

EDN: RFQOGO

УДК 547.992.3; 634.0.86

The Effect of Thermal-Alkaline Activation of Larch Bark with NaOH on the Structure and Sorption Properties of the Obtained Active Carbons

Nadezhda M. Mikova*, Ivan P. Ivanov,
Anatoliy M. Zhizhaev and Boris N. Kuznetsov
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 03.07.2024, received in revised form 04.08.2024, accepted 05.08.2024

Abstract. The influence of the method of thermal-alkaline activation of biochars from larch bark with NaOH on the formation of the porous structure of active carbons was established. A comparison was made of the textural characteristics and sorption properties of the active carbon samples obtained by thermal-alkaline activation of the original and carbonized larch bark. The possibility of regulation of the textural, morphological and sorption properties of active carbons by varying the method of thermal alkaline activation of the bark is shown. The most effective development of the porous structure of active carbons was observed after thermal-alkaline activation (800 °C, 20 % NaOH) of larch bark subjected to carbonization at temperatures 400 °C and 600 °C. The specific surface area of these samples reaches to 546 m²/g and 501 m²/g, respectively. Active carbons obtained by thermal-alkaline activation (800 °C, 10 % and 20 % NaOH) of the original bark have less developed specific surface area (260 and 380 m²/g, respectively). Pre-carbonization of the bark also helps to increase more than double the yield of active carbons (61.3–83.2 % wt.) compared their yield from non-carbonized bark (29.6–32.4 % wt.). The best adsorption capacity in relation to benzene (350 mg/g) is demonstrated by a sample of active carbon obtained by thermal-alkaline activation of bark, pre-carbonized at 400 °C, and in terms of methylene blue sorption (94 mg/g) – by a sample obtained from bark pre-carbonized at 600 °C.

Keywords: larch bark, biochar, thermo- alkaline activation NaOH, porosity, morphology, adsorption properties.

Acknowledgments. The study was carried out within the framework of the state assignment for the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC Krasnoyarsk Scientific Center of SB

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

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

RAS (Budget Project FWES-2021–0017). The work used the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FRC Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS.

Citation: Mikova N. M., Ivanov I. P., Zhizhaev A. M., Kuznetsov B. N. The effect of thermal-alkaline activation of larch bark with NaOH on the structure and sorption properties of the obtained active carbons. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 407–418. EDN: RFQOGO



Влияние термощелочной активации NaOH коры лиственницы на структуру и сорбционные свойства полученных активных углей

**Н. М. Микова, И. П. Иванов,
А. М. Жижаяев, Б. Н. Кузнецов**

*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Установлено влияние способа термощелочной активации NaOH биоуглей из коры лиственницы на формирование пористой структуры активных углей. Проведено сопоставление текстурных характеристик, морфологических и сорбционных свойств активных углей, полученных путем термощелочной активации исходной и карбонизованной коры лиственницы. Показана возможность регулирования текстурных, морфологических и адсорбционных свойств активных углей путем вариации способа термохимической активации коры. Наиболее эффективное развитие пористой структуры активных углей наблюдалось при активации NaOH коры лиственницы, подвергнутой карбонизации при температурах 400 и 600 °С. Удельная поверхность этих образцов составляет 546 и 501 м²/г соответственно. Активные угли, полученные термощелочной активацией (800 °С, 10 % и 20 % NaOH) исходной коры лиственницы, имеют менее развитую удельную поверхность (260 м²/г и 380 м²/г соответственно). Предварительная карбонизация коры также способствует повышению более чем вдвое выхода активированных активных углей (61.3–83.2 мас%) по сравнению с их выходом при использовании исходной коры (29.6–32.4 мас%). Методом СЭМ установлено, что морфология активных углей из коры лиственницы зависит от способа их получения. Лучшую адсорбционную способность по отношению к бензолу (350 мг/г) демонстрирует образец активного угля, полученный щелочной активацией коры, предварительно карбонизованной при 400 °С, а по сорбции метиленового синего (94 мг/г) – образец активного угля, полученный из коры, карбонизованной при 600 °С.

Ключевые слова: кора лиственницы, биоуголь, термощелочная активация NaOH, пористость, морфология, адсорбционные свойства.

Благодарности. Работа выполнена в рамках Государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, проект FWES-2021–0017. В исследовании использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Микова Н. М., Иванов И. П., Жижаев А. М., Кузнецов Б. Н. Влияние термощелочной активации NaOH коры лиственницы на структуру и сорбционные свойства полученных активных углей. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 407–418. EDN: RFQOGO

Введение

Древесная кора образуется в огромных количествах при механической и химической переработке древесины [1]. Кора содержит разнообразные химические вещества, которые можно использовать в самых разных областях: от фармацевтики до производства «зеленых» полимеров и углеродных материалов [2, 3]. Доступность и относительная дешевизна отходов древесной коры делает их неисчерпаемым возобновляемым ресурсом для получения широко востребованных пористых углеродных материалов [3, 4]. Следует полагать, что в ближайшие годы потребность в таких материалах будет постоянно возрастать в процессах очистки воды и газообразных выбросов [5].

