Электронный архив УГЛТУ

Научная статья
УДК 541.183+674.8

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОСНОВЫХ ОПИЛОК

Даниил Юрьевич Дворянкин[1], Инна Геннадьевна Первова[2]
[1, 2] Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия
[1] daniil.dvoryankin.02@mail.ru
[2] pervovaig@m.usfeu.ru

Аннотация. Исследован процесс адсорбции ионов меди(II) на углеродных сорбентах, полученных термохимической активацией сосновых опилок с различной последовательностью стадий химической модификации и обжига. Установлены количественные характеристики пористой структуры и сорбционных свойств модифицированных опилок.

Ключевые слова: опилки сосны, углеродные сорбенты, сорбционное извлечение, ионы меди

Для цитирования: Дворянкин Д. Ю., Первова И. Г. Влияние термохимической активации на сорбционные свойства сосновых опилок // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России = Scientific creativity of youth to the forest complex of Russia : материалы XXI Всероссийской (национальной) научно-технической конференции студентов и аспирантов. Екатеринбург : УГЛТУ, 2025. С. 902−908.

Original article

THE EFFECT OF THERMOCHEMICAL ACTIVATION ON THE SORPTION PROPERTIES OF PINE SAWDUST

Daniil Yu. Dvoryankin[1], Inna G. Pervova[2]
[1, 2] Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg, Russia
[1] daniil.dvoryankin.02@mail.ru
[2] pervovaig@m.usfeu.ru

Abstract. Carbon sorbents obtained by thermochemical activation of pine sawdust with a different sequence of chemical modification and firing stages have been studied for the copper(II) extraction. Quantitative characteristics of the porous structure and sorption properties for modified sawdust have been established.

© Дворянкин Д. Ю., Первова И. Г., 2025

Электронный архив УГЛТУ

Keywords: pine sawdust, carbon sorbents, sorption, copper ions
For citation: Dvoryankin D. Yu., Pervova I. G. (2025) Vliyanie termoximicheskoj aktivacii na sorbcionnye svojstva sosnovyx opilok [The effect of thermochemical activation on the sorption properties of pine sawdust]. Nauchnoe tvorchestvo molodezhi – lesnomu kompleksu Rossii [Scientific creativity of youth to the forest complex of Russia] : proceedings of the XXI All-Russian (national) Scientific and Technical Conference of undergraduate and postgraduate students. Ekaterinburg : USFEU, 2025. Pp. 902–908. (In Russ).

Модифицирование поверхности лигноцеллюлозосодержащих материалов в последнее время стало ключевым способом получения новых недорогих сорбентов различного назначения. Так, например, термохимическая активация (модификация) углеродных сорбентов является одним из самых эффективных методов, который позволяет и сформировать развитую пористую структуру, и увеличить сорбционную емкость по отношению к органическим молекулам и ионам металлов. Ранее [1] нами были исследованы физико-химические характеристики и сорбционные свойства углеродных сорбентов, полученных на основе термохимической модификации опилок древесины сосны. Причем была выбрана следующая последовательность обработки: нативные опилки (образец 1, фракция 0,75…2,00 мм) сначала подвергались обжигу в муфельной печи при 300 °С в течение 35 мин, а затем после охлаждения выдерживались 5 ч в растворе 5н HNO_3 при постоянном перемешивании и температуре 80 °С. Применением именно такой последовательности стадий модификации (технология Т-Х) авторы [1–3] смогли добиться увеличения сорбционной емкости углеродных сорбентов в 2–5 раз по отношению к ионам металлов.

Выбор нами температурного режима при обжиге (300 ± 10) °С обусловлен тем, что при этих значениях начинаются процессы деструкции аморфной части целлюлозы без разрушения ее кристаллической части. Окончательным результатом после химической модификации азотной кислотой стало получение углеродного сорбента 2, характеризующегося увеличением количества микро- и макропор (табл. 1) и, в целом, расчетной удельной поверхности за счет уменьшения медианного диаметра частиц. Общее количество кислородсодержащих функциональных групп $E_{общ}$ возросло в 3,5 раза до 8,00 мг·экв/г, с преимущественным содержанием гидроксильных групп $E_{гидр}$ по сравнению с карбоксильными $E_{карб}$ (табл. 2).

