

# ОСОБЕННОСТИ ХЕМОСОРБЦИИ КРЕЗОЛА НА ПОРИСТОМ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕМ СОРБЕНТЕ, ПОЛУЧЕННОМ ИЗ УГЛЕРОДНОГО ОСТАТКА ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНИНА

## СООБЩЕНИЕ I. ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОРБЕНТА

© 2021 г. Г. Н. Бондаренко<sup>1</sup>, А. С. Колбешин<sup>1</sup>, Е. Ю. Либерман<sup>2</sup>, А. В. Чистяков<sup>1</sup>, В. И. Пасевин<sup>3</sup>, М. В. Цодиков<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

<sup>3</sup> ООО «СОРБИС ГРУПП», Москва, 119361 Россия

\*E-mail: tsodikov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 22 июля 2020 г.

После доработки 13 сентября 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

Представлены результаты по изучению пористой структуры и особенностей хемосорбции *m*-крезола на поверхности нового адсорбента, полученного из углеродсодержащих остатков углекислотного каталитического риформинга лигнина древесного происхождения. Основная стадия формирования пористой структуры – обработка углеродного железосодержащего остатка диоксидом углерода в плазменно-каталитическом режиме, стимулированным микроволновым излучением. Железосодержащие кластеры были сформированы на поверхности исходного лигнина и использованы в качестве катализатора на первой стадии его переработки. Сорбент имеет развитую пористую структуру. Суммарный объем пор составляет 0.65 см<sup>3</sup>/г, при этом объем микропор – 0.18 см<sup>3</sup>/г, объем мезопор – 0.42 см<sup>3</sup>/г. Адсорбент характеризуется мономодальным распределением адсорбционных пор по эффективному размеру с диаметром 3.8 нм. Методом ИК-спектроскопии исследована *in situ* динамика адсорбции *m*-крезола. Показано, что в процессе адсорбции происходит химическое превращение крезола с образованием связей Ph–O–C между фенильным кольцом крезола и концевыми (углеродными или кислородными) атомами адсорбента.

**Ключевые слова:** лигнин, адсорбент, эффективный размер адсорбционных пор, микроволновое облучение, плазменно-каталитический режим, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0028242121010093

Материалы на основе углерода занимают особое место в различных отраслях современной экономики благодаря сочетанию таких свойств, как химическая стойкость в агрессивных средах, жаростойкость, высокая механическая прочность при повышенных температурах, электропроводность, повышенный/пониженный коэффициент трения, высокая пористость и развитая поверхность, биологическая совместимость с живой материей. Все это позволяет создавать на основе углеродных материалов уникальные детали сложнейшей конфигурации, область применения которых простирается от медицины и военной техники до решения экологических проблем, связанных с антропогенным загрязнением окружающей среды. Особую роль среди углеродных материалов играют пори-

стые адсорбенты, используемые в различных областях, в том числе, для удаления токсичных и вредных примесей [1].

Одно из таких направлений относится к созданию широкого спектра пористых материалов в ряду смешанных форм углерода, таких как активные угли, сибунит, углеродные волокна и ткани, углерод-углеродные композиции и т.п., представляющих практический интерес в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей [2]. В настоящее время крупнейшими потребителями углеродных адсорбентов (более 50% общего выпуска) являются пищевая промышленность и водоочистка. Значительный расход углеродных адсорбентов на очистку питьевой воды (обесцвечивание, дезодорирование, дехлорирование, детоксикация) и сточ-

