

Научная статья
УДК 544.723+674.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОПИЛОК ЯСЕНЯ

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. В статье представлено исследование влияния химической модификации растворами 0,5-5н HNO₃ опилок древесины ясеня на их физико-механические и физико-химические характеристики. Построены изотермы сорбции ионов меди(II) исходными и модифицированными образцами опилок, установлены механизмы извлечения сорбентами ионов меди(II) из водных растворов.

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

Для цитирования: Дворянкин Д. Ю., Первова И. Г. Исследование характеристик сорбентов на основе опилок ясеня // 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 XVII Международной научно-технической конференции. Екатеринбург : УГЛТУ, 2026. С. 471–477.

Original article

RESEARCH OF THE CHARACTERISTICS OF SORBENTS BASED ON ASH WOOD 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 article presents the research of the effect of chemical modification of ash wood sawdust with 0.5-5N HNO₃ solutions on their physical and mechanical, and physical and chemical characteristics. Isotherms for the sorp-

tion of copper(II) ions by initial and modified sawdust samples have been created, and mechanisms for the removal of copper(II) ions from aqueous solutions by sorbents have been established.

Keywords: ash wood sawdust, sorbents, sorption extraction, copper ions, wood waste

For citation: Pervova I. G., Dvoryankin D. Yu. (2026) Issledovanie kharakteristik sorbentov na osnove opilok yasenya [Research of the characteristics of sorbents based on ash wood 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 : materials of the XVII International Scientific and Technical Conference]. Ekaterinburg : USFEU, 2025. P. 471–477. (In Russ).

В связи с возрастающим уровнем загрязнения водных объектов ионами тяжелых металлов необходимым условием снижения негативного техногенного воздействия становится обезвреживание сточных вод до требуемых параметров с последующим их использованием в производственных и технологических циклах. Одним из широко применяемых способов очистки загрязненных металлами вод является сорбционный метод с постоянно расширяющимся ассортиментом сорбционных материалов. Особый интерес при этом представляют лигноцеллюлозо-содержащие отходы деревообрабатывающих производств. Преимущества таких реагентов по сравнению с синтетическими материалами определяются химической природой твердофазной матрицы и ее физико-химическими характеристиками, в том числе наличием различных функциональных групп. А большие запасы, низкая стоимость и возобновляемая сырьевая база обосновывают экономическую целесообразность использования данных материалов для очистки водных сред.

В продолжение работы [1] по исследованию опилок различных пород древесины в качестве доступных сорбционных материалов нами в качестве исходного сырья были выбраны опилки ясеня (*Fraxinus excelsior*) и проведена их химическая модификация растворами азотной кислоты различной концентрации. Химическая модификация проводилась следующим образом: навеску древесных опилок ясеня (образец 1) массой 3 г помещали в коническую колбу емкостью 250 см³ и заливали 100 см³ раствора реагента – 0,5н HNO₃, 1н HNO₃, 3н HNO₃, 5н HNO₃. Модификацию проводили в течение 5 ч при перемешивании с помощью лабораторного шейкера и нагреве содержимого колб до 80 °С. Получены сорбенты 2, 3, 4, 5, условия модификации и физико-механические характеристики которых, определенные в соответствии со стандартными методиками, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические характеристики нативных
и модифицированных опилок ясеня

| Показатель | Сорбент 1 | Сорбент 2 | Сорбент 3 | Сорбент 4 | Сорбент 5 |
|---|-----------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Модифицирующий реагент | Нативные опилки | 0,5н HNO ₃ | 1н HNO ₃ | 3н HNO ₃ | 5н HNO ₃ |
| Влажность (ГОСТ 16483.7-71), % | 5,41 | 6,24 | 6,09 | 5,94 | 5,75 |
| Адсорбционная активность по йоду (ГОСТ 6217-74), % | 26,24 | 54,18 | 27,05 | 27,00 | 26,69 |
| Адсорбционная активность по МГ (ГОСТ 4453-74), мг/г | 207 | 292 | 278 | 242 | 223 |
| Суммарный объем пор (ГОСТ 17219-71), см ³ /г | 1,98 | 2,56 | 2,16 | 4,46 | 4,81 |
| Удельная поверхность, м ² /г | 412 | 582 | 553 | 482 | 444 |

