

УДК 547.992.3 + 633.854.78

DOI: 10.15372/KhUR2020220

Сорбционные свойства гидролизного лигнина из подсолнечной шелухи по отношению к ионам Cr(VI)

О. В. ПАТРУШЕВА¹, В. Н. ВОЛКОВА¹, А. В. ПЕРФИЛЬЕВ³, С. Б. ЯРУСОВА^{2,3}, В. А. ШАЛАНИН¹, Л. А. ЗЕМНУХОВА^{1,2}

¹Дальневосточный федеральный университет,
Владивосток (Россия)

²Институт химии ДВО РАН,
Владивосток (Россия)

³Владивостокский государственный университет экономики и сервиса,
Владивосток (Россия)

E-mail: yarusova_10@mail.ru

(Поступила 13.11.18; после доработки 22.10.19)

Аннотация

Исследованы состав и морфология гидролизного лигнина, полученного из подсолнечной шелухи, до и после щелочной модификации. Изучены сорбционные свойства гидролизного лигнина по отношению к ионам Cr(VI) в статических условиях (соотношение твердая фаза/жидкая фаза = 1 : 1200, температура 20 °С) из водных растворов дихромата калия с различными начальными концентрациями ионов Cr(VI) (0.05–1.0 мг/л). Исследована кинетика сорбции, проведен анализ интегральных кинетических кривых сорбции в соответствии с моделями химической кинетики.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, кинетика сорбции, подсолнечная шелуха, сорбция, тяжелые металлы, хром

ВВЕДЕНИЕ

В технологических производственных процессах образуются жидкие отходы и сточные воды, содержащие вредные примеси тяжелых металлов. Известно, что тяжелые металлы, к которым относится и хром, являются наиболее опасными экотоксикантами. Шестивалентный хром – канцероген I класса опасности. Предельно допустимые концентрации соединений Cr(VI) для вод различного назначения находятся в диапазоне 0.05–0.083 мг/л [1, 2].

Образование значительного количества опасных источников загрязнений, таких как отработанные электролиты, промывные и сточные воды, требует разработки и внедрения современных систем нейтрализации и очистки от ионов тяжелых металлов. В работах [3–5] предложены

технологические решения для нейтрализации концентрированных хромсодержащих растворов (в т. ч. содержащих морскую воду), отработанных электролитов (в т. ч. электролитов хромирования гальванического производства с концентрацией Cr(VI) более 50 г/л, а также высокотемпературных (до 90 °С) сточных вод, образующихся в результате промывки деталей после хромирования) и ингибирующих растворов.

Для глубокой очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов применяется сорбционный метод. Сорбционная очистка эффективна во всем диапазоне концентраций примесей в воде, однако более всего ее преимущества проявляются при низких концентрациях загрязнений [6]. Поиск перспективных природных и синтетических сорбционных материалов для очистки водных

сред от ионов хрома является актуальной задачей, что подтверждают отечественные и зарубежные исследования [7–11].

Среди природных соединений, потенциально рассматриваемых как эффективные материалы для очистки водных сред, выделяется лигнин – сложный природный полимер, входящий в состав почти всех наземных растений, составляющий около 30 % органического углерода в биосфере и являющийся вторым по распространенности биополимером лигноцеллюлозной биомассы после целлюлозы.

Лигнин в промышленности получают как отход при производстве целлюлозы (сульфатный лигнин, лигносульфоновые кислоты) и гидролизе растительных материалов (гидролизный лигнин). Гидролизный лигнин (ГЛ) относится к наиболее распространенным многотоннажным промышленным древесным отходам и, несмотря на существующую возможность его переработки в полезные продукты, практически полностью вывозится в отвалы [12].

Лигнин и материалы на его основе широко применяются в качестве топлива, в строительной, химической и сельскохозяйственной отраслях и др. [13]. В научной литературе лигнин и материалы на его основе активно исследуют с позиции применения в процессах извлечения тяжелых металлов (в т. ч. хрома) из водных растворов. Среди таких материалов – химически модифицированный лигнин, смолы, а также другие материалы на основе лигнина и оксидов титана и(или) кремния, магнезия [14–22].

В то же время свойства ГЛ из недревесного сырья, в частности подсолнечной шелухи (лузги), мало изучены. В работах [23–25] показаны перспективы его использования.

