

УДК 661.183: 628.515

Removal of Chromium from Aqueous Solutions Porous Materials Based on Local Forest Waste Wood Raw Materials (Bark and Chips)

**Valentina V. Golovina, Anna O. Eremina,
Anatoly A. Sobolev and Nikolai V. Chesnokov***
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC "Krasnoyarsk Scientific Centre SB RAS"
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Received 04.03.2017, received in revised form 19.04.2017, accepted 18.05.2017

The studied porous materials derived from forest waste wood raw material of the Krasnoyarsk territory. The bark and chips of wood (birch, larch and fir) after pyrolysis and activation showed high sorption properties in the removal of Cr(VI) from aqueous solutions (of 25,06 to 49,8 mg/g). Cr(VI) – a highly toxic element a large number of industrial wastewater and attracts attention of modern researchers. The efficiency of selecting the optimal pH for each of the studied system in a row "a porous material – an aqueous solution of chromium": the increase in the adsorption of at least 1,8 times. These systems have common patterns (bark1-bark2-bark3), as well as a number of features (bark – wood chips of the same source) as in the range of pH, and at the stage of kinetic and isothermal studies. A comparison of the adsorption properties of the investigated porous materials with industrial wood sorbent BAV-A and a number are described in the literature of porous sorbents from the bark and wood waste. Preparation of materials by pyrolysis and subsequent activation, performed at the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, allows you to make, we have studied samples of local raw materials in the number of promising adsorbents to removal chromium from aqueous solutions.

Keywords: adsorption, kinetics, isotherms, pH of the aqueous solution, ions chromium (VI).

DOI: 10.17516/1998-2836-0017.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: cnv@icct.ru

Извлечение хрома из водных растворов пористыми материалами на основе отходов лесозаготовки местного древесного сырья (кора и щепа)

**В.В. Головина, А.О. Еремина,
А.А. Соболев, Н.В. Чесноков**

*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

Изучены пористые материалы, полученные из отходов лесозаготовки древесного сырья Красноярского края. Кора и щепа древесины (березы, лиственницы и пихты) после пиролиза и активации показали высокие сорбционные свойства при извлечении Cr(VI) из водных растворов (от 25,06 до 49,8 мг/г). Cr(VI) – высокотоксичный элемент большого числа производственных стоков и привлекает пристальное внимание современных исследователей.

Показана эффективность подбора оптимального pH среды для каждой из изученных систем в ряду «пористый материал – водный раствор хрома»: увеличение адсорбции как минимум в 1,8 раз. Указанные системы имеют общие закономерности (кора1-кора2-кора3), а также ряд особенностей (кора – древесная щепа одного и того же источника) как в интервале pH среды, так и на этапе кинетических и изотермических исследований. Проведено сопоставление адсорбционных свойств изученных нами пористых материалов с промышленным древесным сорбентом БАУ-А и рядом описанных в литературе пористых сорбентов из коры и отходов древесины. Подготовка материалов методом пиролиза и последующей активации, выполненной в Институте химии и химической технологии СО РАН, позволяет внести исследуемые нами образцы из местного сырья в число перспективных адсорбентов для извлечения хрома из водных растворов.

Ключевые слова: адсорбция, кинетика, изотермы, pH водного раствора, ионы хрома (VI).

Введение

Хром широко используется в различных отраслях промышленности. Это основано на таких его ценных свойствах, как жаропрочность, твердость и устойчивость к коррозии. В качестве легирующей добавки хром применяется для выплавки разнообразных сортов стали, сплавов, которые находят применение в машиностроительной, авиационной (для изготовления деталей двигателей самолетов), космической отрасли и мн. др. Оксиды хрома являются сырьем для получения шлифовальных паст, красок для стекла и керамики, входят в состав хромосодержащих катализаторов. Хроматы калия, натрия, аммония применяются в производстве пигментов, как протрава при крашении в производстве текстиля, как окислитель в

органическом синтезе. Бихроматы нашли широкое применение в металлообрабатывающей, кожевенной, текстильной, химической, лакокрасочной, керамической, спичечной, пиротехнической промышленности [1].

Используются большие количества хрома для получения хромовых покрытий как металлических изделий, так и изделий из пластмасс. В России насчитывается около 700 отдельных гальванических предприятий [2]. Кроме этого на большинстве крупных предприятий различного назначения имеются небольшие гальванические цеха и участки, также использующие хром.

Помимо сталеплавильной отрасли и гальванических предприятий большим потребителем хрома является кожевенная промышленность. Средняя кожевенная фабрика, обрабатывающая 1000-2000 кож в день, может потреблять до 1000 и более кг хрома в расчете на Cr_2O_3 [3].

Таким образом, потребность для различных отраслей производства в хrome велика. Объем же ресурсов хрома у нас в стране ограничен и составляет менее 1 % от мировых запасов [1]. Вместе с тем добыча, переработка, любое производство, связанное с применением хрома, сопровождается большой потерей ценного компонента. Например, до недавнего времени при производстве на кожевенных фабриках около 1/3 закупаемого хрома выбрасывалось со сточными водами [3].

Ограничение ресурсов хрома в России ставит задачу более экономного его использования, сокращение потерь хрома [4], а также возвращения его в производство.

Помимо экономических проблем производства остро возник аспект токсичности хрома.

В последние десятилетия обратили особое внимание на экологические проблемы производств, использующих различные соединения хрома. Это связано с высокой токсичностью как самого хрома, так и его соединений, применяемых в хромосодержащем производстве [5-8]. Хром – постоянный загрязнитель сточных вод цветной металлургии, кожевенной промышленности, других технологических процессов, использующих хромсодержащие компоненты минерального сырья. Часто остаточные шламы, стоки производства содержат хром в различных концентрациях и не могут быть сброшены в водоемы или отвалы, не нанося ущерба окружающей среде.

Обсуждаются трудности очистки и извлечения хрома из отходов производства хромового ангидрида, из воды, используемой в градирнях, из осадков цветных металлов, из хромового лома, стоков кожевенного производства, утилизации промышленных отходов, увеличивающих нагрузку на биосферу [3, 8-10].

Необходимо объединение достижений в хромосодержащих производствах и экологических технологий [7, 8].

Универсальных приемов очистки производственных стоков, шламов от хрома не существует. Содержание хрома в различных стоках колеблется в широких пределах от 1-2 до 3000 и более мг/л. Большие объемы растворов, большое видовое разнообразие их, иногда низкое содержание хрома в них, сопутствующие примеси других элементов и веществ затрудняют переработку их с целью извлечения хрома, а также очистку стоков от опасного компонента.

В последнее время интенсивно развиваются исследования по использованию древесных лесопромышленных отходов и отходов сельскохозяйственных производств для адсорбционного извлечения хрома из водных растворов различной концентрации [11-15].

Этот метод обеспечивает необходимую полноту извлечения примесей чрезвычайно широкой природы, практически до любой остаточной концентрации.

В Институте химии и химической технологии СО РАН традиционно развивается направление комплексного использования отходов лиственного и хвойного сырья Красноярского края [16-18], в том числе получение и использование адсорбентов для извлечения ценных металлов, а также особо опасных токсикантов из водной среды [19, 20].

Цель настоящей работы – изучение адсорбции хрома(VI) из водных растворов адсорбентами на основе отходов древесины и коры деревьев из местного сырья.

Экспериментальная часть

Материалы и методики эксперимента

В данной работе использованы образцы сорбционных материалов (обозначены в тексте по первым буквам латинских названий деревьев (с добавлением В-bark для коры), полученные: 1) из отходов лесозаготовок древесины березы (*Betula pendula* – береза повислая): ветки, очищенные от зелени, сучья, щепа древесины – далее ВР; 2) из отходов древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) – LS, преимущественно из щепы; 3) из коры березы – ВРВ; 4) из коры лиственницы – LSB; 5) из коры пихты (*Abies sibirica* Ledeb. bark – кора пихты сибирской) – ASB.

