

Научная статья  
УДК 544.723+674.8

## ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОПИЛКИ ЛИСТВЕННИЦЫ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ(II)

Даниил Юрьевич Дворянкин<sup>1</sup>, Инна Геннадьевна Первова<sup>2</sup>

<sup>1, 2</sup> Уральский государственный лесотехнический университет,  
Екатеринбург, Россия

<sup>1</sup> daniil.dvoryankin.02@mail.ru

<sup>2</sup> pervovaig@m.usfeu.ru

**Аннотация.** Представлены результаты исследования физико-механических характеристик и сравнительный анализ сорбционных свойств опилок древесины лиственницы и сосны, модифицированных растворами 0,5н, 1н, 3н, 5н HNO<sub>3</sub>. Обработкой 5н HNO<sub>3</sub> опилок лиственницы получен сорбент, в 5,2 раза эффективнее извлекающий ионы Cu(II), по сравнению с сосновыми опилками.

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

**Для цитирования:** Дворянкин Д. Ю., Первова И. Г. Химически модифицированные опилки лиственницы для сорбционного извлечения ионов меди(II) // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России = Scientific creativity of youth to the forest complex of Russia : материалы XXII Всероссийской (национальной) научно-технической конференции студентов и аспирантов. Екатеринбург : УГЛТУ, 2026. С. 1033–1038.

Original article

## CHEMICALLY MODIFIED LARCH SAWDUST FOR THE SORPTION EXTRACTION OF COPPER(II) IONS

Daniil Yu. Dvoryankin<sup>1</sup>, Inna G. Pervova<sup>2</sup>

<sup>1, 2</sup> Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg, Russia

<sup>1</sup> daniil.dvoryankin.02@mail.ru

<sup>2</sup> pervovaig@m.usfeu.ru

**Abstract.** The results of the research of the physical and mechanical characteristics and a comparative analysis of the sorption properties of larch and pine sawdust modified with 0.5N, 1N, 3N, 5N HNO<sub>3</sub> are presented. The treatment of

larch sawdust by 5N  $\text{HNO}_3$  has resulted in a sorbent that extracts Cu(II) ions 5.2 times more efficiently compared to pine sawdust.

**Keywords:** larch sawdust, sorbents, sorption extraction, copper ions, wood waste

**For citation:** Dvoryankin D. Yu., Pervova I. G. (2026) Ximicheski modifitsirovanny`e opilki listvennicy dlya sorbcionnogo izvlecheniya ionov medi(II) [Chemically modified larch sawdust for the sorption extraction of copper(II) ions]. Nauchnoe tvorchestvo molodezhi – lesnomu kompleksu Rossii [Scientific creativity of youth to the forest complex of Russia] : materials of the XXII All-Russian (national) Scientific and Technical Conference of undergraduate and postgraduate students. Ekaterinburg : USFEU, 2026. P. 1033–1038. (In Russ).

Эффективные и доступные по стоимости сорбенты на основе природных материалов всегда будут востребованы для очистки и обезвреживания воды в условиях удаленности от инфраструктуры, но с обязательностью соблюдения санитарных требований и экологических нормативов. Настоящая работа посвящена исследованию и сравнительному анализу сорбционных свойств опилок лиственницы (*Lárix sibirica*), химически модифицированных растворами азотной кислоты согласно разработанной ранее методике [1]. Древесина лиственницы, в отличие от сосны, не только обладает повышенной твердостью и прочностью (плотность лиственницы – 540 кг/м<sup>3</sup>, сосны – 415 кг/м<sup>3</sup> [2]), но и отличается по химическому составу [3, 4], лиственница/сосна, %: содержание целлюлозы – 36,2/50,6, лигнина – 28,6/27,5, смол и жиров – 1,4/3,4, водорастворимых веществ – 20,0/2,3. В опилках лиственницы практически полностью отсутствуют летучие органические соединения, а их фитонцидные свойства обусловлены высоким содержанием камеди и специфических смолистых веществ, создающих естественный бактерицидный барьер.

