

Научная статья

УДК 66.081.3

**ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА
НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ РЕСУРСОВ**

А. Е. Бураков, Т. С. Кузнецова, И. В. Буракова*, О. А. Ананьева, Э. С. Мкртчян,
Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Российская Федерация

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 13.06.2023

Одобрена 24.07.2023

Принята 7.08.2023

Ключевые слова:

гидротермальная
карбонизация,
оксид графена,
шрот подсолнечника,
адсорбция,
ионы тяжелых металлов,
свинец,
синтетический краситель,
метиленовый синий,
кинетика

АННОТАЦИЯ

Разработана методика синтеза новых сорбционных материалов методом гидротермальной карбонизации шрота подсолнечника (ГТП) с добавлением оксида графена (ОГ) и последующей карбонизацией (К). Для оценки морфологических и фазовых изменений в ходе карбонизации материалы охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Согласно полученным результатам, карбонизация способствовала развитию скрытой пористости, а также уменьшению количества кислородсодержащих и алкильных групп. Также были проведены кинетические сорбционные исследования на примере извлечения ионов свинца Pb^{+2} и молекул органического красителя – метиленового синего (МС). Результаты проведенных экспериментов показали, что адсорбционная емкость композитов ГТП, ГТП/К, ГТП/ОГ и ГТП/ОГ/К по извлечению ионов Pb^{+2} составила 82,9; 108,6; 168,9; 148,3 мг/г, соответственно, по извлечению молекул МС – 1481,8; 1601,1; 1920,3; 2283 мг/г, соответственно. При этом установлено, что в процессе поглощения молекул МС существенное влияние на время адсорбции оказывает карбонизация. Карбонизированные образцы показывают высокую активность адсорбции и равновесное время контакта составляет 15 мин, для не карбонизированных – 60 мин. Равновесное время при адсорбции ионов Pb^{+2} одинаково для всех образцов и составляет 60 мин. Описание кинетики адсорбции проводилось с помощью следующих моделей: псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка, модели Еловича и внутричастичной диффузии. Выявлено, что процесс адсорбции лимитируется химической реакцией обмена и протекает в смешанно-диффузионном режиме.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.3.54

Для цитирования:

Бураков А. Е., Кузнецова Т. С., Буракова И. В., Ананьева О. А., Мкртчян Э. С., Дьячкова Т. П., Ткачев А. Г. Гидротермальный синтез высокоэффективного углеродного сорбента на основе возобновляемых ресурсов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2023. Т. 23, № 3. С. 54–65.

*Адрес для переписки: iris_tamb68@mail.ru

© Бураков А. Е., Кузнецова Т. С., Буракова И. В., Ананьева О. А., Мкртчян Э. С., Дьячкова Т. П., Ткачев А. Г., 2023

Original Article

**HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF HIGHLY EFFECTIVE CARBON SORBENT
BASED ON RENEWABLE RESOURCES**

A. E. Burakov, T. S. Kuznetsova, I. V. Burakova*, O. A. Ananyeva, E. S. Mkrtchyan,
T. P. Dyachkova, A. G. Tkachev

Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 13 June 2023

Approved 24 July 2023

Accepted 7 August 2023

Key words:

hydrothermal carbonization,
graphene oxide,
sunflower meal,
adsorption,
heavy metal ions,
lead,
synthetic dye,
methylene blue,
kinetics

ABSTRACT

The synthesis of new sorption materials by hydrothermal carbonization of sunflower meal (HTS) with the addition of graphene oxide (GO) and subsequent carbonization (C) was developed. To assess the morphological and phase changes during carbonization, the materials were characterized by scanning electron microscopy and IR spectroscopy. According to the results obtained, carbonization promoted the development of latent porosity, as well as a decrease in the amount of oxygen-containing and alkyl groups. Kinetic sorption studies were also carried out on the example of the Pb^{+2} ions and organic dye molecules – methylene blue (MB), extraction. The experiment results showed that the adsorption capacity of HTS, HTS/C, HTS/GO, and HTS/GO/C composites for the Pb^{+2} ions extraction was 82.9; 108.6; 168.9; 148.3 mg/g, respectively; and for MB molecules – 1481.8; 1601.1; 1920.3; 2283 mg/g, respectively. It was found that during adsorption of MB molecules, the carbonization effects significantly ~~on~~ the contact time. Carbonized samples show high sorption activity. The equilibrium contact time for them was 15 min, while for non-carbonized samples it was 60 min. The equilibrium time during the Pb^{+2} ions adsorption was 60 min for all samples. The adsorption kinetics was described using the following models: pseudo-first order, pseudo-second order, the Elovich model, and intraparticle diffusion. It was found that the adsorption process is limited by the chemical exchange reaction and proceeds in a mixed-diffusion mode.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.3.54

For citation:

Burakov A. E., Kuznetsova T.S., Burakova I. V., Ananyeva O. A., Mkrtchyan E. S., Dyachkova T. P., Tkachev A. G. Hydrothermal synthesis of highly effective carbon sorbent based on renewable resources. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (3), 54–65 (in Russ.).

*Corresponding author: iris_tamb68@mail.ru

© Burakov A. E., Kuznetsova T.S., Burakova I. V., Ananyeva O. A., Mkrtchyan E. S., Dyachkova T. P., Tkachev A. G., 2023

Введение

Углеродные наноматериалы давно зарекомендовали себя как эффективные сорбционные материалы, которые могут применяться в процессах очистки как жидких, так и газовых сред. Учитывая современный темп индустриализации, степень воздействия человека на окружающую среду и экологическое благополучие планеты в целом, многие научные коллективы работают над задачей создания универсального высокоэффективного сорбента [1, 2].

В настоящее время известны различные методы синтеза углеродных наночастиц – CVD синтез углеродных нанотрубок (УНТ) и графена из газовой фазы, плазмохимический синтез УНТ, графена и фуллеренов, детонационный синтез, синтез углеродных наночастиц в пламени и др. Вместе с тем о синтезе углеродных наночастиц методом гидротермальной карбонизации (ГТК) и о структуре таких частиц данных мало [3–5].

Исходными продуктами для ГТК могут являться многие органические вещества, например, растительное сырье или продукты его переработки. Известно [6], что гидротермальная карбонизация этих веществ происходит в интервале температур 165–245 °С. При более высоких температурах, свыше 300 °С, начинаются превращения с образованием летучих веществ, в том числе углеводородов. Особенно актуальной является задача использования для синтеза новых материалов дешевых компонентов, которые имеются в большом количестве и легкодоступны. Например, к таким предшественникам можно отнести растительные отходы как постоянно возобновляемый источник сырья.