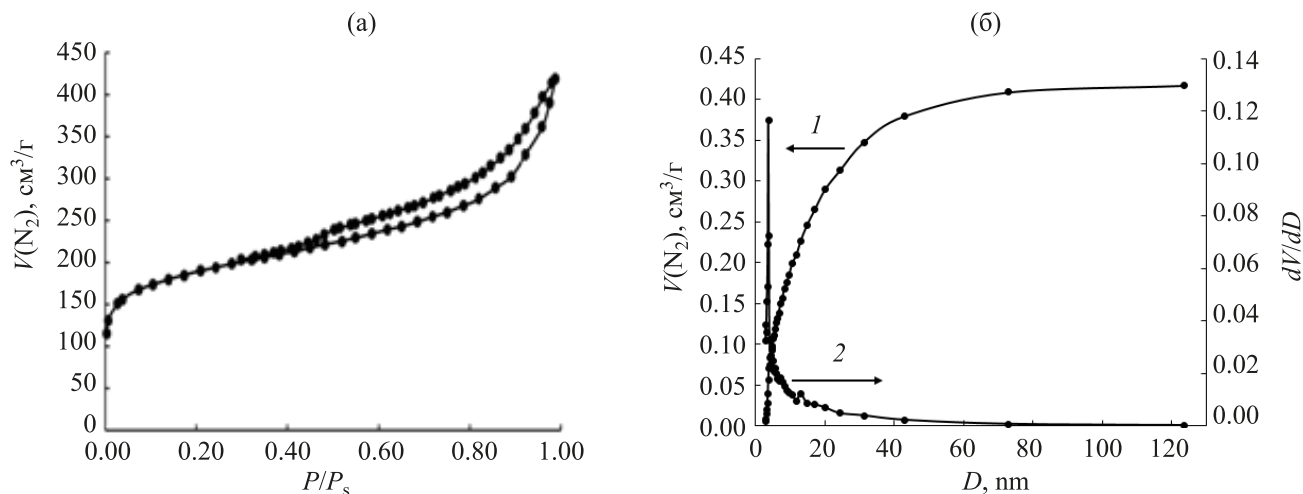


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции  $N_2$  (а) и распределение объема пор по эффективным размерам (б) для образца, приготовленного из углеродного остатка лигнина.

ных вод для создания замкнутого водооборота на промышленных предприятиях связан с ограниченностью подземных источников чистой воды с одной стороны, и резким увеличением в последние годы загрязнения мирового водного бассейна за счет бытовых и промышленных жидких отходов, с другой. Причем при очистке сточных вод активные угли могут использоваться как на стадии предварительного удаления токсичных примесей, так и для окончательной их доочистки [1, 2].

Возможности применения лигнина в качестве сырьевого источника для получения сорбентов наиболее широко изучены на базе технических лигнинов, в частности, щелочных лигнинов (образуются при варке древесины в растворах щелочей), лигносульфонатов (при сульфитной варке древесины) и гидролизных лигнинов (при кислотном гидролизе древесины) [3–6].

Углеродные адсорбенты предназначены для многоцелевого назначения и производятся в крупных масштабах. Уровень и состояние углеадсорбционной технологии охраны воздушного бассейна от загрязнений в основном определяется наличием дешевых и высокоактивных адсорбентов, обладающих высокой механической прочностью. В качестве прекурсора для приготовления активированного угля методом парогазовой активации используют черный щелок целлюлозно-бумажного производства [7]. Оптимизированные условия получения качественного активированного угля на основе лигнина включают предварительную карбонизацию лигнинсодержащего щелока при температуре  $450^\circ\text{C}$  в течение 60 мин и последующую активацию паром при  $725^\circ\text{C}$  в течение 40 мин. Полученные активированные угли обладают адсорбционной емкостью по метиленовому синему  $92.5 \text{ мг/г}$  [8].

В настоящее время адсорбционный метод успешно развивается для оказания помощи в экстремальных ситуациях и относится к наиболее эффективным методам очищения организма от токсинов. Перспективным направлением является создание селективных моно- или полифункциональных энтеросорбентов, извлекающих компоненты химуса и стимулирующих транспорт конкретных метаболитов или токсинов. В этом направлении большое значение имеет сорбционная емкость и однородность структуры пор [9].

Ранее нами была показана возможность получения адсорбента из железосодержащего углеродного остатка углекислотного риформинга смешанного лигнина древесного происхождения при использовании микроволнового облучения (МВО) [10]. Железосодержащие кластеры были сформированы на поверхности исходного лигнина и использованы в качестве катализатора на первой стадии его переработки. В процессе углекислотного риформинга, стимулированного микроволновым облучением, конверсия органической массы лигнина в синтез-газ составляет 63–65% [11]. Адсорбент был получен из углеродного остатка этого процесса путем нескольких стадий, описанных в [10]. На первой стадии остаток был обработан разбавленной  $\text{HCl}$  с целью удаления слабосвязанного оставшегося в остатке железа. На второй стадии остаток был обработан  $\text{CO}_2$  при микроволновом облучении при повышенной, индуцированной облучением температуре  $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ . После второй стадии поверхность углеродного остатка возросла до  $360 \text{ м}^2/\text{г}$ . На последней стадии пористый остаток насыщали гидроксидом аммония и обрабатывали термическим ударом при  $400^\circ\text{C}$  в течение 20–30 мин. После термического удара удельная поверхность адсорбента возрастала до  $578\text{--}620 \text{ м}^2/\text{г}$ .