В то же время известна более традиционная последовательность термохимической активации лигноцеллюлозосодержащих материалов с получением сорбентов микропористой структуры за счет обработки химическими реагентами на первой стадии и обжигом на второй (технология Х-Т). Использование химической активации перед обжигом обычно приводит к образованию углеродных материалов с более развитой пористой поверх-

Электронный архив УГЛТУ

ностью и объемом микропор, при этом применяются как кислоты, так и щелочи. Так, авторами [4] предложен метод получения углеродного сорбента на основе дробленой кости абрикоса путем пропитки концентрированной фосфорной кислотой и активации в атмосфере топочных газов при температуре 700 °С. В работе [5] проведено исследование влияния пропитки сорбентов растворами КОН в различных соотношениях перед термической модификации при 800 °С на возможность увеличения удельной поверхности и объема пор.

Таблица 1

Физико-механические характеристики углеродных сорбентов на основе сосновых опилок

Показатели	Сорбент 1 [1]	Сорбент 2 [1]	Сорбент 3
Влажность (ГОСТ 16483.7–71), %	5,84	7,86	7,91
Адсорбционная активность по йоду (ГОСТ 6217–74), %	31,2	12,46	34,47
Адсорбционная активность по МГ (ГОСТ 4453–74), мг/г	28,8	37,60	186,60
Суммарный объем пор (ГОСТ 17219–71), $см^3/г$	5,78	8,65	9,52
Удельная поверхность, $м^2/г$	37,6	75,01	372,25

Таблица 2

Количество кислородсодержащих функциональных групп в составе углеродных сорбентов на основе сосновых опилок

Сорбент	$E_{общ}$, мг·экв/г	$E_{карб}$, мг·экв/г	$E_{гидр}$, мг·экв/г	A_{max} Cu(II), мг/г
1	2,30	2,30	0	3,13
2	8,00	3,20	4,80	12,16
3	4,34	3,67	0,67	16,22

В данном исследовании нами для оценки влияния последовательности операций при термомодификации по технологии Х-Т на физико-химические и сорбционные характеристики был получен образец 3 путем предварительного 5-ти часового выдерживания нативных опилок сосны в растворе 5н HNO_3 с последующей термообработкой при 300 °С в течение 35 мин. Установлено, что в случае образца 3 применение технологии Х-Т способствовало увеличению в 1,6 раза величины суммарного объема пор и практически в 10 раз удельной поверхности (табл. 1). Однако при этом суммарное количество кислородсодержащих функциональных групп в составе образца 3

Электронный архив УГЛТУ

увеличилось только в 2 раза (в отличие от показателей для образца 2) и, в основном, за счет карбоксильных групп.

Адсорбционные свойства полученных углеродных сорбентов 2 и 3 оценивали по их способности извлекать ионы Cu(II) из водных растворов. Выявлено, что при равных условиях кинетические кривые сорбции ионов меди(II) образцами 2 и 3 выходят на насыщение в течение 210 мин с эффективностью 96 и 98 % от предельной емкости, соответственно (рис. 1). При достижении равновесия сорбционная емкость составляет: для образца 2 – 11,98 мг/г, для образца 3 – 5,33 мг/г.