Технологии получения адсорбентов на основе сельскохозяйственных отходов позволяют широко варьировать конечные свойства материалов (морфологию, функциональные группы, адсорбционную способность и селективность, термическую прочность, параметры пористого пространства, площадь поверхности, антимикробную активность и др.) под конкретные экологические задачи [7, 8].

В этом плане большую перспективу в процессах очистки водных сред представляют многотоннажные растительные отходы производства кофе [9] и подсолнечного масла, рисовая шелуха, скорлупа орехов, косточки плодов фруктовых деревьев и др. [5, 9, 10]. Огромное количество работ посвящено получению таких материалов для очистки

воды от ионов тяжелых металлов. В работе [11] получают биоуголь на основе луковых и чесночных отходов, сорбционная способность которого по отношению к ионам Pb^{2+} составила 9,95–10,49 мг/г при начальной концентрации 50 мг/л. Отходы граната используют авторы [12] для удаления ионов Pb^{2+} из модельных водных растворов. Адсорбционная емкость материала при начальной концентрации раствора 200 мг/л за 240 мин составила 111,52 мг/г. Использование рисовой шелухи при адсорбции ионов Pb^{2+} [13] позволяет достичь сорбционной емкости по Pb^{2+} в 0,62 мг/г. Биоуголь из отходов косточек сливы и абрикоса [14] использовался для удаления ионов тяжелых металлов Pb^{2+} из водных растворов. При добавлении такого угля его сорбционная емкость составила по Pb^{2+} 10,95 мг/г. В работе [15] получают биосорбент на основе стеблей подсолнечника, максимальная сорбционная емкость которого по отношению к молекулам красителя метиленового синего (МС) составила 346,32 мг/г. Также из биомассы подсолнечника был получен сорбционный материал с адсорбционной способностью по индикатору МС, равной 379,0 мг/г [16].

Существует ряд работ, направленных на получение сорбентов из отходов подсолнечника [17, 18]. Биоуголь получают карбонизацией на воздухе в муфельной печи и последующей активацией [19]. Также есть ряд работ по получению гидротермального углерода (ГТУ) из отходов подсолнечника с последующей активацией [20, 21]. Однако научных исследований, в которых применяют такие материалы, как адсорбент тяжелых металлов, крайне мало. Поэтому актуальность настоящего исследования не вызывает сомнений.

Подсолнечный шрот – это один из результатов переработки сырья при изготовлении подсолнечного масла, который получается в процессе прессования и последующей экстракции семян подсолнечника. В результате в шроте подсолнечника после прессования остаточное масло находится на уровне 1,5–2 мас. %. Плотность шрота подсолнечника – 600 кг/м³. Он содержит натуральные белки, клетчатку, калий и другие минеральные вещества. Подсолнечник представляет собой одну из главных агропромышленных культур в России, особенно на Тамбовщине. К примеру, подсолнечником в России засеяно почти 9,17 млн га, что позволяет получить урожай его порядка 15,5 млн тонн.

Данная работа направлена на получение пористого углеродного сорбционного материала из шрота подсолнечника методом ГТК, в том числе модифицированного микроколичествами оксида графена. Задачами исследования также является определение физико-химических и сорбционных характеристик синтезированных образцов ГТУ. В статье введены следующие сокращения: ГТП – подсолнечник до карбонизации; ГТП/К – подсолнечник после карбонизации; ГТП/ОГ – подсолнечник + ОГ до карбонизации; ГТП/ОГ/К – подсолнечник + ОГ после карбонизации.

Экспериментальная часть

Гидротермальная карбонизация шрота подсолнечника

Для получения образца ГТП шрот подсолнечника предварительно измельчали в течение 50 сек и просеивали через сито размером менее 2 мм. В автоклав объемом 100 мл помещали измельченный шрот подсолнечника и дистиллированную воду в соотношении Т : Ж – 1 : 3 м. ч. (где Т – твердая фаза, Ж – жидкая фаза) Автоклав ставили в сушильный шкаф, нагретый предварительно до 180 °С, и выдерживали в течение 12 ч. Содержимое автоклава фильтровали на водоструйном насосе через тканевый фильтр для удаления побочных продуктов реакции. Далее полученный материал сушили при 110 °С до постоянной массы. Для синтеза образца ГТП/ОГ на стадии загрузки шрота в автоклав к содержимому добавляли определенное количество оксида графена в соотношении 0,03 (ОГ) : 1 (Т) : 3 (Ж) м.ч.

Карбонизация в трубчатой печи

Для карбонизации материалы-предшественники засыпали в графитовую лодочку и помещали в трубчатую печь. Карбонизацию проводили в инертной среде (аргон, скорость потока 1 л/мин) в 3 этапа путем нагревания и выдерживания образца

при температурах 150, 500 и 750 °С ступенчато в течение часа при каждой из температур.

Аналитические методы

Микрофотографии материалов были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7600F (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) (лаборатория электронной микроскопии, ТИСНУМ, г. Троицк, Московская обл.). Для получения ИК-спектров использовали ИК-Фурье-спектрометр Jasco FT/IR 6700 (Jasco International Co., Ltd., Япония).