Следует отметить, что значения удельной поверхности нативных и модифицированных опилок ясеня свидетельствуют о более развитой поверхности в сравнении с ранее изученными опилками сосны [2], вследствие того, что в структуре древесины ясеня (что и характерно для лиственных пород) содержится меньшее количество смол и жиров [3]. Кроме того, при более низких значениях суммарного объема пор (отличие примерно в 2–3 раза по сравнению с сосновыми опилками (5,78 см³/г)) способность опилок древесины ясеня поглощать вещества-маркеры выше примерно в 4,6–6,6 раз по адсорбционной активности по метиленовому голубому и в 1,2–2,5 раз по йоду. Наиболее сильное воздействие на пористую структуру оказывает модификация опилок раствором 0,5н HNO₃, при этом с увеличением концентрации кислоты величины характеристик поверхности остальных модифицированных сорбентов 3–5 снижаются (табл. 1).

Методом Бозма [4] в сорбентах 1–5 определены типы и количество кислородсодержащих функциональных групп: E_{общ} – общее количество, E_{карб} – количество карбоксильных групп, E_{гидр} – количество гидроксильных групп (табл. 2). Установлено, что наибольшее количество E_{общ} имеют в своем составе исходные природные опилки ясеня (образец 1) с соотношением E_{карб}/E_{гидр} = 3,05:1. В результате модификации опилок растворами азотной кислоты общее количество кислородсодержащих функциональных

групп уменьшается, но с одновременным возрастанием карбоксильных групп.

Таблица 2

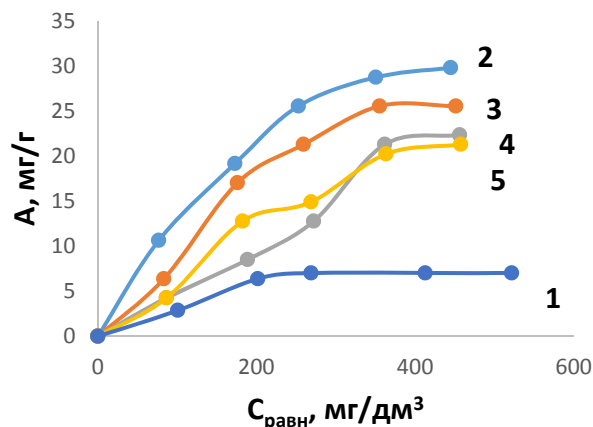
Состав функциональных групп и сорбционная емкость нативных и модифицированных опилок ясеня

| Сорбент | $E_{\text{общ}}$, мг·экв/г | $E_{\text{карб}}$, мг·экв/г | $E_{\text{гидр}}$, мг·экв/г | Соотношение $E_{\text{карб}}/E_{\text{гидр}}$ | $A(\text{Cu})$, мг/г | $A(\text{Cu})$, мг·экв/г |
|-----------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|--------------------------|------------------------------|
| Сорбент 1 | 4,860 | 3,660 | 1,200 | 3,05:1 | 7,04 | 0,22 |
| Сорбент 2 | 2,625 | 2,000 | 0,625 | 3,20:1 | 29,87 | 0,93 |
| Сорбент 3 | 3,125 | 2,500 | 0,625 | 4:1 | 25,60 | 0,8 |
| Сорбент 4 | 3,750 | 3,000 | 0,750 | 4:1 | 22,40 | 0,7 |
| Сорбент 5 | 4,075 | 3,475 | 0,600 | 5,8:1 | 21,30 | 0,67 |

Способность модифицированных опилок извлекать ионы металлов из водных сред оценивали по отношению к ионам меди(II). Хотелось бы подчеркнуть, что ранее в литературе [5] отмечено применение химически модифицированных опилок ясеня лишь для сорбции нефтепродуктов. В нашем исследовании 0,5 г сорбента помещали в колбу емкостью 250 см³, заливали 100 см³ раствора сульфата меди(II) с вариациями концентрации ионов меди от 100 до 500 мг/дм³, выдерживали при перемешивании с помощью лабораторного шейкера в течение 5 ч при комнатной температуре. По истечении времени достижения сорбционного равновесия 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 [6].

