

Научная статья
УДК 541.183+674.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ Cu(II) МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ОПИЛКАМИ ЛИПЫ

Инна Геннадьевна Первова¹, Даниил Юрьевич Дворянкин²

^{1,2} Уральский государственный лесотехнический университет,
Екатеринбург, Россия

¹ pervovaig@m.usfeu.ru

² daniil.dvoryankin.02@mail.ru

Аннотация. Представлены результаты исследования влияния на физико-механические и физико-химические характеристики опилок древесины липы эффекта модификации с помощью 1 % раствора лимонной кислоты. Установлены кинетические параметры и механизм сорбционного извлечения ионов меди(II) модифицированными опилками липы в сравнении с нативными.

Ключевые слова: опилки липы, углеродные сорбенты, сорбционное извлечение, ионы меди, древесные отходы

Для цитирования: Первова И. Г., Дворянкин Д. Ю. Исследование процесса сорбционного извлечения ионов Cu(II) модифицированными опилками липы // Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий = Effective reaction to modern challenges of the interaction between human and nature, human and technologies : материалы XVI Международной научно-технической конференции. Екатеринбург : УГЛТУ, 2025. С. 488–495.

Original article

STUDY OF Cu(II) ION RECOVERY PROCESS BY MODIFIED LINDEN SAWDUST

Inna G. Pervova¹, Daniil Yu. Dvoryankin²

^{1,2} Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg, Russia

¹ pervovaig@m.usfeu.ru

² daniil.dvoryankin.02@mail.ru

Abstract. The results of the study of the modification effect using 1 % citric acid solution on the physical and mechanical and physical and chemical characteristics of linden sawdust are presented. Kinetic parameters and the mechanism

of copper(II) ions sorption process for modified linden sawdust in comparison with original ones were determined.

Keywords: linden sawdust, carbon sorbents, sorption extraction, copper ions, wood waste

For citation: Pervova I. G., Dvoryankin D. Yu. (2025) Issledovanie protsessy sorbtionnogo izvlecheniya ionov cu(II) modifitsirovannymi opilkami lipy [Study of Cu(II) ion recovery process by modified linden sawdust]. Effektivnyi otvet na sovremennye vyzovy s uchetom vzaimodeistviya cheloveka i prirody, cheloveka i tekhnologii [Effective reaction to modern challenges of the interaction between human and nature, human and technologies] : proceedings of the XVI International Scientific and Technical Conference. Ekaterinburg : USFEU, 2025. P. 488–495. (In Russ).

Химическая модификация древесных опилок является активно используемым методом получения углеродных сорбентов, поскольку нативное лигноцеллюлозосодержащее сырье зачастую не обладает высокими сорбционными характеристиками. Традиционно для этих целей применяются растворы различных кислот и щелочных агентов. Так, в работе [1] отмечено, что химическое модифицирование опилок древесины лиственных пород растворами NaOH и щавелевой кислоты способствовало структурным изменениям опилок и повышению степени извлечения органических красителей.

В отношении опилок древесины липы имеются сведения об их модификации лишь для увеличения нефтеемкости. Исследователями [2] рассмотрено влияние слабо концентрированных растворов (с диапазоном концентраций от 0,5 % до 3 %) азотной, серной, соляной, хлорной, ортофосфорной, уксусной кислот. Были установлены и наилучшие показатели извлечения девонской и карбоновой нефти для образцов опилок, обработанных 3 %-м раствором азотной кислоты.

Однако стоит отметить, что в соответствии с тенденциями внедрения зеленых технологий все большее внимание уделяется применению биобезопасных модифицирующих реагентов класса органических кислот, в том числе лимонной кислоты. В составе молекулы лимонной кислоты присутствуют три карбоксильные группы, которые могут участвовать в реакции этерификации при взаимодействии с гидроксильными группами как синтетических полимеров [3], так и целлюлозы растительных полимеров [4, 5]. Метод может быть применим для получения углеродных сорбентов-катионообменников для опилок древесины разных пород, в том числе лиственных [6]. Однако в случае лиственных пород исследователи в качестве подготовительной стадии перед модификацией лимонной кислотой использовали еще и щелочную обработку для удаления лигнина из опилок. Целью данного исследования являлось получение углеродного сорбента путем химической модификации нативных опилок древесины липы только раствором лимонной кислоты и изучение процесса сорбционного извлечения ионов меди(II).