Для корректного сопоставления адсорбционных свойств полученных пористых материалов использовали промышленный сорбент БАУ-А.

Исходный материал для ВР и ВРВ. Образцы из смеси отходов лесозаготовок древесины березы имели влажность (W_t) 5,0 %; зольность (A^d) 2,8 %; V^{daf} 5,8 %; C^{daf} 91,3 %; H^{daf} 2,6 %. Древесный уголь-сырец из отходов древесины был получен пиролизом на установке УВП-5Б в районе р. Бирюсы Красноярского края. Затем сырец подвергали парогазовой активации [18, 21] в реакторе кипящего слоя при температуре 850 °С; время активации составляло 0,5 ч; концентрация кислорода и пара в парогазовой смеси 5 и 35 % соответственно. Кора березы подготовлена так же.

Кору и отходы древесины лиственницы сибирской отбирали на специально отведенном участке в окрестностях г. Красноярска. Ветки, очищенные от зелени (не более 20 %), а также щепу древесины (80 % от массы отобранного материала) отбирали в отдельную емкость. Здесь же отделяли кору свежесрубленных деревьев (1 м от комля).

Материалы (кору и отходы древесины) высушивали отдельно до воздушно-сухого состояния. Позже отходы древесины измельчали, отбирали фракции 0,5-5 мм и использовали для получения активного угля LS. Кору измельчали так же, и она использовалась для пиролиза и активации.

Исходный материал для LSB. Кора лиственницы имела влажность (W_t) 7,3 %; зольность (A^d) 3,2 %; V^{daf} 4,5 %; C^{daf} 81,3 %; H^{daf} 3,2 %. Кора лиственницы подвергалась обработке. Пиролиз проводили в токе азота с подъемом температуры до 550 °С и длительностью выдержки в течение 30 мин. Далее следовала парогазовая активация в реакторе со стационарным слоем при температуре 800 °С в течение 0,5 ч [16, 20].

Аналогично получали активный уголь(LS) из древесного сырья лиственницы (активация при 850 °С). Исходный состав древесного сырья: целлюлоза – 34 %, гемицеллюлоза – 26 %,

лигнин – 27 %, зольность – 0,15 %, влажность – 6 %, летучие вещества составляют – 79,4 % от исходной массы.

Кора пихты (*Abies sibirica* bark). Кору пихты отбирали в окрестности г. Красноярск. Вымытую, высушенную и измельченную кору использовали далее для получения сорбента ASB. Состав используемой коры пихты: экстрактивные вещества – 20,3 %, полисахариды – 31,3 %, целлюлоза – 17,2 %, лигнин – 25,8 %, зольные вещества – 2,0 %. Одну часть коры пихты подвергали последовательной экстракции гексаном (для отделения смолистых веществ) и изопропиловым спиртом – ASB₃. Другую часть использовали в неизменном виде. Пиролиз и активацию образцов ASB и ASB₃ проводили аналогично образцам коры лиственницы. ASB_П – образец после пиролиза коры (550 °С, 30 мин), но не прошедший активацию.

Определение хрома в водном растворе

Для определения хрома в ходе экспериментов использовали фотометрическую методику определения хрома с дифенилкарбазидом в водной среде [22]. Регистрацию оптической плотности растворов (D) вели на фотоколориметре КФК-2-УХЛ-4.2 при $\lambda = 540$ нм и $\ell = 20$ мм. По величине оптической плотности (D) окрашенного раствора рассчитывали содержание хрома в растворе до и после эксперимента. По разности концентраций хрома в растворе (исходная и остаточная после адсорбции) определяли адсорбцию ионов хрома на изучаемом пористом материале.

При определении хрома (III) и хрома (III) в присутствии хрома (VI), использовали прием, описанный в работе [22]. Хром (III) осаждали в виде Cr(OH)₃. После растворения осадка и окисления хрома (III) до хрома (VI) выявляли его также с помощью дифенилкарбазида.

Это позволило с высокой чувствительностью определять остаточные содержания хрома в водном растворе после проведения процесса адсорбции. Для построения градуировочного графика использовали водный раствор бихромата калия марки х.ч. Для расчетов брали уравнения линейной зависимости оптической плотности (D) водных растворов от концентрации в них ионов хром ($x = C_{Cr}$, мг/л).

$$D = 0,9792 x + 0,0103 \text{ (при } R^2 = 0,999) \text{ для } 0,01 - 0,56 \text{ мг/л хрома;}$$

$$D = 0,8409 x + 0,0837 \text{ (при } R^2 = 0,998) \text{ в интервале от } 0,6 \text{ до } 1,0 \text{ мг/л Cr.}$$

Определение физико-химических и адсорбционных свойств углеродных адсорбентов проводили по известным методикам [23-25]. Объем пор определяли методом объемной адсорбции паров азота в вакуумной адсорбционной установке ASAP.2400.VI.00 Расчет проводили по десорбционной ветви изотермы методом Брукгоффа де Бура [23].

Кислотность среды

Исследователи, проводившие извлечение хрома различными сорбентами [26-31], считают подбор оптимальной кислотности среды одним из наиболее важных факторов при извлечении ионов хрома. При подборе кислотности среды необходимо учитывать состояние хрома в водном растворе.

Известно, что хром может присутствовать в водных растворах как в анионной, так и катионной формах, а также в виде ионов поликонденсатов [26-28, 31, 32]. Суммируя данные указан-

ных литературных источников по состоянию хрома (VI) в водных растворах и его адсорбции, можно кратко сформулировать следующее.

1. В сильнокислой среде при $\text{pH} \leq 1$ при контакте водных растворов хрома Cr (VI) с пористыми древесными материалами (из опилок, коры и др.) могут развиваться окислительно-восстановительные процессы с переходом Cr (VI) в Cr (III) по схеме $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ [26, 31]; степень перехода Cr(VI) в Cr(III) растёт при смещении pH раствора до $\leq 1,0$, при снижении концентрации хрома (VI), увеличении массы сорбента, температуры и длительности контакта двух фаз [26]. Cr (III) может также сорбироваться на некоторых пористых материалах из древесного сырья [26, 31].

2. В интервале pH от 1 до 6 преимущественной формой существования хрома (VI) в водном растворе является анионная форма $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, при pH от 6 до 7 хром присутствует в виде ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} , при $\text{pH} > 7$ – в виде CrO_4^{2-} [26-32].

3. В кислой среде (pH от 2 до 6) протекает адсорбция $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на пористых материалах из древесного сырья [26, 28-32]. При росте концентраций хрома(VI) в растворе от 50-100 до 300-500 мг/л и более идет процесс адсорбции, связанный с поликонденсацией ионов до $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$, $\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$, где n может превышать 3-4; поликонденсация ионов (n) хрома (VI) усиливается с ростом концентрации хрома в растворе [26-32].

4. При $\text{pH} \geq 7$ Cr (VI) практически не сорбируется, что обусловлено нахождением в растворе мономера CrO_4^{2-} [26].

На первом этапе исследования адсорбции при выборе оптимального уровня pH для всех испытуемых образцов пористых материалов мы использовали раствор бихромата калия с пониженной концентрацией 50 мг/л. Таким образом, мы исключили влияние процессов поликонденсации ионов хрома. Затем подтвердили, что найденный оптимум pH сохраняется при более высокой концентрации анионов хрома, где присутствуют анионы более сложного состава. Для этого последующий аналогичный эксперимент проводили поэтапно с более высокой концентрацией хрома – 100, 150, 200 мг/л и т.д.

С целью поиска оптимального pH для проведения адсорбции хрома различными пористыми материалами последовательно увеличивали объем добавляемой 2n серной кислоты в водную смесь, содержащую раствор хрома и испытуемый образец. Исходили из того, что предпочтительнее в данном случае не щелочная, а слабокислая среда.