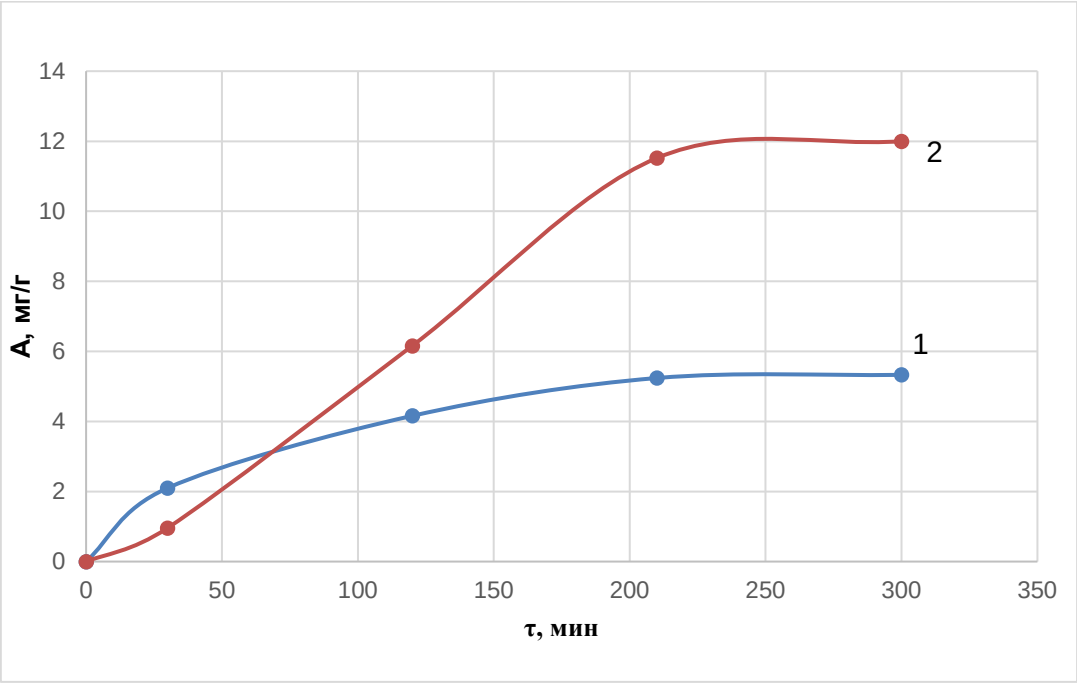

Рис. 1. Кинетика сорбции ионов меди(II) (концентрация 200 мг/дм^3):
1 – сорбент 3; *2* – сорбент 2

Результаты исследования влияния времени контакта фаз «адсорбент-адсорбат» на эффективность извлечения ионов Cu(II) углеродными сорбентами обработаны в рамках моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Кинетические параметры приведены в табл. 3.

Расчетные значения сорбционной емкости и коэффициенты аппроксимации R^2 доказывают, что наилучшее соответствие сорбции ионов меди на образце 3, модифицированным химико-термическим методом, достигается применением кинетической моделью псевдо-второго порядка, согласно которой функциональная группа сорбента взаимодействует с ионом металла в соотношении 1:1. Соответствие процесса извлечения меди образцом 2 модели псевдо-первого порядка указывает на стадию пленочной сорбции как лимитирующую.

Электронный архив УГЛТУ

Таблица 3

Кинетические параметры процесса сорбции ионов меди(II) углеродными сорбентами на основе сосновых опилок

Модель/образец	Параметр	Сорбент 2	Сорбент 3
Псевдо-первого порядка	Уравнение регрессии	y = – 0,0065x + + 1,2257	y = – 0,0081x + 0,79
	R^2	0,88	0,95
	K	0,007	0,0081
Псевдо-второго порядка	Уравнение регрессии	y = 0,0353x + + 14,128	y = 0,1731x + + 5,0539
	R^2	0,14	0,9723
	K	0,009	0,1731
	$A_{эксп}$, мг/г	11,97	5,33

В статических условиях для углеродных сорбентов 2 и 3 были получены изотермы сорбции ионов меди(II) из модельных растворов с концентрациями от 100 до 500 мг/дм^3 (рис. 2).