Цель данной работы – изучение сорбционных свойств ГЛ, полученного из подсолнечной шелухи, по отношению к ионам Cr(VI).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение гидролизного лигнина и его щелочная обработка

Гидролизный лигнин получали из 2.4 г предварительно измельченной подсолнечной шелухи урожая Кубани 2015 г. (фракция 0.5–1.0 мм). Процесс проводили при нагревании до 190 °С в 1 % водном растворе H₂SO₄ (квалификация “х. ч.”, Химреактивснаб, ГОСТ 4204–77) при соотношении лигнин/H₂SO₄ = 1 : 14.6 (модуль 1 : 14.6) при перемешивании в закрытом сосуде

СЕМ XP-1500Plus в микроволновой печи MARS-Xpress (СЕМ, США) в соответствии с методикой [26]. Затем смесь охлаждали, фильтровали и промывали дистиллированной водой до нейтральной среды. Полученный образец ГЛ высушивали до постоянной массы.

При щелочной обработке навески ГЛ массой 0.5 г кипятили в круглодонных колбах объемом 25 см³ в 1 % (образец ГЛ-1) и 3 % (образец ГЛ-3) растворах NaOH (квалификация “х. ч.”, ЭКОС, ГОСТ 4328–77) в течение 30 мин при соотношении лигнин/NaOH = 1 : 20 (модуль 1 : 20). Далее смесь охлаждали, фильтровали, промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и сушили до постоянной массы.

Сорбция ионов Cr(VI) образцами гидролизного лигнина

Эксперименты по сорбции проводили с образцами лигнина как без дополнительной модификации (ГЛ), так и после щелочной обработки (ГЛ-1 и ГЛ-3) в статических условиях (при соотношении твердая фаза/жидкая фаза = 1 : 1200 и температуре 20 °С) из водных растворов дихромата калия (K₂Cr₂O₇, квалификация “х. ч.”, РЕАХИМ, ГОСТ 4220–75) с различными начальными концентрациями ионов Cr(VI) (0.05–1.0 мг/л) при перемешивании на орбитальном шейкере в течение 30 мин. Параллельно с исследуемыми пробами навеску сорбента помещали в колбу с дистиллированной водой и перемешивали (контрольный опыт). Затем растворы отделяли от сорбентов фильтрованием (бумажный фильтр “синяя лента”) и определяли в них концентрацию ионов Cr(VI).

Для получения кинетических кривых сорбции при аналогичных условиях в серию конических колб объемом 50 см³ помещали навески сорбента массой 25 мг, заливали их 30 мл водного раствора K₂Cr₂O₇ с начальной концентрацией ионов Cr(VI) 0.25 мг/л и перемешивали при различных временных интервалах – от 10 до 480 мин. Далее растворы отделяли от сорбентов фильтрованием и определяли остаточную концентрацию ионов Cr(VI). Время фильтрации не учитывали.

Методы анализа

Рентгенограммы осадков записывали с помощью автоматического дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с вращением образца в CuK_α-излучении. Рентгенофазовый анализ

проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Определение сильноокислых (карбоксильных) групп в лигнине проводили хемосорбционным методом по стандартной методике [27].

Величину удельной поверхности образцов лигнина измеряли с помощью анализатора удельной поверхности "Сорбтометр-М" (ЗАО "КА-ТАКОН", Россия) по низкотемпературной ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) адсорбции азота. Расчет удельной поверхности проводился при помощи программного обеспечения прибора по методу Брунауэра-Эмметта-Теллера и сравнительному методу Грэгга-Синга [28].

ИК-спектры исходного и полученных при щелочной обработке образцов лигнина записывали с помощью спектрофотометра Spectrum VX II (PerkinElmer, США) в таблетках KBr.

Исследование морфологии поверхности образцов лигнина проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа S-5500 (Hitachi, Япония).

Содержание ионов Cr(VI) в растворах определяли с помощью спектрофотометра DR/2800 (HACH-LANGE, Германия). Предел обнаружения ионов Cr(VI) в водных растворах не превышал 0.01 мг/л. Среднеквадратичное отклонение определения составляло 2 %.

Сорбционную емкость (A_s , мг/г) образцов рассчитывали по формуле

$$A_s = \frac{C_{\text{init}} - C_{\text{eq}}}{m} V$$

где C_{init} и C_{eq} – исходная и равновесная концентрации ионов Cr(VI) в растворе соответственно, мг/л; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов Cr(VI) (α , %) рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{C_{\text{init}} - C_{\text{eq}}}{C_{\text{init}}} 100 \%$$

Кинетические данные по сорбции ионов Cr(VI) анализировали в соответствии с кинетическими моделями псевдопервого и псевдвторого порядков [29, 30].

Кинетическое уравнение псевдопервого порядка (уравнение Лагергрена):

$$\frac{dA_t}{dt} = k_1(A_e - A_t) \quad (1)$$

где k_1 – константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка; A_e , A_t – сорбционная емкость в состоянии равновесия и в момент времени t соответственно.

