

Леса России и хозяйство в них. 2024. № 4 (91). С. 188–200.

Forests of Russia and economy in them. 2024. № 4 (91). P. 188–200.

Научная статья

УДК 674.8+628.3

DOI: 10.51318/FRET.2024.91.4.020

## УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБОТКИ КАК ФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Даниил Юрьевич Дворянкин<sup>1</sup>, Ирина Анатольевна Веключ<sup>2</sup>,  
Инна Геннадьевна Первова<sup>3</sup>, Ирина Андреевна Клепалова<sup>4</sup>

<sup>1-4</sup> Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

<sup>1</sup> daniil.dvoryankin.02@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5906-5787>

<sup>2</sup> irinavekluch@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0006-8710-1446>

<sup>3</sup> pervovaig@m.usfeu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1635-8643>

<sup>4</sup> klepaloia@m.usfeu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1635-8643>

**Аннотация.** Очистка сточных вод от ионов металлов в соответствии с международными экологическими требованиями активно способствует спросу на расширение производства углеродных сорбентов из дешевых видов органического сырья с одновременным системным изучением их свойств и характеристик. Однако стоит учитывать, что основополагающим моментом при выборе фильтрующего материала для сорбционной очистки является эффективность и экономичность его эксплуатации. В работе представлено исследование возможности применения химически и термохимически модифицированных сосновых опилок (ДО) и скорлупы кедрового ореха (СКО) фракции 0,75–2,00 мм в качестве фильтрующих сорбционных материалов в циклах сорбция – десорбция при извлечении ионов металлов из водных сред. Отмечено, что наиболее эффективным методом модификации лигноцеллюлозосодержащего сырья является термохимическая обработка в результате последовательно проведенных стадий обжига в муфельной печи при температуре  $300 \pm 10$  °С и окисления 5н HNO<sub>3</sub> в течение 5 ч при температуре  $80 \pm 3$  °С. Такая модификация нативных СКО и ДО способствует росту как содержания кислородсодержащих групп в составе получаемых углеродных сорбентов, так и величины их сорбционной емкости по отношению к ионам меди(II), цинка(II), никеля(II), кадмия(II). Выявлено, что термохимически обработанная СКО может использоваться как эффективный сорбционный материал для извлечения ионов меди(II) в статических условиях при однократном извлечении ( $A = 15,36$  мг/г). Особенностью реализации трех циклов сорбция – десорбция с применением модифицированной СКО является увеличение эффективности извлечения меди раствором 5н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с каждым новым этапом – от 52,63 до 83,33 %. Углеродные сорбенты на основе термохимически модифицированных ДО могут быть рекомендованы для сорбционного извлечения в динамических условиях ионов никеля(II) и кадмия(II) с эффективностью цикла сорбция – десорбция 5н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, достигающей 90,44 и 80,30 % соответственно.

**Ключевые слова:** углеродные сорбенты, скорлупа кедровых орехов, сосновые опилки, фильтрующие материалы, адсорбция, очистка сточных вод

**Для цитирования:** Углеродные сорбенты на основе отходов деревообработки как фильтрующие материалы для сорбционного извлечения ионов металлов / Д. Ю. Дворянkin, И. А. Веключ, И. Г. Первова, И. А. Клепалова // Леса России и хозяйство в них. 2024. № 4 (91). С. 188–200.

Original article

## SAWDUST CARBON SORBENTS AS FILTER MEDIA FOR METAL REMOVAL

Daniil Yu. Dvoryankin<sup>1</sup>, Irina A. Veklyuch<sup>2</sup>, Inna G. Pervova<sup>3</sup>, Irina A. Klepalova<sup>4</sup>

<sup>1-4</sup> Ural State Forest Engineering University, Yekaterinburg, Russia

<sup>1</sup> daniil.dvoryankin.02@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5906-5787>

<sup>2</sup> irinavekluch@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0006-8710-1446>

<sup>3</sup> pervovaig@m.usfeu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1635-8643>

<sup>4</sup> klepalovaia@m.usfeu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1635-8643>

**Abstract.** Wastewater treatment from metal ions in compliance with international environmental requirements stimulates both growing demand for obtaining carbon sorbents based on cheap organic raw materials and the simultaneous systematic study of their properties and characteristics. Furthermore, when choosing a filter material for sorption treatment, fundamental factors to be considered are the efficiency and economy of its operation. The article presents the results of a comparative study of potential for using chemically and thermochemically modified pine sawdust (PS) and Siberian pine nut shells (SPNS), particle sizes in range 0,75–2,00 mm, as filtration media in sorption – desorption cycles when extracting metal ions from aqueous solutions. It has been noted that the most effective method for modifying lignocellulose-containing raw materials is thermochemical treatment comprised of successive stages of heating in a muffle furnace at  $300 \pm 10$  °C and oxidation with 5N HNO<sub>3</sub> for 5 hours at  $80 \pm 3$  °C. Such a modification of initial PS and SPNS samples promotes an increase in both the content of oxygen-containing groups in the composition of the carbon sorbents obtained and the value of their sorption capacity with respect to copper(II), zinc(II), nickel(II), and cadmium(II) ions. It has been revealed that thermochemically treated SPNS has the great potential to be used as an effective sorption material for the extraction of copper(II) ions under static conditions with a single extraction ( $A = 15,36$  mg/g). An important feature of the implementation of three sorption – desorption cycles using a modified SPNS is the increase in the efficiency of copper extraction with a 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution with each new cycles – from 52,63 to 83,33 %. Carbon sorbents based on thermochemically modified PS can be recommended for sorption extraction of nickel(II) and cadmium(II) ions under dynamic conditions with the efficiency of the 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sorption-desorption cycle reaching 90,44 and 80,30 % respectively.

