

УДК 504.5:544.7:674

МАНОХИНА Е.В., студент(ка) ХТб-221 (КузГТУ)  
ПИЛИН М.О., старший преподаватель кафедры ТПОВН (КузГТУ)  
г. Кемерово

## **ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ МАТЕРИАЛА ДЛЯ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ КЕДРОВОЙ ШЕЛУХИ**

Растущий спрос на цветные и драгоценные металлы обуславливает необходимость разработки эффективных и экономичных технологий их извлечения из вторичных источников. Одним из наиболее перспективных методов является сорбция. Ключевым фактором рентабельности такого процесса является стоимость сорбента, что стимулирует поиск новых недорогих материалов на основе возобновляемого сырья.

Кедровая шелуха (скорлупа кедровых орехов) – это массовый отход промышленности в регионах Сибири и Дальнего Востока [1]. Высокое содержание лигноцеллюлозных компонентов делает ее перспективной основой для получения пористых углеродных материалов, которые могут служить в качестве сорбента для улавливания цветных и драгоценных металлов.

Для создания эффективных сорбентов, особенно для улавливания ценных металлов, часто требуется проведение процессов активации, таких как химическая модификация с последующей термической обработкой (пиролизом) [2].

Цель: исследование влияния типа химического модификатора ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и температуры термической обработки на элементный состав (C, H, N) кедровой шелухи и оценка их перспектив для применения в технологиях извлечения цветных и драгоценных металлов.

Химическая модификация проводилась путем пропитки навески сырья растворами  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с массовой долей 10%. Термическая обработка модифицированных образцов проводилась в муфельной печи при температурах 200, 300 и 400 °C со временем выдержки 60 минут.

Элементный анализ (определение массовой доли углерода (C), водорода (H) и азота (N)) проводился на анализаторе ECS 4010 CHNS/O, температура в реакторе — 950°C, температура в колонке — 75°C.

Во всех сериях экспериментов наблюдался значительный рост содержания углерода по сравнению с исходным сырьем после его термической обработки (рис. 1). Это является прямым свидетельством протекания процесса карбонизации, в ходе которого из материала удаляются легколетучие соединения (вода, CO,  $\text{CO}_2$ ) и непредельные соединения, что приводит к концентрированию углерода в твердом остатке.

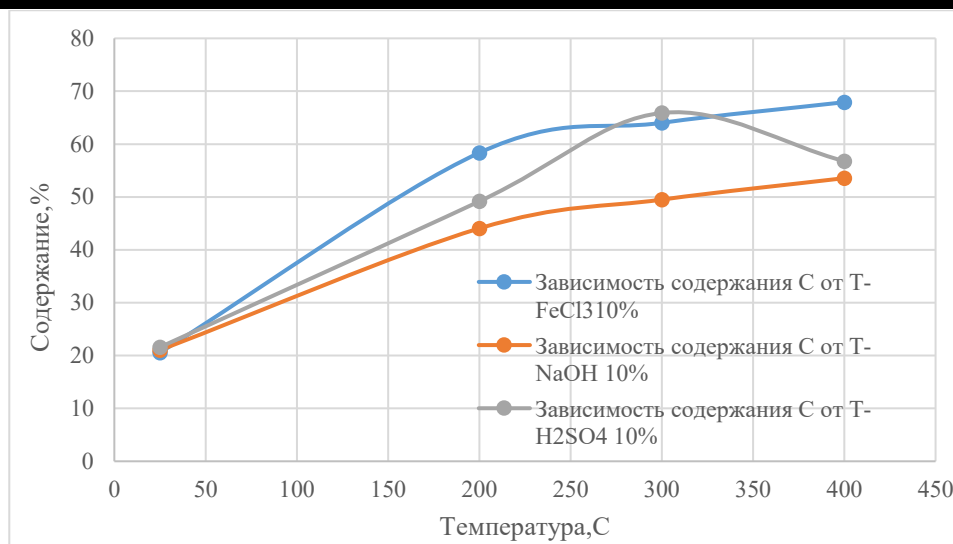


Рисунок 1. Зависимость содержания углерода от температуры

Наибольшая эффективность карбонизации наблюдается для серии образцов, модифицированных хлоридом железа(III) ( $\text{FeCl}_3$ ). С ростом температуры от 200 до 400 °С содержание углерода увеличилось с 58,35% до 67,92%. Хлорид железа является известным активатором, катализирующим реакции дегидратации полимерных компонентов биомассы, что и приводит к формированию высокоуглеродистого каркаса с развитой пористостью [3].