В линейной интегральной форме при начальных условиях ($A_t = 0$ при $t = 0$ и $A_t = A_e$ в момент времени $t = t$) уравнение (1) преобразуется в вид

$$\log(A_e - A_t) = \log A_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

Кинетическая модель псевдвторого порядка: $\frac{dA_t}{dt} = k_2(A_e - A_t)^2$ (3) где k_2 – константа скорости сорбции модели псевдвторого порядка.

Выражение (3) может быть преобразовано следующим образом:

$$\frac{dA_t}{dt} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{1}{A_e} t \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения ГЛ из подсолнечной шелухи использовали микроволновую обработку биомассы с применением микроволновой печи MARS-Xpress, что является эффективным методом выделения лигнинов и вызывает меньшую его деградацию, чем обычный ацидолиз при одинаковых условиях [31–35].

Схема получения лигнина в общем виде представлена на рис. 1.

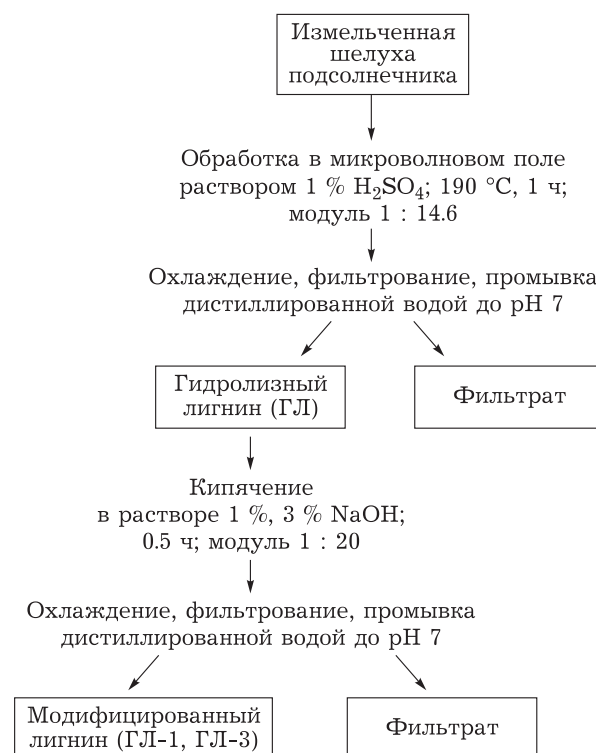


Рис. 1. Схема получения лигнина.

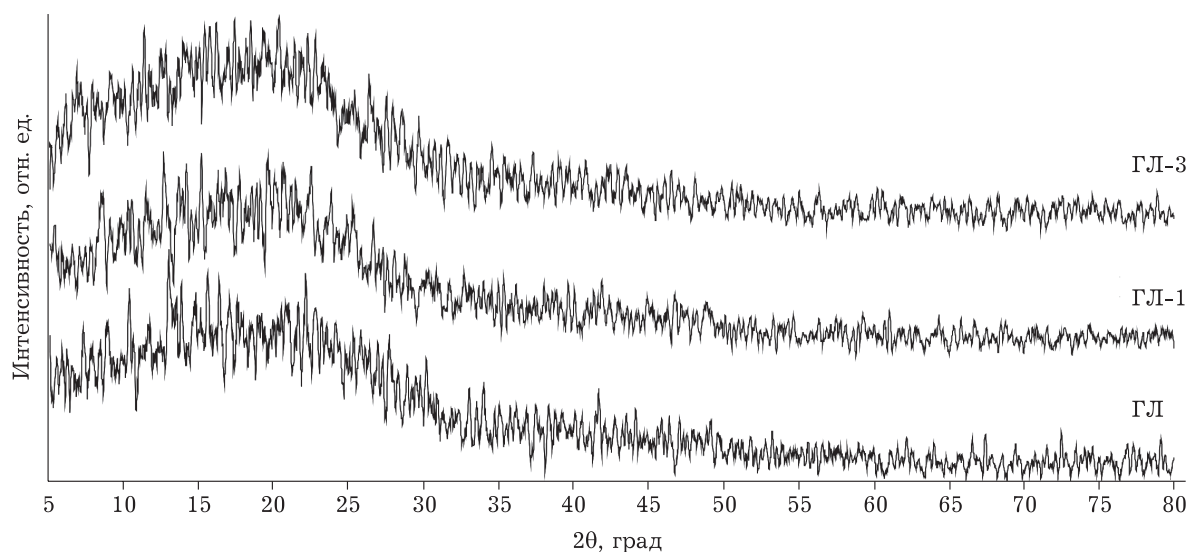


Рис. 2. Рентгенограммы образцов гидролизованного лигнина.