**Keywords:** carbon sorbents, pine nut shell, pine sawdust, filtration materials, adsorption, wastewater treatment

**For citation:** Sawdust carbon sorbents as filter media for metal removal / D. Yu. Dvoryankin, I. A. Veklyuch, I. G. Pervova, I. A. Klepalova // Forests of Russia and economy in them. 2024. № 4 (91). P. 188–200.

### Введение

На деревообрабатывающих и перерабатывающих производствах в зависимости от качества поставляемого сырья, техновооружения предприятия, его мощности, типа изготавливаемой продукции мелкодисперсные отходы (опилки) могут составлять до 5–10 % от исходного сырья, а, например, скорлупа кедрового ореха – 51–59 % от веса самого ореха и в дальнейшем складываются в отвалах как отход производства. Эти отходы, помимо их использования при изготовлении продукции другого вида или размера, активно исследуются в качестве сорбционных материалов для удаления из слабокислых шахтных вод, промывных сточных вод гальванических и металлообрабатывающих производств загрязняющих веществ (Adsorption of heavy..., 2009; Heavy metal..., 2009; The role of sawdust..., 2002; Костин и Рожков, 2010; Biosorption potentials..., 2021). Причем востребованность сорбентов на основе лигноцеллюлозосодержащего возобновляемого сырья постоянно увеличивается (Евстигнеев, 2015; Utilizing adsorption..., 2024; Berraksu and al., 2013), хотя до недавнего времени рынок фильтрующих средств практически полностью был заполнен минеральными сорбентами. На примере очистки сточных вод текстильного производства (Combination of pozzolan..., 2024) показана конкурентоспособность фильтра, загрузка которого представлена только древесными опилками, по сравнению с минеральной загрузкой для удаления соединений хрома.

Крупномасштабное использование углеродных сорбентов для очистки сточных вод от ионов металлов соответствует в наибольшей степени международным экологическим требованиям (Зуева и Фомин, 2003) и предполагает расширение производства сорбентов из дешевых видов органического сырья с одновременным системным изучением их свойств и характеристик. Однако стоит учитывать, что основополагающим моментом при выборе фильтрующего материала для сорбционной очистки является эффективность и экономичность его эксплуатации. Так, к сорбционным материалам предъявляются следующие требования: невысокая стоимость, хорошая технологичность, отсутствие дефицита. Лигноцеллюлозосодержа-

щие отходы полностью отвечают этим требованиям, но принято считать, что использование опилок в качестве сорбционного материала отличается одноразовостью: после сорбционного накопления извлекаемых из воды компонентов отработанный адсорбент обычно подвергается утилизации сжиганием (Heavy metal..., 2009; Евстигнеев, 2015; Очистка сточных вод..., 2022).

В то же время экономические показатели углеродных сорбентов на основе древесных и растительных отходов могут быть повышены, если они будут обладать способностью к многократной регенерации с восстановлением первоначальных свойств. Устранения недостатков, присущих нативным опилкам, и улучшения поглощающих свойств можно достичь за счет модификации их структуры в результате термо- и химической обработки. В ряде работ отмечается как увеличение сорбционной емкости лигноцеллюлозосодержащих сорбционных материалов после обжига и/или химической модификации (Utilizing..., 2024; Activated Carbons..., 2019; Adsorption of Cu(II)..., 2012; Chemical modifications..., 2016; Получение..., 2013; Functional lignocellulosic..., 2018), так и возможность их регенерации (The role..., 2002; Modification and application..., 2020; Regeneration and reusability..., 2022; Functionalized sawdust-derived..., 2020), что значительно сокращает число трудоемких операций перезагрузок фильтров. В результате применение в качестве регенерируемых адсорбентов необработанных (нативных) или подготовленных по специальной технологии (модификации) древесных и растительных отходов будет способствовать решению двух задач: выбору оптимальных направлений утилизации отходов, образующихся на деревообрабатывающих производствах, и снижению антропогенной нагрузки за счет использования биоразлагаемых сорбционных материалов в процессах удаления из воды опасных токсикантов.

### Цель, объекты и методика исследования

Цель исследования – определить возможность применения модифицированных сосновых опилок и скорлупы кедрового ореха в качестве

фильтрующих сорбционных материалов в циклах сорбция – десорбция при извлечении ионов металлов из водных сред.

Особенностью материалов растительного происхождения является преобладание в их составе органических веществ: целлюлозы, лигнина и полисахаридов гемицеллюлоз, которые достаточно легко подвергаются термо- и химической обработке. В данном исследовании в качестве исходного сырья были выбраны: скорлупа (СКО) орехов сосны сибирской кедровой (*Pinus sibirica*) с размером частиц 0,75–2,00 мм и опилки (ДО) древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) с размером частиц 0,75–2,00 мм, полученные с деревообрабатывающих и перерабатывающих производств Свердловской области. В состав скорлупы кедрового ореха (образец 1) по результатам анализа согласно (Химия растительного сырья..., 2013) входят: 50 % целлюлозы и гемицеллюлоз, 30 % лигнина, 9 % смол и жиров, 11 % водорастворимых веществ. В составе сосновых опилок (образец 2) содержится 54 % целлюлозы и гемицеллюлоз, 28 % лигнина, 7 % смол и жиров, 11 % водорастворимых компонентов.

