



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 674.824 544.723.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11721

Исследование физико-химических характеристик модифицированных углеродных сорбентов на основе древесных отходов

Даниил Юрьевич Дворянкин, Инна Геннадьевна Первова[✉],
Татьяна Ивановна Маслакова, Ирина Андреевна Клепалова

Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия, pervovaig@m.usfeu.ru[✉]

Аннотация. Использование дисперсной древесины при разработке методов получения на ее основе сорбционных материалов приобретает все большую экономическую целесообразность, однако для решения практических задач требуются материалы с определенной пористой структурой и химией поверхности. В данной статье представлено исследование физико-химических характеристик углеродных сорбентов, полученных модификацией различными методами древесных опилок (ДО) сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*). Установлено, что вариации термической модификации (обжиг при температуре $300 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 35 минут) и химической обработки раствором 5М азотной кислоты образцов опилок фракции 0.75-2.0 мм способствуют увеличению суммарного объема пор (от 5.787 до 8.648 cm^3/g) и адсорбционной активности по метиленовому голубому (от 31.2 до 47.6 mg/g). В то же время значения величины набухаемости, насыпной плотности полученных микро- и/или мезопористых углеродных сорбентов несколько ниже значений для нативных древесных опилок. Изменение состава функциональных групп всех образцов отслеживалось методом ИК-Фурье-спектроскопии и потенциометрического титрования по методу Боэма. Выявлено, что термическая модификация древесных отходов путем обжига приводит к увеличению на поверхности общего числа кислородсодержащих групп в 2.3 раза (с 2.3 до 5.33 $\text{mg-экв}/\text{g}$). Модификация поверхности исходных и термообработанных древесных опилок методом окисления растворами азотной кислоты при температуре 80°C в течение 5 ч также способствует росту общего количества кислородсодержащих групп более чем в 3 раза, но с увеличением концентрации HNO_3 от 0.5М до 5М количество карбоксильных групп снижается с одновременным повышением содержания гидроксильных. Извлечение ионов меди(II) происходит в результате ионного обмена на функциональных группах углеродных сорбентов, причем предельная сорбционная емкость исследуемых образцов ДО зависит от метода их модификации. Сорбция ионов меди(II) исходными древесными опилками описывается наиболее точно моделью Дубинина-Радушкевича, а модифицированными различными методами углеродными сорбентами – моделью Ленгмюра. Показано, что именно химическая модификация нативных и термически обработанных образцов раствором 5М HNO_3 позволяет получить сорбенты с наилучшей сорбционной емкостью по отношению к ионам Cu(II) .

Ключевые слова: углеродные сорбенты, древесные отходы, термическая модификация, химическая модификация, адсорбция.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках научного проекта «FEUG-2020-0013».

Для цитирования: Дворянкин Д.Ю., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Клепалова И.А. Исследование физико-химических характеристик модифицированных углеродных сорбентов на основе древесных отходов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 5. С. 868-878. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11721>



Original article

Study of the physicochemical characteristics of modified carbon sorbents based on wood waste

Daniil Yu. Dvoryankin, Inna G. Pervova[✉],
Tatiana I. Maslakova, Irina A. Klepalova

Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg, Russia, pervovaig@m.usfeu.ru[✉]

Abstract. The use of dispersed wood in the development of methods for producing sorption materials based on it becoming increasingly economically feasible, however, to solve practical problems, materials with a certain porous structure and surface chemistry are required. This article presents a study of the physicochemical characteristics of carbon sorbents obtained by modifying sawdust (SD) of Scots pine (*Pinus sylvestris*). It has been established that variations in thermal modification (annealing at a temperature of $300 \pm 10^\circ\text{C}$ for 35 minutes) and chemical treatment of sawdust samples of fraction 0.75-2.0 mm with a solution of 5 M nitric acid contributed to an increase in the total pore volume (from 5.787 to 8.648 cm^3/g) and adsorption activity for methylene blue (from 31.2 to 47.6 mg/g). At the same time, the swelling and bulk density of the resulting micro- and/or mesoporous carbon sorbents were somewhat lower than the values for native sawdust. Changes in the composition of functional groups of all samples were monitored by Fourier transform IR spectroscopy and potentiometric titration using the Boehm method. It was revealed that the thermal modification of wood waste by annealing led to an increase in the total number of oxygen-containing groups on the surface by 2.3 times (from 2.3 to 5.33 mEq/g). The modification of the surface of the original and heat-treated sawdust by oxidation with nitric acid solutions at a temperature of 80°C for 5 h also contributed to an increase in the total number of oxygen-containing groups by more than 3 times, but with an increase in the concentration of HNO_3 from 0.5M to 5M the number of carboxyl groups decreased with a simultaneous increase in the content of hydroxyl groups. The extraction of copper(II) ions occurs as a result of ion exchange on the functional groups of carbon sorbents, and the maximum sorption capacity of the studied samples depended on the method of their modification. The sorption of copper(II) ions by initial sawdust is most accurately described by the Dubinin-Radushkevich model, and the sorption of carbon sorbents modified by various methods is best described by the Langmuir model. It has been shown that the chemical modification of native and thermally treated samples with a 5 M HNO_3 solution allows to obtain sorbents with the best sorption capacity with respect to Cu(II) ions.