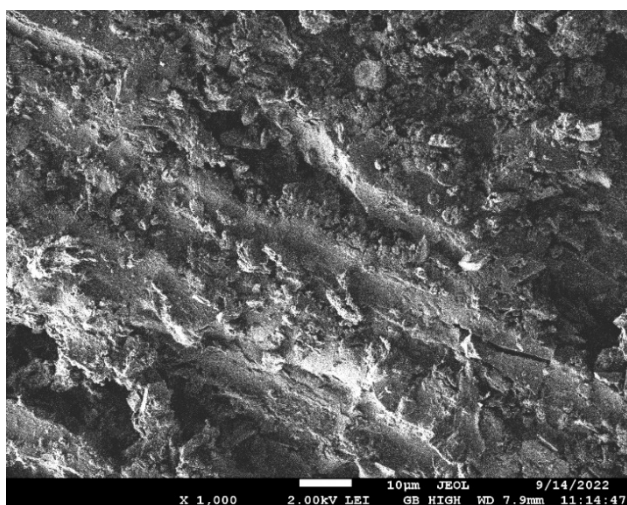
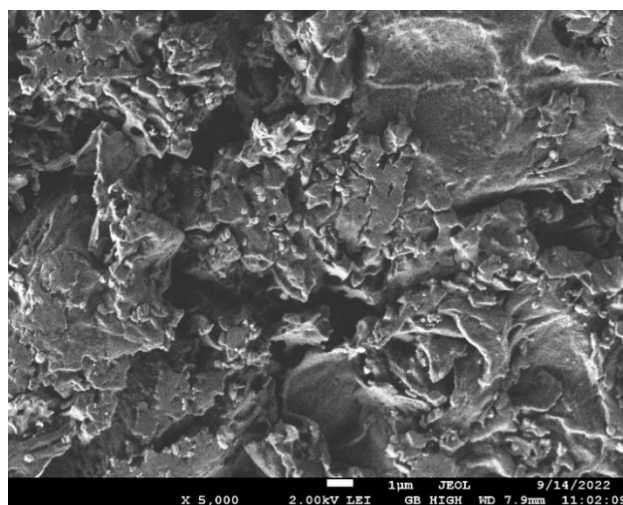
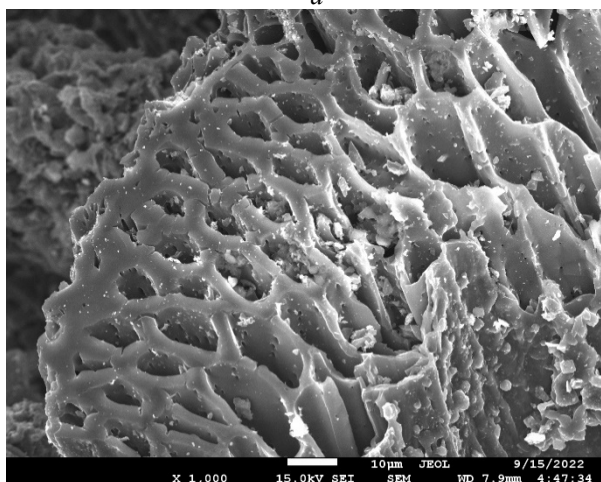
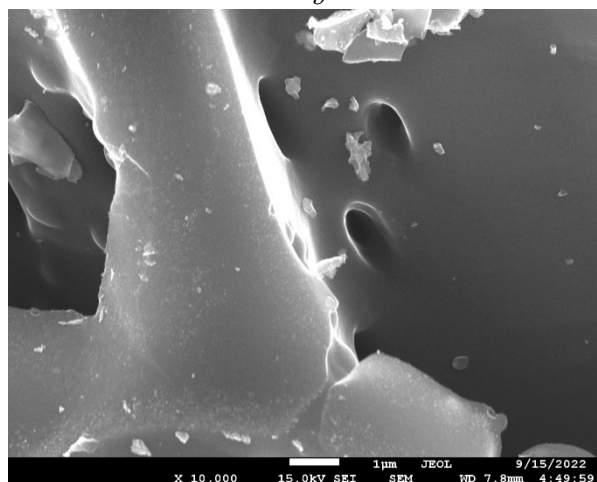
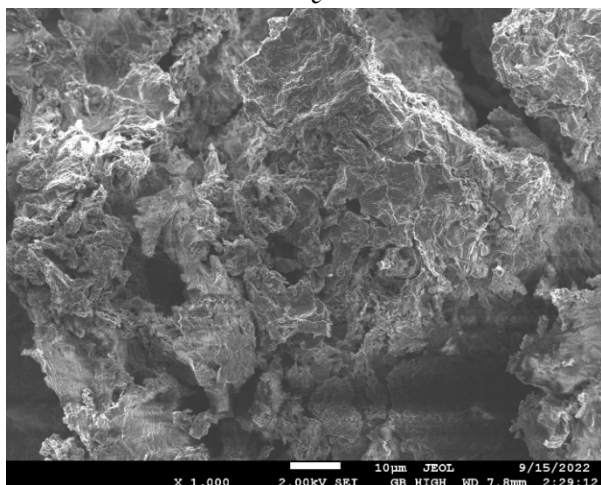
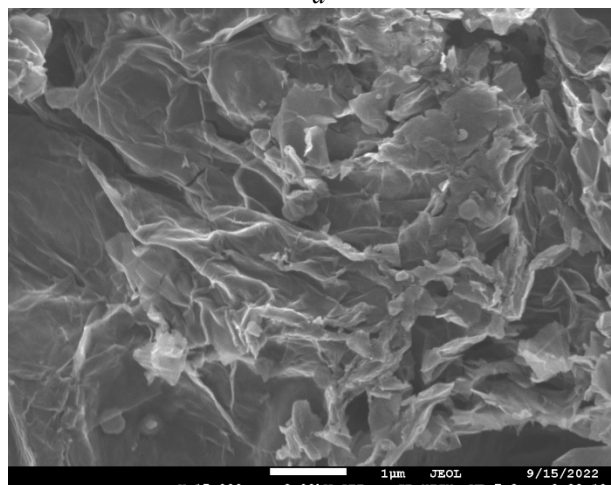
Кинетические исследования

Для определения оптимального времени адсорбции ионов свинца Pb^{2+} и молекул метиленового синего (производство АО «Лаверна», Москва) на синтезированных ГТУ были проведены кинетические эксперименты в ограниченном объеме. Условия проведения эксперимента: 0,01 г сорбента, 30 мл раствора с $C_n = 100$ мг/л для Pb^{2+} и $C_n = 1500$ мг/л для МС при pH = 6, время адсорбции – 2, 5, 10, 30 и 60 мин. После эксперимента раствор фильтровали для отделения твердой фазы. Оптическую плотность растворов синтетического красителя определяли на спектрофотометре ПЭ-5400В (ООО «Экрот-Инжиниринг», Санкт-Петербург) при длине волны $\lambda = 815$ нм. Равновесную концентрацию ионов тяжелых металлов в водных растворах измеряли с помощью энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (спектрометр ARL Quant ThermoScientific, ThermoScientific, США).

Результаты и их обсуждение

Характеризация нанокompозита

Для оценки морфологии полученных образцов гидротермального углерода были проанализированы СЭМ-изображения (рис. 1). Как видно на рис. 1, а, б, исходный материал имеет плотную структуру без видимых полостей или открытой пористости.