Полученные образцы ГЛ представляют собой однородный аморфный материал черного цвета. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 2), состав полученных образцов характеризуется наличием рентгеноаморфных фаз, что подтверждается регистрацией гало в диапазоне углов 10–30°.

Результаты измерения удельной поверхности образцов лигнина приведены в табл. 1. Видно, что удельная поверхность всех исследуемых образцов не превышает 5 м²/г. Наибольшей удельной поверхностью обладает образец ГЛ-3.

Характерные особенности морфологии поверхности образцов представлены на рис. 3.

Образец ГЛ-3 обладает наиболее разветвленной пористой структурой. Морфология поверхности этого образца представлена элементами неправильной геометрической формы, образующими пористый каркас.

Выходы образцов ГЛ-1 и ГЛ-3 (относительно исходного сырья) не зависят от концентрации щелочи и ниже на 7 % по сравнению со значением для необработанного щелочью образца ГЛ (табл. 2). Установлено, что после обработки NaOH

сильнокислые (карбоксильные) группы в лигнине отсутствуют, в то время как в исходном образце их содержание составляет 1.1 % (см. табл. 2). Данный факт можно объяснить нейтрализацией карбоксильных групп щелочью.

На ИК-спектрах как исходного образца [26], так и образцов после щелочной обработки регистрируются схожие полосы поглощения, характерные для лигнина (рис. 4). Валентные колебания свободных и связанных OH-групп наблюдаются в области 3393–3424 см⁻¹. В спектрах присутствуют полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей C–H метильных и метиленовых групп, в области 2927, 2934, 1461–1462 и 1368–1375 см⁻¹ соответственно. Полосы, обусловленные валентными колебаниями карбонильных групп, наблюдаются в виде плеча в области 1689–1692 см⁻¹, которое для лигнинов ГЛ-1 и ГЛ-3 менее выражено в спектре. Наличие данной полосы поглощения в образцах ГЛ-1 и ГЛ-3 можно отнести к альдегидным фрагментам, так как установлено отсутствие карбоксильных групп в этих образцах. Присутствие в спектрах широкой области поглощения

ТАБЛИЦА 1

Удельная поверхность образцов лигнина

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	
	По многоточечному методу БЭТ	По методу Грэгга–Синга
ГЛ	1.4	1.6
ГЛ-1	1.9	1.1
ГЛ-3	3.7	4.8

ТАБЛИЦА 2

Выходы образцов лигнина и содержание карбоксильных групп в образцах

Концентрация NaOH, %	Образец	Средние значения выхода ± стандартное отклонение, %	Содержание COOH, %
0	ГЛ	34.3 ± 2.7	1.1
1	ГЛ-1	27.0 ± 1.2	0
3	ГЛ-3	27.6 ± 2.3	0

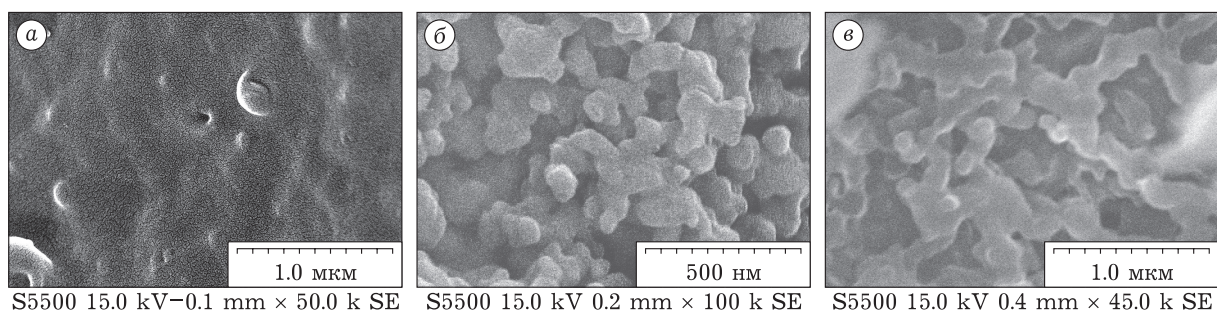


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности образцов лигнина: ГЛ (а), ГЛ-1 (б) и ГЛ-3 (в).