Keywords: carbon sorbents, wood waste, thermal modification, chemical modification, adsorption.

Acknowledgments: the study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the scientific project "FEUG-2020-0013".

For citation: Dvoryankin D.Yu., Pervova I.G., Maslakova T.I., Klepalova I.A. Study of the physicochemical characteristics of modified carbon sorbents based on wood waste. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(5): 868-878. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11721>

Введение

В рамках тенденции развития отходов-перерабатывающих технологий с получением промышленно значимых продуктов и изделий несомненный интерес представляют отходы деревообрабатывающих производств – дисперсная древесина [1,2]. Дисперсная древесина (опилки) является одновременно и крупнотоннажным отходом, и возобновляемым растительным ресурсом, потенциал которого эффективно может быть использован в ресурсосберегающих техно-

логиях для решения проблем обеспечения промышленности и населения водой требуемого качества. Использование целлюлозосодержащих материалов в виду их невысокой стоимости, хороших емкостных характеристик, возможности утилизации и регенерации приобретает все большую экономическую целесообразность при разработке методов получения на их основе сорбционных материалов [3-6]. Древесина различных пород активно исследуется как сырьевая основа для создания модифицированных сорбентов, так как древесные опилки имеют удоб-

ную для применения форму, низкую стоимость, достаточное количество функциональных групп как в структуре целлюлозы, так и лигнина [2,7,8]. Однако применение природных сорбентов зачастую значительно затруднено, поскольку для решения практических задач требуются материалы с определенной пористой структурой и химией поверхности. Увеличения степени однородности поверхности и изменения пористой структуры возможно добиться путем термического и/или химического модифицирования поверхностных реакционноспособных функциональных групп, являющихся также и потенциальными центрами прививки молекул модификаторов [9].

Так, в результате химической модификации древесных опилок различных видов (сосновые, березовые, осиновые) 0.5 н ортофосфорной, 0.5 и 1 н соляной кислотами авторам [10,11] удалось добиться роста сорбционной ёмкости опилок по ионам меди в 4-7 раз за счет увеличения удельной поверхности и возрастания количества активных функциональных групп, которые после химической обработки становятся доступнее для ионов металла.

Установлено вследствие модификации соляной кислотой опилок древесины дуба шариконосного (*Quercus coccifera*) увеличение их сорбционной ёмкости по отношению к ионам металлов [12], причем наибольшая степень удаления ионов Cu(II) (94%) достигается при $\text{pH}=4$ и дозировке опилок 40 г/дм^3 . Полученные микрофотографии модифицированных опилок позволяют отметить изменение структуры поверхности сорбционного материала. Обработка опилок акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) 1, 2 и 3%-ными растворами H_2SO_4 способствует [13] увеличению максимальной сорбционной емкости по ионам Zn(II) с 7.5 до 36.5 мг/г.

Для повышения сорбционных емкости активированных углей и углеродных сор-

бентов по отношению к извлекаемым металлам также успешно применяют химическую модификацию растворами минеральных кислот. В результате такого направленного воздействия на поверхностные свойства формируются различные сорбционные центры, изменяются объемные свойства углеродных материалов и химические свойства поверхности, прежде всего состав функциональных групп [9,14]. Так, авторами [15] показано влияние химической модификации концентрированными азотной и серной кислотами на рост содержания в активированном углеродном волокне лактонных, карбоксильных и фенольных групп, что, в свою очередь, определило увеличение сорбционной емкости по ионам Cu(II) , Ni(II) , Cd(II) в 1.5-2 раза.

Условиями термической модификации в настоящем исследовании выбран диапазон $300 \pm 10^\circ\text{C}$, при котором не происходит полного выгорания из состава целлюлозосодержащего материала органических соединений, а изменяется только структура поверхности [16]. Выбор химического модификатора был сделан в пользу азотной кислоты, поскольку в результате воздействия HNO_3 можно ожидать на поверхности углеродных материалов изменения/увеличения количества кислородсодержащих групп [9], определяющих условия протекания ионнообменных процессов при извлечении ионов металлов.

Таким образом, целью данного исследования является изучение влияния различных методов модификации на физико-химические характеристики нативных сосновых опилок с целью получения адсорбентов с прогнозируемыми сорбционными свойствами по отношению к ионам меди.