Среди различных видов коры хвойных пород деревьев кора лиственницы отличается высоким содержанием ароматических компонентов – лигнина и экстрактивных веществ, представленных в основном конденсированными танинами, содержание которых достигает 12–15 % [2, 6]. По сравнению с другими породами хвойных пород, суммарное содержание танинов и лигнина в коре *Larix Sibirica* является сопоставимым или выше, чем в коре сосны (*Pinus sylvestris*) или ели (*Picea abies*) [7], что может способствовать повышению выхода биоуглей при карбонизации коры. Кроме того, исходная кора лиственницы по сравнению с другими имеет более пористую и рыхлую структуру с относительно высокой долей пробковых клеток [8]. Эти морфологические особенности её строения способствуют лучшему проникновению во внутренние поры коры растворов активирующих реагентов, тем самым облегчая активацию и способствуя развитию пористости получаемых активных углей [9].

Ранее нами были синтезированы и изучены микропористые углеродные материалы с высокой удельной поверхностью щелочной активацией лигноцеллюлозной биомассы с использованием расплавов щелочных гидроксидов KOH и NaOH [10, 11]. Однако для развития микропористости в активированном углеродном материале необходимо использовать достаточно большое количество щелочной добавки [12, 13]. Это увеличивает количество щелочного реагента, способствует коррозии оборудования, создаёт опасность загрязнения окружающей среды значительным объемом промывных вод и накапливанию нежелательных примесей в углеродном материале. Поэтому снижение содержания активирующего агента является актуальной задачей при разработке эффективных способов активации углеродсодержащих материалов.

Пропитка лигноцеллюлозных материалов растворами соединений калия и натрия позволяет снизить содержание щелочного агента и обеспечить относительно однородное его распределение не только по поверхности, но и по всему объему материала, что способствует эффективному развитию пористости в ходе последующей термохимической активации и увеличению выхода конечного продукта.

Соединения калия (гидроксиды, карбонаты) являются эффективными активирующими агентами в процессах карбонизации различных видов биомасс с получением высокопористых углеродных материалов [14–16] и могут играть важную роль в развитии пористости при химической активации углеродсодержащих материалов. Также использование NaOH вместо KOH является предпочтительным из-за его меньшей стоимости. Следует отметить, что имеются определенные различия в каталитическом действии KOH и NaOH при активации биомассы [15]. Активирующее действие KOH наиболее полно проявляется в случае углеродных материалов с упорядоченной структурой. В отличие от этого NaOH способствует развитию пористости при активации менее упорядоченных углеродсодержащих материалов [13, 16].

Цель проведения настоящего исследования состояла в установлении влияния добавок гидроксида натрия, нанесенных методом пропитки на кору лиственницы и биоугли, полученные карбонизацией коры при температурах 400–800 °С, на пористую структуру, морфологию и сорбционные свойства полученных активных углей.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали кору деревьев лиственницы сибирской (*Larix Sibirica*), произрастающих в окрестностях г. Красноярска (фракция 0.25–0.5 мм, влажность 6 %). Химический состав коры (% мас): целлюлоза – 25,3; лигнин – 38,8; полисахариды – 37,9 (в том числе легкогидролизуемые 13,2; трудногидролизуемые 24,7, экстрактивные – 19,6; зола – 2,8). Элементный состав коры лиственницы (КЛ): С – 49.28; Н – 5.68; N – 1.12; О – 43.92 (% мас).

Используемый в работе метод модифицирования коры лиственницы основывался на её пропитке (по влагоемкости) 10 и 20 %-ными водными растворами NaOH с последующей сушкой и карбонизацией при температуре 800 °С. Активированные NaOH углеродные образцы из исходной коры были обозначены с учетом использованных количеств NaOH: АКЛ/NaOH-10, АКЛ/NaOH-20. В качестве образца сравнения использовали немодифицированную кору лиственницы (АКЛ-0).

Предварительную термическую обработку коры до требуемой температуры осуществляли в продуваемой аргоном электрической печи при скорости подъема температуры 10 °С/мин и выдержке 0.5 ч при конечной температуре (400–800 °С). Полученные образцы биоуглей обозначали как (КЛ-х), где х – температура карбонизации.