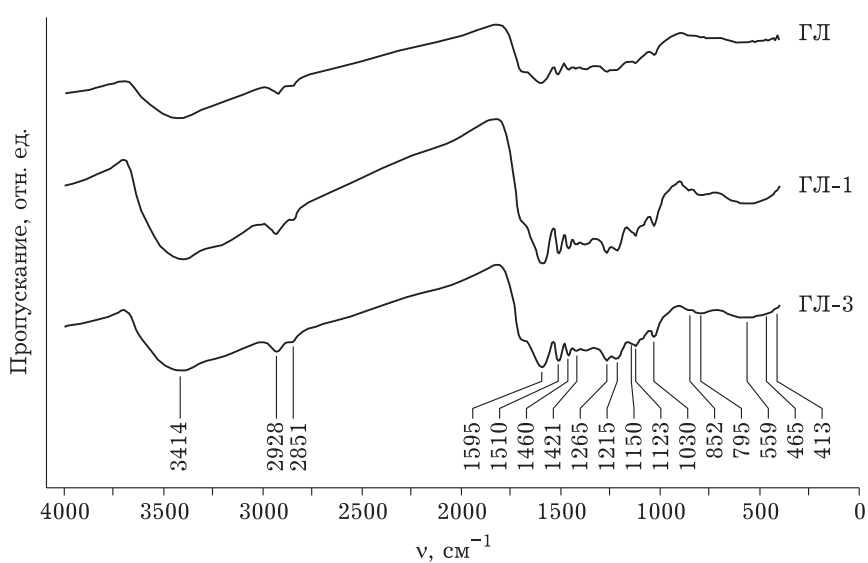


Рис. 4. ИК-спектры образцов лигнина.

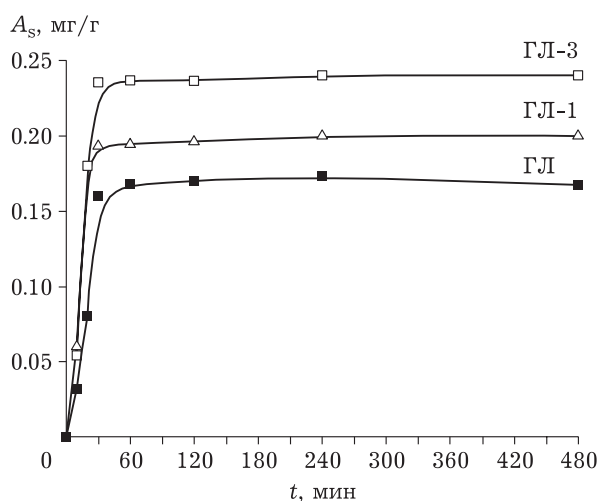


Рис. 5. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов Cr(VI) образцами лигнина из подсолнечной шелухи (начальная концентрация ионов Cr(VI) 0.25 мг/л).

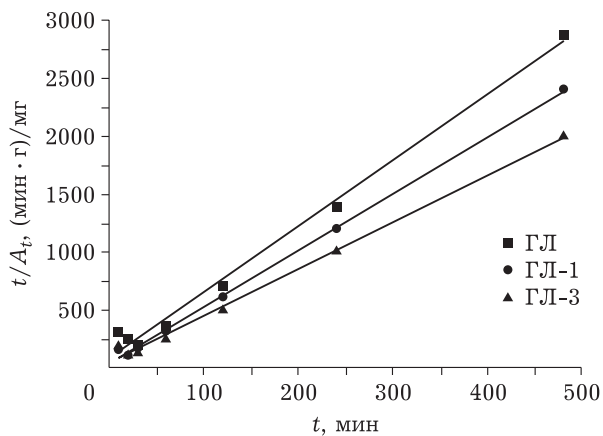


Рис. 6. Кинетическая модель псевдвторого порядка в соответствии с экспериментальными данными по сорбции ионов Cr(VI) образцами гидролизного лигнина.

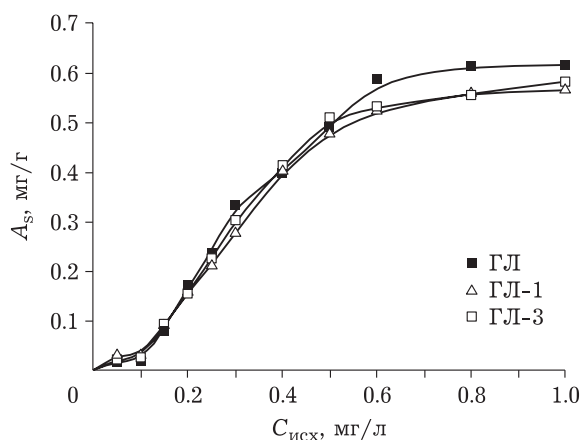


Рис. 7. Зависимость сорбционной емкости гидролизного лигнина из подсолнечной шелухи от исходной концентрации ионов Cr(VI) в растворе (время сорбции 30 мин).