Обработка серной кислотой также привела к существенному увеличению содержания С, достигнув максимума 65,885% при 300°С. Серная кислота выступает как вещество, связывающее воду, что способствует дегидратации. Однако при дальнейшем повышении температуры до 400°С содержание углерода снизилось до 56,77%, что, вероятно, связано с началом интенсивной газификации углерода.

Щелочная модификация ( $\text{NaOH}$ ) показала наименьшую эффективность в увеличении содержания углерода (максимум 53,555% при 400°С). Это может быть связано с тем, что щелочь в большей степени способствует растворению лигноцеллюлозных компонентов [4].

Во всех трех сериях экспериментов наблюдалась четкая тенденция к снижению массовой доли водорода с ростом температуры (рис. 2). Например, в серии с  $\text{FeCl}_3$  содержание Н снизилось с 3,405% (200°С) до 2,19% (400°С). Аналогичная динамика зафиксирована для образцов, обработанных  $\text{NaOH}$  (с 4,48% до 1,935%) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (с 3,13% до 2,285%).

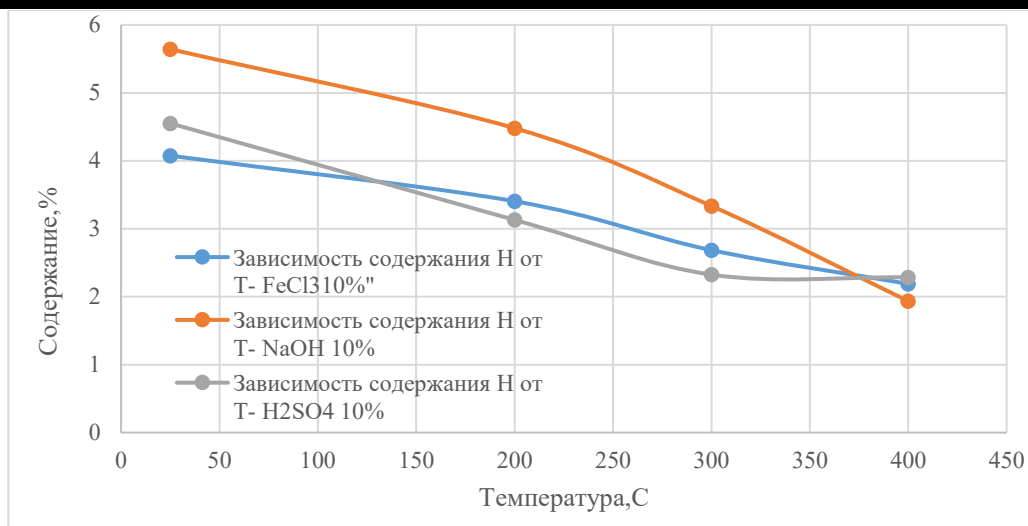


Рисунок 2. Зависимость содержания водорода от температуры

Снижение содержания водорода является характерным признаком протекания реакций, в результате которых происходит отщепление водорода в виде  $H_2O$ ,  $CH_4$  и других летучих соединений, что может приводить к более стабильной и упорядоченной углеродной структуре, типичной для эффективных сорбентов.

Поведение азота в процессе обработки оказалось наиболее сложным и зависело от природы модификатора (рис. 3).