Карбонизацию образцов биоуглей с нанесенным NaOH проводили в проточном реакторе из нержавеющей стали объемом 0.9 л, помещенном в трубчатую электрическую печь. Нагрев осуществляли со скоростью 10%/мин в потоке аргона, подаваемого со скоростью 60 л/ч. Выдержка при температуре 800 °С во всех случаях составляла 0.5 ч, затем образцы охлаждали в атмосфере аргона. Отмывку от неорганических примесей карбонизованных смесей проводили 1М раствором HCl, затем горячей (70 °С) дистиллированной водой до отсутствия следов ионов хлора в промывных водах. Полученные углеродные образцы биоуглей обозначали как КЛ-х/NaOH-у, где х – температура карбонизации коры, у – количество введенной щелочи (10–20 мас%).

Элементный состав исследуемых образцов определяли с использованием CHNS- анализатора *Vario EL Cube* (Elementar, Германия) при температуре печи сжигания 1150 °С. Масса образца составляла 3–5 мг.

Текстурные характеристики Na-активированных образцов рассчитывали из изотерм адсорбции и десорбции азота, полученных при –196 °С в диапазоне относительных давлений

P/P_0 от 0.005 до 0.995 с использованием адсорбционного автоматического анализатора ASAP 2020 (Micromeritics). Перед измерением углеродные образцы предварительно дегазировали под вакуумом при температуре 250 °С в течение 12 ч. Для характеристики пористой структуры образцов использовали следующие параметры: удельную площадь поверхности, определённую методом Брунауэра–Эммета–Теллера ($S_{\text{БЭТ}}$), и суммарный объем пор ($V_{\text{пор}}$), рассчитанный по объему сорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 \geq 0.995$. Распределение мезопор по размерам определяли методом Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН).

Морфологию углеродных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) по изображениям в обратно отраженных электронах с использованием настольного сканирующего электронного микроскопа ТМ-4000 Plus (Hitachi) и во вторичных электронах с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения S 5500 (Hitachi). Микрорентгеноспектральный анализ химического состава образцов (РСА) в определенных областях поверхности выполнен в соответствии с описанием в Приложении (см. Supplementary).

Сорбционную активность углеродных образцов по отношению к бензолу проводили в стационарных условиях заполнения пор сорбента парами бензола (в эксикаторе). Количество поглощенного бензола рассчитывали исходя из разницы массы сорбента до и после сорбции спустя 24 ч.

Изучение сорбционной способности образцов по отношению к красителю метиленовому синему (МС) проводили в водных растворах. Количество сорбированного маркерного вещества рассчитывали по разнице концентрации МС до и после сорбции с использованием фотометра КФК-3 (Россия) при длине волны 664 нм.

Результаты и обсуждение

Элементный состав исходных и активированных NaOH биоуглей из коры лиственницы приведен в табл. 1.

С ростом температуры карбонизации наблюдается последовательное возрастание в образцах исходных биоуглей относительного содержания углерода (от 71.82 до 87.56 % мас) и снижение содержания кислорода (от 23.73 до 8.93 % мас). Одновременно происходит уменьшение выхода биоугля с 49.4 до 35.8 % мас. О повышении степени обуглероженности материала по мере повышения температуры карбонизации коры от 400 до 800 °С свидетельствует снижение атомного отношения Н/С от 0.54 до 0.28 [17].

Термоактивация при 800 °С биоуглей, обработанных NaOH, приводит к изменению их элементного состава. Атомное отношение Н/С в активированных щелочью образцах биоуглей при этом уменьшается от 0.33 до 0.20, что свидетельствует о высокой степени их карбонизации [17].

Пористая структура активированных NaOH биоуглей из коры лиственницы

Сопоставлено влияние обработок 10 % и 20 % растворами NaOH исходной и карбонизованной при 800 °С коры лиственницы на пористую структуру полученных активных углей. Характеристики пористой структуры углей, полученных термощелочной активацией коры лиственницы, были определены методом БЭТ (табл. 2).