1600–1700 cm^{-1} может объясняться перекрытием полос поглощения деформационных колебаний ОН-групп и колебаний других связей. Скелетные колебания ароматического кольца проявляются в областях 1591–1595 и 1510–1511 cm^{-1} , причем интенсивность данных полос поглощения для модифицированных лигнинов выше. В областях 1265–1267 и 1214–1216 cm^{-1} наблюдаются полосы, соответствующие валентным колебаниям связи С–О, а в области 1029–1031 cm^{-1} – средняя полоса поглощения деформационных плоскостных колебаний связей С–Н в ароматическом кольце и деформационных колебаний связи С–О.

Для оценки эффективности сорбента важное значение имеет время достижения сорбционного равновесия. На рис. 5 представлены интегральные кинетические кривые сорбции ионов Cr(VI) исследуемыми образцами лигнина.

Установлено, что время достижения сорбционного равновесия составляет 30 мин, при этом наибольшие значения сорбционной емкости характерны для образца ГЛ-3, что может быть связано с более развитой его поверхностью (см. рис. 5).

ТАБЛИЦА 3

Результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов Cr(VI) образцами гидролизного лигнина

Образец	Кинетическая модель			
	Псевдопервого порядка		Псевдовторого порядка	
	$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2
ГЛ	0.033	0.724	0.340	0.989
ГЛ-1	0.024	0.523	0.750	0.998
ГЛ-3	0.025	0.493	0.384	0.994

В табл. 3 приведены значения кажущихся псевдоскоростных констант (k_1 и k_2) и соответствующих квадратов коэффициентов корреляции R^2 , показывающие правильность соотношения с кинетическими моделями псевдопервого и псевдовторого порядков. Из приведенных данных следует, что процесс сорбции ионов Cr(VI) образцами лигнина в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается моделью псевдовторого порядка, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Приведенные на рис. 6 линейные зависимости, полученные из экспериментальных данных по уравнению псевдовторого порядка, показывают относительное изменение сорбционной емкости во времени (t/A_t). Представленные линейные зависимости описываются уравнениями прямых: $y = 5.6868x + 87.898$ (образец ГЛ), $y = 4.9x + 35.679$ (ГЛ-1), $y = 4.043x + 41.8395$ (ГЛ-3). Из полученных уравнений прямых определены константы данной химической модели (см. табл. 3).

Изменения остаточной концентрации ионов Cr(VI) после сорбции на образцах лигнина при различных исходных концентрациях приведены в табл. 4. На основании представленных данных рассчитаны величины сорбционной емкости исследуемых образцов лигнина, и построены зависимости от исходной концентрации ионов Cr(VI) (рис. 7). Видно, что существенных различий в приведенных зависимостях сорбции ионов Cr(VI) исследуемыми образцами лигнина не наблюдается, максимальные значения сорбционной емкости находятся в интервале 0.56–0.62 мг/г.

ТАБЛИЦА 4

Остаточная концентрация ионов Cr(VI) в растворах после сорбции на образцах лигнина

Исходная концентрация ионов Cr(VI), мг/л	Остаточная концентрация ионов Cr(VI), мг/л		
	ГЛ	ГЛ-1	ГЛ-3
0.05	0.04	0.02	0.03
0.10	0.09	0.08	0.09
0.15	0.09	0.08	0.08
0.20	0.07	0.07	0.07
0.25	0.05	0.07	0.06
0.30	0.12	0.07	0.05
0.40	0.07	0.07	0.06
0.50	0.09	0.11	0.08
0.60	0.12	0.17	0.16
0.80	0.29	0.33	0.33
1.00	0.58	0.62	0.61

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы сорбционные свойства гидролизного лигнина, полученного из подсолнечной шелухи, по отношению к ионам Cr(VI).

Установлено, что в диапазоне концентраций ионов Cr(VI) от 0.05 до 1.0 мг/л наибольшие значения сорбционной емкости характерны для немодифицированного гидролизного лигнина (0.59–0.62 мг/г). Для образцов гидролизного лигнина после щелочной обработки различий в величинах сорбционной емкости практически не наблюдается, максимальные значения сорбционной емкости составляют 0.56–0.58 мг/г.