Наиболее высокое значение сорбционной емкости по ионам Cu(II) показал образец 2 – $A(\text{Cu}) = 29,87 \text{ мг/г} = 0,93 \text{ мг·экв/г}$. И хотя выявлено, что с увеличением концентрации модификатора происходит возрастание общего количества функциональных групп, однако сорбционная емкость сорбентов 3–5 уменьшается. Вероятно, это связано с стерическими препятствиями за счет слишком плотного расположения функциональных групп на поверхности сорбентов [7] или нарушения баланса функциональных групп и уменьшения доступности активных центров [8].

На рисунке представлены изотермы сорбции ионов меди(II) исходными и модифицированными опилками ясеня. Изотермы сорбции образцов 1–4 относятся к I типу по классификации Гильса и L-типу по классификации БДДТ, что характеризует их как материалы с относительно малой долей доступной для сорбции ионов меди удельной поверхности, а особенностью изотермы является рост на начальном участке относительно оси концентраций. Сорбированных ионов Cu(II) указывает на неполное заполнение доступных функциональных группировок (табл. 2).



Изотермы сорбции ионов меди(II) сорбентами на основе опилок ясеня

Изотерма образца 5 относится к IV типу, когда процесс сорбции ограничивается объемом мезопор. Хотя изотермы сорбции достигли равновесия, однако эквимольное соотношение с количеством сорбированных ионов Cu(II) указывает на неполное заполнение доступных функциональных группировок (табл. 2).

Изотермы сорбции обработаны в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина – Радушкевича и Темкина. В табл. 3 представлены уравнения регрессии и константы сорбции.

Таблица 3

Уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации адсорбционных моделей

| Модель | Параметр | Сорбент 1 | Сорбент 2 | Сорбент 3 | Сорбент 4 | Сорбент 5 |
|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Ленгмюра | Уравнение регрессии | $26,716x + 0,0633$ | $5,7514x + 0,0186$ | $12,386x + 0,0021$ | $20,55x - 0,0006$ | $20,393x - 0,0097$ |
| | R^2 | 0,8989 | 0,9964 | 0,9675 | 0,9925 | 0,9682 |
| | $K_L \cdot 10^{-3}$ | 2,4 | 3,2 | 2,0 | 0,3 | 0,5 |
| Фрейндлиха | Уравнение регрессии | $0,5229x - 0,5008$ | $0,6096x - 0,098$ | $0,8365x - 0,7347$ | $1,0503x - 1,4228$ | $0,9671x - 1,1821$ |
| | R^2 | 0,7423 | 0,9687 | 0,9201 | 0,9805 | 0,9432 |
| | k_f | 0,316 | 0,610 | 0,184 | 0,038 | 0,059 |
| | n | 1,912 | 1,640 | 1,195 | 0,951 | 1,013 |
| | $1/n$ | 0,523 | 0,609 | 0,837 | 1,050 | 0,988 |
| Дубинина – Радушкевича | Уравнение регрессии | $-22,871x + 2,0525$ | $-40,212x + 3,8841$ | $-31,63x + 3,2322$ | $281,53x + 0,9818$ | $28,39x + 2,3684$ |
| | R^2 | 0,1874 | 0,9353 | 0,0553 | 0,2107 | 0,0085 |
| | E , Дж/моль | 514,34 | 387,90 | 437,36 | 146,6 | 380,77 |
| Темкина | Уравнение регрессии | $2,4653x - 7,6149$ | $11,494x - 39,161$ | $11,888x - 45,274$ | $11,503x - 48,942$ | $10,371x - 41,831$ |
| | R^2 | 0,7697 | 0,9858 | 0,9759 | 0,8952 | 0,9838 |
| | B_{TE} , Дж/моль | 997,75 | 214 | 207,05 | 213,84 | 227,71 |

В результате расчетов установлено, что сорбция ионов меди(II) на всех сорбентах наиболее точно описывается моделью Ленгмюра с коэффициентами аппроксимации, близкими к 1. Величины коэффициентов n (степень нелинейности и сила адсорбции) и n^{-1} (показатель неоднородности сорбционных центров) позволяют сделать вывод о том, что на всех образцах, за исключением сорбента 4, протекает нормальная физическая сорбция, не зависящая от температуры [9].