*a**b**c**d**e**f*

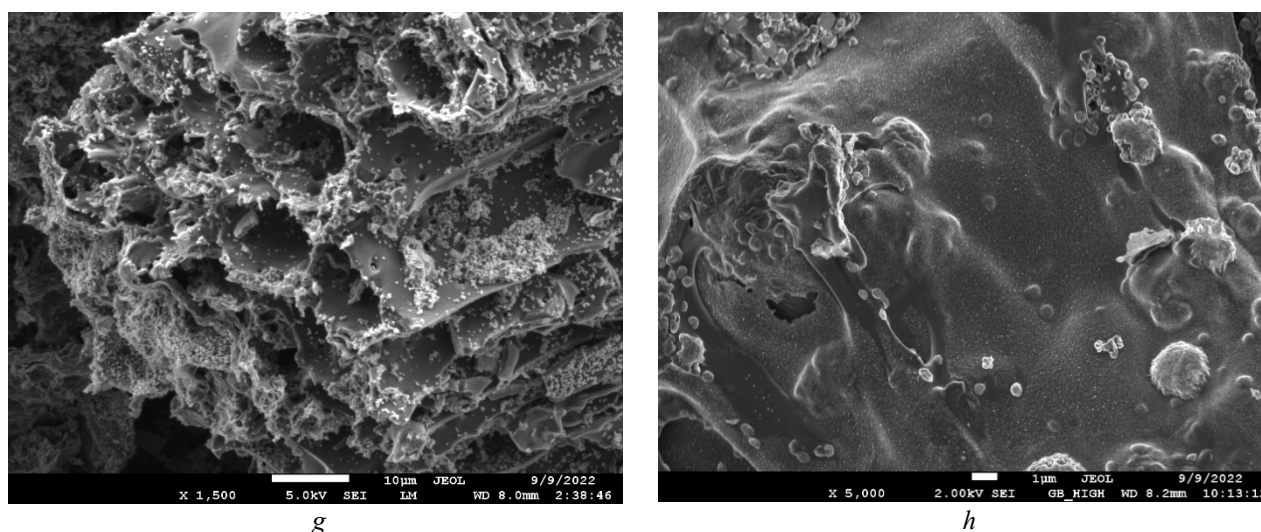


Рис. 1. СЭМ изображения материалов ГТП (a, b), ГТП/К (c, d), ГТП/ОГ (e, f) и ГТП/ОГ/К (g, h)

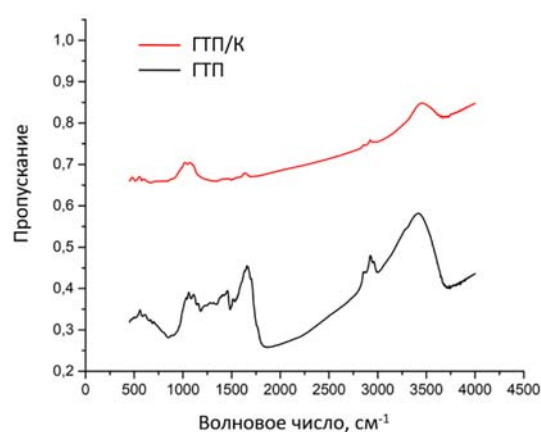
Fig. 1. SEM images of studied materials: HTS (a, b), HTS/C (c, d), HTS/GO (e, f) and HTS/GO/C (g, h)

СЭМ-изображение карбонизированного образца ГТП/К (рис. 1, c, d) показало морфологию со значительными изменениями. Карбонизация способствовала развитию пористости за счет «открытия» доступных пор разной конфигурации и размера, распределенных по поверхности образца, что также отразилось на увеличении площади поверхности карбонизированного материала по сравнению с исходным ГТП.

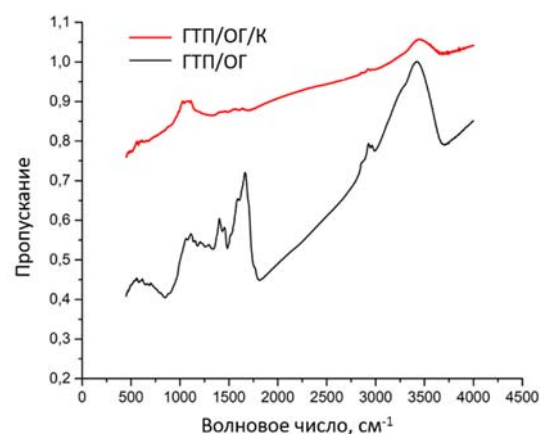
Ячеистая структура прослеживается и для образцов с добавлением оксида графена. Согласно

рис. 1 (e, f) образцы до карбонизации ГТП/ОГ имеют уплотненную безпористую структуру, поверхность которой покрыта кристаллитами графена. После карбонизации материала (рис. 1, g, h) наблюдается раскрытие структуры гидротермального карбонизата ГТП/ОГ/К, который проявляет объемную пористость.

ИК-спектры образца ГТП до карбонизации свидетельствуют о наличии насыщенных и ненасыщенных органических соединений, в том числе кислородсодержащих (рис. 2, a).



a



b

Рис. 2. ИК-спектры гидротермального углерода до и после карбонизации для образцов: a – без ОГ; b – с ОГ

Fig. 2. FTIR spectra of the hydrothermal carbon before and after carbonization for samples: a – without GO; b – with GO

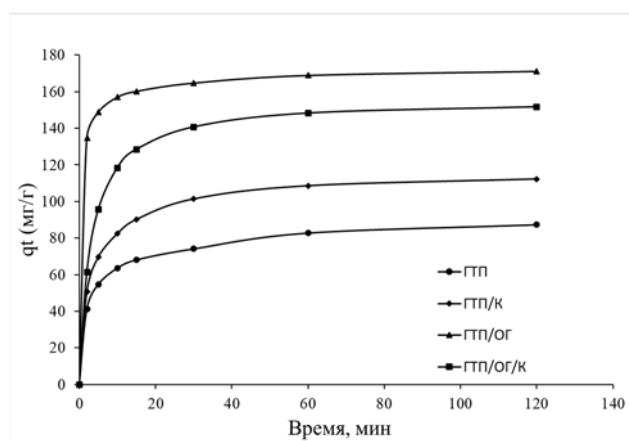
Пики при 2938, 2925, 2855, 1457 см^{-1} обусловлены колебаниями связей С-Н в алкильных группах. Пик при 1157 см^{-1} характерен для колебания насыщенных связей С-С. Плечо при 3100 см^{-1} в составе широкого пика в области 3000–3700 см^{-1} связано с наличием ненасыщенных связей С=С. Обнаруживаются связи О-Н (3400 см^{-1}), С=О (1655 см^{-1}), С-О (1059 и 1034 см^{-1}) и глюкопиранозные циклы (1111 см^{-1}) (рис. 2, а). Все эти данные фактически не противоречат сведениям о составе отходов переработки семян подсолнечника, в которых могут содержаться углеводы и ненасыщенные жиры [4]. Карбонизация способствует довольно эффективному удалению кислородсодержащих и алкильных групп. Интенсивность соответствующих им полос заметно снижается (рис. 2, а).

