

УДК 66.081.3

*Д. А. Бадин, А. Н. Тимиргалиев, С. О. Рыбакова,  
О. А. Ананьева, В. О. Яркин, Т. С. Кузнецова\**

**ГРАФЕНСОДЕРЖАЩИЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ  
АКТИВИРОВАННОГО РАПСОВОГО БИОУГЛЯ  
ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД**

Согласно последнему докладу Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), почти 844 миллиона человек во всем мире не имеют доступа к безопасной питьевой воде. Сбрасываемые сточные воды предприятий промышленности в различные водоемы представляют все больший риск для жизни людей и водных организмов, поскольку большинство разновидностей красителей, тяжелых металлов и т.п., обнаруживаемых в сточных водах, токсичны и канцерогенны [1]. Для удаления загрязнителей различной химической природы существует несколько подходов, таких как адсорбция, коагуляция-флокуляция, совместное осаждение, мембранное разделение, ионообмен, фото- и биологическое разложение. Адсорбция считается одним из эффективных методов благодаря таким привлекательным свойствам, как гибкость, простота эксплуатации и экономическая целесообразность. В настоящее время используются различные разновидности адсорбентов, таких как биоуголь, композиты с активированным углем, наночастицы, полимеры, смолы, глины, минералы и биосорбенты [2].

Среди доступного ассортимента адсорбентов активированный уголь, несомненно, считается универсальным адсорбентом благодаря его низкой стоимости, превосходной адсорбционной способности, экологичности и хорошим характеристикам поверхности. Современным низкотемпературным способом переработки биомассы является гидротермальная карбонизация (ГТК), которая относится к «зеленым» технологиям за счет отсутствия выбросов вредных газов. Особенно-

---

\* Работа выполнена под руководством кандидата технических наук, доцента кафедры «ГТПН» ФГБОУ ВО «ГТТУ» А. Е. Буракова, кандидата технических наук, доцента кафедры «ГТПН» ФГБОУ ВО «ГТТУ» И. В. Бураковой.

стью этого процесса являются мягкие условия его осуществления в сравнении с хорошо изученным пиролизом.

Целью настоящей работы является синтез и оценка физико-химических свойств графенсодержащего активированного биоугля на основе растительных отходов переработки рапса и определение его сорбционной способности по отношению к различным загрязнителям.

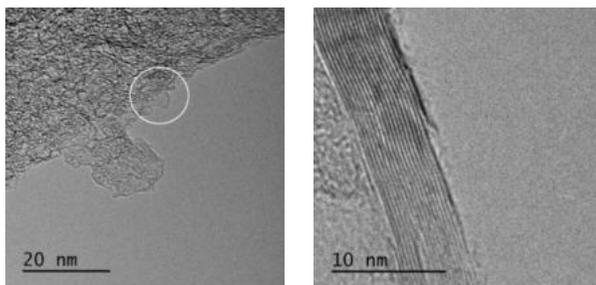
В качестве источника углерода в работе использовали шрот рапса (Тамбовская обл.). Модификатором выступал оксид графена (ОГ) в виде водной 1 мас. % суспензии (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов). Биоуголь получали методом гидротермальной карбонизации в автоклавах из нержавеющей стали в течение 12 часов при 180 °С. Полученный гидроуголь отделяли от жидкости путем фильтрования. Далее проводилась ступенчатая карбонизация отфильтрованного материала при 150, 500 и 750 °С в течение часа при каждой температуре в среде аргона. Карбонизованный материал подвергали щелочной активации, для этого его смешивали с гидроксидом калия (KOH) в массовом соотношении 1:6. Процесс осуществляли в инертной среде при 400 и 750 °С в течение часа при каждой температуре.

Полученный материал промывали дистиллированной водой на фильтре до нейтрального pH, после чего выдерживали 24 ч в концентрированной соляной кислоте (ГОСТ 3118–77). Далее биоуголь повторно промывали до нейтрального pH и сушили при 110 °С до постоянной массы. Для получения нанокompозиционного сорбента активированный биоуголь смешивали с суспензией ОГ до однородного состояния (соотношение 1,5:1), после чего подвергали ультразвуковой обработке. Материал загружали в автоклавы и выдерживали при 180 °С в течение 20 ч. На следующей стадии композит обрабатывали в лиофильной сушилке (Scientz-10n, China) замораживанием до –30 °С и последующей лиофилизацией в течение 48 ч, в ходе которой происходило сублимационное удаление растворителя. Итоговый материал представлял собой самопроизвольно скомпактировавшийся продукт (рис. 1).