Термическую модификацию нативных образцов скорлупы и опилок проводили в муфельной печи марки SNOL 22/1100. Навеску сырья помещали в керамические емкости, ставили в разогретую до 300 °С печь и выдерживали в течение не более 35 мин для повышения процента сохранения органической части исходного сырья. Затем в течение 15 мин проходило охлаждение в эксикаторе с получением термомодифицированных скорлупы (образец 1.1) и опилок (образец 2.1). Выход от исходной массы сырья составляет 45–50 %.

Химическая модификация образцов СКО и ДО проводилась при перемешивании с помощью лабораторного шейкера ПЭ-6410 в течение 5 ч при температуре 80 ± 3 °С. Навеску исследуемого материала 3 г помещали в плоскодонную колбу объемом 250 мл и заливали 100 мл раствора модификатора – 5н HNO<sub>3</sub>. Затем химически модифицированные образцы отфильтровывали и промывали до нейтральной реакции, высушивали на воздухе при комнатной температуре. На основе СКО получен образец 1.2, на основе ДО – образец 2.2.

Термохимическую модификацию образцов СКО и ДО осуществляли последовательным проведением термической и химической модификации: на первой стадии проводили обжиг образцов при температуре 300 ± 15 °С в муфельной печи марки SNOL 22/1100 в течение 35 мин, на второй стадии те же образцы после охлаждения на воздухе обрабатывали раствором 5н HNO<sub>3</sub>, как указано выше, для условий химической модификации. В результате были получены сорбент 1.3 (исходное сырье СКО) и сорбент 2.3 (на основе ДО).

Для всех исследуемых углеродных материалов изучались сорбционные свойства в статическом режиме в условиях установления равновесия при комнатной температуре и постоянном перемешивании в водных растворах солей меди, цинка, никеля и кадмия с концентрацией ионов 500 мг/дм<sup>3</sup>. Фильтрат и промывные воды анализировали на остаточную концентрацию ионов металлов методом комплексонометрического титрования трилоном Б (Лурье, 1971).

Количество сорбированных ионов металла – сорбционную емкость (А), мг/г, рассчитывали по формуле

$$A = \frac{(C_1 - C_2) V}{m \cdot 1000}, \quad (1)$$

где  $C_1$  – исходное содержание ионов металла в исходном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_2$  – остаточное содержание ионов металла в фильтрате, мг/дм<sup>3</sup>;

$V$  – объем исходного раствора соли металла, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса сорбента, г.

Десорбцию ионов меди(II) в статических условиях проводили следующим образом: 0,5 г сорбционного материала помещали в плоскодонную колбу объемом 250 мл, заливали 100 мл раствора 5н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, выдерживали при перемешивании с помощью лабораторного шейкера ПЭ-6410 5 ч при комнатной температуре. По истечении времени содержимое каждой колбы фильтровали и фильтрат анализировали на остаточную концентрацию ионов меди(II). Затем сорбент промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на кислоту и высушивали до воздушно-сухого состояния для дальнейших исследований.

**Результаты и их обсуждение**

Применение материалов на основе растительных отходов обусловлено не столько их низкой стоимостью, а прежде всего ежегодной возобновляемостью, экологической безопасностью и химическим составом, позволяющими получать материалы для очистки сточных вод от поллютантов различной природы. Однако сорбционные свойства нативных растительных отходов по отношению к ионам металлов могут быть весьма скромными ввиду отсутствия специальной подготовки поверхности. Для изменения структуры поверхности и увеличения сорбционной емкости исходных СКО и ДО сырья в данном исследовании осуществлена их модификация.

Для количественного определения функциональных кислородсодержащих групп в углеродных материалах до и после модификации применили упрощенный метод Боэма (Boehm, 2002). Общее количество кислородсодержащих групп ( $E_{total}$ ) определялось путем взаимодействия образца с раствором NaOH. Количество карбоксильных групп ( $E_c$ ) определялось путем взаимодействия образца с  $NaHCO_3$ . Количество гидроксильных групп ( $E_h$ ) определялось по разности  $E_{общ} - E_c$ . Функциональный состав полученных углеродных сорбентов приведен в табл. 1.

Установлено, что состав функциональных групп нативного образца 1 скорлупы кедрового ореха представлен только гидроксильными группами, а нативного образца 2 сосновых опи-

лок – только карбоксильными. При термической модификации ДО за счет деструкции полисахаридов происходит увеличение в 2,3 раза общего количества кислородсодержащих групп  $E_{total}$  в составе образца 2.1 с равным соотношением числа карбоксильных и гидроксильных групп, в то время как при термообработке СКО только снизилось в 2,5 раза содержание гидроксильных групп. Метод химической модификации раствором минеральной кислоты направлен на увеличение соотношения ионогенных групп в углеродных сорбентах, которые участвуют в процессе сорбции ионов металлов. В ходе модификации в образце 1.2 по сравнению с образцом 1 количество кислородсодержащих групп увеличилось в 1,5 раза с соотношением  $E_c : E_h = 1 : 2,7$ . Для образца 2.2 на основе ДО  $E_{total}$  увеличилось в 3 раза с преобладанием практически в 4 раза гидроксильных групп. Термохимическая модификация оказалась самым эффективным методом воздействия на изменение функционального состава углеродных сорбентов: прирост кислородсодержащих групп для сорбента 1.3 – в 2 раза, для сорбента 2.3 – в 3,5 раза, причем независимо от природы нативного сырья с преимущественным содержанием гидроксильных функциональных групп.