Некарбонизованный материал ГТП/ОГ, полученный сочетанием отходов переработки семян подсолнечника с оксидом графена, демонстрирует ИК-спектр (рис. 2, б), во многом идентичный ИК-спектру материала ГТП. Однако имеются некоторые различия, обусловленные наличием наномодификатора. Так, обнаруживаются следующие полосы: 1) при 1590 см^{-1} , обусловленная колебаниями связей в ароматическом кольце; 2) при 1206 см^{-1} , характеризующая колебания связей О-Н в гидроксильных группах, связанных с ароматическим кольцом; 3) при 1402 см^{-1} , возникающая за счет деформационных колебаний связей О-Н; 4) 1295 см^{-1} – характерная для связей С-О. Появление дополнительных по-

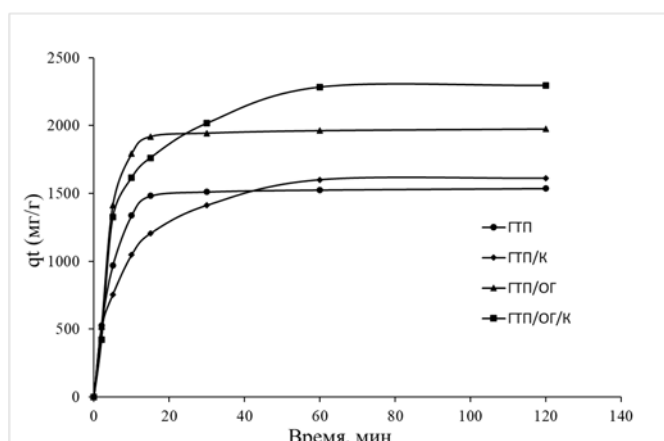
лос в ИК-спектре можно объяснить наличием в составе оксида графена большого количества кислородсодержащих групп и краевых участков с обособленными ароматическими кольцами. При этом ИК-спектр карбонизированного ГТП/ОГ/К практически не отличается от спектра ГТП/К.

Кинетика адсорбции

Для определения равновесного времени адсорбции ионов Pb^{+2} и молекул метиленового синего на образцах ГТП, ГТП/К, ГТП/ОГ, ГТП/ОГ/К проводились кинетические исследования. На рисунке 3 представлено влияние времени контакта фаз на сорбционную емкость ионов Pb^{+2} (а) и молекул красителя (б) на полученных материалах. Равновесное время при удалении ионов Pb^{+2} для всех материалов достигается за 60 мин, при этом величина адсорбционной емкости составляет 82,9; 108,6; 168,9; 148,3 мг/г для материалов ГТП ГТП/К, ГТП/ОГ и ГТП/ОГ/К, соответственно. При удалении молекул МС равновесное время для материалов ГТП/К и ГТП/ОГ/К достигается за 60 мин, адсорбционная емкость составляет 1601,1 и 2283 мг/г, для материалов ГТП и ГТП/ОГ – за 15 мин, адсорбционная емкость – 1481,8 и 1920,3 мг/г. По-видимому, на сорбцию органических молекул существенное влияние оказывают объем и количество пор сорбента. Вследствие этого поглощение молекул МС на карбонизированных образцах проходит за более короткий период времени.



а



б

Рис. 3. Кинетика адсорбции ионов Pb^{+2} (а) и молекул МС (б) на синтезированных ГТУ

Fig. 3. Adsorption kinetics of Pb^{+2} ions (a) and MB molecules (b) on synthesized HTC

Анализ кинетики адсорбции на материалах ГТП/ОГ и ГТП/ОГ/К, как на образцах, показавших лучшую сорбционную способность, проводились с исполь-

зованием моделей адсорбции, таких как псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка, модели Еловича и внутричастичной диффузии (табл. 1).

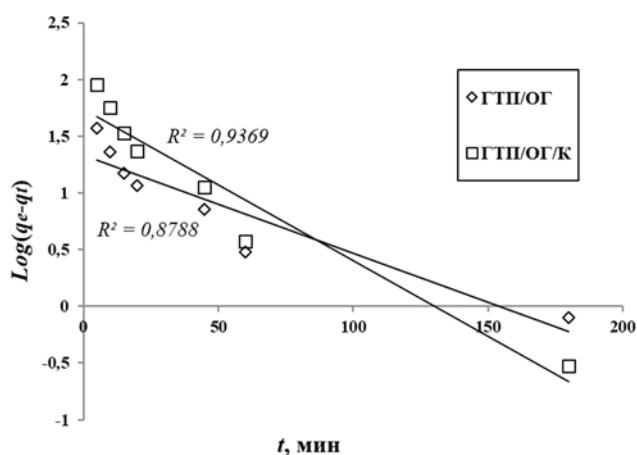
Таблица 1. Уравнения и параметры моделей кинетики [22–25]

Table 1. Equations and parameters of the kinetic models [22–25]

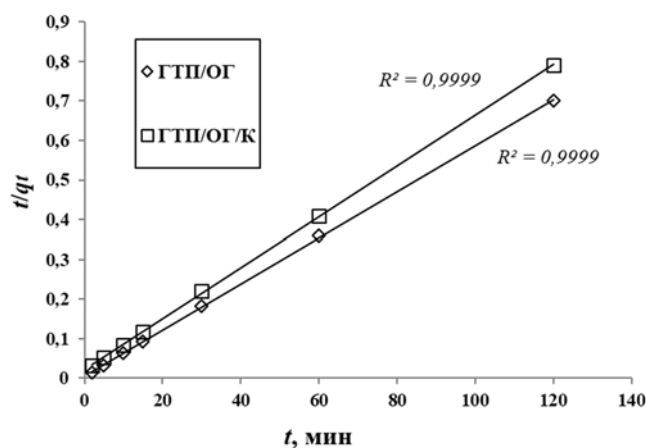
Модель	Параметр
псевдо-первого порядка	q_e и q_t (мг/г) равновесная адсорбция и адсорбция в момент времени t (мин), соответственно; k_1 – константа скорости адсорбции псевдо-первого порядка (мин ⁻¹)
$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	
псевдо-второго порядка	k_2 – константа скорости адсорбции псевдо-второго порядка (г (мг · мин) ⁻¹)
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	
Еловича	α – начальный расход (мг · г ⁻¹ мин), β – константа десорбции (г · мг ⁻¹)
$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	
внутричастичной диффузии	k_{id} (мг · г ⁻¹ · мин ^{1/2}) – константа скорости для модели внутричастичной диффузии; C – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя (мг/г)
$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C$	

Результаты обработки экспериментальных кинетических данных для материалов ГТП/ОГ и ГТП/ОГ/К на Pb⁺² и МС по указанным моделям показаны на

рис. 4 и 5. На основании этих результатов были рассчитаны кинетические параметры адсорбции ионов Pb⁺² и молекул МС, представленные в табл. 2.