Экспериментальная часть

В работе в качестве исходного (нативного) исследовался образец 1 древесных опилок (ДО) сосны обыкновенной (*Pinus*



sylyvéstris) с влажностью 5.84%, размер частиц фракции составил 0.75-2.0 мм.

Термическая модификация образца ДО с получением образца 2 проводилась в муфельной печи марки SNOL22/1100 при температуре $300 \pm 10^\circ\text{C}$ и выдержке в течение 35 минут.

Химическая модификация проводилась следующим образом: навеску исследуемого материала массой 3 г помещали в коническую колбу емкостью 250 см^3 и заливали 100 см^3 раствора реагента с содержанием 0.5M HNO_3 , 1M HNO_3 , 3M HNO_3 , 5M HNO_3 . Модификацию проводили при перемешивании с помощью лабораторного шейкера ПЭ-6410 в течение 5 ч при температуре 80°C . Получены образцы 3-0.5 м, 3-1 м, 3-3 м, 3-5 м, соответственно.

Термохимическая модификация образцов ДО проводилась в две стадии: сначала проводили обжиг образца 1 нативных ДО в муфельной печи марки SNOL 22/1100 при температуре $(300 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение 35 минут, на второй стадии после охлаждения на воздухе образцы после обжига обрабатывали растворами азотной кислотой (0.5M HNO_3 , 1M HNO_3 , 3M HNO_3 , 5M HNO_3), как указано выше для условий химической модификации. Получены образцы 4-0.5м, 4-1м, 4-3м, 4-5м.

Качественный состав функциональных групп образцов ДО определяли методом ИК-спектроскопии в диапазоне $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье-спектрометре (IRAffinity-1S, Shimadzu, Япония). Образцы для исследований готовились в виде таблеток с KBr.

Изотермы сорбции были получены с применением модельных растворов сульфата меди при $\text{pH}=4.8\text{--}5.2$ различных концентраций - в интервале $100\text{--}500\text{ мг/дм}^3$. Сорбцию проводили в статических условиях при встряхивании навески сорбента (0.5 г) с модельным раствором (100 см^3) при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 5 ч.

Определение сорбционных свойств по отношению к ионам меди(II) проводили

следующим образом: 0.5 г сорбента помещали в колбу емкостью 250 см^3 , заливали 100 см^3 раствора сульфата меди(II) ($\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} = 100\text{--}500\text{ мг/дм}^3$), выдерживали при перемешивании с помощью лабораторного шейкера ПЭ-6410 в течение 5 ч при комнатной температуре. По истечении времени содержимое каждой колбы фильтровали через фильтр «синяя лента», сорбент промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы меди(II). Фильтрат и промывные воды анализировали на остаточную концентрацию ионов меди методом комплексонометрического титрования трилоном Б [17]. После промывки сорбент для дальнейших исследований высушивали до воздушно-сухого состояния.

Для количественного определения функциональных групп использовали титриметрический метод Боэма. Во взвешенные с точностью до 0.0002 г три конические колбы емкостью 50 см^3 помещали навеску образцов древесного опила 0.15 г с точностью до 0.0002 г . К навеске приливали 50 см^3 0.1 н соответствующего раствора: раствор гидрокарбоната натрия – для определения карбоксильных групп (E_c), раствор гидроксида натрия – для суммы гидроксильных, карбоксильных групп ($E_{\text{общ}}$). Смесь ставили на вибростенд ПЭ-6410 на 30 минут при комнатной температуре и после взаимодействия фильтровали через плотный бумажный фильтр для тонких осадков. Из фильтрата отбирали три пробы по 2 см^3 , переносили в коническую колбу емкостью 250 см^3 и титровали 0.1 н раствором HCl . Определяли количество HCl , пошедшее на титрование, как среднее их трех испытаний.

Расчёт карбоксильных (E_c) групп и общего количества кислородсодержащих групп ($E_{\text{общ}}$) в составе сорбента проводили по формуле:

$$E_i = \frac{(a-b) \cdot N \cdot 50}{m \cdot V_{\text{пр}}}, \text{ мг} \cdot \text{экв} / \text{г},$$

где a – количество 0.1 н раствора HCl , пошедшее на титрование контрольной пробы, см^3 ; b – количество 0.1 н раствора

Таблица 1. Физико-механические характеристики исходных и модифицированных образцов углеродных сорбентов

Table 1. Physico-mechanical characteristics of original and modified samples of carbon sorbents

Показатели	Образцы			
	1	2	3-5М	4-5М
Влажность (ГОСТ 16483.7-71), %	5.84	4.18	5.54	7.86
Набухаемость (ГОСТ 10898.4-84), %	23.5	14.0	13.33	11.76
Адсорбционная активность по йоду (ГОСТ 6217-74), %	21.57	30.49	10.75	12.41
Адсорбционная активность по МГ (ГОСТ 4453-74), мг/г	31.2	28.8	47.6	37.6
Суммарный объём пор (ГОСТ 17219-71), см ³ /г	5.78	7.09	7.7	8.648
Насыпная плотность (ГОСТ 10898.2-74), г/дм ³	105.09	65.02	92.18	82.13
Удельная поверхность, м ² /г	62,25	57,46	94,86	75,01

НСI, пошедшее на титрование анализируемой пробы (фильтрата), см³; N – нормальность растворов, взаимодействующих с образцами; 50 – объём 0.1н раствора, взятый для взаимодействия с образцами; m – навеска образца, г.