Наиболее развитую удельную поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) имеет образец, полученный карбонизацией коры, обработанной коры 20 % раствором NaOH (380 м²/г). В этом образце относительная доля объема микропор составляет 76,0 %, а средний размер пор – 2,2 нм. Обработка коры 10 %

Таблица 1. Выход и элементный состав образцов биоуглей, полученных из коры лиственницы

Table 1. Yield and elemental composition of biochar samples, obtained from larch bark

Образец	N [%]	C [%]	H [%]	O _{dif} [%]	H/C (ат.)	Выход, % мас
Образцы биоуглей из коры лиственницы						
КЛ-400	1.21	71.82	3.24	23.73	0.54	49.4
КЛ-600	1.40	85.02	2.95	11.63	0.42	38.6
КЛ-800	1.45	87.56	2.06	8.93	0.28	35.8
Образцы биоуглей, активированные NaOH при 800 °С						
КЛ-400/NaOH-10	1.91	82.38	2.27	13.44	0.33	65.8
КЛ-400/NaOH-20	2.00	83.51	2.03	12.46	0.29	61.3
КЛ-600/NaOH-20	1.53	76.64	1.38	20.45	0.22	66.0
КЛ-800/NaOH-10	1.31	79.67	1.36	17.66	0.20	83.2
КЛ-800/NaOH-20	1.36	75.66	1.30	11.68	0.21	74.0

Таблица 2. Характеристики пористой структуры активированных углей, полученных карбонизацией при 800 °С коры лиственницы, модифицированной NaOH

Table 2. Characteristics of the porous structure of activated carbons, obtained by carbonization at 800 °С larch bark modified with NaOH

Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	S _{микр} , м ² /г	V _{общ} , см ³ /г	V _{микр} , см ³ /г	V _{мез} , см ³ /г	D _{микр} , нм	D _{мез} , нм	Сорбция C ₆ H ₆ , мг/г	Выход % мас
АКЛ-0	190	168	0.11	0.08	0.03	2.46	8.05	110	35.8
АКЛ/ NaOH-10	260	207	0.19	0.10	0.09	3.94	20.1	190	32.4
АКЛ/ NaOH-20	380	288	0.22	0.17	0.06	2.21	7.35	208	29.6

раствором NaOH оказывает менее выраженное влияние на развитие её пористой структуры при карбонизации. Удельная поверхность образца КЛ/NaOH-10 составляет 260 м²/г, а средний размер пор – 3.94 нм. Объем мезопор в этом образце составляет около 47.4 %.

Следует отметить, что удельная поверхность карбонизированной при 800 °С немодифицированной коры лиственницы равна 190 м²/г. Таким образом, активация 20 % раствором NaOH позволяет в два раза увеличить удельную поверхность и общий объем пор образца полученного активного угля. Термощелочная активация коры лиственницы повышает почти в два раза их сорбционную способность к поглощению паров бензола (190–208 мг/г).

Предварительная карбонизация коры лиственницы была использована в качестве способа трансформации ее химического состава и структуры. Увеличение температуры карбонизации коры лиственницы с 400 до 600 и 800 °С повышает удельную поверхность получаемых биоуглей с 98 до 126 и 190 м²/г и пористый объем с 0.08 до 0.09 и 0.11 г/см³.

Для улучшения текстурных характеристик биоуглей из коры лиственницы использовали их термощелочную активацию NaOH. В табл. 3 приведены текстурные характеристики образцов, полученных активацией при 800 °С биоуглей из коры лиственницы, обработанных 10 % и 20 % NaOH.

Таблица 3. Характеристики пористой структуры биоуглей из коры лиственницы, активированных NaOH при 800 °С (данные метода БЭТ)

Table 3. Characteristics of the porous structure of biochar from larch bark activated NaOH at 800 °C (data of the BET method)

Образец биоугля	Характеристики параметров пористости								
	СБЭТ м ² /г	Смкр. м ² /г	Свнеш. м ² /г	Вобщ. см ³ /г	Вмкр см ³ /г	Вмез. см ³ /г	Дмкр нм	Дмез. нм	Сорбция бензола мг/г
КЛ-400/ NaOH-10	490	426	63	0.24	0.17	0.06	1.93	4.49	200
КЛ-400/ NaOH-20	546	467	79	0.29	0.19	0.11	2.15	5.44	350
КЛ-600/ NaOH-20	501	457	45	0.25	0.20	0.05	2.00	3.94	273
КЛ-800/ NaOH-10	192	155	34	0.11	0.07	0.05	2.28	4.53	134
КЛ-800/ NaOH-20	410	361	49	0.23	0.16	0.08	2.13	3.99	172

Образцы активированных биоуглей существенно различаются по своим текстурным параметрам. Наиболее высокую удельную поверхность (546 м²/г) и общий объем пор (0.29 см³/г) имеет образец КЛ-400/NaOH-20. Использование стадии предварительной карбонизации коры перед щелочной активацией приводит к получению более упорядоченного углеродного материала и, следовательно, менее реакционноспособного в процессе активации. О том, что термическая предобработка углеродсодержащих материалов снижает их реакционную способность при последующей активации, отмечали авторы [18]. С повышением температуры карбонизации коры лиственницы до 800 °С структура полученного биоугля становится менее реакционноспособной для активации NaOH, что приводит к снижению удельной поверхности и объема пор полученного активного угля (табл. 3).

Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с описанными в литературе сведениями по активации NaOH лигноцеллюлозного сырья различной природы [12], указывающими на то, что активирующий эффект NaOH наиболее выражен по отношению к углеродным материалам с разупорядоченной структурой и большим содержанием функциональных групп.

Предварительная карбонизация коры лиственницы способствует повышению более чем вдвое выхода активных углей по сравнению с их выходом из термически необработанной коры (табл. 1 и 2). На развитие пористой структуры биоугля при его термощелочной активации влияет количество используемого NaOH. При введении меньшего количества щелочи (10 % раствор) не достигается эффекта активации в образце биоугля КЛ-800/NaOH-10, и его удельная поверхность остается такой же, как в случае исходного биоугля (192 м²/г).

При анализе формы изотермы адсорбции-десорбции азота (–196 °С) можно сделать определенные выводы о характере пористой структуры активированных биоуглей (рис. 1).

Следует отметить, что форма изотерм 1–3 адсорбции азота на активированных биоуглях соответствует монослойной-многослойной адсорбции на микро-/мезопористых материалах (смешанный I–IV тип пористых материалов, согласно классификации IUPAC) [19]. Изотерма образца КЛ-400/NaOH-20 (рис. 1–1) имеет наиболее выраженную петлю гистерезиса типа H1 при P/P₀ в диапазоне от 0.4 до 1. Такая форма изотермы в большей степени отвечает IV типу и свойственна мезопористым материалам. Более крутой адсорбционный «хвост» при высоком

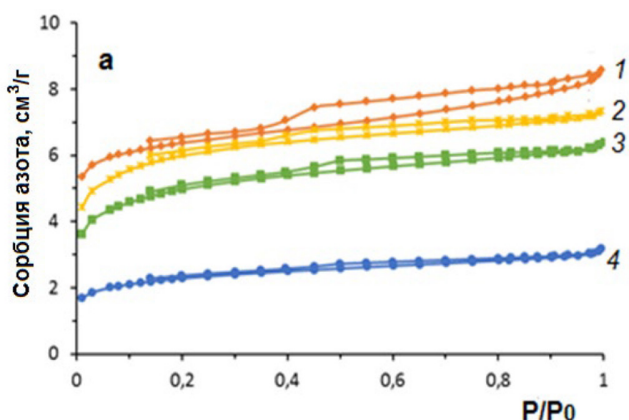


Рис. 1. Изотермы сорбции N₂ при –196 °С на образцах активированных биоуглей: 1 – КЛ-400/NaOH-20; 2 – КЛ-600/NaOH-20; 3 – КЛ-800/NaOH-20; 4 – КЛ-800/NaOH-10

Fig. 1. Isotherms of N₂ sorption at –196 °C on activated carbon samples: 1 – KL-400/NaOH-20; 2 – KL-600/NaOH-20; 3 – KL-800/NaOH-20; 4 – KL-800/NaOH-10

относительном давлении $P/P_0 \geq 0.9$ свидетельствует о наличии макропор в этом образце [19]. Изотерма 4 имеет выход на плато практически без петли гистерезиса, что характеризует образец КЛ-800/NaOH-10 как микропористый, с однородным и узким распределением пор по размерам. Однако этот образец имеет самые низкие значения удельной поверхности ($192 \text{ м}^2/\text{г}$) и объема микропор ($0.07 \text{ см}^3/\text{г}$).

Сорбционная емкость по бензолу активированных биоуглей коррелирует со степенью развития их пористой структуры и достигает максимального значения для образца КЛ-400/NaOH-20 ($350 \text{ мг}/\text{г}$), который имеет наиболее высокие значения удельной поверхности ($546 \text{ м}^2/\text{г}$) и общего объема пор ($0.29 \text{ см}^3/\text{г}$) (табл. 2). Данный образец характеризуется также высоким содержанием макропор и транспортных пор, вероятно, способствующих полислоистой адсорбции паров бензола. Анализ литературных данных показывает, что характер сорбции на поверхности активированных биоуглей может зависеть не только от особенностей их пористой структуры, но и от химического состояния поверхности [20].

Морфология биоуглей из коры лиственницы

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выявлены морфологические особенности образцов исходных и активированных биоуглей, полученных из коры лиственницы. Повышение температуры карбонизации коры от 400 до 800 °С приводит к укорочению и разрыхлению углеродных волокон на поверхности биоугля (рис. 2).