Химическую модификацию нативных опилок древесины липы (сорбент нОЛ) массой 3 г проводили 1 %-м раствором лимонной кислоты в колбе объемом 250 см³ в течение 5 ч при перемешивании на вибростенде ПЭ–6410 и с подогревом до 80 °С. После окончания модификации полученный углеродный сорбент (сорбент мОЛ) отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Физико-механические характеристики и состав кислородсодержащих функциональных групп сорбентов нОЛ и мОЛ определяли аналогично [7], данные представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Физико-механические характеристики нативных и модифицированных опилок древесины липы

Показатели	Сорбент	
	нОЛ [7]	мОЛ
Влажность (ГОСТ 16483.7–71), %	5,84	5,08
Адсорбционная активность по йоду (ГОСТ 6217–74), %	21,57	36,96
Адсорбционная активность по МГ (ГОСТ 4453–74), мг/г	31,20	66,00
Суммарный объем пор (ГОСТ 17219–71), см ³ /г	5,78	6,34
Удельная поверхность, м ² /г	62,25	132,02
Диаметр медианный, мм	1,00	0,86

Таблица 2

Количество кислородсодержащих функциональных групп

Сорбент	E _{общ} , мг·экв/г	E _{карб} , мг·экв/г	E _{гидр} , мг·экв/г	A _{max} Cu(II), мг/г
нОЛ	1,83	1,42	0,41	9,60
мОЛ	4,50	1,00	3,50	27,73

Установлено, что модификация лимонной кислотой приводит как к росту суммарного объема пор сорбента мОЛ в результате увеличения количества микро- и макропор (согласно полученным данным адсорбционной активности по йоду и метиленовому голубому), так и, в целом, увеличению расчетной удельной поверхности за счет уменьшения медианного диаметра частиц. Кроме того, процесс этерификации при обработке лимонной кислотой [5] способствовал образованию новых активных сорбционных центров (табл. 2): общее количество кислородсодержащих функциональных групп E_{общ} увеличилось в 2,5 раза с преимущественным содержанием (в 3,5 раза) гидроксильных групп E_{гидр} по сравнению с карбоксильными E_{карб}.

Выбор оптимального значения рН для сорбционного извлечения ионов меди(II) проводили на примере модельных растворов сульфата меди с концентрацией 500 мг/л, используя для подкисления HCl. Показано, что наибольшая сорбционная емкость (A, мг/г) исследуемых сорбентов

по ионам Cu(II) отмечается при $\text{pH} = 4$ (рис. 1). При более высоких значениях pH формируются ионы Cu(OH)^+ , что согласно [8] приводит к снижению сорбционной емкости.

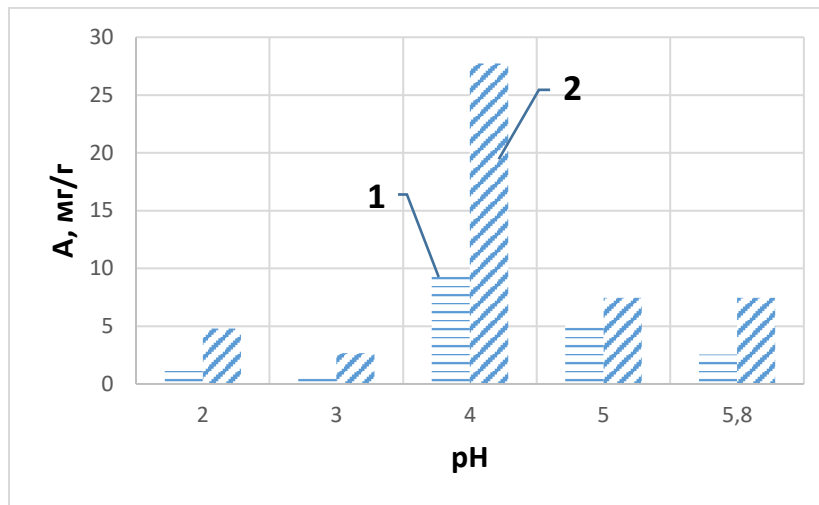


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости сорбентов от pH среды:
1 – сорбент НОЛ; 2 – сорбент МОЛ.