В качестве химического модификатора нативных опилок лиственницы (сорбент 1л) в нашем исследовании были применены растворы азотной кислоты различной концентрации (0,5н, 1н, 3н, 5н  $\text{HNO}_3$ ). На первом этапе исследования было оценено влияние концентрации кислоты на физико-механические характеристики полученных модифицированных сорбентов 2л–5л (табл. 1). Для оценки и сравнения дополнительно были привлечены полученные нами ранее [1] данные для сосновых опилок – нативных (сорбент 1с) и модифицированных раствором 5н  $\text{HNO}_3$  (сорбент 5с).

При практически одинаковых значениях влажности исходных нативных опилок обоих видов древесины величина удельной поверхности выше для опилок лиственницы в 8 раз, а значение суммарного объема в 1,25 раза меньше, чем для сосновых. Отмечено, что химическая обработка способствует увеличению суммарного объема пор всех модифицированных сорбентов 2л–5л на основе лиственницы (в 1,1–3,5 раза). Причем модификация

в большей степени улучшает показатель макропористости, о чем свидетельствует рост в 1,74 раза адсорбционной активности по отношению к метиленовому синему. Объем микропор (в соответствии с установленными величинами адсорбционной активности по йоду (табл. 1)) для всех образцов модифицированных опилок лиственницы имеет практически одинаковое значение – 25,4–25,7 %, характеризую способность сорбировать низкомолекулярные органические вещества и ионы металлов.

Таблица 1

Физико-механические характеристики нативных и модифицированных опилок лиственницы

| Показатель                                              | Сорбент |       |                          |                        |                        |                        |                        |
|---------------------------------------------------------|---------|-------|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                                                         | 1л      | 1с    | 2л                       | 3л                     | 4л                     | 5л                     | 5с                     |
| Модифицирующий реагент                                  | –       | –     | 0,5н<br>HNO <sub>3</sub> | 1н<br>HNO <sub>3</sub> | 3н<br>HNO <sub>3</sub> | 5н<br>HNO <sub>3</sub> | 5н<br>HNO <sub>3</sub> |
| Влажность (ГОСТ 16483.7–71), %                          | 5,76    | 5,84  | 5,89                     | 6,07                   | 6,24                   | 6,49                   | 5,54                   |
| Адсорбционная активность по йоду (ГОСТ 6217–74), %      | 23,8    | 21,57 | 25,4                     | 25,6                   | 25,7                   | 25,7                   | 10,75                  |
| Адсорбционная активность по МГ (ГОСТ 4453–74), мг/г     | 215     | 31,20 | 302                      | 256                    | 247                    | 374                    | 47,60                  |
| Суммарный объем пор (ГОСТ 17219–71), см <sup>3</sup> /г | 3,82    | 5,78  | 6,42                     | 5,91                   | 4,24                   | 12,81                  | 7,70                   |
| Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г                 | 428     | 62,65 | 601                      | 509                    | 492                    | 744                    | 94,86                  |

Самое активное влияние на изменение структуры и опилок лиственницы и сосны наблюдается при использовании 5н HNO<sub>3</sub>. После модификации нативных опилок раствором 5н HNO<sub>3</sub> для лиственницы удельная поверхность сорбента 5л возрастает в 1,7 раз, и суммарный объем пор увеличивается в 3,35 раз, в то время как для сосновых опилок (сорбент 5с) эти показатели ниже – увеличение лишь в 1,5 и 1,33 раза соответственно.

Вторым этапом работы стало определение методом Бозма [5] на поверхности сорбентов 1л–5л количества кислородсодержащих функциональных групп (КСФГ):  $E_{\text{общ}}$  – общее количество,  $E_{\text{карб}}$  – количество карбоксильных групп,  $E_{\text{гидр}}$  – количество гидроксильных групп (табл. 2).