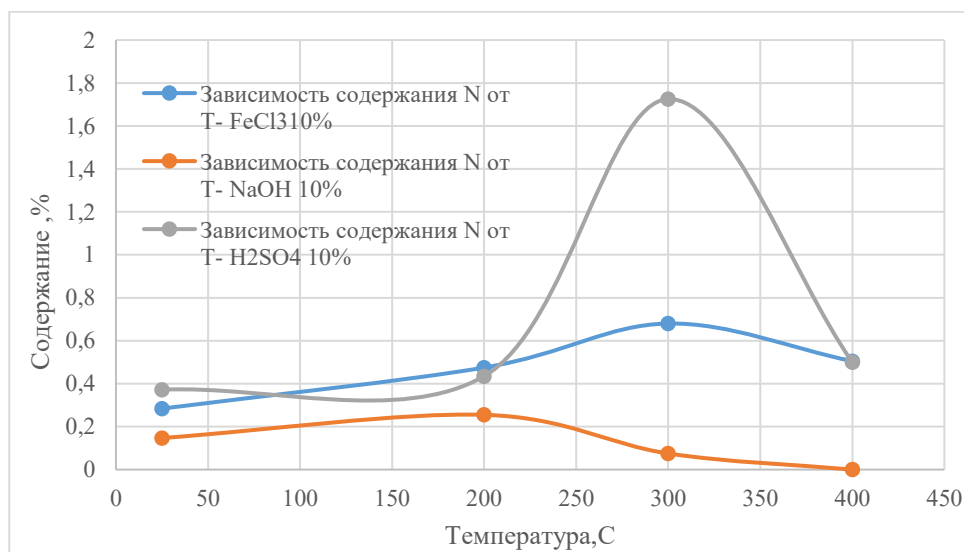


Рисунок 3. Зависимость азота от температуры

В серии экспериментов с  $FeCl_3$  содержание азота сначала возросло при  $300^\circ C$  (0,68%), а затем снизилось при  $400^\circ C$  (0,505%). В щелочной серии экспериментов наблюдалось снижение содержания N вплоть до его полного исчезновения при  $400^\circ C$ , что свидетельствует о полном разложении азотсодержащих соединений в щелочной среде при высоких температурах.

Наиболее интересная динамика наблюдалась для серии экспериментов с  $H_2SO_4$ : при  $300^\circ C$  было зафиксировано аномально высокое содержание азота

(1,725%), которое резко снизилось при 400°C. Можно предположить, что в кислой среде при умеренных температурах происходит концентрирование азота за счет более быстрого удаления других летучих компонентов. Наличие азота в составе сорбента является потенциально благоприятным фактором, так как он может входить в состав основных аминогрупп ( $-\text{NH}_2$ ), способных эффективно хелатировать катионы тяжелых металлов.

В результате работы можно прийти к следующим выводам:

1. Методом элементного анализа показано существенное влияние химической модификации ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и температуры сжигания (200–400 °C) на элементный состав материалов на основе отходов кедровой шелухи.

2. Установлено, что модификация  $\text{FeCl}_3$  является наиболее эффективной для карбонизации сырья, позволяя достичь максимального содержания углерода (67,92%) после обработки при 400°C.

3. Выявлена универсальная тенденция к снижению содержания водорода с ростом температуры обработки для всех типов модификаторов, что свидетельствует о повышении стабильности сорбента.

4. Показано, что поведение азота в процессе термохимической активации сильно зависит от химической среды: в щелочной среде он практически полностью удаляется, а в кислой среде при 300°C наблюдается его концентрирование.

5. На основе анализа элементного состава наиболее перспективными для применения в качестве материала для сорбентов являются образцы, модифицированные  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которые характеризуются высоким содержанием углерода и наличием в своем составе потенциально активного азота.

#### Список литературы:

1. Физики из Тюмени и Томска разработали биоуголь из скорлупы кедрового ореха : сайт. – URL: <https://naked-science.ru/article/column/fiziki-iz-tyumeni-i-tomska-razrabotali> (дата обращения: 03.11.2025)

2. Белецкая, М.Г. Синтез углеродных адсорбентов методом термохимической активации гидролизного лигнина с использованием гидроксида натрия : специальность 05.21.03 – технология и оборудование химической переработки биомассы дерева, химия древесины : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Белецкая Марина Геннадьевна. – Архангельск, 2004. – 145 с.

3. Бараева Л. Р. Юсупова А. А. Шапов А. Г. Ахметова Р. Т. Губайдуллина А. М. Наумкина Н. И. Гревцев В. А. Манапов Р. А., Технология сульфидов с использованием активатора хлорида железа / Бараева Л. Р. Юсупова А. А. Шапов А. Г. Ахметова Р. Т. Губайдуллина А. М. Наумкина Н. И. Гревцев В. А. Манапов Р. А. // КиберЛенинка : электронная библиотека. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologiya-sulfidov-s-ispolzovaniem-aktivatora-hlorida-zheleza> (дата обращения: 05.11.2025).

4. Получение моторного топлива из лигноцеллюлозы в трехстадийном процессе // Научные журналы : сайт. – URL: <https://sciencejournals.ru/view-article/?j=neftkhim&y=2019&v=59&n=1&a=NeftKhim1901011Netrusov> (дата обращения: 02.11.2025)