Для этого отбирали равные навески адсорбентов (1 г) в конические колбы объемом 250 мл, приливали 100 мл раствора хрома концентрацией 50 мг/л и различный объем 2n (1n) серной кислоты. Для поддержания постоянного объема растворов в колбы добавляли дистиллированную воду так, чтобы общий объем составлял 110 мл. Контролировали pH растворов pH-метром марки pH-673M. Затем выдерживали растворы 24 ч, периодически перемешивая их с интенсивностью 100 ± 20 колебаний в минуту (механический встряхиватель АВУ-6с). Отбирали аликвоты раствора и анализировали по методике с дифенилкарбазидом. По разнице исходной ($m_{\text{исх}}$ в мг) и остаточной ($m_{\text{ост}}$ в мг) массы Cr(VI) в растворе определяли адсорбцию хрома (A в мг/г) на пористом материале.

$$m_{\text{исх}} - m_{\text{ост}} = m_{\text{а}}, \quad A = m_{\text{а}}/m_{\text{пм}},$$

где $m_{\text{а}}$ – адсорбированная масса хрома, в мг; $m_{\text{пм}}$ – масса пористого материала (сорбента).

Кинетические исследования

Для контроля продолжительности установления равновесия изучили кинетические закономерности адсорбции хрома в системах: «раствор хрома – образец пористого материала» в широком диапазоне варьирования концентраций хрома.

Равные навески адсорбента (1 г) помещали в конические колбы объемом 250 мл, затем приливали 100 мл раствора бихромата калия, заведомо содержащего необходимое количество кислоты для создания оптимального pH водного раствора. Начальные концентрации раствора хрома составляли 50 мг/л, для последующих серий варьировались от 100 до 1000 мг/л. Конические колбы помещали на механический встряхиватель АБУ-6с, где происходило перемешивание смеси в течение от 15 мин до 44 ч.

С 15 мин и до 44 ч, последовательно снимали колбы одну за другой и анализировали растворы на остаточное содержание хрома в растворе. Вычисляли массу адсорбированного хрома на образце сорбента (А, мг/г).

Изотерма адсорбции хрома

Для получения изотерм адсорбции хрома для различных адсорбентов навески образца массой от 0,1 до 4 г последовательно помещали в конические колбы емкостью 250 мл. Добавляли 100 мл раствора бихромата калия с содержанием 100 мг Сг/л, заведомо содержащего необходимое количество кислоты для создания оптимального pH водного раствора. Колбы закрывали притертыми крышками и встряхивали в течение 44 ч. Затем раствор отделяли и анализировали на остаточное содержание хрома. Рассчитывали адсорбцию хрома на каждом адсорбенте. Строили графическую зависимость адсорбции хрома в мг/г для каждого сорбента от равновесной концентрации хрома в растворе (изотермы).

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены физико-химические и адсорбционные свойства полученных образцов.

Эти сведения показали сопоставимые физико-химические свойства испытуемых нами образцов с промышленным сорбентом БАУ-А. Это дало основание для предположения, что возможно получить сравнимые характеристики максимальной адсорбции хрома (VI) для представленных в табл. 1 образцов.

Влияние pH водной среды

Прежде чем изучить адсорбцию хрома из водных растворов, провели серии тестовых экспериментов по устойчивости изучаемых сорбентов в сильноокислых средах при $\text{pH} \ll 1,0$. При длительном контакте (1-2 сут) изучаемых сорбентов с 0,5-2,0 н раствором серной кислоты происходит не только измельчение сорбента, но и изменение массы образцов пористых материалов за счет растворения зольной составляющей и деструкции сорбента с частичным разрушением микро- и мезопор. Т.е. мы получали модифицированный сорбент с измененными свойствами, что не входило в круг задач нашего исследования. Поэтому мы ограничили нижний диапазон шкалы уровней кислотности значением $\text{pH} = 1$, где не наблюдали статистически значимых изменений в структуре сорбентов.

Таблица 1. Физико-химические и адсорбционные свойства сорбентов

Показатель	BP	LS	BPB	LSB	ASB	ASB _э	БАУ-А
Влажность, мас. %	7,4	4,7	5,1	1,2	2,4	5,0	6,9
Зольность (A ^d), мас. %	3,3	3,1	7,8	8,9	13,8	17,5	7-8
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	1,80	1,32	1,51	1,88	1,16	1,12	1,56
Объем микропор (по БЭТ), см ³ /г	0,28	0,22	0,20	0,32	0,21	0,26	0,20
Объем мезопор, см ³ /г	0,14	0,15	0,13	0,10	0,09	0,11	0,08
Удельная поверхность (по БЭТ), м ² /г	536	900	417	609	246	426	796
Насыпная плотность, кг/м ³	252	281	297	110	176	163	240
Адсорбционная активность по йоду, масс. %.,	63,2	95,1	56	58,1	65,7	85,7	60
Адсорбционная активность по МГ, мг/г	77,0	109,7	71	74,4	80,3	61,9	69
Прочность на истирание, %	58,0	86,6	62,7	56,3	60,1	76,6	56
Кора, отн. %	-	-	10,8	21,3	14,8	14,8	14,8

Кора, отн. % – содержание коры в заготавливаемой древесине. МГ – метиленовый голубой.

Отступление в сторону меньшей области рН допустили лишь при изучении адсорбции катионов хрома (III) (при исходной концентрации хрома 50 г/л), где изучаемые пористые материалы сорбировали катионы в узком интервале в более кислой среде от 0,9 до 1,3 рН.

Исследования адсорбции хрома в этой степени окисления (3+) помогли нам понять причину появления максимума вблизи рН = 1 при извлечении из разбавленных растворов Cr₂O₇²⁻. Этот максимум возникал в результате частичного восстановления Cr₂O₇²⁻ в Cr³⁺ и сорбции образовавшегося Cr³⁺ совместно с Cr₂O₇²⁻. С увеличением вводимых бихромат-ионов в растворе доля восстановленного хрома уменьшалась (табл. 2), и снижался максимум в области рН = 1.

Для сопоставления приведем массу восстановленного хрома при рН = 2 в этом же интервале концентраций (табл. 2), она снижалась от 0,20 мг (для 10 мг/г) до 0,05 мг (200 мг/л) и далее практически до нуля, начиная от 250 мг/л. В работе [29] проводили извлечение хрома (VI) корой лиственницы при рН = 3, после чего в растворе не обнаружили ионов хрома (III).

На основании данных табл. 2 можно предположить, что процессы поликонденсации ионов хрома (VI) могут конкурировать с окислительно-восстановительным процессом восстановления хрома (VI) в Cr (III) при рН 1-2, снижая протекание последнего.

На первом этапе при использовании раствора хрома (VI) 50 мг/л выявлены две области адсорбции хрома (два максимума на графической зависимости адсорбции ионов хрома) при переходе от кислой среды в область большей рН (рис. 1а, б). Первый, в начале ветви, в области рН 1, соответствовал адсорбции смеси анионов Cr₂O₇²⁻ и катионов Cr³⁺. Примесь катионов (с максимумом адсорбции в области рН = 1) появилась после восстановления некоторой доли (до 8-10 отн. %) исходных ионов бихромата при рН = 1.

Второй максимум – при более высоком значении рН соответствует адсорбции анионов хрома (VI). Второй максимум адсорбции анионов хрома в отличие от первого (для катионов) хорошо воспроизводился. Первый же максимум в более кислой среде (в начале ветви кривой, отвечающий за адсорбцию катионов хрома) уменьшался относительно второго либо совсем исчезал при росте концентрации хрома в растворе (т.е. не образовывались ионы Cr³⁺).