Количество гидроксильных групп определялось по формуле: $E_h = E_{\text{общ.}} - E_c$.

Удельную площадь поверхности образцов определяли, предполагая монослойное заполнение поверхности адсорбента красителем с плоской ориентацией молекул [18]:

$$S_{\text{уд}} = \omega \cdot \Gamma \cdot N_A, \text{ м}^2/\text{г},$$

где $\omega = 106 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ – эффективная площадь молекулы метиленового голубого [19]; N_A – число Авогадро; Γ – величина адсорбции (моль/г).

Обсуждение результатов

Физико-механические и физико-химические свойства углеродных сорбентов обуславливаются как прочностью связей в макромолекулярном каркасе, так и особенностями привитых функциональных групп, состоящих из фиксированных и обменных ионов.

В данной работе исследованы сорбционные материалы, полученные в результате термической, химической и термохимической модификации отходов деревообработки – нативных древесных опилок сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), с размером частиц 0.75-2.0 мм. ИК-спектр нативного (исходного) образца 1 содержит все характеристичные

для древесины полосы поглощения функциональных групп.

Термическая модификация (или процесс карбонизации) проводилась путем обжига нативного древесного опила (образец 1) в муфельной печи в течение 35 минут при $(300 \pm 10)^\circ\text{C}$. Выбор данного диапазона температур обусловлен отсутствием при обжиге существенных изменений в структуре поверхности сорбента, наряду со значительным уменьшением массы опилок (сохраняется около 40-45% от исходной массы опила). В ИК-спектре образца 2 наблюдаются лишь характеристические полосы поглощения валентных колебаний C=O (1701 см^{-1}), C-O- (1261 см^{-1}), валентных колебаний C=C-связей (1597 см^{-1}) и деформационных колебаний CH₂-групп (1377 см^{-1}). Слабая полоса при 1701 см^{-1} (валентные колебания группы C=O) может свидетельствовать о наличии на поверхности карбонильных и карбоксильных групп. Обжиг повысил гидрофобность полученного углеродного сорбента 2 за счёт дегидроксилирования поверхности [20] и снизил показатель набухаемости. Характеристики нативного образца 1 и термомодифицированного образца 2 после обжига представлены в табл. 1.

Отмечено, что химическая модификация образцов 1 и 2 при температуре 80°C раствором 5М HNO₃ способствует увеличению суммарного объема пор и получению преимущественно микро- и/или мезопористых углеродных сорбентов

Таблица 2. Количество функциональных групп и предельная сорбционная емкость по ионам меди(II) нативного и модифицированных образцов древесного опила
Table 2. Number of functional groups and limiting sorption capacity for copper(II) ions of native and modified wood sawdust samples

Образец	$E_{\text{общ}}$, мг·экв /г	$E_{\text{с}}$, мг·экв /г	$E_{\text{д}}$, мг·экв /г	A , мг·экв /г
1	2.3	2.3	0	0.1
2	5.33	2.66	2.67	0.24
3-0.5м	8	6.05	1.95	0.22
3-1м	7.3	4.3	3.0	0.26
3-3м	7.1	3.4	3.7	0.3
3-5м	7.0	1.5	5.5	0.34
4-0.5м	6.83	6.6	0.23	0.27
4-1м	7.0	4.9	2.1	0.29
4-3м	7.3	3.7	3.6	0.36
4-5м	8.0	3.2	4.8	0.38

[21], и, как следствие, снижению набухаемости модифицированных образцов 3-5м, 4-5м. Окисление азотной кислотой изменяет не только пространственное строение углеродных материалов, но и состав функциональных групп, преимущественно кислородсодержащих. В ИК-спектрах химически модифицированных образцов дополнительно появляются полосы в области 1616 см^{-1} (C-N(H)) и 1384 см^{-1} (асимметричное валентное колебание нитрогруппы).

Качество полученных образцов предварительно оценивали по их способности поглощать широко используемые для этих целей вещества-маркеры: йод и метиленовый голубой, которые моделируют класс низкомолекулярных токсиантов. Результат сопоставления сорбционных характеристик показал, что сорбенты 3-5 м, 4-5 м, полученные химической модификацией, превосходят нативный образец 1 и образец 2 после обжига по способности адсорбировать метиленовый голубой более чем в 1.3 раза, но уступают в 2-2.5 раза в адсорбции йода.