При исследовании влияния на сорбцию ионов меди(II) продолжительности взаимодействия «адсорбент-адсорбат» (рис. 2) установлено, что за первые 30 мин из раствора с концентрацией 200 мг/л наблюдается самое эффективное извлечение меди сорбентами НОЛ и МОЛ: 56 и 49 %, соответственно. В течение следующих 4,5 ч достигается сорбционное равновесие, и величина сорбционной емкости составляет: для НОЛ – 2,13 мг/г, для МОЛ – 10,13 мг/г.

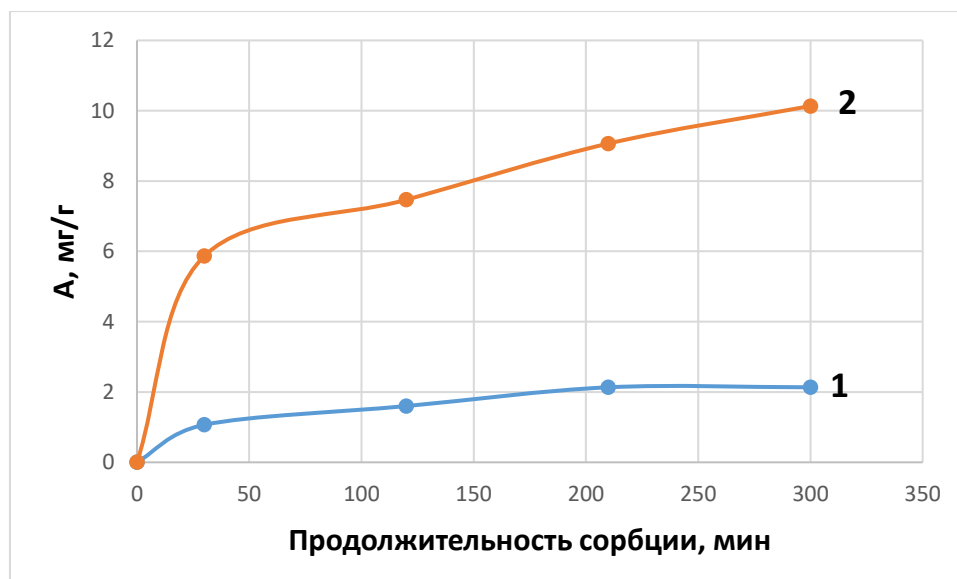


Рис. 2. Кинетика сорбции ионов меди(II) при $\text{pH} = 4$:
1 – сорбент НОЛ; 2 – сорбент МОЛ

Данные о влиянии времени контакта фаз на эффективность извлечения ионов Cu(II) углеродными сорбентами обработаны в рамках моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка [9]. Кинетические параметры приведены в табл. 3.

Таблица 3

Кинетические параметры процесса сорбции ионов меди(II)

Модель (образец)	Параметр	Сорбент нОЛ	Сорбент мОЛ
Псевдо-первый порядок	Уравнение регрессии	$y = -0,0015x + 0,1513$	$y = -0,0042x + 0,8964$
	R^2	$R^2 = 0,3146$	$R^2 = 0,9342$
	K	0,0015	0,0042
	$A_{\text{эксп}}$, мг/г	2,13	10,13
	$A_{\text{теор}}$, мг/г	1,30	7,88
Псевдо-второй порядок	Уравнение регрессии	$y = 0,4421x + 10,079$	$y = 0,0974x + 1,9341$
	R^2	$R^2 = 0,9767$	$R^2 = 0,9788$
	K	0,4421	0,0974
	$A_{\text{теор}}$, мг/г	2,14	10,17

Расчетные значения сорбционной емкости и коэффициенты аппроксимации R^2 доказывают, что наилучшее соответствие сорбции ионов меди на нативных и модифицированных опилках липы обеспечивается кинетической моделью псевдо-второго порядка, при этом согласно [10] функциональная группа сорбента взаимодействует с ионом металла в соотношении 1:1.

В статических условиях были получены изотермы сорбции ионов меди(II) из модельных растворов с концентрациями от 100 до 500 мг/дм³, при оптимальном значении pH = 4 (рис. 3).