Значительные изменения в микроструктуре биоуглей происходят в результате их термощелочной активации NaOH при 800 °С. СЭМ-изображения активированных NaOH образцов биоуглей из коры лиственницы, карбонизованных при температурах 400 °С (а), 600 °С (б) и 800 °С (в), приведены на рис. 3. Для образца КЛ-400/NaOH-20 (рис. 3а) характерна вспененная структура с порами преимущественно однородной сферической формы и размерами 25–50 нм. Микроструктура образца КЛ-600/NaOH-20 сформирована неоднородными губчатыми структурами с разупорядоченным типом пор: имеются наноразмерные поры (размером менее 50 нм)

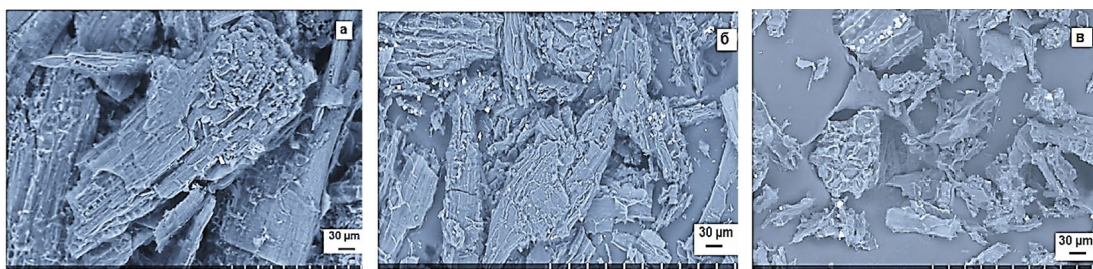


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов биоуглей из коры лиственницы, карбонизованной при различных температурах: а – 400 °С; б – 600 °С; в – 800 °С. Увеличение в 150 раз

Fig. 2. SEM images of biochar samples from larch bark carbonized at different temperatures: a – 400 °C; b – 600 °C; c – 800 °C. Magnification 150 times

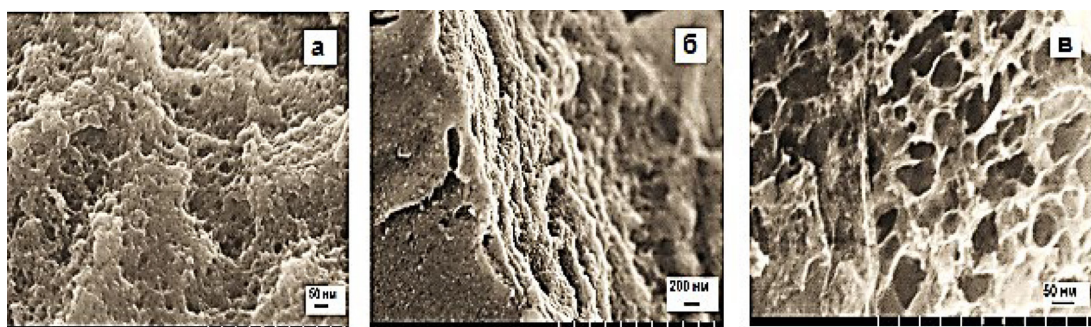


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов биоуглей, активированных NaOH: а – КЛ-400/ NaOH-20; б – КЛ-600/ NaOH-20; в – КЛ-800/NaOH-20. Увеличение: а, в – $\times 100\,000$; б – $\times 20\,000$

Fig. 3. SEM images of samples of biochars activated with NaOH: a – KL-400/NaOH-20; b – KL-600/NaOH-20; c – KL-800/NaOH-20. Magnification: a, c – $\times 100,000$; b – $\times 20,000$

и отдельные извилистые каналы субмикронного размера (рис. 3б). Образец КЛ-800/NaOH-20 (рис. 3в) имеет пористую структуру с частично открытыми искаженного вида порами ячеистого типа с размерами от нескольких десятков до сотни нанометров.

Рентгенофлуоресцентным анализом на поверхности NaOH-активированных углеродных образцов, приготовленных с использованием биоугля КЛ-800, обнаружено помимо углерода как основного элемента структуры, присутствие кислорода и натрия, предположительно в виде Na_2CO_3 . Карты распределения элементов по поверхности образца биоугля из коры лиственницы КЛ-800/NaOH-20 представлены на рис. S 4 (дополнительные материалы). Предполагается, что в активированных NaOH углеродных материалах натрий может присутствовать в форме гидратированных ионов Na^+ , связанных с функциональными кислородсодержащими группами, такими как карбоксильные и фенольные [21].