В работе были изучены физико-химические свойства нанокompозита, а также особенности морфологии углеродной структуры. Проведена оценка упорядоченности углеродного каркаса и особенностей кристаллического строения. Получены ИК-спектры для определения присутствия функциональных групп материала. Согласно изображениям просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (рис. 2), материал имеет ажурную трехмерную структуру графеновых листов, имеющих неровные края.



**Рис. 1. Внешний вид графенсодержащего сорбента на основе рапса**

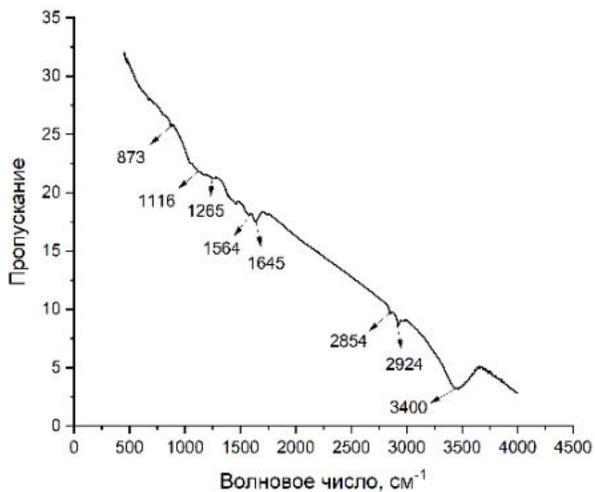


**Рис. 2. ПЭМ изображения нанокompозита**

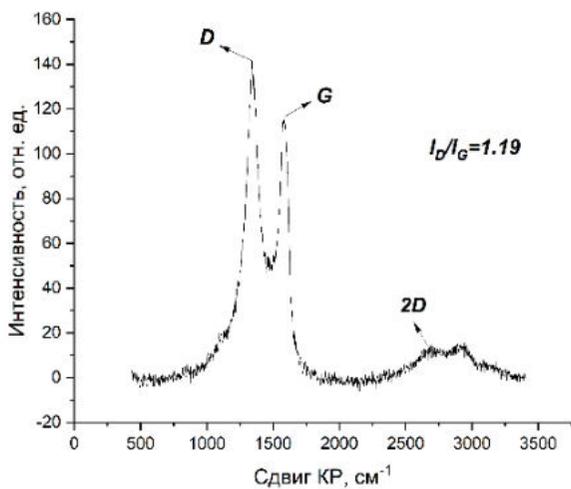
Встречаются редкие вкрапления линейной ламеллярной структуры, сформированной в результате его постобработки. Однако в целом образец представлен замкнутыми фрагментами фуллереноподобных частиц неправильной формы.

ИК-спектр нанокompозита (рис. 3, *a*) содержит пики, указывающие на наличие сорбированной воды (широкий пик в области  $3400\text{ см}^{-1}$ ), связей C–H в алкильных фрагментах ( $2924, 2854\text{ см}^{-1}$ ), C=O ( $1645\text{ см}^{-1}$ ), связей ароматического кольца при  $1564\text{ см}^{-1}$ , C–O (группа пиков в области  $1100...1265\text{ см}^{-1}$ ), фосфорсодержащих соединений ( $873\text{ см}^{-1}$ ).

Согласно спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 3, б), в составе широкого пика в области  $1000...1650\text{ см}^{-1}$  присутствуют мода G (около  $1590\text{ см}^{-1}$ ) и D (при  $1350\text{ см}^{-1}$ ).