Адсорбционную активность углеродных сорбентов изучали в статических условиях по отношению к ионам меди(II), цинка(II), никеля(II), кадмия(II), имеющих различные ковалентный индекс  $X_m^{2r}$  ( $X_m$  – электроотрицательность иона металла,

Таблица 1  
Table 1

Функциональный состав углеродных сорбентов  
Functional parameters of carbon adsorbents

Показатели Functional parameters	Образец Sample							
	1	1.1	1.2	1.3	2	2.1	2.2	2.3
$E_h$ , мг·экв/г $E_h$ , mg·eq/g	2,5	1,0	2,7	4,0	0	2,7	5,5	4,8
$E_c$ , мг·экв/г $E_c$ , mg·eq/g	0,0	0,0	1,0	1,0	2,3	2,6	1,5	3,2
$E_{total}$ , мг·экв/г $E_{total}$ , mg·eq/g	2,5	1,0	3,7	5,0	2,3	5,3	7,0	8,0

$r$  – ионный радиус, соответствующий наиболее часто встречающемуся координационному числу) и ионный индекс  $z^2/r$  ( $z$  – формальный заряд иона металла), которые принято считать мерой вовлечения ионов во взаимодействие с поверхностью сорбента (Nieboer et al., 1999). Значения  $X_m^2 r$  в ряду  $Zn(II) \rightarrow Ni(II) \rightarrow Cd(II) \rightarrow Cu(II)$  изменяются от 2,16 до 2,97 соответственно, однако значения  $z^2/r$  имеют другую последовательность:  $Cd(II) \rightarrow Zn(II) \rightarrow Cu(II) \rightarrow Ni(II)$  – от 4,1 до 5,8. Результаты определения сорбционной емкости исследуемых углеродных сорбентов на основе СКО и ДО в статических условиях приведены в табл. 2.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что ионы металлов с меньшим, чем у иона меди(II), ковалентным индексом модифицированными адсорбентами на основе СКО извлекаются менее эффективно. Причем для образца 1.1, полученного в результате термомодификации при 300°C и содержащего наименьшее количество кислородсодержащих функциональных групп, отмечено практически полное отсутствие сорбционной активности по отношению к выбранным ионам металлов. В случае же модифицированных образцов ДО однозначного вывода о влиянии на адсорбцию только ковалентного индекса ионов металлов сделать нельзя, очевидно, необходимо также учитывать и гидролиз солей металлов (Жаброва, Егоров, 1961), и особенности ионного и ковалентного взаимодействия металлов с функ-

циональными группами углеродных адсорбентов на основе древесины (Khokhotva, 2010). Стоит отметить, что наибольшую эффективность адсорбции по отношению к ионам металлов продемонстрировали сорбенты 1.3 (исходное сырье СКО) и 2.3 (на основе ДО), термохимически модифицированные 5н  $HNO_3$ .

Поскольку сорбенты, обладающие свойством восстанавливать свою сорбционную емкость после обработки, имеют преимущество перед сорбентами без способности к регенерации (El Messaoudi, 2022; Zulu, 2020), в рамках данной работы в статических условиях была реализована схема исследования поведения углеродных сорбентов на основе СКО в циклах сорбции – десорбции на примере извлечения ионов  $Cu(II)$  (рисунок). Исходная концентрация ионов  $Cu(II)$  составляла 100 мг/л, в качестве реагента для десорбции использовался раствор 5н  $H_2SO_4$ , ход операций был воспроизведен два раза для проверки точности полученных значений. Масса сорбированной меди рассчитывалась как произведение сорбционной емкости и массы сорбента, примененного в исследовании, масса десорбированной меди – как произведение концентрации меди в фильтрате и объема фильтрата после десорбции.

В результате проведения трех последовательных циклов сорбции – десорбции 5н  $H_2SO_4$  ионов  $Cu(II)$  углеродными сорбентами на основе СКО были получены данные, представленные в табл. 3.

Таблица 2  
Table 2

Сорбционная емкость углеродных сорбентов  
Sorption capacity of carbon sorbents

Показатели Functional parameters	Образец Sample							
	1	1.1	1.2	1.3	2	2.1	2.2	2.3
$A_{(Cu)}$ , мг/г	5,12	0,64	10,24	15,36	3,13	7,68	10,88	12,60
$A_{(Cd)}$ , мг/г	–	–	–	–	2,24	2,55	8,96	18,00
$A_{(Ni)}$ , мг/г	4,10	0	8,30	10,60	6,85	4,80	13,70	18,50
$A_{(Zn)}$ , мг/г	3,90	0	6,50	9,80	9,80	8,13	14,30	16,60