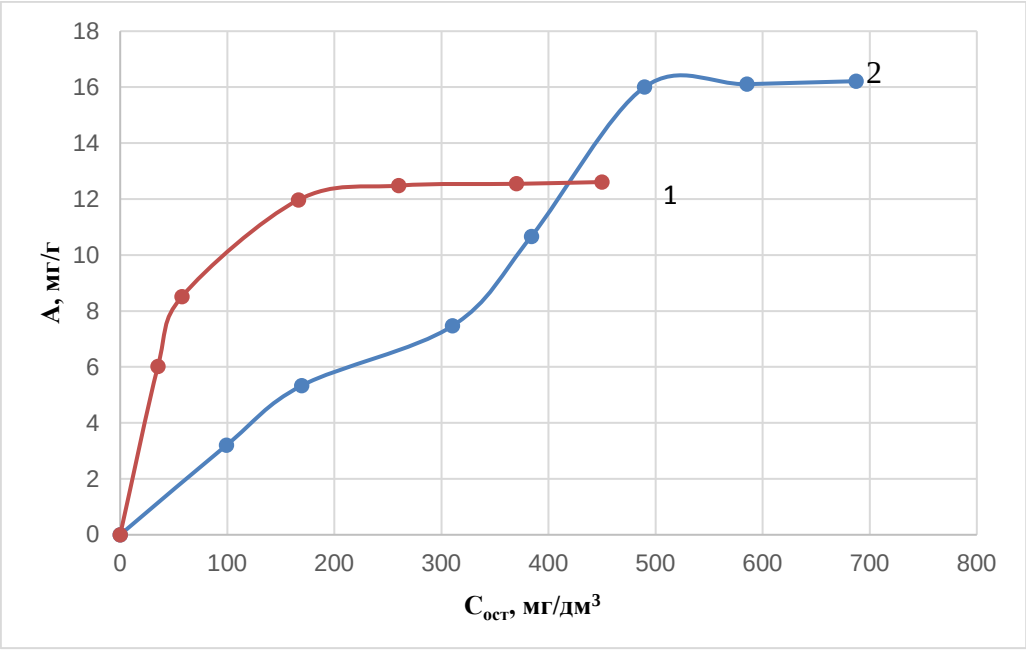

Рис. 2. Изотермы сорбции ионов меди(II): *1* – сорбент 2; *2* – сорбент 3

Изотерма сорбции ионов Cu(II) образцом 2 относится к 1 типу по классификации БДДТ, что характерно для микропористых сорбентов с малой долей внешней поверхности. Извлечение с помощью сорбента 3 осуществляется по механизму мономолекулярной сорбции Ленгмюра, соответствует 4 типу изотерм, но имеет менее ярко выраженное переходное плато равно-

Электронный архив УГЛТУ

весия. Полученные изотермы сорбции ионов меди(II) углеродными сорбентами 2 и 3 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 2	Сорбент 3
Ленгмюра	Уравнение регрессии	y = 3,2816x + 0,0688	y = 29,525x + 0,0166
	R^2	0,9761	R² = 0,9856
	K_L	0,021	0,006
Фрейндлиха	Уравнение регрессии	y = 0,2542x + 0,4492	y = 0,8933x – 1,2806
	R^2	R² = 0,8601	R² = 0,9685
	k_f	2,813	0,0524
	n	3,93	1,119
	1/n	0,2542	0,8933
Дубинина-Радушкевича	Уравнение регрессии	y = – 2,7709x + 2,6203	y = – 151,65x + 3,2511
	R^2	R² = 0,8921	R² = 0,1639
	E, Дж/моль	1627,31	199,74
Темкина	Уравнение регрессии	y = 2,3745x – 1,4487	y = 7,503x – 32,689
	R^2	R² = 0,8951	R² = 0,9009
	B_{TE}, кДж/моль	1,033	327,84

Хотелось бы отметить, что при получении углеродных сорбентов именно для удаления ионов металлов из водных сред целесообразнее использовать разработанную нами более экономичную, чем традиционный способ термоактивации Х-Т, технологию Т-Х для переработки сосновых опилок, способствующую рациональному использованию древесных отходов, энергоресурсов и реагентов-модификаторов.

Список источников

1. 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.

2. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами / А. Р. Гимаева, Э. Р. Валинурова, Д. К. Игдавлетова,

Электронный архив УГЛТУ

Ф. Х. Кудашева // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11, № 3. С. 350–356.

3. Окисленные активные угли и углерод-минеральные материалы на основе порошковой целлюлозы / А. Б. Шишмаков, С. В. Еранкин, Ю. В. Микушина [и др.] // Химия растительного сырья. 2010. № 2. С. 27–30.

4. Патент № 2064429 Российская Федерация, МПК C01B 31/08 (2006.01). Углеродный сорбент и способ его получения : заявл. 09.04.1992 : опубл. 27.07.1996 / Стрелко В. В., Картель Н. Т., Пузий А. М. [и др.]. 11 с.

5. Методы получения пористых материалов из лигнина и древесной коры (обзор) / Б. Н. Кузнецов, Н. В. Чесноков, И. П. Иванов [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2015. № 8 (2). С. 232–255.