а)



б)

Рис. 3. ИК (а) и КР-спектры (б) нанокompозита

Также можно выделить обертона второго порядка полосы D – 2D при  $2670 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку 2D-полоса возникает в результате процесса двухфононного двойного резонанса, она тесно связана с зонной структурой слоев графена. Соотношение  $I_D/I_G > 1$ , что указывает на высокое содержание sp<sup>3</sup>-гибридизованных атомов углерода в материале.

Рентгеновский спектр (рис. 4) показывает размытые пики при  $26^\circ$  и  $47^\circ$ , что указывает на наличие плоскостей 002 и 100 графеновых материалов. Отсутствие острых пиков в спектрах позволяет предполагать, что наноккомпозит имеет аморфные характеристики с графеноподобной структурой.

Для определения кинетических параметров адсорбции органических молекул и ионов тяжелых металлов проводили эксперименты в статических условиях в ограниченном объеме; для этого брали 0,01 г наноккомпозита, начальная концентрация растворов красителей составляла 1500 мг/л, ионов тяжелых металлов – 100 мг/л, объем раствора – 30 мл. Растворы перемешивали в течение 60 мин при 100 об/мин и комнатной температуре на ротаторе Multi Bio RS-24 (Biosan) и затем фильтровали.

Согласно полученным результатам, наноккомпозит на основе активированного биоугля из шрота рапса, модифицированный оксидом графена, показывает сравнительно высокие значения адсорбционной емкости. По красителям адсорбционная емкость составила: конго красный (КК) – 642 мг/г, малахитовый зеленый (МЗ) – 1860 мг/г, по ионам тяжелых металлов на примере ионов свинца – 205 мг/г.

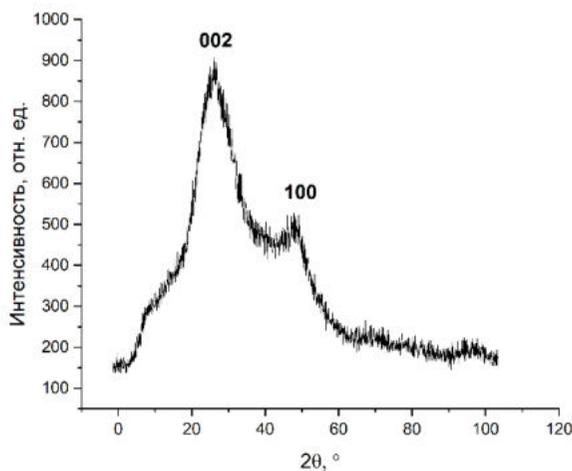


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма наноккомпозита

Полученный материал совмещает в себе высокую удельную поверхность исходного активированного материала ( $3193 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и насыщенные функциональными группами графеновые листы, что в совокупности позволяет нанокompозиту показывать высокую сорбционную способность как по металлам (поглощение которых обычно идет по ионному обмену), так и органическим молекулам (при сорбции которых важна развитая площадь поверхности).

Таким образом, в настоящей статье разработана методика получения высокоэффективного сорбционного материала на основе активированного биоугля из отходов рапса, модифицированного в ходе гидротермальной карбонизации оксидом графена. По результатам оценки свойств нанокompозита было установлено, что материал имеет пористый углеродный каркас, поверхность которого покрыта листами графена. Рентгенофазовый анализ подтвердил формирование графеноподобной углеродной структуры сорбента. Авторами была изучена адсорбция синтетических органических красителей и ионов свинца из водных растворов на разработанном материале.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>*

### Список литературы

1. Adsorption of anionic and cationic dyes on ferromagnetic ordered mesoporous carbon from aqueous solution: equilibrium, thermodynamic and kinetics / X. Peng, D. Huang, T. Odoom-Wubah, et al. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2014. – No. 430. – P. 272 – 282. – DOI : 10.1016/j.jcis.2014.05.035

2. Pichel, N. The problem of drinking water access: a review of disinfection technologies with an emphasis on solar treatment methods / N. Pichel, M. Vivar, M. Fuentes // Chemosphere. – 2019. – No. 218. – P. 1014 – 1030. – DOI : 10.1016/j.chemosphere.2018.11.205

*Центр коллективного пользования «Получение и применение многофункциональных наноматериалов» ФГБОУ ВО «ТГТУ»*