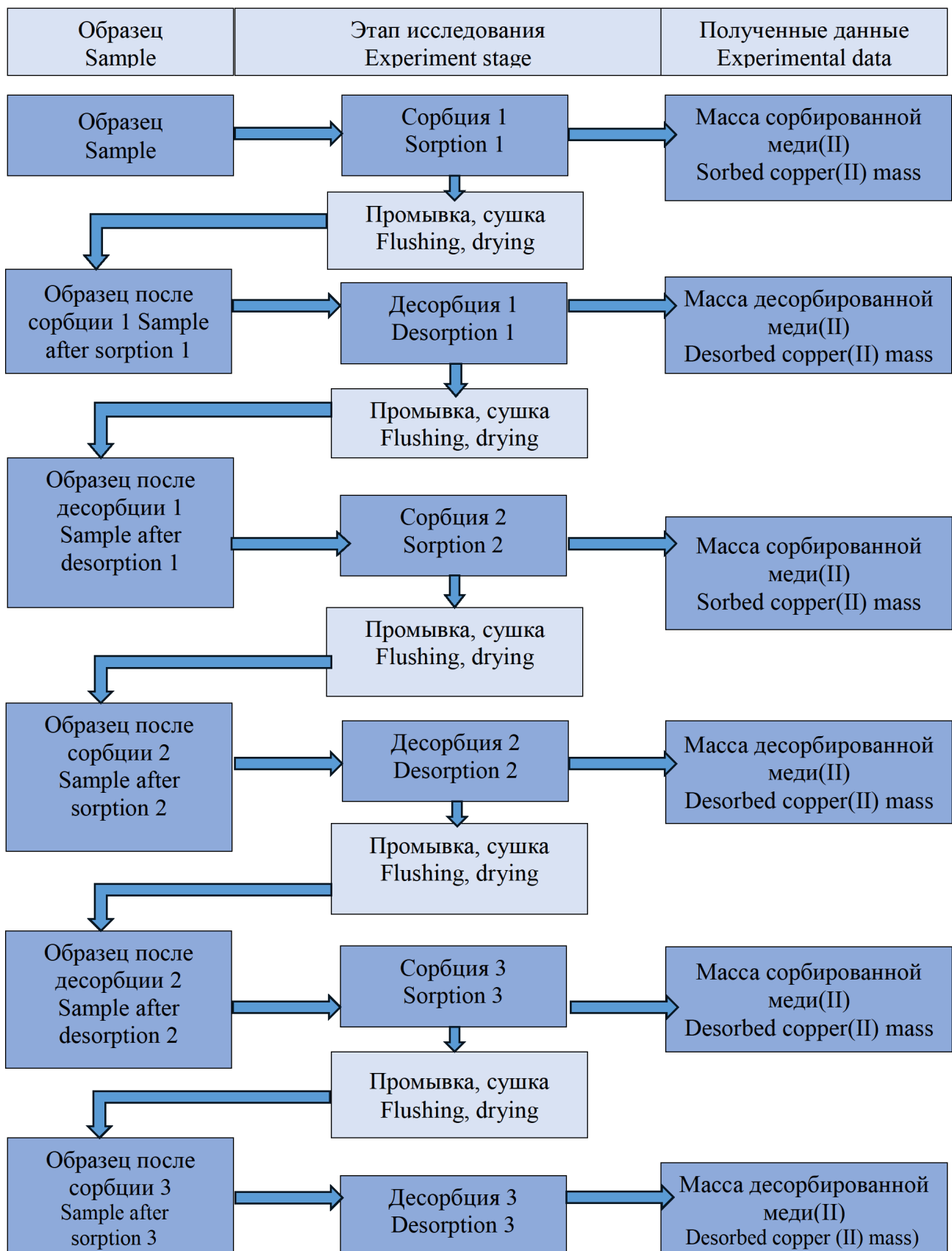


Рис. 1. Схема исследования образцов на основе СКО в циклах сорбции – десорбции ионов Cu(II)

Fig. 1. Scheme of investigation of PNS-based samples in the Cu(II) ions sorption – desorption cycles

Таблица 3  
Table 3

Результаты исследования извлечения ионов меди углеродными сорбентами  
на основе СКО в статических условиях  
Results of the study of copper ions extraction by PNS-based carbon  
sorbents in static conditions

Образец Sample	Масса сорбированной меди(II), мг Mass of sorbed copper(II), mg	Масса десорбированной меди(II), мг Mass of desorbed copper(II), mg	Эффективность цикла, % Cycle efficiency, %
Этап 1 сорбция – десорбция Phase 1 sorption – desorption			
1	1,9	0,8	42,10
1.2	3,5	1,9	54,28
1.3	4,2	2,2	52,38
Этап 2 сорбция – десорбция Phase 2 sorption – desorption			
1	1,9	0,9	47,36
1.2	3,5	2,1	60,00
1.3	4,2	2,9	69,04
Этап 3 сорбция – десорбция Phase 3 sorption – desorption			
1	1,9	1,0	52,63
1.2	3,5	2,2	62,85
1.3	4,2	3,5	83,33

Установлено, что количество сорбированной меди образцами 1, 1.2 и 1.3 на каждом этапе не изменялось, а эффективность десорбции возрастала при каждом следующем цикле, подтверждая возможность восстановления сорбционной емкости и повторного использования сорбентов на основе СКО на протяжении трех циклов сорбции – десорбции 5н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Поскольку максимальную степень извлечения ионов Cu(II) демонстрирует образец 1.3 после термохимической обработки СКО азотной кислотой (эффективность цикла достигает 83,33 %), считаем целесообразным рекомендовать его в качестве фильтрующего слоя в аппаратах доочистки сточных вод.

Для образцов 2, 2.1, 2.2 и 2.3 на основе ДО была исследована аналогично (Углеродные сорбенты..., 2024) эффективность извлечения ионов цинка, никеля и кадмия в динамических условиях

с расчетом массы сорбированных и десорбированных металлов (табл. 4). Исходная концентрация ионов Zn(II), Ni(II) и Cd(II) – 100 мг/л, для десорбции использован раствор 5н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Выявлено отсутствие десорбции ионов Zn(II) в условиях эксперимента, следовательно, углеродные сорбенты на основе сосновых опилок могут быть применены только для концентрационного извлечения ионов этого металла из сточных вод.

Стоит отметить, что и для динамических условий в качестве эффективного способа получения фильтрующего сорбционного материала для извлечения ионов металлов необходимо использовать последовательное проведение термической и химической модификации сосновых опилок, при этом эффективность цикла сорбция – десорбция 5н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для ионов никеля и кадмия составляет 90,44 и 80,30 % соответственно.