При исследовании кинетических закономерностей сорбции установлено, что время достижения сорбционного равновесия составляет 30 мин, при этом наибольшие значения сорбционной емкости характерны для образца гидролизного лигнина, обработанного раствором 3 % NaOH (ГЛ-3), что может быть связано с более развитой поверхностью образца. Показано, что процесс сорбции ионов Cr(VI) образцами лигнина ГЛ, ГЛ-1 и ГЛ-3 в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается моделью псевдодвухго порядка с коэффициентами корреляции 0.989, 0.998 и 0.994 соответственно.

Таким образом, сорбенты на основе гидролизного лигнина можно применять для сорбционной доочистки сточных хромсодержащих вод с концентрацией ионов Cr(VI) до 1 мг/л. При этом экономически целесообразно использовать немодифицированный гидролизный лигнин ввиду его более низкой стоимости.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН (проект № 265-2019-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мамырбаев А. А. Токсикология хрома и его соединений. Актобе: ТОО "Инф.-полиграф. центр – Кокжиек", 2012. 284 с.
- 2 Реутин С. В. Роль хрома в организме // Вестн. РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2009. № 4. С. 50–55.
- 3 Цыбульская О. Н., Ксеник Т. В., Юдаков А. А., Слесаренко В. В., Перфильев А. В., Кисель А. А. Особенности реагентной обработки хромсодержащих стоков гальванического производства // Современная наука: идеи, исследования, результаты, технологии. 2015. № 1 (16). С. 74–78.
- 4 Цыбульская О. Н., Ксеник Т. В., Юдаков А. А., Кисель А. А., Перфильев А. В. Использование отходов металлообработки для обезвреживания хромсодержащих гальванических стоков // Вестн. ДВО РАН. 2016. № 6. С. 70–76.
- 5 Цыбульская О. Н., Ксеник Т. В., Юдаков А. А., Перфильев А. В., Кисель А. А., Кайдалова Т. А. Нейтрализация хромсодержащих растворов ингибиторов реагентными методами // Вестн. ДВО РАН. 2017. № 6. С. 81–88.
- 6 Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 1998. 302 с.
- 7 Sharma Y. C., Srivastava V., Singh V. K., Kaul S. N., Weng C. H. Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater // Environ. Technol. 2009. Vol. 30, No. 6. P. 583–609.
- 8 Sharma Y. C., Yarusova S. B., Perfilev A. V. Application of nano-adsorbents for removal of Cr(VI) from water and waste-water // Материалы Регион. (с междунар. участием) науч.-практ. конф. "Приоритетные направления развития экономики Дальнего Востока", Большой Камень, 19–20 октября 2017. С. 206–211.
- 9 Zaitseva N., Zaitsev V., Walcarius A. Chromium(VI) removal *via* reduction-sorption on bi-functional silica adsorbents // Journal of Hazardous Materials. 2013. Vol. 250–251. P. 454–461.
- 10 Herrero-Latorre C., Barciela-García J., García-Martín S., Peca-Creciente R. M. Graphene and carbon nanotubes as solid phase extraction sorbents for the speciation of chromium: A review // Analytica Chimica Acta. 2018. Vol. 1002. P. 1–17.
- 11 Rizzuti A. M., Wilson K. A., Cosme L. W. Utilizing agricultural wastes to remove hexavalent chromium from aqueous solutions // Remediation Journal. 2017. Vol. 28, No. 1. P. 63–71.
- 12 Крипак П. А., Щербин С. А. Лигнин – отход при производстве целлюлозы и ценное химическое сырье // Сб. науч. тр. Ангар. гос. техн. ун-та. 2014. Т. 1. С. 145–148.
- 13 Figueiredo P., Lintinen K., Hirvonen J. T., Kostianen M. A., Santos H. A. Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications // Prog. Mater. Sci. 2018. Vol. 93. P. 233–269.
- 14 Броварова О. В., Кочева Л. С., Карманов А. П., Шуктомова И. И., Рачкова Н. Г. Исследование физико-химических свойств сорбентов на основе растительного сырья // Лесной журнал. 2004. № 4. С. 113–122.
- 15 Никифоров А. Ф., Юрченко В. В. Сорбция радиоактивного стронция из водных растворов модифицированным гидролизным лигнином // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2010. Т. 10, № 5. С. 676–684.
- 16 Gao Y., Yue Q., Gao B., Sun Y., Wang W., Li Q., Wang Y. Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption // Chem. Eng. J. 2013. Vol. 217. P. 345–353.
- 17 Тунакова Ю. А., Мухаметшина Е. С., Шмакова Ю. А. Оценка сорбционной емкости биополимерных сорбентов на основе лигнина в отношении металлов // Вестн. Казан. техн. ун-та. 2011. № 9. С. 74–79.
- 18 Liang F.-B., Song Y.-L., Huang C.-P., Zhang J., Chen B.-H. Adsorption of hexavalent chromium on a lignin-based resin: equilibrium, thermodynamics, and kinetics // J. Environ. Chem. Eng. 2013. Vol. 1. P. 1301–1308.
- 19 Klapiszewski Ł., Siwińska-Stefańska K., Kolodyńska D. Preparation and characterization of novel TiO₂/lignin and TiO₂-SiO₂/lignin hybrids and their use as functional biosorbents for Pb(II) // Chem. Eng. J. 2017. Vol. 314. P. 169–181.
- 20 Albadarin A. B., Al-Muhtaseb A. H., Al-laqtah N. A., Walker G. M., Allen S. J., Ahmad M. N. M. Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts // Chem. Eng. J. 2011. Vol. 169. P. 20–30.
- 21 Wang B., Wen J.-L., Sun S.-L., Wang H.-M., Wang S.-F., Liu Q.-Y., Charlton A., Sun R.-C. Chemosynthesis and struc-