Таблица 2. Доля восстановленного (и, соответственно, адсорбированного) Cr^{3+} при повышении исходной концентрации $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (C , мг/л) в растворе при $\text{pH} = 1$. На примере пористого материала ВР. Продолжительность эксперимента 24 ч

C , мг/л ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)	Доля Cr^{3+} , отн. %	Масса Cr^{3+} , мг	C , мг/л ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)	Доля Cr^{3+} , отн. %	Масса Cr^{3+} , мг
10	58,5	0,58	200	1,7	0,34
50	10,8	0,54	250	1,0	0,25
75	7,0	0,52	300	0,5	0,15
100	4,8	0,48	400	0,05	0,02
150	2,7	0,41	500	0	0

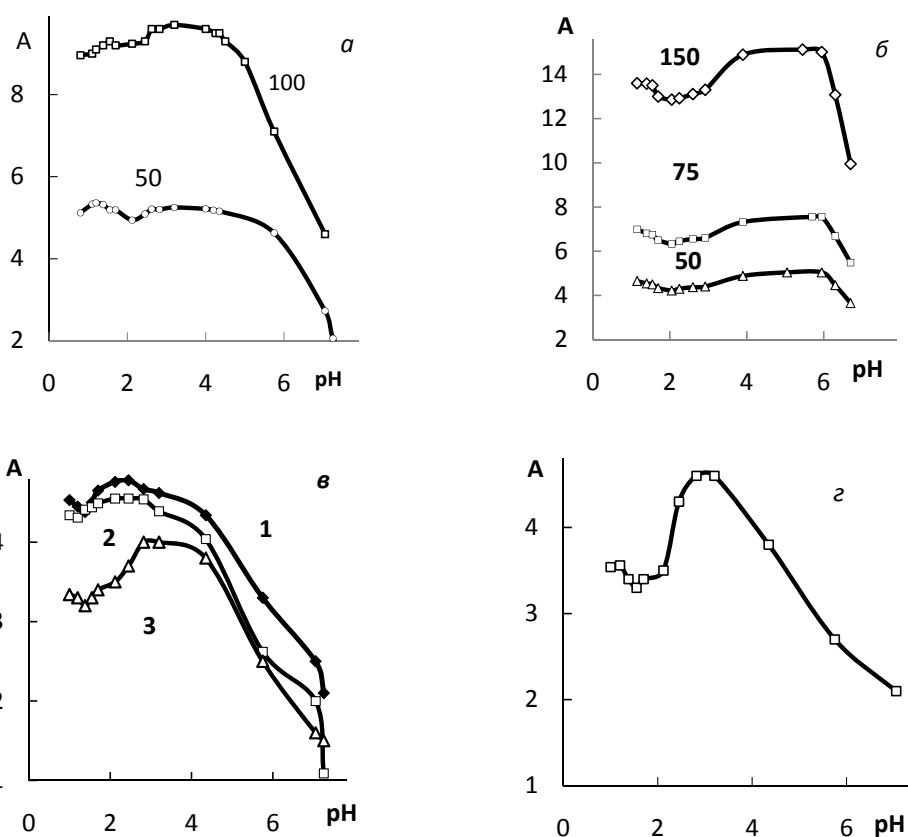


Рис. 1. Влияние pH среды на адсорбцию хрома (A , мг/г) на сорбенте ВР (a), LS ($б$) при различных концентрациях хрома (мг/л) в исходном растворе, сорбентах LSB ($в-1$), BPB ($в-2$), ASB ($в-3$), ASB₃ ($г$) при 50 мг/л

На рис. 1а показан пример максимума адсорбции анионов хрома для образца ВР. Анионной форме извлечения хрома соответствует максимум при $\text{pH} 2,6-4,2$. Он оставался неизменным при росте концентраций анионов хрома от 50 к 100 мг/л. Для другого образца – LS – оптимальный интервал pH (pH от 4,0 до 6,0) сохранялся при переходе концентраций шестивалентного хрома от 50 до 75 и 150 мг/л (рис. 1б).

Таблица 3. Оптимальная область pH водной среды при извлечении хрома различными адсорбентами

C _{Cr} , мг/л	Форма нахождения Cr в растворе	Оптимальная область pH						
		BP	LS	BPB	LSB	ASB	ASB ₃	БАУ-А
50	Катионная Cr (III)	0,9-1,3	0,8-1,0	1,0	0,9-1,1	0,8-1,2	0,8-1,2	0,9-1,3
50	Анионная Cr (VI)	2,6-4,2	4,0-6,0	2,0-2,8	2,0-3,0	2,7-3,4	2,7-3,4	3,2-5,3
100-300	Анионная Cr (VI)	2,6-4,2	4,0-6,0	2,0-2,8	2,0-3,0	2,7-3,4	2,7-3,4	3,2-5,3
400-800	Полианионная Cr (VI): Cr _n O _{3n+1} ²⁻	2,5-4,3	4,0-6,1	2,0-2,9	2,0-3,1	2,6-3,4	2,7-3,5	3,1-5,5

Эта закономерность – сохранение оптимальной pH в области pH > 2 – прослеживалась для всех испытуемых образцов сорбентов (рис. 1а-з), включая сорбент БАУ-А (табл. 3). Для БАУ-А рисунок аналогичен BP, и он не приводится. Для этих и всех других изучаемых образцов найденные интервалы оптимальных pH (табл. 3) сохранялись также и при переходе к более высоким концентрациям хрома (200 мг/л и более).

Поскольку работу предполагали выполнить в интервале концентраций от 50 до 600 и более мг/л хрома, то на данном этапе отдали предпочтение области, отвечающей анионным формам хрома (преобладающая форма нахождения хрома в различных промышленных стоках). При этом учли, что при pH более 1,0-1,5 происходит адсорбция анионных форм хрома и менее выражены окислительно-восстановительные процессы в водной среде [14, 26-27].

По итогам эксперимента очертили оптимальную область pH водных растворов для всех изучаемых адсорбентов (табл. 3). Оптимальная область pH среды при адсорбции ионов хрома(VI) находится в области 2,0 < pH < 6,0.

Это не противоречит опубликованным результатам других авторов. В работе [26] также использовали интервал pH среды от 2 до 6 для получения максимальной адсорбции хрома из водной среды при использовании адсорбентов из древесного сырья.

Корректировка pH водной среды оправдала себя. Для всех испытанных нами адсорбентов отмечено повышение адсорбции хрома как минимум в 1,8 раз по сравнению с произвольно образующейся кислотностью среды при простом смешивании сорбента и раствора хрома. А именно (на примере 52,5 мг/л для БАУ-А и BP, 50 мг/л для остальных образцов):

для БАУ-А	в 1,8 раз	(адсорбция возросла от 2,92 до 5,25 мг/г, что соответствует изменению степени извлечения от 55,55 до 100,0 отн. %);
для LS	в 1,76 раз	(2,84 – 5,00 мг/г, 56,81 – 100,0 отн. %);
для BP	в 2,17 раз	(2,42 – 5,25 мг/г, 46,08 – 100,0 отн. %);
для BPB	в 2,46 раз	(1,85 – 4,55 мг/г, 37,15 – 91,04 отн. %);
для LSB	в 2,2 раза	(2,17 – 4,78 мг/г, 43,45 – 95,60 отн. %);
для ASB	в 2,3 раза	(1,74 – 4,01 мг/г, 34,78 – 80,02 отн. %)

Для 100 мг/л исходного раствора хрома кратно в 2 раза возрастает адсорбция на образцах, степень извлечения же изменяется незначительно (LS) либо остается практически на прежнем уровне.

В работе [33] продемонстрировано, что переход в оптимальную область рН к 2,0 (от 5,6) для коры белой акации (робинии) позволяет повысить извлечение хрома с 94 до 98,5 %.

Проведенные исследования по оптимизации рН водных растворов в изученных системах показали некоторые отличия и общие закономерности.

1. Различаются области интервалов рН, соответствующих максимальной адсорбции анионов хрома, для образцов сорбентов различного происхождения, а также для сорбентов из древесины и сорбентов из коры однотипного по природе сырья.