*Таблица 4*  
*Table 4*

Результаты исследования извлечения ионов цинка, никеля и кадмия углеродными сорбентами  
на основе ДО в динамических условиях  
Results of the study of zinc, nickel and cadmium ions extraction by PNS-based carbon  
sorbents in dynamic conditions

Образец Sample	Масса сорбированных ионов металла, мг Mass of sorbed metal ions, mg	Масса десорбированных ионов металла, мг Mass of desorbed metal ions, mg	Эффективность цикла, % Cycle efficiency, %
<b>Извлечение ионов Zn(II) Zn(II) ion extraction</b>			
2	1,79	0	0
2.1	2,12	0	0
2.2	5,12	0	0
2.3	16,60	0	0
<b>Извлечение ионов Ni(II) Ni(II) ion extraction</b>			
2	0,39	0,23	58,97
2.1	0,65	0,41	63,08
2.2	1,04	0,87	83,65
2.3	6,75	6,105	90,44
<b>Извлечение ионов Cd(II) Cd(II) ion extraction</b>			
2	0,19	0,12	63,16
2.1	1,76	1,26	71,59
2.2	2,31	1,56	67,53
2.3	2,59	2,08	80,30

### Выводы

Исследована возможность применения химически и термохимически модифицированных основных опилок и скорлупы кедрового ореха в качестве фильтрующих сорбционных материалов в циклах сорбция – десорбция при извлечении ионов металлов из водных сред. Установлено, что термическая модификация СКО при температуре 300 °С приводит к уменьшению кислородсодержащих функциональных групп на поверхности сорбента, снижая величину сорбционной емкости по отношению к ионам металлов. Наибольшую эффективность показал метод термохимической модификации с применением 5н HNO<sub>3</sub> как для СКО, так и для ДО, в результате применения ко-

торого были получены углеродные сорбенты, сорбционная емкость которых в 3–8 раз выше, чем для нативных, в зависимости от извлекаемых ионов металла. На примере модифицированной скорлупы кедрового ореха исследованы циклы сорбция – десорбция 5н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в статических условиях по отношению к ионам меди(II). Выявлено, что количество сорбированной меди образцами СКО на каждом этапе не изменялось, а эффективность десорбции возрастала при каждом следующем цикле, подтверждая возможность восстановления сорбционной емкости и повторного использования сорбентов на основе СКО на протяжении трех циклов сорбция – десорбция 5н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Образцы ДО были исследованы в качестве сорбционно-фильтрующих материалов для извлечения ионов металлов в динамических условиях. Отмечено, что эти материалы можно рекомендовать для сорбционного концентрирования ионов цинка(II), поскольку отсутствует десорбция. В случае же ионов никеля(II) и кадмия(II) термодимически модифицированные сосновые опилки могут быть успешно повторно применены в сорбционной очистке, так как эффективность цикла сорбция – десорбция  $5n \text{ H}_2\text{SO}_4$  для ионов никеля и кадмия достигает 90,44 и 80,30 % соответственно.

### Список источников

- Евстигнеев В. Д.* О перспективах применения отходов лесопиления в качестве фильтрующего материала локальных очистных сооружений // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2015. Т. 3. № 9–3 (20–3). С. 52–56.
- Жаброва Г. М., Егоров Е. В.* Закономерности сорбции и ионного обмена на амфотерных окисях и гидроокисях // Успехи химии. 1961. Вып. 6. С. 764–776.
- Зуева Е. Т., Фомин Г. С.* Питьевая и минеральная вода. Требования мировых и европейских стандартов к качеству и безопасности. М. : Протектор, 2003. 320 с.
- Костин В. П., Рожков А. Н.* Оценка древесностружечного материала в качестве фильтрующего при очистке поверхностного стока с производственных территорий // Природообустройство. 2010. № 4. С. 73–77.
- Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. М. : Химия, 1971. 456 с.
- Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов нативными и модифицированными опилками акации ушковидной / Т. К. Т. Нгуен, Р. З. Галимова, В. О. Дряхлов [и др.] // Экономика строительства и природопользования. 2022. № 1–2 (82–83). С. 185–192.
- Получение активных углей из скорлупы кедрового ореха / А. В. Богаев, И. А. Лебедев, Д. Ф. Карчевский [и др.] // Ползуновский вестник. 2013. № 1. С. 282–284.
- Углеродные сорбенты на основе древесных и растительных отходов / Д. Ю. Дворянкин, М. Е. Сафонова, И. А. Клепалова, И. Г. Первова // Леса России и хозяйство в них. 2024. № 1 (88). С. 171–180. DOI: 10.51318/FRET.2023.88.1.018
- Химия растительного сырья : учеб. пособие / А. В. Вураско, А. Р. Минакова, А. К. Жвирблите, И. А. Блинова. Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2013. 90 с.
- Activated Carbons Derived from Teak Sawdust-Hydrochars for Efficient Removal of Methylene Blue, Copper, and Cadmium from Aqueous Solution / H. D. Nguyen, H. N. Tran, H.-P. Chao, C.-C. Lin // Water. 2019. Vol. 11. 25881. DOI: 10.3390/w11122581
- Adsorption of Cu(II) onto HNO<sub>3</sub>-Modified Cedar Sawdust (Cedrus deodara) FTIR Analysis, Kinetics and Adsorption Isotherms Modeling / H. M. Deng, Y. H. Cheng, X. Y. Chang [et al.] // Advanced Materials Research. 2012. Vol. 396–398. P. 2388–2393. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.396-398.2388
- Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees / D. Božić, V. Stanković, M. Gorgievski [et al.] // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 171. Issues 1–3. P. 684–692. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.055
- Berraksu N., Ayan E. M., Yanik J.* Use of forestry wastes for biosorption of dyes and Cr(VI) // Journal of chemistry. Vol. 2013 article ID427586. DOI: 10.1155/2013/427586
- Biosorption potentials of sawdust in removing zinc ions from aqueous solution / K. M. Ogunjobi, V. F. Jayeola, O. F. Gakenou [et al.] // International Journal of Scientific Research and Management (IJSRM). 2021. Vol. 9. № 10. P. 191–198. DOI: 10.18535/ijrm/v9i10.fe01
- Boehm H. P.* Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 145–149. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00165-8