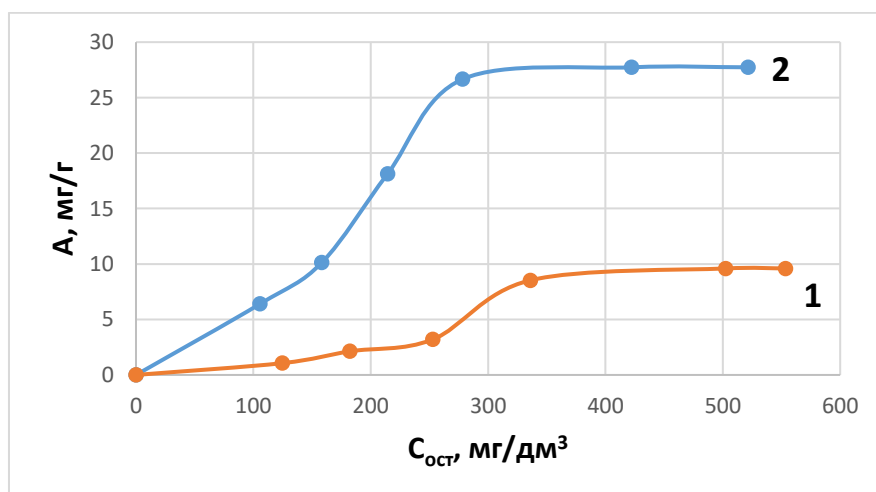


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов меди(II):
1 – сорбент нОЛ; 2 – сорбент мОЛ

Изотерма сорбции ионов Cu(II) нативными опилками (сорбент нОЛ) относится к 4 типу по классификации БДДТ, что характерно для полимолекулярной сорбции на пористых телах. Извлечение с помощью сорбента мОЛ также соответствует четвертому типу изотерм, но имеет менее ярко выраженное плато равновесия. Полученные изотермы сорбции ионов меди(II) обрабатывали в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича и Темкина, результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Параметры изотерм адсорбции ионов меди(II)
на углеродных сорбентах

Модель	Параметр	Сорбент нОЛ	Сорбент мОЛ
Ленгмюра	Уравнение регрессии	$y = 135,11x - 0,2048$	$16,795x - 0,0093$
	R^2	0,9615	0,9471
	K_L	0,097	0,0356
	ΔG , кДж/моль	5,738	8,204
Фрейндлиха	Уравнение регрессии	$y = 1,5438x - 3,1638$	$y = 0,9627x - 1,0709$
	R^2	0,9381	0,8745
	k_f	0,007	0,073
	n	0,648	1,039
	$1/n$	1,544	0,963
Дубинина-Радушкевича	Уравнение регрессии	$y = 422,21x + 0,4369$	$y = 11,997x + 2,3762$
	R^2	0,6264	0,0967
	E , Дж/моль	119,71	710,16
Темкина	Уравнение регрессии	$y = 6,5239x - 31,168$	$y = 14,96x - 62,822$
	R^2	0,9078	0,8979
	V_{TE} , кДж/моль	24,139	10,525

Наиболее точно процесс сорбции ионов меди(II) на углеродных сорбентах нОЛ и мОЛ описывается моделью Ленгмюра, что характеризует механизм адсорбции ионов на активных центрах. Значение энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль), вычисленное после определения константы уравнения Ленгмюра для обоих сорбентов, свидетельствует о несамопроизвольности сорбционного процесса. Значение энергии сорбции E (в рамках модели Дубинина-Радушкевича) свидетельствуют о преимущественной физической сорбции ионов меди на поверхности как нативных, так и модифицированных лимонной кислотой опилках древесины липы.