2. Все изучаемые системы для различных адсорбентов имеют свой узкий интервал оптимального рН среды; выбранный интервал рН в пределах одной системы «адсорбент – анионы хрома» стабилен и сохраняется при переходе от низких концентраций ионов хрома (50 мг/л) к более высоким (кратность концентраций хрома до 2-10 и более).

3. Изучаемые пористые материалы имеют различия в уровне адсорбции хрома на адсорбенте и могут быть расположены в ряд:

$$\boxed{\text{LS} > \text{BP, БАУ-А}} > \boxed{\text{LSB} > \text{BPB} > \text{ASB}}$$

Блок 1 Блок 2

При переходе слева направо в этом ряду различаются два блока. Первый блок включает сорбенты из древесины непосредственно: из стволов березы (БАУ-А), щепы стволовой части деревьев (LS) и щепы древесной с добавкой древесных веток (BP). Второй – кора деревьев (LSB, BPB, ASB). Уровни рН этих блоков различаются тем, что для первого это область смещена в сторону более высоких значений рН (менее кислая среда). Для образцов из коры области рН очень близки, примерно от 2 до 3 рН, некоторое исключение в этом ряду представляет кора пихты ASB, что объясняется предварительным удалением экстрактивных веществ до пиролиза, что приближает ее к образцам из древесины.

4. При сопоставлении адсорбентов из древесины и соответствующей ей коры происходит смещение в более кислую область водных растворов и переход в более узкий интервал оптимального рН среды:

$$\boxed{\text{LS}} \rightarrow \boxed{\text{LSB}} \quad \boxed{\text{BP}} \rightarrow \boxed{\text{BPB}}$$

4,0-6,0 2,0-3,0 2,6-4,2 2,0-2,8

5. По сравнению с буроугольными сорбентами [34] и ионитами [27] для изучаемых нами образцов адсорбентов на основе отходов древесного сырья наблюдается смещение процессов адсорбции в менее кислую среду.

6. От способа подготовки пористого материала (отсутствие пиролиза, активации либо активации и модификация материала иным способом) зависит уровень рН реакционной среды. Анализ литературных данных показал, что при отсутствии высокотемпературной обработки оптимальным рН при извлечении хрома, как правило, является рН = 2. Пример – сосна приморская: без термообработки оптимальная рН = 2, а после термообработки в автоклаве при 210 °С от 2 до 14 ч рН реакционной среды смещается к 3,0 [35]. Термообработка исходного материала позволяла получить системы «сорбент – раствор хрома», аналогичные изучаемым нами. Так, термообработка древесного сырья при 600 °С в муфельной печи смещает оптимальную область

pH к 3,37 [36]. Древесные угли, например, акации, полученные пиролизом и последующей активацией [37], работают в области pH 4-5.

7. Корректировка pH реакционной среды увеличивает адсорбционную емкость всех изучаемых нами систем: в 1,8 раз для БАУ-А и LS, для ВР в 2,17 раз, для сорбентов из коры в 2,2-2,5 раз. Это наиболее значимый фактор. Этому уделяют большое внимание другие исследователи. Подбор оптимального pH приводит к положительному эффекту извлечения анионов хрома практически в каждом случае [33, 38-39].

Во всех дальнейших исследованиях придерживались выбранного оптимального уровня pH для каждой из изучаемых систем «ионы хрома (VI) – адсорбент».

Кинетические характеристики адсорбции

Изучены кинетические характеристики адсорбции хрома различными адсорбентами. При изучении скорости сорбции хрома на пористых материалах было показано, что при увеличении длительности контакта сорбента (τ , ч) с раствором хрома остаточная концентрация хрома постоянно уменьшается.

Снижение концентрации хрома в растворе для различных систем происходит с различной скоростью. Для установления равновесия необходимая продолжительность контакта образца с водным раствором хрома концентрацией 50 мг/л (τ , ч) составляет:

6-7 ч для образцов LS (рис. 2б),

7-8 ч для ВР, (БАУ-А),

8-9(10) ч для ВРВ, LSB, ASB и ASB₃ (рис. 2а).

Сорбенты из коры в аналогичной водной системе приходят в равновесие медленнее, и требуется от 8 до 9-10 ч.

Для ВР приведена графическая зависимость для 100 мг/л хрома в растворе, чтобы избежать наложения кривых на рис. 2а (в отличие от более разбавленного-50 мг/л, здесь 100 мг/л для ВР и τ , ч = 8,5 ч). Зависимость адсорбции от длительности контакта БАУ-А не отражена на рис. 2. Сорбенты ВР и БАУ-А получены из древесины березы, и кривые идентичны.

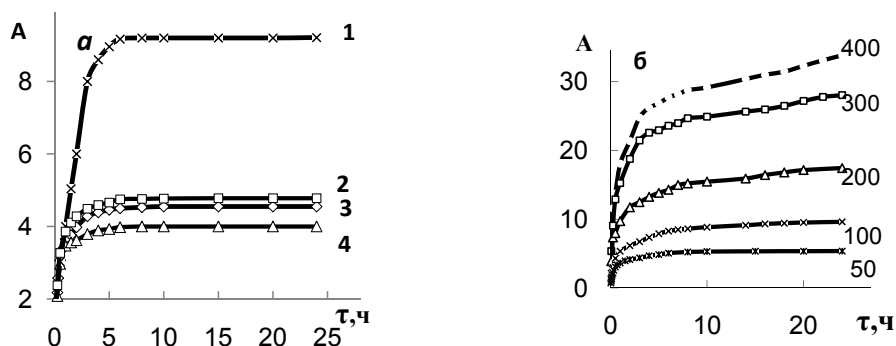


Рис. 2. Зависимость адсорбции хрома (А, мг/г) от длительности контакта водного раствора хрома и адсорбента (τ , ч) в условиях оптимальной кислотности среды: 1а – ВР (100 мг Сг/л); 2а – LSB (50 мг/л); 3а – ВРВ (50 мг/л); 4а – ASB (50 мг/л); 2б – LS при различных $C_{с0}$, мг/л

Изучение кинетики адсорбции хрома на пористых материалах продолжили при возрастании исходной концентрации хрома от 50 до 600- 800 мг/л хрома при сохранении объема раствора на прежнем уровне (100 мл). Можно было предположить, что равновесие в системах будет достигаться медленнее, но при этом будет увеличиваться масса сорбированного хрома на пористом образце.

На рис. 2б на примере адсорбента LS показаны начальные участки кривых (первые 24 ч) при изменении исходной концентрации хрома при использовании 1 г сорбента LS

50 мг/л – 6-7 ч, 100 мг/л – 14,5 ч.

При более высокой концентрации равновесие уже не устанавливается за этот период времени, а требуется более длительный период контакта, почти в 2 раза отличающийся от предыдущей серии.

200 мг/л – 24 ч, 300 мг/л – 40 ч.

400 мг/л – не менее 44 ч, для 500 мг/л – более 50 ч. При этом необходимо отметить, что первые 24 ч адсорбция происходит наиболее интенсивно (рис. 2б). Дальнейший прирост адсорбции за последующие 24-часовые отрезки времени все менее и менее значителен. Например, до 97 % хрома (от максимально возможного) извлекается за первые 24 ч при использовании исходного раствора 200 мг/л хрома, 92-93 % – при 300 мг/л хрома, 91 % – при 400 мг/л хрома. И лишь при более высоких концентрациях хрома (500 и более мг/л) снижается извлечение до 89-87 %.

В табл. 4 приведен пример увеличения массы адсорбированного хрома на LS при изменении концентрации хрома в растворе (C_{cr} , мг/л) от 50 до 600 мг/л.

Изменение массы адсорбированного хрома (A , мг/г) для описанной серии с последовательным увеличением концентрации используемого раствора хрома от 0 до 900 мг/л в водном растворе на примере системы с сорбентом LS описывается следующим образом. Участок, соответствующий интервалу исходной концентрации хрома от 0 до 300 мг/л для образца адсорбента LS, выражается линейной зависимостью

$$A = 0,092x + 0,183 \text{ (при } R^2 = 0,999), \text{ где } x = C_{cr}, \text{ мг/л.}$$

От 300 до 600 мг/л хрома – логарифмической зависимостью

$$A = 20,386 \ln(x) - 88,257 \text{ (при } R^2 = 0,999).$$

Переход от линейной зависимости к логарифмической говорит об изменении формы сорбированного хрома и образовании полианионов сложного строения.