a



b

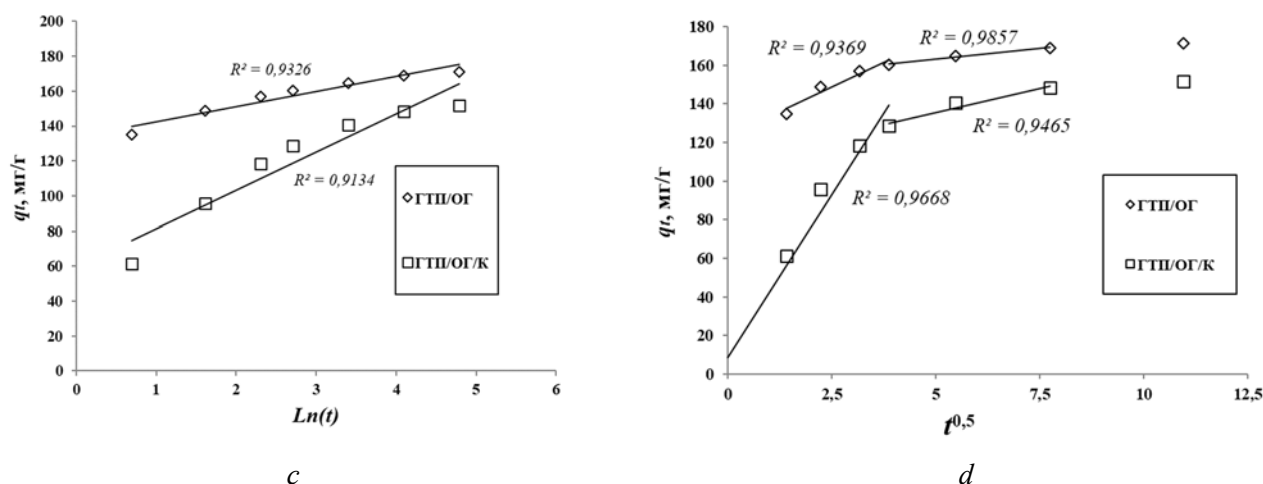


Рис. 4. Графики моделей адсорбции псевдо-первого порядка (a), псевдо-второго порядка (b), модели Еловича (c), внутричастичной диффузии (d) для адсорбции ионов Pb^{2+} на материалах ГТП/ОГ и ГТП/ОГ/К

Fig. 4. Adsorption models of pseudo-first order (a), pseudo-second order (b), Elovich model (c), intraparticle diffusion (d) models for the adsorption of Pb^{2+} ions on HTS/GO and HTS/GO/C samples

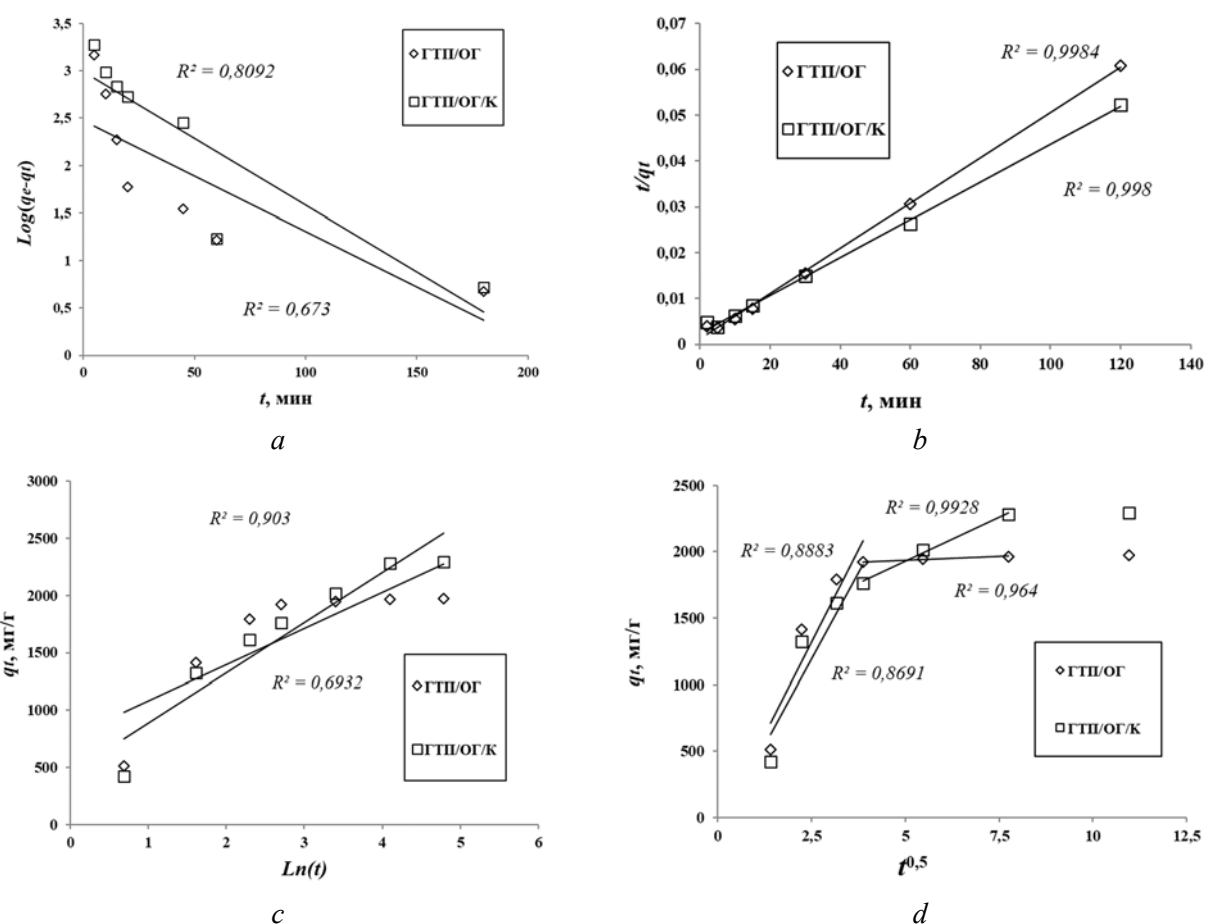


Рис. 5. Графики моделей адсорбции псевдо-первого порядка (a), псевдо-второго порядка (b), модели Еловича (c), внутричастичной диффузии (d) для адсорбции молекул МС на материалах ГТП/ОГ и ГТП/ОГ/К

Fig. 5. Adsorption models of pseudo-first order (a), pseudo-second order (b), Elovich model (c), intraparticle diffusion (d) models for the adsorption of MB molecules on HTS/GO and HTS/GO/C samples