Наибольшее значение набухаемости нативного сорбента 1 связано с целостностью структуры гидрофильных целлюлозы и лигнина. Насыпная плотность необожженных образцов выше, чем для термомодифицированных, за счет плотного расположения частиц древесного опила.

Оценено влияние способов модификации и вариации концентрации раствора азотной кислоты на соотношение карбоксильных и гидроксильных групп в составе исследуемых углеродных сорбентов и их сорбционной активности при извлечении ионов меди(II) (табл. 2).

Исходя из данных табл. 2, модификация поверхности образца 1 исходных древесных опилок и термообработанного образца 2, полученного методом окисления растворами азотной кислоты, способствует росту числа кислородсодержащих групп, но с увеличением концентрации HNO_3 от 0.5М до 5М количество карбоксильных групп снижается с одновременным повышением содержания гидроксильных.

Предельная сорбционная емкость (A) по ионам Cu(II) исследуемых образцов ДО также зависит от метода модификации. Извлечение ионов меди(II) происходит в результате ионного обмена на функциональных группах углеродных сорбентов [22], о чем свидетельствует понижение pH после сорбции. Изотермы адсорбции ионов Cu(II) исследуемыми сорбентами, представленные на рисунках 1 и 2, обработаны в рамках моделей сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радужкевича, Темкина. Полученные уравнения и их коэффициенты аппроксимации (R^2) указаны в табл. 3.

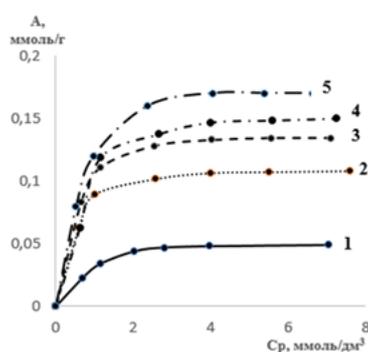


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов Cu(II) на химически модифицированных углеродных сорбентах: 1 – образец 1; 2 – 3-0.5м; 3 – 3-1м; 4 – 3-3м; 5 – 3-5м.

Fig. 1. Cu(II) ions adsorption isotherms on chemically modified carbon sorbents: 1 – sample 1; 2 – 3-0.5m; 3 – 3-1m; 4 – 3-3m; 5 – 3-5m.

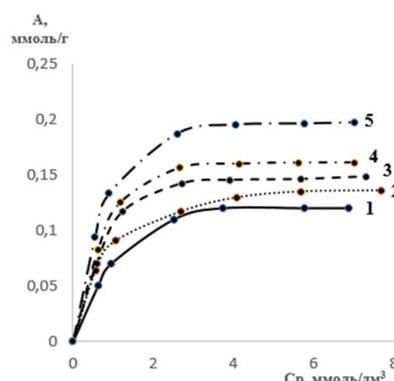


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов Cu(II) на термохимически модифицированных углеродных сорбентах: 1 – образец 2; 2 – 4-0.5м; 3 – 4-1м; 4 – 4-3м; 5 – 4-5м.

Fig. 2. Cu(II) ions adsorption isotherms on thermochemically modified carbon sorbents: 1 – sample 2; 2 – 4-0.5m; 3 – 4-1m; 4 – 4-3m; 5 – 4-5m.

Таблица 3. Уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации моделей адсорбции ионов Cu(II) углеродными сорбентами

Table 3. Regression equations and approximation coefficients for models of Cu(II) ions adsorption by carbon sorbents