Сорбция метиленового синего активированными биоуглями

Сорбционные свойства активированных NaOH биоуглей из коры лиственницы были изучены с использованием модельного маркера – метиленового синего (МС). Данные о сорбционной активности образцов приведены в табл. 4. Характер динамики сорбции МС на образцах различных биоуглей отличается. На образцах биоуглей, активированных при 400 °С, основное

Таблица 4. Сорбционная активность активированных NaOH биоуглей из коры лиственницы по отношению к МС

Table 4. Sorption activity of NaOH-activated biochars from larch bark in relation to MB

Образец биоугля	Сорбция МС, ч (мг/г)				
	1	2	3	5	24
КЛ-400/NaOH-10	17.6	20.3	26.1	27.4	29.2
КЛ-400/NaOH-20	23.1	27.2	30.2	30.5	30.6
КЛ-600/NaOH-20	39.6	58.8	70.7	92.4	94.0
КЛ-800/NaOH-10	21.8	31.3	40.7	46.8	60.8
КЛ-800/NaOH-20	31.7	53.3	62.3	64.2	74.1

количество красителя адсорбируется в течение 1–2 часов (табл. 4). Сорбционная ёмкость последних немного возрастает в течение последующих 24 ч.

Образец КЛ-600/NaOH-20 обладает лучшей адсорбционной способностью (94 мг/г), вероятно, благодаря своей развитой мезо-/микропористой структуре и высокой удельной поверхности [22]. Данный образец имеет протяженную канальную структуру с набором пор разной формы: щелевидных и круглых, обеспечивающих условия для быстрого переноса крупных молекул красителя МС [16]. Более полная трактовка особенностей адсорбции молекул красителя на углеродных поверхностях требует дополнительного изучения.

Заключение

Продемонстрирована возможность использования модифицированной NaOH коры лиственницы для получения активных углей с развитой пористой структурой. Проведено сопоставление текстурных характеристик активных углей, полученных из коры лиственницы двумя различными методами: термообработкой коры, пропитанной растворами NaOH, и термообработкой биоуглей из коры лиственницы, пропитанных растворами NaOH.

Установлено, что использование термощелочной активации биоуглей приводит к формированию более развитой пористой структуры получаемых активных углей (удельная поверхность 490–568 м²/г) по сравнению с образцами углей, полученными термощелочной активацией исходной коры (удельная поверхность 260–380 м²/г). Биоуголь, полученный карбонизацией коры при 800 °С, имеет более упорядоченную структуру, которая трудно подвергается щелочной активации, и удельная поверхность полученного активного угля достигает только 410 м²/г.

По данным метода СЭМ в структуре активных углей присутствуют поры различного размера: от 25–50 нм до субмикронных. Особенности строения пористой структуры активированных биоуглей определяют их сорбционную активность. Лучшую адсорбционную способность по отношению к бензолу (350 мг/г) демонстрирует образец КЛ-400/NaOH-20 с высокой удельной поверхностью, а лучший показатель сорбции по метиленовому синему (94 мг/г) имеет образец КЛ-600/NaOH-20, имеющий не только высокую поверхность, но субмикронные поры.

Таким образом, интеграция термической и термощелочной обработки коры лиственницы позволяет целенаправленно регулировать текстурные и морфологические характери-

ки, а также адсорбционные свойства полученных активных биоуглей, что расширяет диапазон их возможных применений.

Дополнительные материалы



Список литературы / References

[1] Pásztor Z., Mohácsiné I.R., Gorbacheva G., Börcsök Z. The utilization of tree bark // *Bioresources*. 2016. V. 11(3). P. 7859–7888. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.11.3>.

[2] Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А. Химические продукты из древесной коры // Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. С. 120–191 [Kuznetsov B.N., Levdanskij V.A., Kuznetsova S.A. *Himicheskie produkty iz drevesnoj kory* // Krasnoyarsk: Sib. feder. un-t, 2012. S. 120–191.].

[3] Danish M., Ahmad T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. V. 87 P. 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.003>

[4] Fetisova O. Y., Mikova N.M., Chudina A.I., Kazachenko A. S. Kinetic study of pyrolysis of coniferous bark wood and modified fir bark wood // *Fire*. 2023. V. 6. P. 59. <https://doi.org/10.3390/fire6020059>

[5] Alcañiz-Monge J., Román-Martínez M.d.C., Lillo-Ródenas M.Á. (Juan Alcañiz-Monge, María del Carmen Román-Martínez, María Ángeles Lillo-Ródenas. Chemical Activation of Lignocellulosic Precursors and Residues: What Else to Consider? // *Molecules*. 2022. V. 27(5). P. 1630–1656. <https://doi.org/10.3390/molecules27051630>

[6] Pereira H. The rationale behind cork properties: a review of structure and chemistry. *Bioresources*. 2015. V. 10(3). P. 1–23. <https://doi.org/10.15376/BIORES.10.3.PEREIRA>