- Chemical modifications of lignocellulosic materials and their application for removal of cations and anions from aqueous solutions / *D. Q. Melo, Sousa V. O. Neto, F. C. F. Barros* [et al.] // *Journal of applied polymer science*. 2016. DOI: 10.1002/app.43286
- Combination of pozzolan and sawdust as biofilter for textile wastewater treatment / *S. S. Mulyati, N. Y. Hasan, A. Kamaludin* [et al.] // *Environmental Health Engineering and Management Journal*. 2024. Vol. 11(1). P. 9–14. DOI: 10.34172/EHEM.2024.02
- Functional lignocellulosic material for the remediation of copper(II) ions from water: towards the design of a wood filter / *S. Vitas, T. Keplinger, N. Reichholf* [et al.] // *J. Hazard Mater*. 2018. Vol. 355. P. 119–127. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.05.015
- Functionalized sawdust-derived cellulose nanocrystalline adsorbent for efficient removal of vanadium from aqueous solution / *B. Zulu, O. A. Oyewo, B. Sithole* [et al.] // *Frontier Environmental Science*. 2020. Vol. 8. Article 56. DOI: 10.3389/fenvs.2020.00056
- Heavy metal ions adsorption from mine waters by sawdust / *Stanković V., Gorgievski M., Božić D., Bogdanović G.* // *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*. 2009. Vol. 15 (4). P. 237–249. DOI: 10.2298/CICEQ0904237S
- Khokhotva O.* The impact of changing environmental conditions on the retention of heavy metals adsorbed by pine bark // *Linnaeus ECO-TECH, Kalmar, Sweden*. 2010. P. 278–284. DOI: 10.15626/Eco-Tech.2010.029
- Modification and application of Albizia lebeck sawdust for the sorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions / *M. Nurnabi, S. Bhowmik, MD. S. Rahman* [et al.] // *Oriental journal of chemistry*. 2020. Vol. 36. № 4. P. 591–600. DOI: 10.13005/ojc/360401
- Nieboer E., Fletcher G. G., Thomassen Y.* Relevance of reactivity determinants to exposure assessment and biological monitoring of the elements // *Journal of Environmental Monitoring*. 1999. Vol. 1. P. 1–14. DOI: 10.1039/A808849G
- Regeneration and reusability of nonconventional lowcost adsorbents to remove dyes from wastewaters in multiple consecutive adsorption-desorption cycles : a review / *El Messaoudi N., El Khomri M., El Mouden A.* [et al.] // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2022. DOI: 10.1007/s13399-022-03604-9
- The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water / *A. Shukla, Y.-H. Zhang, P. Dubey* [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2002. Vol. 95. Issues 1–2. P. 137–152. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00089-4
- Utilizing adsorption of wood and its derivatives as an emerging strategy for the treatment of heavy metal-contaminated wastewater / *J. Jiang, Y. Shi, N. L. Ma* [et al.] // *Environmental Pollution*. 2024. Vol. 340 (4). 122830. DOI: 10.1016/j.envpol.2023.122830

## References

- Activated Carbons Derived from Teak Sawdust-Hydrochars for Efficient Removal of Methylene Blue, Copper, and Cadmium from Aqueous Solution / *H. D. Nguyen, H. N. Tran, H.-P. Chao, C.-C. Lin* // *Water*. 2019. Vol. 11. 25881. DOI: 10.3390/w11122581
- Adsorption of Cu(II) onto HNO<sub>3</sub>-Modified Cedar Sawdust (*Cedrus deodara*) FTIR Analysis, Kinetics and Adsorption Isotherms Modeling / *H. M. Deng, Y. H. Cheng, X. Y. Chang* [et al.] // *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 396–398. P. 2388–2393. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.396-398.2388
- Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees / *D. Božić, V. Stanković, M. Gorgievski* [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 171. Issues 1–3. P. 684–692. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.055
- Berraksu N., Ayan E. M., Yanik J.* Use of forestry wastes for biosorption of dyes and Cr(VI) // *Journal of chemistry*. Vol. 2013 article ID427586. DOI: 10.1155/2013/427586