Образец	Модели			
	Ленгмюра	Фрейндлиха	Дубинина-Радушкевича	Темкина
1	$y=24.08x+13.98$ $R^2 = 0.97$	$y=0.39x-1.56$ $R^2 = 0.84$	$y=-31.29x-2.94$ $R^2 = 0.99$	$y=0.01x+0.03$ $R^2 = 0.89$
2	$y=8.04x+6.56$ $R^2 = 0.98$	$y=0.36x-1.17$ $R^2 = 0.89$	$y=-7.53x-1.99$ $R^2 = 0.94$	$y=0.03x+0.07$ $R^2 = 0.93$
3-0.5м	$y=4.59x+8.24$ $R^2 = 0.89$	$y=0.20x-1.11$ $R^2 = 0.79$	$y=-1.33x-2.22$ $R^2 = 0.99$	$y=0.02x+0.08$ $R^2 = 0.83$
3-1м	$y=3.64x+6.63$ $R^2 = 0.95$	$y=0.19x-1.00$ $R^2 = 0.81$	$y=-1.89x-1.96$ $R^2 = 0.78$	$y=0.02x+0.10$ $R^2 = 0.83$
3-3м	$y=5.72x+4.81$ $R^2 = 0.79$	$y=0.33x-1.04$ $R^2 = 0.76$	$y=-1.25x-1.89$ $R^2 = 0.99$	$y=0.03x+0.09$ $R^2 = 0.83$
3-5м	$y=3.79x+4.97$ $R^2 = 0.98$	$y=0.28x-0.96$ $R^2 = 0.87$	$y=-2.47x-1.68$ $R^2 = 0.91$	$y=0.04x+0.11$ $R^2 = 0.93$
4-0.5м	$y=7.38x+7.43$ $R^2 = 0.94$	$y=0.22x-1.11$ $R^2 = 0.87$	$y=-3.21x-2.17$ $R^2 = 0.99$	$y=0.02x+0.08$ $R^2 = 0.88$
4-1м	$y=4.84x+5.58$ $R^2 = 0.95$	$y=0.27x-1.01$ $R^2 = 0.81$	$y=-3.51x-1.84$ $R^2 = 0.93$	$y=0.03x+0.09$ $R^2 = 0.87$
4-3м	$y=3.88x+4.89$ $R^2 = 0.99$	$y=0.31x-0.96$ $R^2 = 0.92$	$y=-2.51x-1.64$ $R^2 = 0.98$	$y=0.04x+0.11$ $R^2 = 0.96$
4-5м	$y=3.23x+4.48$ $R^2 = 0.98$	$y=0.25x-0.90$ $R^2 = 0.86$	$y=-2.26x-1.56$ $R^2 = 0.91$	$y=0.04x+0.13$ $R^2 = 0.89$

Сорбция ионов меди(II) исходным образцом 1 описывается наиболее точно моделью Дубинина-Радушкевича, а модифицированными различными методами углеродными сорбентами – моделью

Ленгмюра. Для рассмотренных образцов изотермы адсорбции соответствуют I типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), характерному для микропористых твердых тел



[23]. По классификации Гильса изотермы относятся к L-типу. Самую высокую сорбционную ёмкость при извлечении ионов Cu(II) имеют образцы, подвергнутые окислению 5 М азотной кислотой: для сорбента 3-5м – 10.88 мг/г (0.17 ммоль/г), для сорбента 4-5м – 12.6 мг/г (0.2 ммоль/г).

Заключение

В результате применения различных вариаций термической (обжиг при температуре $300 \pm 10^\circ\text{C}$) и химической (растворами 0.5М – 5М HNO_3) модификаций показана возможность получения на основе древесных отходов – опилок древесины сосны обыкновенной – углеродных сорбентов. Установлено, что модификация способствует получению преимущественно микро- и/или мезопористых углеродных материалов. Кроме того, окисление поверхности исходных и термообработанных древесных опилок растворами азотной кислоты способствует росту общего количества кислородсодержащих групп более чем в 3 раза, но с увеличением концентрации HNO_3 от 0.5М до

Список литературы

1. Сангалов Ю.А., Карчевский С.Г., Ионов В.И. Дисперсная древесина как перспективное химическое сырьё // *Вестник академии наук республики Башкортостан*. 2014. Т.4, №4. С.5-15.
2. Довгаль В.А., Новикова Л.А. Сорбционные свойства дисперсной древесины // *Молодежь и наука: материалы международной науч.-практ. конф. старшеклассников, студентов и аспирантов (29 мая 2020 г.)*; Мин-во науки и высш. образования РФ, ФГАОУ ВО «УрФУ им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина, Нижнетагил. технол. ин-т (фил.). Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2020. С. 159-162.
3. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.

5М количество карбоксильных групп снижается с одновременным повышением содержания гидроксильных. Извлечение ионов меди(II) происходит в результате ионного обмена на функциональных группах углеродных сорбентов, причем сорбция исходными древесными опилками описывается наиболее точно моделью Дубинина-Радушкевича, а модифицированными различными методами углеродными сорбентами – моделью Ленгмюра. Показано, что именно химическая модификация нативных и термически обработанных образцов раствором 5М HNO_3 позволяет получить сорбенты с наилучшей сорбционной емкостью по отношению к ионам Cu(II).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

4. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / пер. с нем. Л.: Химия, 1984. 216 с.
5. Савватеева Л.Ю., Каменев А.В., Каменев В.Ф. Патент РФ №2172209 Способ получения сорбента. Оpubл. 20.08.2001. Бюл. №23.
6. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Веприков Е.В., Иванченко Н.М. Методы получения пористых материалов из лигнина и древесной коры (обзор) // *Журнал Сибирского федерального университета*. 2015. Т.8, №2. С. 232-255.
7. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1978. 368 с.
8. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из вод-



ных сред. 1. Сосновые // *Вестник технологического университета*. 2016. Т.19, №4. С. 127-141.