Таблица 2

Состав функциональных групп и максимальная сорбционная емкость  
нативных и модифицированных опилок лиственницы

| Сорбент   | $E_{\text{общ}}$ ,<br>мг·экв/г | $E_{\text{карб}}$ ,<br>мг·экв/г | $E_{\text{гидр}}$ ,<br>мг·экв/г | Соотношение<br>$E_{\text{карб}}/E_{\text{гидр}}$ | A(Cu),<br>мг/г | A(Cu),<br>мг·экв/г |
|-----------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------|----------------|--------------------|
| Сорбент 1 | 4,00                           | 3,33                            | 0,67                            | 5:1                                              | 6,40           | 0,20               |
| Сорбент 2 | 3,75                           | 3,50                            | 0,25                            | 14:1                                             | 22,40          | 0,70               |
| Сорбент 3 | 3,93                           | 2,00                            | 1,93                            | 1:1                                              | 34,12          | 1,07               |
| Сорбент 4 | 4,88                           | 1,5                             | 3,38                            | 1:2,25                                           | 48,00          | 1,50               |
| Сорбент 5 | 4,25                           | 2,50                            | 1,75                            | 1,4:1                                            | 56,51          | 1,77               |

Установлено, что химическая модификация неоднозначно повлияла как на качественный состав, так и на количество функциональных групп. Например, при снижении на 6,25 %  $E_{\text{общ}}$  в сорбенте 2л состав КСФГ представлен в основном карбоксильными группами, в то время как для образца 3л достигнуто соотношение  $E_{\text{карб}}/E_{\text{гидр}} = 1:1$  при уменьшении  $E_{\text{общ}}$  на 1,7 %. Наибольшее количество КСФГ ( $E_{\text{общ}} = 4,88$  мг·экв/г) найдено для сорбента 4л, причем с преимущественным содержанием гидроксильных групп –  $E_{\text{карб}}/E_{\text{гидр}} = 1:2,25$ .

На рис. 1 представлены изотермы сорбции ионов меди (II) исходными и модифицированными опилками лиственницы. Стоит отметить, что в результате модификации растворами азотной кислоты с увеличением концентрации модификатора возрастает и максимальная сорбционная емкость сорбентов 2л–5л вне зависимости от состава и количества КСФГ на их поверхности.

Изотермы сорбции всех образцов относятся к 1 типу изотерм по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), что характерно для микропористых тел с относительно развитой внешней поверхностью. Максимальная сорбционная емкость по отношению к ионам Cu(II) достигает значения 56,51 мг/г для сорбента 5л, что в 5,2 раза больше, чем для сорбента 5с, полученного в аналогичных условиях на основе сосновых опилок [1]. Сравнение сорбционного поведения опилок лиственницы и сосны, представленное на рис. 2, однозначно указывает на преимущество сорбентов на основе модифицированных опилок лиственницы при извлечении ионов меди из водных растворов.

Все изотермы адсорбции обработаны в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина – Радushкевича и Темкина. Результаты представлены в табл. 3.

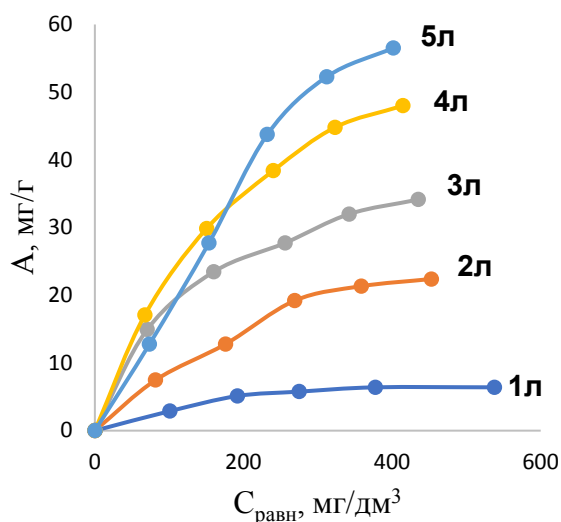


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  сорбентами 1л–5л на основе опилок лиственницы

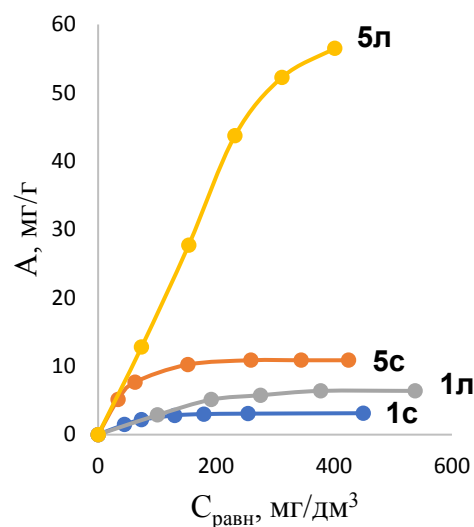


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  сорбентами на основе опилок лиственницы и опилок сосны