[7] Miranda I., Gominho J., Mirra I., Pereira H. Chemical characterization of barks from *Picea abies* and *Pinus sylvestris* after fractioning into different particle sizes. *Ind Crops Prod*. 2016. Vol. 36(1):395–400 d. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.10.035>

[8] Kain G., Lienbacher B., Barbu M–C., Richte K., Petutschnigg A. Larch (*Larix decidua*) bark insulation board: interactions of particle orientation, physical–mechanical and thermal properties// *European Journal of Wood and Wood Products*. 2018. V. 76. P. 489–498. <https://doi.org/10.1007/s00107–017–1271-y>

[9] 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) // *Журнал СФУ. Химия*. 2015. Т. 2 (8). С. 232–255 [Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Veprikova E.V., Ivanchenko N.M. *Metody polucheniya poristyh materialov iz lignina i drevesnoj kory (obzor)* // *J. Sib. Fed. Univ. Chem*. 2015. Т. 2 (8). S. 232–255.]. <https://doi.org/0.17516/1998–2836–2015–8–2–232–255>

[10] Mikova N.M., Ivanov I.P., Fetisova O. Yu., Kuznetsov B.N. Study of thermochemical transformations of bast of birch bark, structure and properties of the produced porous carbon materials // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93(9). P. 1152–1159. https://doi.org/10.1134/S_1070427220090062

[11] Mikova N.M., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Zhizhaev A.M. Effect of methods for thermal and alkaline modification of birch wood on properties of porous carbon materials // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86(10). P. 1526–1536. https://doi.org/10.1134/S_1070427213100108

[12] Lillo-Rodenas M.A., Marco-Lozar J.P., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2007. V. 80. P. 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.01.014>

[13] Linares-Solano A., Lozano-Castelló D., Lillo-Ródenas M.A., Cazorla-Amorós D. Carbon Activation by Alkaline Hydroxides Preparation and Reactions, Porosity and Performance // *Chem. Phys. Carbon.* 2008. V. 30. P. 1–62. <http://dx.doi.org/10.1201/9781420042993.ch1>

[14] Doczekalska B., Bartkowiak M., Łopatka H., Zborowska M. Activated Carbon Prepared from Corn Biomass by Chemical Activation with Potassium Hydroxide // *BioResources.* 2022. V. 17(1). P. 1794–1804. <https://doi.org/10.15376/biores.17.1.1794-1804>

[15] Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. Activated carbon. Elsevier, San Diego. 2006. 554 P. http://dx.doi.org/10.1016/B_978-0-08-044463-5.X5013-4

[16] Md. Azharul Islam, Ahmed M.J., Khanday W.A., Asif M., Hameed. B.H. Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal // *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 2017. V. 138. P. 279–285. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.010>

[17] Krol M., Gryglewicz G., Machnikowski J. KOH activation of pitch-derived carbonaceous materials – Effect of carbonization degree // *Fuel Proc. Tech.* 2011. V. 92. P. 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.09.019>

[18] Linares-Solano A., Lillo-Ródenas M.A., Marco-Lozar J.P., Kunowsky M., Romero-Anaya A.J. NaOH and KOH for preparing activated carbons used in energy and environmental applications // *Int. J. Energy, Envir. Econom.* 2012. V. 20(4). P. 59–91.

[19] Gregg S.J., Sing K. S.W. Adsorption, surface area and porosity. 2nd Ed. Academic. Press, Inc. London, UK, 1982. 306 P. <https://doi.org/10.1149/1.2426447>

[20] Фомкин А. А., Петухова Г. А. Особенности адсорбции газов, паров и жидкостей микропористыми адсорбентами // *Журнал физической химии.* 2020. Т. 94(3). С. 393–403. [Fomkin A. A., Petukhova G. A. Features of adsorption of gases, vapors and liquids by microporous adsorbents. *Journal of Phys Chem.* 2020. V. 94(3). P. 393–403]. https://doi.org/10.31857/S_0044453720030097

[21] Freitas J. C. C., Schettino M. A., Cunha A. G., Emmerich F. G., Bloise A. C., de Azevedo E. R., Bonagamba T. J. NMR investigation on the occurrence of Na species in porous carbons prepared by NaOH activation // *Carbon.* 2007. V. 45. P. 1097–1104. https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2007Carbo..45.1097F/doi:10.1016/j.carbon.2006.12.006

[22] He X., Male K.B., Nesterenko P.N., Brabazon D., Paull B., Luong J.H. Adsorption and desorption of methylene blue on porous carbon monoliths and nanocrystalline cellulose. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2013. V. 5. P. 8796–8804. <https://doi.org/10.1021/am403222u>