- Biosorption potentials of sawdust in removing zinc ions from aqueous solution / *K. M. Ogunjobi, V. F. Jayeola, O. F. Gakenou* [et al.] // International Journal of Scientific Research and Management (IJSRM). 2021. Vol. 9. № 10. P. 191–198. DOI: 10.18535/ijstrm/v9i10.fe01
- Boehm H. P.* Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 145–149. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00165-8
- Carbon sorbents based on wood and plant waste / *D. Yu. Dvoryankin, M. E. Safonova, I. A. Klepalova, I. G. Pervova* // Forests of Russia and economy in them. 2024. № 1 (88). P. 171–180. DOI: 10.51318/FRET.2023.88.1.018 (In Russ.)
- Chemical modifications of lignocellulosic materials and their application for removal of cations and anions from aqueous solutions / *D. Q. Melo, Sousa V. O. Neto, F. C. F. Barros* [et al.] // Journal of applied polymer science. 2016. DOI: 10.1002/app.43286
- Chemistry of plant raw materials : a textbook / *A. V. Vurasco, A. R. Minakova, A. K. Zhvirblite, I. A. Blinova.* Yekaterinburg : Ural State Forest Engineering University, 2013. 90 p.
- Combination of pozzolan and sawdust as biofilter for textile wastewater treatment / *S. S. Mulyati, N. Y. Hasan, A. Kamaludin* [et al.] // Environmental Health Engineering and Management Journal. 2024. Vol. 11(1). P. 9–14. DOI: 10.34172/EHEM.2024.02
- Combination of pozzolan and sawdust as biofilter for textile wastewater treatment / *S. S. Mulyati, N. Y. Hasan, A. Kamaludin* [et al.] // Environmental Health Engineering and Management Journal. 2024. Vol. 11(1). P. 9–14. DOI: 10.34172/EHEM.2024.02
- Evstigneev V. D.* On the prospects of using sawmill waste as a filter material for local wastewater treatment plants // Current directions of scientific research of the XXI century: theory and practice. 2015. Vol. 3. № 9–3 (20–3). P. 52–56. (In Russ.)
- Functional lignocellulosic material for the remediation of copper(II) ions from water: towards the design of a wood filter / *S. Vitas, T. Keplinger, N. Reichholf* [et al.] // J. Hazard Mater. 2018. Vol. 355. P. 119–127. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.05.015
- Functionalized sawdust-derived cellulose nanocrystalline adsorbent for efficient removal of vanadium from aqueous solution / *B. Zulu, O. A. Oyewo, B. Sithole* [et al.] // Frontier Environmental Science. 2020. Vol. 8. Article 56. DOI: 10.3389/fenvs.2020.00056
- Heavy metal ions adsorption from mine waters by sawdust / *V. Stanković, M. Gorgievski, D. Božić, G. Bogdanović* // Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly. 2009. Vol. 15 (4). P. 237–249. DOI: 10.2298/CICEQ0904237S
- Khokhotva O.* The impact of changing environmental conditions on the retention of heavy metals adsorbed by pine bark // Linnaeus ECO-TECH, Kalmar, Sweden. 2010. P. 278–284. DOI: 10.15626/Eco-Tech.2010.029
- Kostin V. P., Rozhkov A. N.* Evaluation of particle board material as a filter when cleaning surface runoff from industrial territories // Nature management. 2010. № 4. P. 73–77. (In Russ.)
- Lurie Yu. Yu. Handbook of analytical chemistry. Moscow : Chemistry, 1971. 456 p.
- Modification and application of Albizia lebeck sawdust for the sorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions / *M. Nurnabi, S. Bhowmik, MD. S. Rahman* [et al.] // Oriental journal of chemistry. 2020. Vol. 36. № 4. P. 591–600. DOI: 10.13005/ojc/360401
- Nieboer E., Fletcher G. G., Thomassen Y.* Relevance of reactivity determinants to exposure assessment and biological monitoring of the elements // Journal of Environmental Monitoring. 1999. Vol. 1. P. 1–14. DOI: 10.1039/A808849G
- Obtaining active coals from the shell of a cedar nut / *A.V. Bogaev, I. A. Lebedev, D. F. Karchevsky* [et al.] // Polzunovsky bulletin. 2013. № 1. P. 282–284. (In Russ.)
- Regeneration and reusability of nonconventional lowcost adsorbents to remove dyes from wastewaters in multiple consecutive adsorption-desorption cycles : a review / *El Messaoudi N., El Khomri M., El Mouden A.* [et al.] // Biomass Conversion and Biorefinery. 2022. DOI: 10.1007/s13399-022-03604-9

- The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water / *A. Shukla, Y.-H. Zhang, P. Dubey* [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2002. Vol. 95. Issues 1–2. P. 137–152. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00089-4
- Utilizing adsorption of wood and its derivatives as an emerging strategy for the treatment of heavy metal-contaminated wastewater / *J. Jiang, Y. Shi, N. L. Ma* [et al.] // *Environmental Pollution*. 2024. Vol. 340 (4). 122830. DOI: 10.1016/j.envpol.2023.122830
- Wastewater treatment from heavy metal ions with native and modified acacia sawdust / *T. K. T. Nguyen, R. Z. Galimova, V. O. Dryakhlov* [et al.] // *Economics of construction and environmental management*. 2022. № 1–2 (82–83). P. 185–192. (In Russ.)
- Zhabrova G. M., Egorov E. V.* Regularities of sorption and ion exchange on amphoteric oxides and hydroxides // *Uspekhi khimii*. 1961. Issue. 6. P. 764–776. (In Russ.)
- Zueva E. T., Fomin G. S.* Drinking and mineral water. Requirements of world and European standards for quality and safety. Moscow : Protector, 2003. 320 p.

#### ***Информация об авторах***

*Д. Ю. Дворянкин – магистр;*

*И. А. Веключ – магистр;*

*И. Г. Первова – доктор химических наук, доцент, директор ХТИ;*

*И. А. Клепалова – старший преподаватель.*

#### ***Information about the authors***

*D. Yu. Dvoryankin – Master's degree;*

*I. A. Vekluch – Master's degree;*

*I. G. Pervova – Doctor of Chemical Sciences, Director of KHTI;*

*I. A. Klepalova – senior lecturer.*

*Статья поступила в редакцию 29.08.2024; принята к публикации 19.10.2024.*

*The article was submitted 29.08.2024; accepted for publication 19.10.2024.*

---

---