Из графиков на рис. 4, *b* и 5, *b* следует, что аппроксимация проходит через начало координат и коэффициент корреляции для обоих материалов на каждом из загрязнителей составляет $R^2 = 0,9999$, а рассчитанное значение q_e приближенно соответствует экспериментальным данным: по ионам Pb^{+2} – для образца ГТП/ОГ = 172,41 мг/г и ГТП/ОГ/К = 156,25 мг/г; по МС – для образца ГТП/ОГ = 2000 мг/г и ГТП/ОГ/К = 2500 мг/г (табл. 2). Модель адсорбции псевдо-второго порядка предполагает, что химическая реакция второго порядка лимитирует

процесс адсорбции. Согласно рис. 4, *d* и 5, *d*, зависимости, построенные в координатах модели внутривещной диффузии, являются мультилинейными для материалов, следовательно, адсорбция протекает в смешанно-диффузионном режиме. Корреляция с экспериментальными данными по моделям псевдо-первого порядка и Еловича (рис. 4, *a*, *c*, рис. 5, *a*, *c*) низкая и говорит об отсутствии и слабой силе химической связи между поллютантами и функциональными группами сорбента.

Таблица 2. Параметры кинетических моделей адсорбции Pb^{+2} и МС на материалах ГТП/ОГ и ГТП/ОГ/К

Table 2. The kinetic models parameters of the Pb^{+2} and MB sorption on HTS/GO and HTS/GO/C materials

	Псевдо-первый порядок:			Псевдо-второй порядок:		
	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
Pb^{+2}						
ГТП/ОГ	21,39	0,0198	0,8788	172,41	0,0061	0,9999
ГТП/ОГ/К	54,99	0,0309	0,9269	156,25	0,0020	0,9999
МВ						
ГТП/ОГ	296,3466	0,0267	0,673	2000	0,00020833	0,9984
ГТП/ОГ/К	981,07	0,0325	0,8092	2500	0,0000667	0,998
Уравнение Еловича:			Уравнение внутривещной диффузии:			
			<i>первый участок/второй участок</i>			
	α	β	R^2	k_{id}	C	R^2
Pb^{+2}						
ГТП/ОГ	$4,6 \cdot 10^7$	0,116	0,9326	10,22/2,21	123,01/152,9	0,9369/0,9857
ГТП/ОГ/К	325,56	0,046	0,9134	33,78/4,99	8,5977/110,75	0,9668/0,9465
МВ						
ГТП/ОГ	3501,06	0,00318	0,6932	556,86/10,919	-77,257/1800,8	0,8883/0,964
ГТП/ОГ/К	1194,22	0,00228	0,903	521,12/133,3	-110,3/1261	0,8691/0,9928

Поскольку линия, полученная в результате обработки экспериментальных данных по внутривещной диффузии для свинца на материале ГТП/ОГ/К (рис. 4, *d*), проходит через начало координат, следовательно, внутривещная диффузия является лимитирующей стадией рассматриваемого процесса. Для МС на обоих материалах и свинца на материале ГТП/ОГ, напротив (рис. 4, *d* и рис. 5, *d*), графики не проходят через начало координат, что означает, что внутривещная диффузия не является лимитирующей стадией процесса и общую скорость поглощения определяет диффузия через пленку на поверхности сорбента.

Выводы

В данном исследовании разработана методика синтеза сорбционных углеродных материалов методом гидротермальной карбонизации отходов растительного сырья агропромышленного комплекса – шрота подсолнечника. С помощью ИК-спектроскопии определен фазовый состав полученных образцов гидротермального углерода. Морфологические характеристики получены с помощью метода СЭМ. Установлено, что карбонизация образцов ГТУ способствует развитию пористой структуры материалов-сорбентов. Сорбционная способность мате-

риала была изучена на примере процесса извлечения ионов Pb^{2+} и молекул МС из водных сред в статических условиях. Адсорбционная емкость композитов ГТП, ГТП/К, ГТП/ОГ и ГТП/ОГ/К по извлечению ионов Pb^{2+} составила 82,9; 108,6; 168,9; 148,3 мг/г, соответственно; по извлечению молекул МС – 1481,8; 1601,1; 1920,3; 2283 мг/г, соответственно. Кинетика адсорбции была описана с применением моделей псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка, Еловича и внутричастичной диффузии. Выявлено, что процесс адсорбции лимитируется химической реакцией обмена и адсорбция протекает в смешанно-диффузионном режиме.

Благодарность: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>. Работа была проведена на базе Центра коллективного пользования «Получение и применение многофункциональных наноматериалов» (Тамбовский государственный технический университет).

Acknowledgments: the study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074/>. This work has been done using facilities of the shared access center “Production and application of multifunctional nanomaterials” (Tambov State Technical University).