- tural characterization of a novel lignin-based bio-sorbent and its strong adsorption for Pb(II) // *Industrial Crops and Products*. 2017. Vol. 108. P. 72–80.
- 22 Klapiszewski L., Siwińska-Stefańska K., Kołodyńska D. Development of lignin based multifunctional hybrid materials for Cu(II) and Cd(II) removal from the aqueous system // *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 330. P. 518–530.
- 23 Гнеденков С. В., Опра Д. П., Земнухова Л. А., Синебрюхов С. Л., Минаев А. Н., Соколов А. А., Патрушева О. В., Сергиенко В. И. Электрохимические свойства лигнина Класона // *Вестн. ДВО РАН*. 2014. № 5. С. 107–112.
- 24 Гнеденков С. В., Земнухова Л. А., Опра Д. П., Соколов А. А., Арефьева О. Д., Ковехова А. В., Минаев А. Н., Синебрюхов С. Л. Зависимость электрохимических свойств лигнина от технологии его извлечения и природы исходного растительного сырья // *Вестн. ДВО РАН*. 2017. № 6. С. 118–125.
- 25 Пат. РФ № 2616661, 2017.
- 26 Патрушева О. В., Квац А. А., Земнухова Л. А. Изучение фрагментного состава лигнинов из шелухи подсолнечника, риса и гречихи // *Тез. докл. VI Междунар. симп. “Химия и химическое образование”*, Владивосток, 28 сентября–3 октября 2014. С. 242–243.
- 27 Закис Г. Ф. *Функциональный анализ лигнинов и их производных*. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
- 28 Макаревич Н. А., Богданович Н. И. *Теоретические основы адсорбции: Учеб. пособие*. Архангельск: САФУ, 2015. 362 с.
- 29 Coleman N. J., Brassington D. S., Raza A., Mendham A. P. Sorption of Co^{2+} and Sr^{2+} by waste-derived 11 Å tobermorite // *Waste Management*. 2006. Vol. 26, No. 3. P. 260–267.
- 30 Ho Y. S., McKay G. Pseudo-second order for sorption processes // *Process Biochemistry*. 1999. Vol. 34. P. 451–465.
- 31 Montiel-Rivera F., Phuong M., Ye M., Halasz A., Hawari J. Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials // *Industrial Crops and Products*. 2013. Vol. 41. P. 356–364.
- 32 Li M.-F., Sun S.-N., Xu F., Sun R.-C. Microwave assisted organic acid extraction of lignin from bamboo: structure and antioxidant activity investigation // *Food Chemistry*. 2012. Vol. 134, No. 3. P. 1392–1398.
- 33 Muley P. D., Mobley J. K., Tong X., Novak B., Stevens J., Moldovan D., Shi J., Boldor D. Rapid microwave-assisted biomass delignification and lignin depolymerization in deep eutectic solvents // *Energy Conversion and Management*. 2019. Vol. 196. P. 1080–1088.
- 34 Zhou L., Budarin V., Fan J., Sloan R., Macquarrie D. Efficient method of lignin isolation using microwave-assisted acidolysis and characterization of the residual lignin // *Sustain. Chem. Eng.* 2017. Vol. 5, No. 5. P. 3768–3774.
- 35 Заболотная А. М., Венгерина А. П., Реутов В. А. Применение микроволновой обработки для получения гидролизного лигнина из шелухи гречихи // *Материалы VI Всерос. конф. “Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья”*, Барнаул, 22–24 апреля 2014. С. 59–60.