**Таблица 1.** Величина удельной поверхности, объем микро- и мезопор, эффективный размер пор

Образец	Удельная поверхность, $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Суммарный объем адсорбционных пор, $V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	Адсорбционный объем микропор, $V_{ми}$ , t-метод, см <sup>3</sup> /г	Адсорбционный объем мезопор, $V_{ВН}$ , см <sup>3</sup> /г	Эффективный размер пор, соответствующий максимуму на кривой распределения, $D$ , нм
Иходный адсорбент	616	0.65	0.18	0.42	3.8

В настоящей статье представлены результаты по изучению пористой структуры и адсорбционной способности по отношению к *m*-крезолу адсорбента, полученного из остатка углекислотного риформинга лигнина [10]. Выбор в качестве адсорбата *m*-крезола обусловлен тем, что молекула крезол является аналогом ароматических соединений, образующихся при превращении сырья нефтяного и растительного происхождения. При этом молекула *m*-крезола обладает двумя активными центрами адсорбции: бензольное кольцо по строению подобное строению слоистых графитированных адсорбентов, и кислородсодержащая группа, способная взаимодействовать с пористой структурой адсорбента.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пористый адсорбент готовили из остатка углекислотного риформинга смешанного лигнина древесного происхождения по методике, представленной в [10].

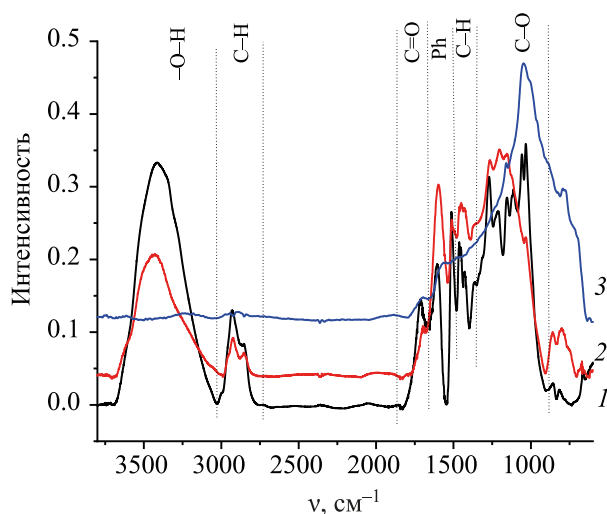
Суммарный адсорбционный объем определяли эксикаторным методом [12]. Навеску предварительно прогретого при 150°C и при вакууме (2 мм рт. ст.) адсорбента помещали в эксикатор совместно с открытым бюксом, наполненным *m*-крезолом, и выдерживали при температуре 20°C до насыще-

ния парами сорбата. Количество адсорбированного крезол определяли весовым методом. Неизменным вес адсорбента достигался после 4-х часовой адсорбции паров *m*-крезола. Суммарный адсорбционный объем по крезолу составил 2.27 г на 1 г адсорбента.

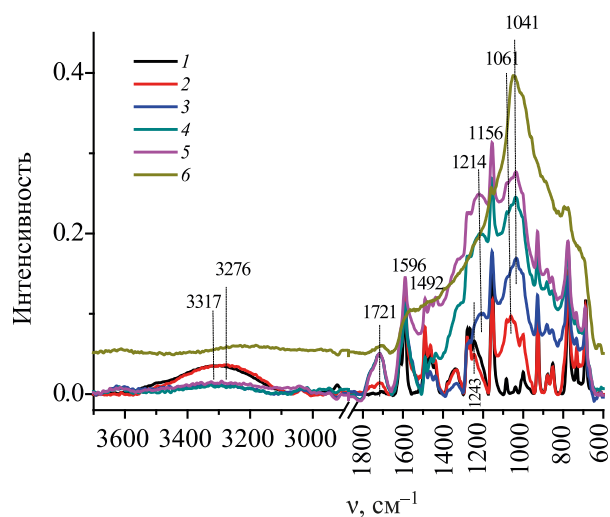
Исследование текстурных характеристик образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе NOVA 2000 (Quantachrome Instruments, США). Предварительную очистку поверхности образцов осуществляли путем вакуумирования при температуре 300°C в течение 2 ч. Расчет удельной поверхности проводили с помощью уравнения БЭТ в интервале относительных давлений  $P/P_S = 0.05-0.3$  [13–15]. Суммарный объем пор  $V_{\Sigma}$  определяли по количеству адсорбированного азота при относительном давлении  $P/P_S = 0.99$ . Распределение объема пор по эффективным размерам определяли на основании кривой десорбции рассчитывали по уравнению Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН) [16, 17]. Объем микропор определяли t-методом, используя при расчетах программное обеспечение, входящее в комплектацию прибора.