Список источников

1. Лысенко А. В., Левина К. А., Янкив К. Ф. Определение физико-химических и адсорбционно-структурных параметров древесных опилок и их различных модификаций на структурном уровне // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т.13(3). С. 224–240. DOI: 10.21869/2223-1528-2023-13-3-224-240.
2. Влияние кислотной обработки опилок липы на нефтеемкость / Т. Р. Денисова, И. Г. Шайхиев, И. Я. Сиппель [и др.] // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18, № 20. С. 275–277.
3. Liu X., Xu L., Zhou W. Synthesis of citric acid-modified resins and their adsorption properties towards metal ions // R. Soc. open sci. 2018. Vol. 5: 171667. DOI: 10.1098/rsos.171667.
4. A Review on citric acid as green modifying agent and binder for wood / S.H. Lee, P. Md Tahir, W. C. Lum // Polymers. 2020. Vol. 12. 1692. DOI: 10.3390/polym12081692.
5. Nguyen D. T., Pham Q. T. A theoretical and experimental study on esterification of citric acid with the primary alcohols and the hydroxyl groups of cellulose chain (n = 1-2) in parched condition // Journal of Chemistry. 2020. Vol. 2020, Article ID 8825456, 9 pages. DOI: 10.1155/2020/8825456.
6. Nguyen D.T. Effect of lignin contents in raw lignocellulosic materials on the efficiency of modification process and the removal of Fe^{3+} , Ca^{2+} , and Mg^{2+} in aqueous solution // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2024. 1391, 012001. DOI: 10.1088/1755-1315/1391/1/012001.
7. Исследование физико-химических характеристик модифицированных углеродных сорбентов на основе древесных отходов / Д. Ю. Дворянкин, И. Г. Первова, Т. И. Маслакова, И. А. Клепалова // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 5. С. 868–878. DOI: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11721.
8. Женисбек Ш., Мусирипбек К. К., Молдагазыева Ж. Ы. Исследование ионообменной сорбции меди на PUROLITE // Символ науки. 2021. № 4. С. 9–14.
9. Галимова Р. З., Шайхиев И. Г., Свергузова С. В. Обработка результатов исследования процессов адсорбции с использованием программного обеспечения Microsoft Excel : практикум: учебное пособие. Казань ; Белгород : Изд-во БГТУ, 2017. 60 с.
10. Романцова И. В., Бураков А. Е., Кучерова А. Е. Изучение кинетики процесса жидкофазной адсорбции органических веществ на гибридных наноструктурированных углеродных сорбентах // Известия Самарского научного центра РАН. 2014. № 4–3. С. 611–614.

References

1. Lysenko A. V., Levina K. A., Jankiv K. F. Determination of physical and chemical and adsorption-structural parameters of sawdust and their various modifications at the structural level // *Izvestiya of the Southwest State University Series: Engineering and Technology*. 2023. Vol. 13(3). P. 224–240. DOI: 10.21869/2223-1528-2023-13-3-224-240.
2. The effect of acid treatment of linden sawdust on oil capacity / T. R. Denisova, I. G. Shajhiev, I. Ja. Sippel' [et al.] // *Bulletin of the Technological University*. 2015. Vol. 18, No. 20. P. 275-277 (In Russ).
3. Liu X., Xu L., Zhou W. Synthesis of citric acid-modified resins and their adsorption properties towards metal ions // *R. Soc. open sci.* 2018. Vol. 5: 171667. DOI: 10.1098/rsos.171667.
4. A Review on citric acid as green modifying agent and binder for wood / S.H. Lee, P. Md Tahir, W. C. Lum // *Polymers*. 2020. Vol. 12. 1692. DOI: 10.3390/polym12081692.
5. Nguyen D. T., Pham Q. T. A theoretical and experimental study on esterification of citric acid with the primary alcohols and the hydroxyl groups of cellulose chain (n = 1-2) in parched condition // *Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 2020, Article ID 8825456, 9 pages. DOI: 10.1155/2020/8825456.
6. Nguyen D. T. Effect of lignin contents in raw lignocellulosic materials on the efficiency of modification process and the removal of Fe³⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺ in aqueous solution // *IOP Conf. Series : Earth and Environmental Science*. 2024. 1391, 012001. DOI: 10.1088/1755-1315/1391/1/012001.
7. Investigation of the physical and chemical characteristics of modified carbon sorbents based on wood waste / D. Ju. Dvorjankin, I. G. Pervova, T. I. Maslakova, I. A. Klepalova // *Sorption and chromatographic processes*. 2023. Vol. 23. № 5. Pp. 868-878. DOI: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11721.
8. Zhenisbek Sh., Musiripbek K. K., Moldagazyeva Zh. Y. Study of copper ion exchange sorption on PUROLITE // *Symbol of science*. 2021. № 4. P. 9–14.
9. Galimova R. Z., Shajhiev I. G., Sverguzova S. V. Processing the results of the study of adsorption processes using Microsoft Excel software : workshop: textbook. Kazan; Belgorod : Publishing house of BSTU, 2017. 60 p.
10. Romancova I. V., Burakov A. E., Kucherova A. E. Studying the kinetics of the process of liquid-phase adsorption of organic substances on hybrid nanostructured carbon sorbents // *Izvestiya of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2014. № 4–3. P. 611–614.