифицированных щелочами материалов был выбран формальдегид, токсичный компонент, содержащийся в клеевых композициях и смолах, используемых в деревоперерабатывающей промышленности [6].

Цель исследования заключается в определении влияния щелочной модификации на сорбционную способность алюмосиликатов (клиноптилолита и нонтронита) и биоуглей, полученных на основе различных древесных пород.

Объекты исследования алюмосиликаты различной структуры: клиноптилолит и нонтронит, а также биоугли на основе опилок из древесины сосны и тополя. Клиноптилолит – это каркасный цеолит с регулярной тетраэдрической структурой, содержащий в полостях ионы щелочных и щелочноземельных металлов. Нонтронит относится к минералам из группы смектитов с расширяющейся структурой, содержащий значительное количество железа.

Образцы биоуглей получены карбонизацией опилок сосны и тополя с размером фракции 1 мм. Карбонизацию осуществляли при температуре 500°C со скоростью нагрева 10°C/мин в течении 3х часов. Модификацию щелочами проводили, согласно исследованиям,

полученным в работах [7,8]. После активации образцы отмывали дистиллированной водой до $\text{pH} \sim 7$ и сушили при температуре $105 - 110^\circ\text{C}$.

Для исследования сорбции формальдегида 0.5 г модифицированного сорбента заливали 25 мл раствора формальдегида, в диапазоне концентраций $0.03\text{--}0.33 \text{ моль/л}$, время сорбции 2 часа , затем раствор отфильтровывали. Для анализа отбирали пробу раствора в количестве 10 мл . Далее сульфитным методом определяли содержание формальдегида в растворе после адсорбции. Относительная ошибка определения $1\text{--}3\%$, чувствительность метода 10^{-3} моль/л . Величину поглощенного формальдегида определяли по формуле

$$A = \frac{(C_n - C_p) \cdot V}{m},$$

где A – равновесная сорбционная емкость, мг/г , C_n – начальная концентрация раствора, моль/л , C_p – равновесная концентрация раствора, моль/л , V – объем раствора, л , m – масса образца, г .

Для образцов исходных и модифицированных алюмосиликатов определен оксидный состав (табл.1)

Таблица 1 Оксидный состав (%) природных и модифицированных алюмосиликатов

Образец	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O
Cl	68.1	12.3	1.3	0.2	3.9	0.9	3.9
Cl + 2M NaOH	68.1	14.9	2.0	0.2	4.7	1.0	4.5
Nt	67.7	14.5	8.7	3.8	1.8	1.7	1.2
Nt + 2M NaOH	62.3	16.0	9.3	4.1	1.9	1.9	1.6
Примечание: Cl; Cl+2M NaOH – клиноптилолит; модифицированный NaOH клиноптилолит; Nt; Nt+2M NaOH – нонтронит; модифицированный NaOH нонтронит.							

Согласно данным РФА образец клиноптилолита содержит 95% минерала и 5% гидрослюда, а образец нонтронита – 85% породообразующего минерала, 8% каолинита и 7% иллита.

Для образцов биоугля определены физико-химические характеристики, представленные в таблице 2.

Таблица 2 Физико-химические характеристики исходных и активированных биоуглей

Образец	Влажность, $W, \%$	Насыпная плотность, г/л	$A, \text{мг/г по MC}$	pH
БС	3,4	197,6	0,23	6,8
БС+2 М КОН	4,2	335,4	0,35	7,2
БТ	3,7	378,5	0,41	7,0
БТ+2 М КОН	4,3	405,7	0,49	7,2
Примечание: БС, БТ – биоуголь сосна, тополь; БТ(С) + 2 М КОН - биоуголь, модифицированный раствором КОН; MC – краситель метиленовый синий				

Щелочная активация приводит к возрастанию влажности (в 1,2 раза) и насыпной плотности (в 1,1-1,7 раза) образцов. Для всех исследуемых образцов (алюмосиликатов и биоуглей) до и после модификации растворами щелочей получены изотермы сорбции формальдегида из водных растворов (рис.1)