Для изучения особенностей адсорбции методом ИК-спектроскопии *m*-крезол добавляли небольшими порциями с помощью шприца с последующим встряхиванием сорбента. Завершение процесса пропитки определяли по комкованию порошкового сорбента. В среднем на навеску сорбента  $\approx 0.7$  г наносилось 1.5 см<sup>3</sup> *m*-крезола. После нанесения крезол емкость закрывали крышкой и выдерживали 2 ч, периодически перемешивая сорбент, затем крышку открывали и оставляли сорбент сушиться под тягой на 20 ч. Исследуемый материал предварительно высушивали в вакуумном шкафу при 150°C в течение 2 ч.

Изучение особенностей (динамики) адсорбции крезол на поверхности синтезированного материала (адсорбента) исследовали *in situ* методом ИК-спектроскопии на ИК-микроскопе HYPERION 2000. Для проведения исследований образцы смешивали с КВг и прессовали в таблетки. ИК-спектры образцов лигнина, порошков исходного адсорбента, а также адсорбента, пропитанного крезолом, получали в режиме пропускания для образцов в виде таблеток, прессованных с бромистым калием (IFS-



**Рис. 2.** ИК-спектры отражения лигнина (1), твердого остатка после риформинга лигнина (2), адсорбента (3).



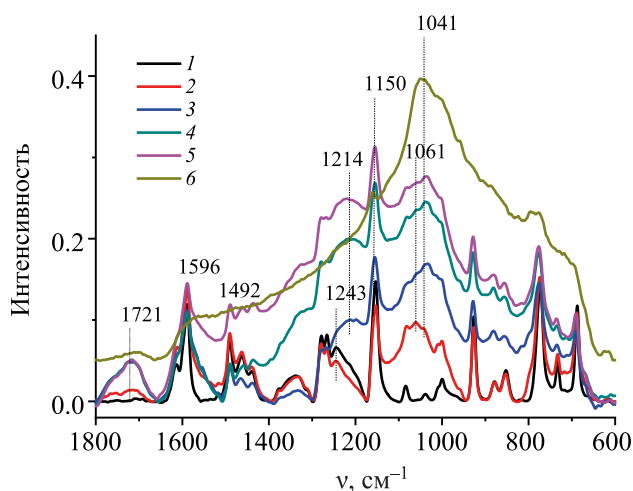
**Рис. 3.** ИК-спектры отражения: 1 – *m*-крезол; 2 – 2 мин контакта *m*-крезол + сорбент; 3 – 10 мин контакта; 4 – 30 мин контакта; 5 – 2 ч контакта; 6 – сорбент.

66v/sBruker, разрешение  $2 \text{ cm}^{-1}$ , скан. 30, диапазон  $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ , в режиме отражения с поверхности (ATR) (кристалл Ge, скан. 100, разрешение  $2 \text{ cm}^{-1}$ , диапазон  $600\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ ). ИК-спектры пропускания и отражения для исследуемых образцов полностью идентичны, однако, в спектрах пропускания из-за гигроскопичности КВг наблюдаются полосы колебаний ОН-группы воды. Эксперименты по изучению динамики хемосорбции крезолола в ячейке ИК-спектрометра повторяли дважды.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены изотермы адсорбции–десорбции азота образца исходного адсорбента, приготовленного из углеродного остатка лигнина. Материал обладает высокой удельной поверхностью, величина которой, рассчитанная по методу БЭТ, составляет  $619 \text{ m}^2/\text{г}$ .