Энергетические параметры моделей Дубинин – Радушкевича и Темкина (E – энергия адсорбции и V_{TE} – константа Темкина) также указывают на механизм физической сорбции. А в случае сорбента 4 извлечение ионов $Cu(II)$ происходит за счет кооперативной химической сорбции, для которой характерно, чем больше вещества сорбировано, тем легче идет процесс.

Список источников

1. Исследование сорбционной активности нативных опилок лиственницы, ясеня и березы по отношению к ионам $Cu(II)$ / В. В. Тихонова, Д. Ю. Дворянкин, Т. А. Мельник, И. Г. Первова // Экология и управление природопользованием: Сборник научных трудов VIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Томск, 29 ноября 2024 года. Томск : ООО «Литературное бюро», 2025. С. 139–141.
2. 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.
3. Ветошкин Ю. И., Шейкман Д. В. Улучшение физико-механических свойств лиственной древесины облагораживанием // Леса России и хозяйство в них. 2013. № 3 (46). С. 55–62.
4. Boehm H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 145–149.
5. Денисова Т. Р., Шайхиев И. Г., Сиппель И. Я. Увеличение нефтеемкости опилок ясеня обработкой растворами кислот // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18, № 17. С. 233–236.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М. : Химия. 1971. 456 с.
7. Зими́на И. Ф., Сидо Н. П. Сорбция ионов переходных металлов из водно-органических сред анионитом АВ-17х4, модифицированным комплексонами // Вестник Белорусского государственного университета имени В. И. Ленина. 1990. № 3. С. 19–25.

8. Никифорова Т. Е., Габрин В. А., Разговоров П. Б. Особенности сорбции ионов тяжелых металлов биополимерами полисахаридной и полиамидной природы // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59, № 3. С. 231–243.

9. Изотерма и кинетическая адсорбция частиц рисовой шелухи как модельного адсорбента для решения проблем устойчивой добычи золота в результате выщелачивания ртути / А. Б. Д. Нандиянто, В. К. Нуграха, И. Юстиа [и др.]. // Записки Горного института. 2024. № 265. С. 104–120.

References

1. Research of the sorption activity of native sawdust from larch, ash, and birch in relation to Cu(II) ions / V. V. Tihonova, D. Yu. Dvoryankin, T. A. Melnik, I. G. Pervova // Ecology and nature management: Collection of scientific papers of the VIII All-Russian scientific and practical conference with international participation, Tomsk, November 29, 2024. Tomsk : Limited Liability Company Literary Bureau, 2025. P. 139–141.

2. Research of the physical and chemical characteristics of modified carbon sorbents based on wood waste / D. Yu. Dvoryankin, I. G. Pervova, T. I. Maslakova, I. A. Klepalova // Sorption and chromatographic processes. 2023. Т. 23, № 5. P. 868–878. DOI 10.17308/sorpchrom.2023.23/11721.

3. Vetoshkin Yu. I., Sheikman D. V. Improvement of the physical and mechanical properties of deciduous wood an upclassing // Forests of Russia and economy in them. 2013. №3 (46). P. 55–62.

4. Boehm H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 145–149.

5. Denisova T. R., Shaihev I. G., Sippel I. Ya. Increasing the oil capacity of ash sawdust by treating it with acid solutions // Bulletin of the Kazan Technological University. 2015. Т. 18, № 17. P. 233–236.

6. Lurye Yu. Yu. Handbook of Analytical Chemistry. M. : Chemistry. 1971. 456 p.

7. Zimina I. F., Sido N. P. Sorption of transition metal ions from aqueous-organic media by AB-17x4 anionite modified with complexones // Bulletin of the Belarusian State University named after V. I. Lenin. 1990. № 3. P. 19–25.

8. . Nikiforova T. E., Gabrin V. A., Razgovorov P. B. Features of Sorption of Heavy Metal Ions by Polysaccharide and Polyamide Biopolymers // Surface Physicochemistry and Material Protection. 2023. Vol. 59, № 3. P. 231–243.

9. Isotherm and kinetic adsorption of rice husk particles as a model adsorbent for solving the problems of sustainable gold mining through mercury leaching / Nandiyanto A. B. D., Nugraha V. K., Yustia I. [et al.] // Journal of the Mining Institute. 2024. № 265. P. 104–120.