9. Домрачева В.А., Вещева Е.Н. Модифицирование углеродных сорбентов для повышения эффективности извлечения тяжелых металлов из сточных вод и техногенных образований // *Вестник ИрГТУ*. 2010. №4(44). С. 134-138.

10. Сомин В.А., Осокин В.М., Комарова Л.Ф. Очистка воды от ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} с использованием сорбентов на основе древесных отходов // *Водное хозяйство России*. 2015. №1. С. 86-87.

11. Сомин В.А., Осокин В.М., Комарова Л.Ф., Фогель А.А. Исследования по модификации древесных опилок для получения новых сорбционных материалов // *Ползуновский вестник*. 2011. №4. С. 169-172.

12. Шайхиев И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Quercus* в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из воды // *Вестник технологического университета*. 2017. Т.20, №5. С. 151-160.

13. Мифтахов Ф.Р., Нгуен Т.К.Т., Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В. Исследование адсорбции ионов цинка кислотомодифицированными опилками акации ушковой (Acacia auriculiformis) // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2019. Т.19, №5. С. 588-595.

14. Патент РФ 2105715. Способ получения углеродного катионообменника / Трихлеб В.А., Трихлеб Л.М. Дата публикации 27.02.1998.

15. Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдавлетова Д.К., Кудашева Ф.Х. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т.11, № 3. С. 350-356.

16. Святченко А.В., Сапронова Ж.А., Свергузова С.В., Порожнюк Е.В., Лупандина Н.С. Определение оптимальных параметров модификации целлюлозосодер-

жащего сорбционного материала (Листового каштанового опада) // *Вестник КамчатГТУ*. 2020. №52. С. 40-49.

17. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1971. 456 с.

18. Бенько Е.М., Лунин В.В. Адсорбция метиленового голубого на лигноцеллюлозных растительных материалах // *Журнал физической химии*. 2018. Т.92, №9. С. 1465-1469.

19. ГОСТ 13144-79 Графит. Методы определения удельной поверхности. М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. 7 с.

20. Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В., Морева А.А., Муравьева Г.П. Гидрофильность активированных углей для очистки питьевой воды по данным нелинейной газовой хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т.12, № 4. С. 523-531.

21. Колосовская Е.А., Лоскутов С.Р., Чудинов Б.С. Физические основы взаимодействия древесины с водой. Новосибирск. Наука. 1989. 216 с.

22. Никифорова Т.Е., Козлов В.А. Сорбция катионов меди(II) целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012. Т.48, №3. С. 262-266.

23. Condon J.B. Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory / James B. Condon. Amsterdam: Elsevier, 2006. 296 p.

References

1. Sangalov Ju.A., Karchevskij S.G., Ionov V.I. Dispersnaja drevesina kak perspektivnoe himicheskoe syr'e, *Bulletin of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan*, 2014; 4(4): 5-15. (In Russ.)

2. Dovgal' V.A., Novikova L.A. Sorbcionnye svojstva dispersnoj drevesiny, "Youth and science", Materials of the international scientific and practical conference of high school students, undergraduates and postgraduates, may 29, 2020, Nizhny Tagil, 2020: 159-162. (In Russ.)