Таблица 3

Уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации адсорбционных моделей

| Модель                  | Параметр            | Сорбент             |                     |                     |                    |                    |
|-------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
|                         |                     | 1л                  | 2л                  | 3л                  | 4л                 | 5л                 |
| Ленгмюра                | Уравнение регрессии | $24,678x + 0,0909$  | $9,1571x + 0,0223$  | $3,1315x + 0,0227$  | $3,0474x + 0,0132$ | $5,6105x + 0,001$  |
|                         | $R^2$               | 0,9562              | 0,9932              | 0,9977              | 0,9998             | 0,9938             |
|                         | $K_L \cdot 10^{-3}$ | 3,6                 | 2,4                 | 7,2                 | 4,3                | 0,2                |
| Фрейнд-лиха             | Уравнение регрессии | $0,4807x - 0,4486$  | $0,6753x - 0,4046$  | $0,4562x + 0,3437$  | $0,5785x + 0,1929$ | $0,9091x - 0,5617$ |
|                         | $R^2$               | 0,8619              | 0,9751              | 0,9898              | 0,9867             | 0,9761             |
|                         | $k_f$               | 0,356               | 0,394               | 2,207               | 1,559              | 0,274              |
|                         | $n$                 | 2,08                | 1,481               | 2,192               | 1,729              | 1,1                |
|                         | $1/n$               | 0,481               | 0,675               | 0,456               | 0,579              | 0,909              |
| Дубинина – Радушке-вича | Уравнение регрессии | $-45,965x + 2,1198$ | $-100,71x + 3,7422$ | $-12,673x + 3,6591$ | $-13,37x + 4,2561$ | $-23,84x + 4,7648$ |
|                         | $R^2$               | 0,6975              | 0,8836              | 0,991               | 0,9922             | 0,1397             |
|                         | $E$ , Дж/моль       | 363                 | 245                 | 691                 | 673                | 504                |
| Темкина                 | Уравнение регрессии | $2,1631x - 6,6678$  | $9,2741x - 33,711$  | $10,581x - 30,196$  | $17,351x - 56,296$ | $27,065x - 104,84$ |
|                         | $R^2$               | 0,9095              | 0,9759              | 0,9967              | 0,9972             | 0,9847             |
|                         | $B_{TE}$ , Дж/моль  | 1173                | 265                 | 232                 | 142                | 91                 |

В результате обработки изотерм сорбции по величине коэффициентов аппроксимации  $R^2$  установлено, что сорбция ионов меди(II) на всех мо-

дифицированных опилках лиственницы наиболее точно описывается моделью Ленгмюра, основанной на предположении о формировании за счет физической сорбции монослоя адсорбированных молекул на поверхности адсорбента. Величины коэффициентов  $n$  (степень нелинейности и сила адсорбции) и  $n^{-1}$  (показатель неоднородности сорбционных центров) модели Фрейндлиха позволяют сделать вывод о том, что на всех образцах протекает именно кооперативная физическая сорбция, и чем больше вещества сорбировано, тем легче идет процесс. Энергетические параметры моделей Дубинина – Радushкевича и Темкина ( $E$  – энергия адсорбции и  $V_{TE}$  – константа Темкина) также указывают на механизм физической сорбции.

### *Список источников*

1. Исследование физико-химических характеристик модифицированных углеродных сорбентов на основе древесных отходов / Д. Ю. Дворянkin, 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
2. Уголев Б. Н. Древесиноведение и лесное товароведение. М. : ГОУ ВПО МГУЛ, 2007. 351 с.
3. Богомоллов Б. Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М. : Лесная промышленность, 1973. 400 с.
4. Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. М. Химия древесины и целлюлозы. М. : Лесная промышленность, 1978. 368 с.
5. Boehm H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 145–149.