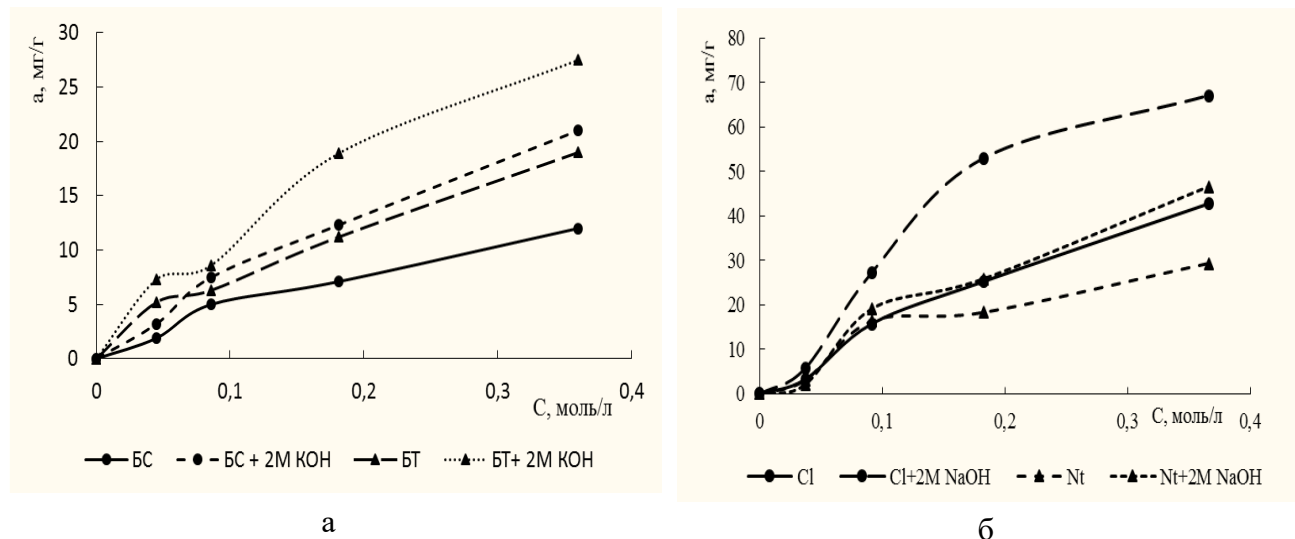


Рисунок 1 Изотермы сорбции на образцах биоуглей (а) и алюмосиликатах (б)

Для всех образцов изотермы имеют похожий вид. Изотермы для образцов биоугля на основе опилок тополя при малой концентрации раствора формальдегида имеют выпуклый вид (рис.1, а), свидетельствующий о взаимодействии между молекулами сорбата и поверхностью биоугля. Для изотерм на сосновом биоугле характерен вогнутый вид, который позволяет предположить значительное взаимодействие молекул адсорбата между собой, чем с поверхностью сорбента. Щелочная активация способствует возрастанию сорбции на образцах соснового и тополевого биоуглей в 1,4 - 1,7 раза соответственно.

Типы изотерм на образцах нонтронита аналогичны изотермам, полученным на клиноптилолитовых образцах (рис.1, б), что предполагает идентичный механизм сорбции формальдегида. Растворы щелочей разрушают кремнекислородный каркас клиноптилолита и алюмокремнекислородный каркаса монтмориллонита по связям $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$, $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ с образованием низкополимерных алюминатных и силикатных анионов, а также анионов кремневых кислот. Возрастание сорбционной способности клиноптилолита под действием щелочи происходит в 1,2 раза, нонтронита - в 1,6 раза. Возможно, это связано с большей гидроксильностью поверхности нонтронита и, как следствие, образованием большего количества активных центров сорбции.

Список литературы

1. Valaskova M, Martynkova GS, Matejka V, Kratosova G. Chemically activated kaolinites after de-intercalation of formamide. *Ceramics-silikaty*. 2007; 51(1): 24–29.
2. Murray H. *Applied clay mineralogy today and tomorrow*. Clay Minerals. 1999; 34: 39–49.
3. Jozefaciuk G. Effect of acid and alkali treatments on surface-charge properties of selected minerals. *Clays Clay Miner*. 2002; 50(5): 647–656.

4. Tsyganova S.I., Melnikov A.N., Korolkova I.V., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Obtaining porous carbon materials from modified ZnCl₂ birch sawdust. *Journal of Applied Chemistry*. 2007. 80. 943-945
5. Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Lopez-Ramon M.V., Alvarez-Merino M.A. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon*. 2001. 39. 1415-1420. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00268-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00268-2)
6. Анохин, А. Е. Сбор и утилизация формальдегидсодержащих жидких стоков: обзорная информация / А. Е. Анохин. - М.: ВНИИ-ПИЭИлеспром, 1992. - Вып. 6. - 34 с.
7. Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Strel'nikova O.Y., Petukhova G.A., Ciganda L. Regulation of sorption processes on natural nanoporous aluminosilicates. 1. Acidic and basic modifications / *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2015. Т. 51. № 5. С. 779-786.
8. Томина Е.В., Ходосова Н.А., Лукин А.Н. Сорбционно-поверхностные характеристики модифицированного биоугля, полученного при карбонизации опилок сосны / *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22. № 4. С. 442-452.

References

1. Valaskova M, Martynkova GS, Matejka V, Kratosova G. Chemically activated kaolinites after de-intercalation of formamide. *Ceramics-silikaty*. 2007; 51(1): 24–29.
2. Murray H. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals*. 1999; 34: 39–49.
3. Jozefaciuk G. Effect of acid and alkali treatments on surface-charge properties of selected minerals. *Clays Clay Miner*. 2002; 50(5): 647–656.
4. Tsyganova S.I., Melnikov A.N., Korolkova I.V., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Obtaining porous carbon materials from modified ZnCl₂ birch sawdust. *Journal of Applied Chemistry*. 2007. 80. 943-945
5. Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Lopez-Ramon M.V., Alvarez-Merino M.A. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon*. 2001. 39. 1415-1420. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00268-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00268-2)
6. Anohin, A. E. Collection and disposal of formaldehyde-containing liquid waste: overview information / A. E. Anohin. - М.: NNII-PIEИлеспром, 1992. - V. 6. - 34 p
7. Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Strel'nikova O.Y., Petukhova G.A., Ciganda L. Regulation of sorption processes on natural nanoporous aluminosilicates. 1. Acidic and basic modifications / *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2015. Т. 51. № 5. С. 779-786.
8. Tomina E., Khodosova N., Lukin A. Sorption and surface characteristics of modified biochar obtained by carbonization of pine sawdust / *Sorption and chromatographic processes*. 2022. V. 22. № 4. P. 442-452.