Таблица 4. Адсорбированная масса хрома на 1 г LS (A , мг/г) в условиях установившегося равновесия при изменении исходной концентрации хрома в растворе (C_{cr} , мг/л). Извлечение, отн. % – степень извлечения хрома из раствора

C_{cr} , мг/л	A , мг/г	Извлечение, отн. %	C_{cr} , мг/л	A , мг/г	Извлечение, отн. %
50	5,00	100	400	33,83	84,58
100	9,62	96,2	500	38,44	76,88
200	18,72	93,60	600	42,15	70,25
300	28,04	93,47			

Следующий участок кривой (более 600 мг/л) более пологий, описывается как $A = 15,23 (\ln)(x) - 55,23$ ($R^2 = 0,998$). Видимо, здесь вновь усложняется состав полианионов хрома. По данным работ [26-28] хром может сорбироваться в виде различных по составу комплексов хрома (VI): $Cr_nO_{3n+1}^{2-}$.

С повышением исходной концентрации растет степень полимеризации. Полимеризация при поступлении новых ионов (полионов) хрома может происходить с участием уже адсорбированных ионов на поверхности пористого материала, т.е. без непосредственного контакта новых ионов с поверхностью адсорбента. Это увеличивает период установления равновесия в системах «раствор – адсорбент».

Аналогичная зависимость получена для всех испытуемых образцов пористых материалов. Как правило, рост массы адсорбированного хрома (в условиях установившегося равновесия) на графических зависимостях подчиняется линейной зависимости в интервале концентраций от 0 до 300 мг/л. Последующие участки – логарифмическим.

Исследования для различных систем «раствор хрома – пористый материал» в условиях возрастания исходной концентрации хрома в растворе показали, что наблюдаются общие закономерности:

1) с ростом концентрации исходного раствора хрома от 50 до 300 мг/л и более время достижения равновесия в системе увеличивается;

2) с ростом концентрации исходного раствора увеличивается масса адсорбированных ионов хрома на пористом материале, а при исходной концентрации более 300 мг/л растет степень полимеризации хрома в растворе и на поверхности сорбента;

3) при математическом выражении зависимости массы адсорбированного хрома от концентрации его в растворе (при постоянной массе каждого из используемых адсорбентов) выделяются три участка; первые начальные участки от 0 до 200 (300) мг/л хрома этой зависимости имеют, как правило, линейный характер; последующие два участка (от 200-300 до 600 мг/г и более 600 мг/л соответственно) описываются двумя различными логарифмическими зависимостями, что говорит о различных степенях полимеризации анионов хрома и более сложной ее форме на последующих участках ($Cr_nO_{3n+1}^{2-}$, где n изменяется от 1-2 до 5-6 и более);

4) для всех систем и концентраций хрома наибольшей скоростью адсорбции $\Delta C/\Delta t$ характеризуется начальный участок всех кинетических кривых от 0 до 24 ч.

При дальнейшем построении изотерм сорбции (выполненных при исходной концентрации 100 мг/л хрома) для сохранения единообразия установили единое время контакта 24 ч для всех сорбентов.

Изотермы адсорбции

Изотермы адсорбции хрома (зависимость адсорбции хрома от равновесной концентрации его в растворе) различными пористыми материалами приведены на рис. 3. Для всех остальных изучаемых пористых материалов характер изотерм схож и подтверждает преобладающее участие микро- и мезопор в адсорбции ионов хрома. Приведенные данные показывают достаточно высокую максимальную сорбционную емкость (СЕ) для всех адсорбентов (в мг хрома на 1 г адсорбента) от 25,06 до 49,8 мг/г:

49,8 для LS,	47,80 для LSB,	47,68 для БАУ-А,	45,06 для ASB ₃ ,
46,68 для ВРВ,	44,69 для ВР,	40,06 для ASB,	25,06 для ASB _{II} .

Более низкий результат по адсорбции хрома из водных растворов получен для образца ASB_{II}. Образец из коры пихты ASB_{II} был подвергнут пиролизу, но не прошел стадию активации парогазовой смесью при высоких температурах. Это служит подтверждением эффективности процесса активации при раскрытии пор сорбентов из древесного сырья.

Еще одно сопоставление относится к исходному сырью для получения адсорбентов.

1. Адсорбция хрома в системе, где в качестве исходного материала для получения сорбентов использованы отходы древесного сырья (LS и ВР), показали сопоставимые результаты адсорбции хрома с образцом БАУ-А, изготовленным из качественной древесины ствола березы без добавок древесных отходов. Это объясняется преимущественным преобладанием стволовой щепы в образцах. С увеличением доли веток, сучьев и др. относительно стволовой щепы (в отбираемом материале) можно ожидать некоторое понижение максимальной адсорбции хрома.

2. Адсорбенты, полученные из коры деревьев (ВРВ, LSB и ASB), отходов экстракционной переработки коры (ASB₃), в ряде случаев также не уступают БАУ-А по адсорбции хрома. Таким образом, отходы древесного сырья вполне могут конкурировать с промышленным сорбентом из высококачественной древесины.

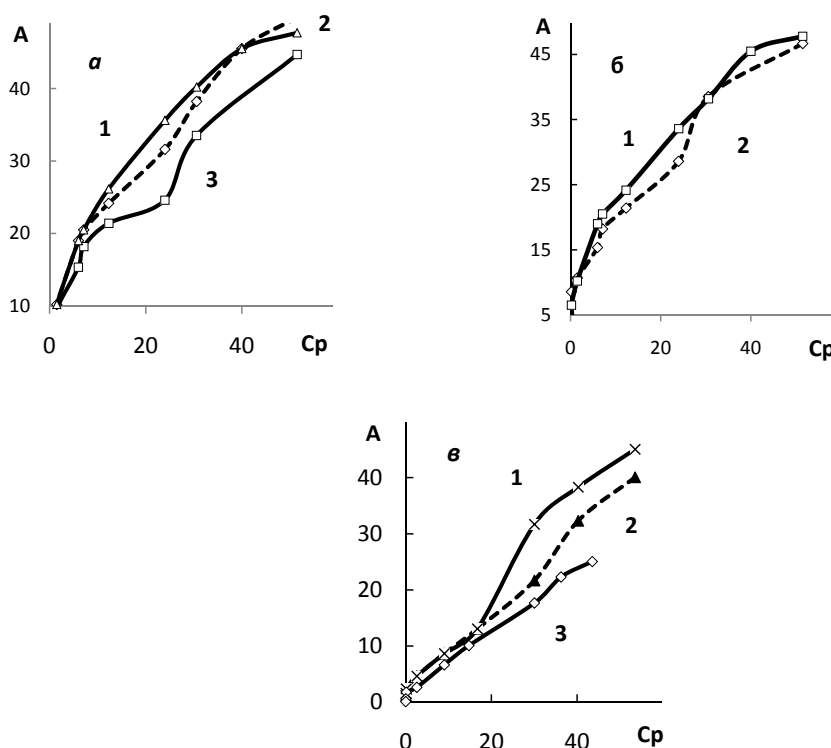


Рис. 3. Изотермы адсорбции хрома различными сорбентами: БАУ-А (а-1), LS (а-2), ВР (а-3), LSB (б-1), ВРВ (б-2), ASB₃ (в-1), ASB (в-2), ASB_{II} (в-3)

Выводы

Изучены пористые материалы из отходов лесозаготовок древесного сырья Красноярского края. Кора и щепа березы и лиственницы и кора пихты после пиролиза и активации показали высокие адсорбционные свойства при извлечении хрома (VI) из водных растворов: от 25,06 до 49,8 мг/г. Cr(VI) – высокотоксичный элемент большого числа производственных стоков и привлекает большое внимание современных исследователей.