Представленная изотерма адсорбции имеет капиллярно-конденсационный гистерезис, характерный для мезопористых структур. Форма петли гистерезиса близка, согласно классификации Де Бура, к “В”-типу, характерному для переходной области на границе раздела микро- и мезо- пористой структуры и обладающей порами щелевидной структуры [12, 14]. Исследованный материал имеет развитую пористую структуру, основные параметры которой приведены в табл. 1. Суммарный объем пор составляет  $0.65 \text{ cm}^3/\text{г}$ , при этом объем микропор –  $0.18 \text{ cm}^3/\text{г}$ , объем мезопор, рассчитанный по методу ВНЖ, –  $0.42 \text{ cm}^3/\text{г}$ . На рис. 1б представлена зависимость распределения объема пор по эффективным размерам на основании результатов десорбции. Анализ кривой показал, что для исследованного образца характерно мономодальное распределение



**Рис. 4.** ИК-спектры отражения – детализация в области поглощения связей С–О: 1 – *m*-крезол; 2 – 2 мин контакта *m*-крезол + сорбент; 3 – 10 мин контакта; 4 – 30 мин контакта; 5 – 2 ч контакта; 6 – сорбент.

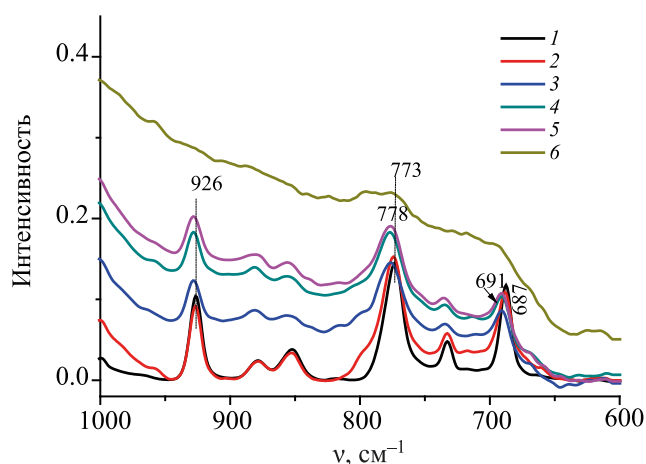
пор по размерам. Эффективный диаметр пор  $D$ , соответствующий максимуму на кривой распределения, составляет  $3.8 \text{ нм}$ .

Адсорбент продемонстрировал высокую адсорбционную способность по крезолу:  $1 \text{ г}$  адсорбента при комнатной температуре поглощает  $2.27 \text{ г}$  *m*-крезола.

Данные ИК-спектроскопии показали, что графитизация сорбента выражена намного ярче, чем в углеродном остатке, полученном после риформинга лигнина. Это следует из сравнения ИК-спектров лигнина, твердого остатка после риформинга лигнина, описанного в работе [18], и сорбента, представленного на рис. 2. Анализ этих спектров показывает, что в твердом остатке лигнина после риформинга частично сохраняются отдельные ароматические кольца и алкильные группы, связанные простыми эфирными связями, в то время как в сорбенте таких групп практически не остается и основными структурными группами являются конденсированные ароматические кольца с концевыми окисленными группами.

Полоса в спектре сорбента С–О-связей ( $1041 \text{ cm}^{-1}$ ) в концевых окисленных графитовых кольцах имеет значительно более высокую интенсивность, чем в спектрах твердого остатка после риформинга лигнина. С другой стороны, полосы С–Н в области  $2840\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ , имеющие достаточно высокую интенсивность в ИК-спектрах твердого остатка после риформинга лигнина [18], практически отсутствуют в спектре сорбента.

На рис. 3–5 представлены ИК-спектры сорбента, пропитанного крезолом, зарегистрированные в разное время контакта в сравнении со спектром *m*-крезола (1). Уже после 2 мин контакта (спектр 2