Список источников / References

1. Mkrtchyan E.S., Anan'eva O.A., Burakova I.V., Burakov A.E., Tkachev A.G. Graphene nanocomposites modified with organic polymers as effective heavy metal sorbents in aqueous media. *Adv. Mater. Technol.*, 2022, 7 (3), 228–237. DOI: 10.17277/jamt.2022.03.pp.228-237.
2. Мкртчян Э. С., Буракова И. В., Бураков А. Е., Ананьева О. А., Дьячкова Т. П., Ткачев А. Г. Синтез нанокпозиционного материала на основе оксида графена, модифицированного лигносульфонатом // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2022. Т. 22, № 3. С. 38–48. [Mkrtchyan E.S., Burakova I.V., Burakov A. E., Ananyeva O.A., Dyachkova T.P., Tkachev A.G. Synthesis of nanocomposite material based on graphene oxide modified with lignosulfonate. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, 22 (3), 38–48. DOI: 10.18083/LCAppl.2022.3.38. (In Russ.)]
3. Khurshid H., Mustafa M.R.U., Isa M.H. Adsorption of chromium, copper, lead and mercury ions from aqueous solution using bio and nano adsorbents: A review of recent trends in the application of AC, BC, nZVI and MXene. *Environ. Res.*, 2022, 212, 113138. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113138.
4. Liu M., Almatrafi E., Zhang Y., Xu P., Song B., Zhou C., Zeng G., Zhu Y. A critical review of biochar-based materials for the remediation of heavy metal contaminated environment: Applications and practical evaluations. *Science of the Total Environment*, 2022, 806, 150531. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150531.
5. Kumar P. S., Gayathri R., Rath B.S. A review on adsorptive separation of toxic metals from aquatic system using biochar produced from agro-waste. *Chemosphere*, 2021, 285, 131438. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131438.
6. Khan T.A., Saud A.S., Jamari S.S., Rahim M.H.A., Park J.W., Kim H.-J. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy*, 2019, 130, 105384. DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.105384.
7. Seow Y.X., Tan Y.H., Mubarak N.M., Kandedo J., Khalid M., Ibrahim M.L., Ghasemi M. A review on biochar production from different biomass wastes by recent carbonization technologies and its sustainable applications. *Environ. Chem. Eng.*, 2022, 10 (1), 107017. DOI: 10.1016/j.jece.2021.107017.
8. Yadav S., Yadav A., Bagotia N., Sharma A. K., Kumar S. Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater: a review. *Water Process Eng.*, 2021, 42, 102148. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102148.
9. Ronix A., Pezoti O., Souza L.S., Souza I.P.A.F., Bedin K.C., Souza P.S.C., Silva T.L., Melo S.A.R., Cazetta A.L., Almeida V.C. Hydrothermal carbonization of coffee husk: optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. *Environ. Chem. Eng.*, 2017, 5 (5), 4841–4849. DOI: 10.1016/j.jece.2017.08.035.
10. Zhou Z., Xu Z., Feng Q., Yao D., Yu J., Wang D., Lv S., Liu Y., Zhou N., Zhong M. Effect of pyrolysis condition on the adsorption mechanism of lead, cadmium and copper on tobacco stem biochar. *Cleaner Production*, 2018, 187, 996–1005. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.03.268.
11. Negi R., Satpathy G., Tyagi Y.K., Gupta R.K. Biosorption of heavy metals by utilising onion and garlic wastes. *Int. J. Environ. and Pollution*, 2012, 49 (3/4), 179. DOI: 10.1504/IJEP.2012.050898.
12. Alam M., Nadeem R., Jilani M.I. Pb(II) removal from wastewater using pomegranate waste biomass. *IJCBS*, 2012, 1, 24–29.
13. Elham A., Hossein T., Mahnoosh H. Removal of Zn(II) and Pb (II) ions using rice husk in food industrial wastewater. *Appl. Sci. Environ. Management*, 2011, 14 (4), DOI: 10.4314/jasem.v14i4.63306.
14. Pap S., Bezanovic V., Radonic J., Babic A., Saric S., Adamovic D., Turk S.M. Synthesis of highly-efficient functionalized biochars from fruit industry waste

- biomass for the removal of chromium and lead. *J. Mol. Liq.*, 2018, **268**, 315–325.
DOI: 10.1016/j.molliq.2018.07.072.
15. Ma X., Liu Y., Zhang Q., Sun S., Zhou X., Xu Y. A novel natural lignocellulosic biosorbent of sunflower stem-pith for textile cationic dyes adsorption. *Cleaner Production*, 2022, **331**, 129878.
DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.129878.
16. Hubetska T.S., Kobylinska N.G., García J.R. Sunflower biomass power plant by-products: properties and its potential for water purification of organic pollutants. *Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, **157**, 105237.
DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105237.
17. Uygunoz D., Demir F., Ozen M.Y., Derun E.M. Sunflower waste – manganese iron oxide composite for hazardous dye removal. *Chemical Data Collections*, 2022, **40**, 100893. **DOI:** 10.1016/j.cdc.2022.100893.
18. Anastopoulos I., Ighalo J.O., Adaobi Igwegbe C., Giannakoudakis D.A., Triantafyllidis K.S., Pashalidis I., Kalderis D. Sunflower-biomass derived adsorbents for toxic/heavy metals removal from (waste) water. *J. Mol. Liq.*, 2021, **342**, 117540. **DOI:** 10.1016/j.molliq.2021.117540.
19. Saleh M.E., El-Refaey A.A., Mahmoud A.H. Effectiveness of sunflower seed husk biochar for removing copper ions from wastewater: a comparative study. *Soil and Water Res.*, 2016, **11** (1), 53–63.
DOI: 10.17221/274/2014-SWR.
20. Román S., Nabais J.M.V., Laginhas C., Ledesma B., González J.F. Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. *Fuel Processing Techn.*, 2012, **103**, 78–83.
DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.11.009.
21. Pavkov I., Radojčin M., Stamenković Z., Bikić S., Tomić M., Bukurov M., Despotović B. Hydrothermal carbonization of agricultural biomass: characterization of hydrochar for energy production. *Solid Fuel Chemistry*, 2022, **56** (3), 225–235. **DOI:** 10.3103/S0361521922030077.
22. Lagergren S.K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 1898, **24**, 1–39.
23. Ho Y.S., McKay G. The sorption of Lead(II) ions on peat. *Water Research*, 1999, **33** (2), 578–584.
DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00207-3.
24. McIlintock I.S. The Elovich equation in chemisorption kinetics. *Nature*, 1967, **216** (5121), 1204–1205.
DOI: 10.1038/2161204a0.
25. Weber W., Morris J. Intraparticle diffusion during the sorption of surfactants onto activated carbon. *Journal of the Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineers*, 1963, **89**, 53–61.

Вклад авторов:

- ¹Бураков А. Е. – методология исследования, редактирование текста статьи.
²Кузнецова Т. С. – проведение экспериментальных исследований по синтезу гидротермального углерода.
³Буракова И. В. – разработка концепции научной работы, написание текста статьи, подготовка иллюстраций.
⁴Ананьева О. А. – проведение адсорбционных экспериментальных исследований.
⁵Мкртчян Э. С. – проведение адсорбционных экспериментальных исследований.
⁶Дьячкова Т. П. – проведение диагностики свойств нанокompозита и описание полученных результатов.
⁷Ткачев А. Г. – консультация по вопросам планирования, редактирование текста статьи.

Contribution of the authors:

- ¹Burakov A. E. – methodology of the study, editing the text of the article.
²Kuznetsova T. S. – conducting experimental studies on the synthesis of hydrothermal carbon.
³Burakova I. V. – development of the scientific work concept, writing the text of the article, preparation of illustrations.
⁴Ananyeva O. A. – conducting adsorption experimental studies.
⁵Mkrtychyan E. S. – conducting adsorption experimental studies.
⁶Dyachkova T. P. – characterization of the nanocomposite and describing the results obtained.
⁸Tkachev A. G. – consultation on planning, editing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹<https://orcid.org/0000-0003-4871-3504>

²<https://orcid.org/0000-0001-6508-2092>

³<https://orcid.org/0000-0003-0850-9365>

⁴<https://orcid.org/0000-0002-1188-9402>

⁵<https://orcid.org/0000-0002-3867-7063>

⁶<https://orcid.org/0000-0002-4884-5171>

⁷<https://orcid.org/0000-0001-5099-9682>

Поступила 13.06.2023, одобрена 24.07.2023, принята 7.08.2023
Received 13.06.2023, approved 24.07.2023, accepted 7.08.2023