Показана эффективность подбора pH среды для каждого сорбента, что позволило увеличить адсорбцию хрома как минимум в 1,8 раз и добиться 80-100 % извлечения хрома. Указанные системы «пористый материал – водный раствор хрома (VI)» имеют общие закономерности, а также особенности как в интервале оптимума pH среды, так и на этапе кинетических и изотермических исследований. Проведенный системный анализ литературы по теме исследования показал, что переработка древесного сырья и его отходов позволяют получить широкий спектр пористых материалов с различными характеристиками сорбции хрома(VI) из водных растворов от сотых долей до 147 мг хрома на 1 г сорбента.

Так, сопоставимые результаты получены авторами [40] для активного угля CZ-105: 40,40 мг хрома/г. Древесный уголь дуба, по данным работы [38], показал при pH 2,5 максимальную адсорбцию хрома – 46,17 мг/г. Древесный уголь белого тополя (*Populus alba*) (древесина термообработанная) имеет показатель 52,63 хрома на 1 г сорбента [41]. В работе [11] активный древесный уголь дополнительно модифицировали 0,1 н HNO₃, получили сорбент для хрома(VI) с высокими характеристиками при pH = 2 водной среды: 97,6 % (12,2 мг/г) – 96,3 % (24,07) – 94,2 % (35,3) – 92,7 % (46,4) – 89 % (66,75) при переходе от исходной концентрации раствора хрома от 50 к 100 – 150 – 200 – 300 мг/л соответственно.

Таким образом, можно заключить, что лишь некоторые из описанных в литературе сорбентов имеют сорбционную емкость, равную или превышающую описанным в данной работе сведениям. Можно сделать вывод, что пиролиз древесных отходов с последующей активацией – эффективный метод переработки отходов древесного сырья с выходом качественных сорбционных материалов. Исследуемые нами образцы из местного сырья можно внести в число перспективных адсорбентов для извлечения хрома из водных растворов.

Список литературы

1. Мамырбаев А.А. Токсикология хрома и его соединений. Актобе, 2012, 284 с. [Mamyrbaev A.A. Toxicology of chromium and its compounds. Aktobe. 2012. 284 p. (In Russ.)]
2. Нистратов А.В., Клушин В.Н., Ерофеева В.Б. Способ угледсорбционной очистки от хрома (VI) сточных вод гальванического производства. Сб. научных трудов SWorld. Материалы междунар. научно-практич. конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований, 2012». Одесса: Куприенко. 2012. Т. 9(1). С. 57-60. [Nistratov A.V., Klushin V.N., Erofeeva V.B. Method preadsorption purification from chromium (VI) in waste waters of galvanic production. Proc. scientific works SWorld. Proceedings of the international. scientific-practical. conference “Modern directions of theoretical and applied research 2012”. Odessa: Kuprienko. 2012. Vol. 9(1). P. 57-60. (In Russ.)]
3. Ситтиг М., Эмануэль Н.М. Извлечение цветных металлов и неорганических соединений из отходов. М.: Металлургия. 1985. 408 с. [Sittig M., Emanuele N.M. Extraction of

non-ferrous metals and inorganic compounds from waste. Moscow: Metallurgy. 1985. 408 p. (In Russ.)]

4. Гюльханданьян Е.М., Панов В.П., Маркова Т.И. Сокращение потерь хрома при производстве кожи. *Экология и промышленность России 2007*. № 4. С. 20-21. [Gyulkhandanyan E.M., Panov V.P., Markova T.I. Reduction of losses of chromium during the production of the skin. *Ecology and industry of Russia 2007*. No. 4. P. 20-21. (In Russ.)]

5. Ершов Ю.А., Плетнева Т.В. Механизмы токсического действия неорганических соединений. М.: Медицина. 1989. 272 с. [Ershov Yu.A., Pletneva T.V. Mechanisms of toxic action of inorganic compounds. Moscow: Medicine. 1989. 272 p. (In Russ.)]

6. Стародубова А.Т. Влияние хрома и других химических веществ на организм человека и животных. Алма-Ата. 1989. 124 с. [Starodubova A.T. The Influence of chromium and other chemicals on the human body and animals. Alma-Ata. 1989. 124 p. (In Russ.)]

7. Бек Р.Ю., Маслий А.И. Экологические проблемы гальванотехники в России. *Гальванотехника и обработка поверхности 1993*. Т. 1(2). С. 9-11. [Bek R.Yu., Maslii A.I. Environmental problems of electroplating of Russia. *Electroplating and surface treatment 1993*. Vol. 1(2). P. 9-11. (In Russ.)]

8. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. Под ред. В.Н. Кудрявцева. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Глобус, 2002. 352 с. [Vinogradov S.S. Environmentally safe galvanic production. Edited by V.N. Kudryavtseva. 2-e Izd. Rev. Moscow: Globe, 2002. 352 p. (In Russ.)]

9. Черноусов П.И. Проблемы шестивалентного хрома и пути их решения. Ч. 1. *Ресурсы. Технологии. Экономика. 2005(7)*. С. 15-20. [Chernousov P.I. The Problems of hexavalent chromium and their solutions. Part 1. *Resources. Technology. Economy 2005(7)*. P. 15-20. (In Russ.)]

10. Третинник В.Ю. Природные дисперсные материалы и перспективы их использования в технологии водоочистки. *Химия и технология воды 1999*. Т. 20. С. 34-42. [Tretinnik V.Yu. Natural particulate materials and prospects of their use in water-treatment technology. *Chemistry and technology of water 1999*. Vol. 20. P. 34-42. (In Russ.)]

11. Sunil H., Karthik K.V., Pradeep H.N., Mahesh Kumar Shetty. Removal of Chromium (VI) metal ions from waste water using alternative adsorbent – A comparative study. *International Journal of Scientific and Publication 2014*. Vol. 4(3). P. 1-8.

12. Sara Khatoon, Jamil Anvar, Mukhtar-ul-Hassan, Rubina Faroog, Hafza Bushra Fatima and Hafiza Naila Khalid. Removal of Cr(VI) by Biosorption of Eucalyptus Bark. *World Applied Sciences Journal. 2009*. Vol. 6(12). P. 1638-1643.

13. Багаева А.И., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Исследование экстрактов из отходов деревопереработки (опилки коры дуба) для удаления ионов хрома (VI) из модельных растворов. *Вестник Казанского технологического университета 2011(14)*. С. 74-79. [Bagaeva A.I., Stepanov S.V., Shaihiiev I.G. The Study of extracts from wastes of wood processing (sawdust of oak bark) to remove ions of chromium (VI) from model solutions. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2011(14)*. P. 74-79. (In Russ.)]

14. Olayinka Kehinde O., Adetunde Oluwatoyin T., Oyeyiola Aderonke O. Comparative analysis of the efficiencies of two low cost adsorbents in the removal of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solution. *African Journal of Environmental Science and Technology 2009*. Vol. 3(11). P. 360-369.

15. Aliabadi M., Khazae I., Fakhræ H, Mousavian M.T.H. Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by using low-cost biological wastes: equilibrium and kinetic studies. *Int. J. Environ. Sci. Technol* 2012(9). P. 319-326.

16. Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Лоро Ф., Клозе В., Шинкель А. Особенности пиролиза древесины лиственницы и свойства получаемых углей. *Хвойные бореальной зоны 2003(1)*. С. 91-95. [Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N., Loro F., Klose V., Shinkel A. Peculiarities of pyrolysis of larch wood and the properties of the resulting coal. *Conifers of the boreal zone 2003(1)*. P. 91-95. (In Russ.)]

17. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Веприкова Е.В., Иванченко Н.М. Методы получения пористых материалов из лигнина и древесной коры (обзор). *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2015(8). С. 232-255. [Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Veprikova E.V., Ivanchenko N.M. Methods of obtaining porous materials from lignin and bark (review). *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2015(8). P. 232-255. (In Russ.)]

18. Головин Ю.Г., Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н., Винк В.А., Головина В.В., Еремина А.О., Рудковский А.В. Активация древесного угля в аппаратах кипящего слоя. *Химия в интересах устойчивого развития* 1996. Т. 4(3). С. 193-199. [Golovin Yu.G., Shchipko M.L., Kuznetsov B.N., Vink A.V., Golovin V.V., Eremina A.O., Rudkovsky A.V. Activation of charcoal in the apparatus of fluidized bed. *Chemistry for sustainable development* 1996. Vol. 4 (3). P. 193-199. (In Russ.)]

19. Рудковский А.В., Щипко М.Л., Головина В.В., Еремина А.О., Левданский В.А., Полежаева Н.И., Кузнецов Б.Н. Получение активных углей из коры пихты и остатков ее экстракционной переработки. *Химия растительного сырья* 2003(1). С. 97-100. [Rudkovsky A.V., Shchipko L.M., Golovina V.V., Eremina A.O., Levdansky V.A., Polezhaeva N.I. and Kuznetsov B.N. Obtaining active coals from the bark of the fir and the remnants of its extraction processing. *Chemistry of vegetable raw materials* 2003(1). P. 97-100. (In Russ.)]

20. Еремина А.О., Головина В.В., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Рудковский А.В. Исследование свойств пористых углеродных материалов из коры лиственницы в сорбции фенола и тяжелых металлов. *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всероссийской конференции 24-26 апреля 2012 г. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та. 2012. С. 452-454. [Eremina A.O., Golovina V.V., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N., Rudkovsky A.V. The Study of the properties of porous carbon materials from the bark of larch in the sorption of phenol and heavy metals. *New achievements in chemistry and chemical engineering plant materials: materials of the V All-Russian conference on April 24-26, 2012, Barnaul: Publishing house Alt. Univ. 2012. P. 452-454. (In Russ.)]**

21. Патент 2051096 РФ. Способ получения активированного угля. Щипко М.Л., Янголов О.В., Кузнецов Б.Н.. БИ. 1995. № 36. [Patent 2051096 of the Russian Federation. A method of producing activated carbon. Shchipko M.L., Iangolov O.V., Kuznetsov, B.N.. ВИ. 1995. No. 36. (In Russ.)]

22. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. Пер. с польского И.В. Матвеевой и А.А. Немодрука. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Мир, 1971. С. 450-453. [Marchenko Z. Photometric determination of elements. Per. Polish I.V. Matveeva and A.A. Nemodruk. Under the editorship of Yu.A. Zolotov. Moscow: Mir, 1971. P. 450-453. (In Russ.)]

23. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск. 1995. 518 с. [Fenelonov V.B. Porous carbon. Novosibirsk, 1995. 518 p. (In Russ.)]

24. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с. [Kinle H., Bader E. Active carbons and their industrial applications. L.: Chemistry, 1984. 216 p. (In Russ.)]
25. Колышкин Д.А. Активные угли. Справочник. Л.: Химия, 1985. 56 с. [Kolyshkin D.A. Active coals. Reference.L.: Chemistry, 1985. 56 p. (In Russ.)]
26. Воропанова Л.А., Рубановская С.Г. Использование древесных опилок для очистки сточных вод от хрома (VI). *Химическая промышленность 1998(1)*. С. 22-24. [Voropanova L.A., Rubanovskaya S.G. The Use of sawdust for wastewater treatment from chromium (VI). *Chemical industry 1998(1)*. P. 22-24. (In Russ.)]
27. Воропанова Л.А., Гетоева Е.Ю. Закономерности сорбции хрома (VI) из водных растворов на ионите АМ-26. *Журнал прикладной химии 2001*. Т. 74(1). С. 25-28. [Voropanova L.A., Getoeva E.Yu. Regularities of sorption of chromium (VI) from aqueous solutions on ion-exchanger АМ-26. *Journal of applied chemistry 2001*. Vol. 74(1). P. 25-28. (In Russ.)]
28. Zainul Akmar Zakaria, Marlini Suratman, Nurfadilah Mohammed, Wan Azlina Ahmad. Chromium (VI) removal from aqueous solution by untreated rubber wood cawdust. *Desalination 2009*. Vol. 244. P. 109-121.
29. Аоыма М., Tsuda M. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by larch bark. *Wood Science and Technology 2001*. Vol. 35. P. 425-434.
30. Attia A.A., Khedr S.A., Elkholy S.A. Adsorption of chromium ion (VI) by acid activated carbon. *Brazilian Journal of Chemical Engineering 2010*. Vol. 279(1). P. 183-193.
31. Blazquez G., Hernainz F., Calero M., Martin-Lara M.A., Tenorio G. The effect of pH on the biosorption of Cr(III) and Cr(VI) with olive stone. *Chemical Engineering Journal*. 2009. Vol. 148. P. 473-479.
32. Ansari R., Khoshbakht N. Fahim. Application of polypyrrole coated on wood sawdust for removal of Cr(VI) ion from aqueous solution. *Reactive and Functional Polymers 2007*. Vol. 67. P. 367-374.
33. Gebrehawaria G., Hussen A., Rao V.M. Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution using Barks of Acacia albida and leaves of Euclea schimperii. *Int. Environ. Sci. Technol. 2015(12)*. P. 1569-1580.
34. Головина В.В., Еремина А.О., Щипко М.Л. Адсорбция ионов хрома на сорбционных материалах из бурого угля. Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты. Доклады XII научн.-практич.конф. Кемерово: Кузбасский гос.техн. ун-т., 2009. С. 43-45. [Golovin V.V., Eremina A.O., Shchipko M.L. Adsorption of chromium ions on the sorption materials from brown coal. Chemistry – XXI century: new technologies, new products. Reports of the XII sci.-practical. Conf. Kemerovo: Kuzbass state technical Univ. 2009. P. 43-45. (In Russ.)]
35. Domingos I., Esteves B., Figueirinha A., Cruz-Lopes Luisa P., Ferreira J., Pereira H. Chromium Adsorption by Modified Wood. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering 2014*. Vol. 8(6). P. 574-576.
36. Senthilnathan Ulaganathan, Venkatesan Govindan. Removal of chromium from aqueous solutions using Derris indica wood based activated carbon. Adsorption batch studies. *Environment Protection Engineering 2013*. Vol. 39(3). P. 21-29.

37. Muriuki Cecilia W., Mutwiwa Urbanus N., Home Patrick G., Kilonzo Fidelis N. Adsorption of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Acacia Tree (*Acacia tortilis*) Charcoal. *Journal of Sustainable Research in Engineering*, 2014. Vol. 1(3). P. 30-38.

38. Pehlivan E., Kahraman H., Pehlivan E. Sorption Equilibrium of Cr(VI) ions on oak wood charcoal (Carbo Ligni) and charcoal ash as low- cost adsorbents. *Fuel Processind Technology* 2011. Vol. 92. P. 65-70.

39. Fenjie Niu, Shuangquan Yao, Shuangxi Nie, Chengrong Qin, Hongxiang Zhu, Shuangfei Wang. Optimum Condition for the Removal of Cr(VI) using Modified Eucalyptus Bark. *BioResources* 2014. Vol. 9(4). P. 6981-6997.

40. Ankica Radjenovic, Gordana Medunic. Adsorptive removal of Cr(VI) from aqueous solution by carbon black. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 2015. Vol. 50(1). P. 81-88.

41. Maryam Shahverdi, Esmacil Kouhgard, Bahman Ramavandi. Characterization, kinetic and isotherm data for Cr(VI) removal from aqueous solution by *Populus alba* biochar modified by a cationic surfactant. *Published online 2016. Aug 31. doi: 10.1016/j.dib.2016.08.051.*