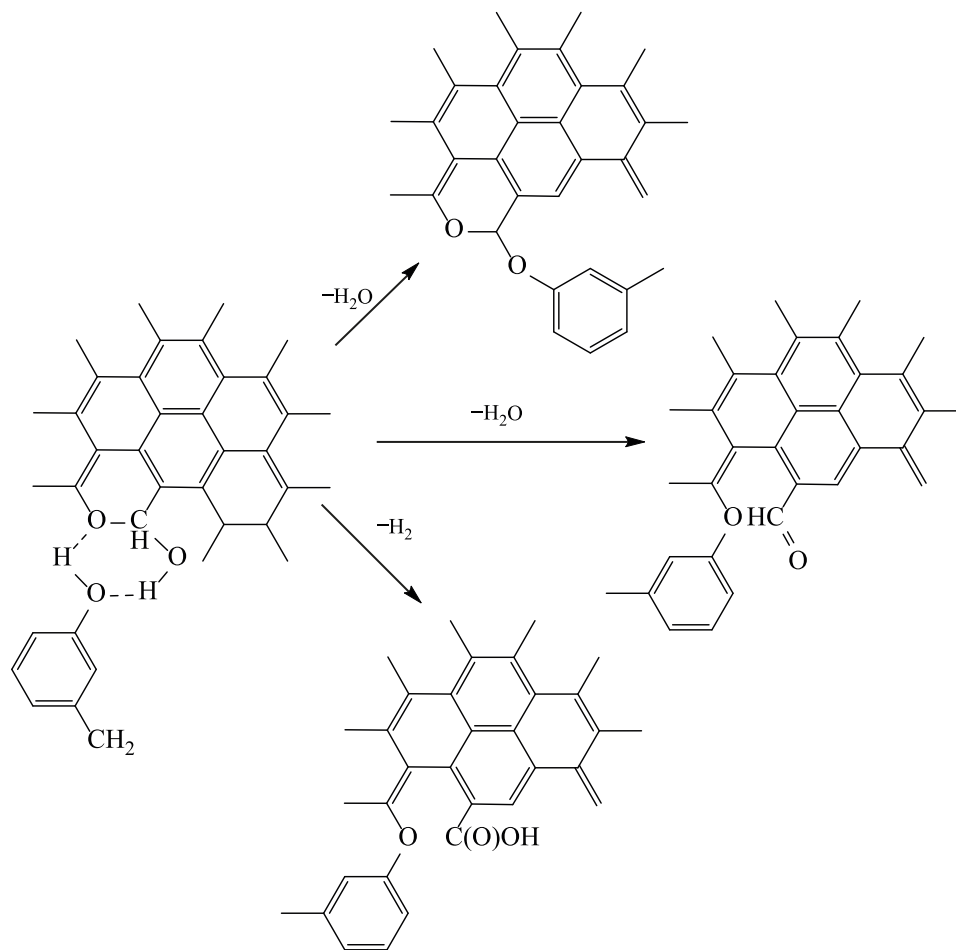


**Рис. 5.** ИК-спектры отражения: детализация в области поглощения неплоских деформационных колебаний C=C-H ароматических колец: 1 – *m*-крезол; 2 – 2 мин контакта *m*-крезол + сорбент; 3 – 10 мин контакта; 4 – 30 мин контакта; 5 – 2 ч контакта; 6 – сорбент.

на рис. 3) в спектре сорбента хорошо проявляются полосы, характеризующие *m*-крезол; при этом интенсивная полоса  $1041\text{ см}^{-1}$  (спектр 6 на рис. 3 и 4) сорбента, относящаяся к связям C–O–C и C–O–H в окисленных поверхностных структурах углеродного материала, практически не фиксируется.

Из данных рис. 3 видно, что вся поверхность сорбента покрыта *m*-крезолом. В спектре 3 наблюдается возникновение новых слабых полос, а некоторые полосы сдвинуты по сравнению со спектром исходного *m*-крезола (рис. 3–5). В частности, широкая полоса  $3317\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям связей –OH в спектре жидкого крезолола, сдвинута на  $41\text{ см}^{-1}$  в область длинных волн в спектре смеси сорбент–крезол (спектр 2), что свидетельствует об образовании водородных связей с участием –OH-групп (рис. 3).

Появление новой полосы  $1061\text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к связям C–O, подтверждает возможность ассоциации между атомами кислорода в структуре сорбента и –OH-группами *m*-крезо-



**Рис. 6.** Схема взаимодействия крезолола с концевыми атомами кислорода в графитоподобных структурах сорбента.

ла (рис. 4). В спектрах, зарегистрированных после 10, 30 и более минут контакта крезолола с сорбентом, наблюдается практически полное исчезновение полосы в области  $3300\text{--}3200$  и  $1243\text{ см}^{-1}$ , относящихся, соответственно, к валентным колебаниям связей  $\text{O}\text{--}\text{H}$  и  $\text{Ph}\text{--}\text{O}$  *m*-крезола, а также возникновение и рост интенсивности новых широких полос  $1214$  и  $1061\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к связям  $\text{Ph}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$  в простых эфирах (рис. 3, 4). То есть, можно констатировать, что ассоциация крезолола с концевыми окисленными группами сорбента приводит к исчезновению ароматических гидроксильных групп крезолола и возникновению новых ковалентных эфирных связей между ароматическим кольцом крезолола и графитовыми структурами сорбента.