3. Mukhin V.M., Tarasov A.V., Klushin V.N. Aktivnye ugli Rossii. M., Metallurgiya, 2000. 352 p. (In Russ.)
4. Kinle Kh., Bader E. Aktivnye ugli i ikh promyshlennoe primenenie / per. s nem. L.: Khimiya, 1984. 216 p. (In Russ.)
5. Savvateeva L.Ju., Kamenev A.V., Kamenev V.F. Patent RF, no.2172209, 2001. (In Russ.)
6. Kuznecov B.N., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Veprikov E.V., Ivanchenko N.M. Metody polucheniya poristyh materialov iz lignina i drevesnoj kory (obzor), *J. of the Siberian Federal University*, 2015; 8(2): 232-255. (In Russ.)
7. Nikitin V.M., Obolenskaja A.V., Shhegolev V.P. Himija drevesiny i celljulozy. M., Forestry industry, 1978, 368 p. (In Russ.)
8. Shajhiev I.G., Shajhieva K.I. Ispol'zovanie komponentov hvojnnyh derev'ev dlja udaleniya polljutantov iz vodnyh sred. 1. Sosnovye, *Bulletin of the Technological University*, 2016; 19(4): 127-141. (In Russ.)
9. Domracheva V.A., Veshheva E.N. Modificirovanie uglerodnyh sorbentov dlja povysheniya jeffektivnosti izvlechenija tjazhelyh metallov iz stochnyh vod i tehnogennyh obrazovanij, *Bulletin of IrSTU*, 2010; 4(44): 134-138. (In Russ.)
10. Somin V.A., Osokin V.M., Komarova L.F. Ochistka vody ot ionov Cu^{2+} i Ni^{2+} s ispol'zovaniem sorbentov na osnove drevesnyh othodov, *Water management of Russia*, 2015; 1: 86-87. (In Russ.)
11. Somin V.A., Osokin V.M., Komarova L.F., Fogel' A.A. Issledovaniya po modifikacii drevesnyh opilok dlja polucheniya novyh sorbcionnyh materialov, *Polzunovskiy Bulletin*, 2011; 4: 169-172. (In Russ.)
12. Shajhiev I.G. Ispol'zovanie komponentov derev'ev roda *Quercus* v kachestve sorbcionnyh materialov dlja udaleniya polljutantov iz vody, *Bulletin of the Technological University*, 2017; 20(5): 151-160. (In Russ.)
13. Miftahov F.R., Nguen T.K.T., Galimova R.Z., Shajhiev I.G., Svergzova S.V. Issledovanie adsorbicii ionov cinka kisloto-modificirovannymi opilkami akacii ushkovidnoj (*Acacia auriculiformis*), *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*, 2019; 19(5): 588-595. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2019.19/1174> (In Russ.)
14. Trihle V.A., Trihle L.M. Patent RF, no. 2105715, 1998. (In Russ.)
15. Gimaeva A.R., Valinurova Je.R., Ig-davletova D.K., Kudasheva F.H. Sorbcija ionov tjazhelyh metallov iz vody aktivirovannymi uglerodnymi adsorbentami, *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*, 2011; 11(3): 350-356. (In Russ.)
16. Svjatchenko A.V., Sapronova Zh.A., Svergzova S.V., Porozhnjuk E.V., Lupandina N.S. Opredelenie optimal'nyh parametrov modifikacii celljulozosoderzhashhego sorbcionnogo materiala (Listovogo kashtanovogo opada), *Bulletin of Kamchatka State Technical University*, 2020; 52: 40-49. <https://doi.org/10.17217/2079-0333-2020-52-40-49> (In Russ.)
17. Lur'e Ju. Ju. Spravochnik po analiticheskoj himii, M., Chemistry, 1971, 456 p.
18. Ben'ko E.M., Lunin V.V. Adsorbtsiya metilenovogo golubogo na lignotsellyuloznykh rastitel'nykh materialakh. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2018; 92(9): 1465-1469. (In Russ.)
19. GOST 13144-79 Grafit. Metody opredeleniya udel'noi poverkhnosti. M., IPK Izdatel'stvo standartov. 1999. 7 p. (In Russ.)
20. Kotel'nikova T.A., Kuznecov B.V., Moreva A.A., Murav'eva G.P. Gidrofil'nost' aktivirovannyh uglej dlja ochistki pit'evoj vody po dannym nelinejnoj gazovoj hromatografii, *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*, 2012; 12(4): 523-531. (In Russ.)
21. Kolosovskaja E.A., Loskutov S.R., Chudinov B.S. Fizicheskie osnovy vzaimodejstvija drevesiny s vodoj, *Novosibirsk, Science*, 1989, 216 p. (In Russ.)
22. Nikiforova T.E., Kozlov V.A. Sorbcija kationov medi(II) celljulozosoderzhashhim sorbentom iz vodnyh sred, *Physical chemistry of the surface and*



protection of materials, 2012; 48(3): 262-266. (In Russ.)

23. Condon J.B. Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory, 2006, 296 p.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51964-1.X5000-6>

Информация об авторах / Information about the authors

Д.Ю. Дворянкин – студент, кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, Химико-технологический институт, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

И.Г. Первова – д.х.н., кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, Химико-технологический институт, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

Т.И. Маслакова – к.х.н., доцент, кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, Химико-технологический институт, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

И.А. Клепалова – старший преподаватель, кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, Химико-технологический институт, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

D.Yu. Dvorjankin – student, Department of physical and chemical technologies in environmental engineering, Institute of Chemical Technology, Ural State Forest Engineering university, Ekaterinburg, Russia, e-mail: daniil.dvoryankin.02@mail.ru

I.G. Pervova – Professor of Chemistry, Director of Institute of Chemical Technology, Ural State Forest Engineering university, Ekaterinburg, Russia, e-mail: pervovaig@m.usfeu.ru

T.I. Maslakova – Associate professor, Department of physical and chemical technologies in environmental engineering, Institute of Chemical Technology, Ural State Forest Engineering university, Ekaterinburg, Russia, e-mail: maslakovati@m.usfeu.ru

I.A. Klepalova – Assistant professor, Department of physical and chemical technologies in environmental engineering, Institute of Chemical Technology, Ural State Forest Engineering university, Ekaterinburg, Russia, e-mail: klepalovaia@m.usfeu.ru

Статья поступила в редакцию 18.05.2023; одобрена после рецензирования 12.09.2023; принята к публикации 20.09.2023.

The article was submitted 18.05.2023; approved after reviewing 12.09.2023; accepted for publication 20.09.2023.