После 2 ч контакта *m*-крезола и сорбента спектры больше не меняются. Из данных, полученных при анализе ИК-спектров смесей *m*-крезол–сорбент, можно заключить, что в ходе контакта происходит химическое превращение крезолола с образованием связей  $\text{Ph}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$  между фенильным кольцом крезолола и концевыми (углеродными или кислородными) атомами сорбента. Кроме простых эфирных связей, возникающих при взаимодействии крезолола с сорбентом, в спектре появляется и растет по интенсивности полоса  $1721\text{ см}^{-1}$ , которая относится к валентным колебаниям карбонильной группы  $\text{C}=\text{O}$  (рис. 3, 4). Следует отметить, что в спектре *m*-крезола полосы в этой области отсутствуют, а в спектре сорбента очень слабая полоса при  $1717\text{ см}^{-1}$  проявляется (спектр 6 на рис. 3, 4). В спектре 3 после двухминутного контакта крезолола с адсорбентом, полоса в этой области расщепляется ( $1740$ ,  $1721\text{ см}^{-1}$ ) и растет по интенсивности. После 10 мин контакта полоса  $1721\text{ см}^{-1}$  резко увеличивается по интенсивности и во всех других спектрах (3–5) сохраняет эту интенсивность (рис. 3, 4). Из этого можно заключить, что карбонильные группы на поверхности адсорбента возникают сразу же после контакта с крезолом.

Анализ спектров, представленных на рис. 5 позволяет отметить еще одну особенность ИК-спектров смеси *m*-крезол–адсорбент, отличающиеся разными временами контакта. Полосы крезолола, относящиеся к валентным колебаниям связей  $\text{C}\text{--}\text{C}$  в ароматическом кольце ( $1596$  и  $1492\text{ см}^{-1}$ , рис. 2), не меняются в зависимости от времени контакта в спектрах смеси крезол–адсорбент. С другой стороны, полосы неплоских деформационных колебаний углов  $\text{H}\text{--}\text{C}\text{--}\text{C}$  (*m*-замещенное фенильное кольцо) –  $773$  и  $687\text{ см}^{-1}$ , а также деформационных колебаний в узле  $\text{CH}_3\text{--}\text{C}(\text{Ph})$ , которые бывают очень чувствительны к  $\pi$ -координации по ароматическому кольцу, в спектрах смесей смещены на  $6\text{--}4\text{ см}^{-1}$  в сторону коротких волн по сравнению со спектром чистого *m*-крезола (рис. 5). Из этого следует, что

крезол может координироваться ароматическим кольцом с концевыми ароматическими кольцами плоских графитоподобных частиц в составе адсорбента, вследствие чего происходит ассоциация с концевыми окисленными группами, приводящая к последующему образованию эфиров. Если это так, то данный адсорбент может быть перспективным материалом для связывания не только ароматических спиртов, но и других ароматических соединений, в частности тяжелых нефтяных фракций.

Присутствие графитоподобных структур в составе адсорбента подтверждено наличием в Raman-спектре достаточно интенсивных полос G и D [18].

Химические превращения, которые происходят при взаимодействии *m*-крезола с концевыми окисленными группами на поверхности графитоподобных частиц, входящих в состав углеродного сорбента, схематически представлены на рис. 6.

Однако следует отметить, что на поверхности лигнина остаются кластеры железосодержащей каталитической системы, используемой в качестве катализатора в процессе углекислотного риформинга лигнина, которые также могут быть каталитически активными центрами хемосорбции крезолола.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что адсорбент, получаемый из остатка углекислотного риформинга лигнина древесного происхождения, имеет высокую удельную поверхность, обладает развитой пористой структурой и имеет мономодальное распределение пор по размерам.

Данный материал обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к *m*-крезолу. Данные колебательной спектроскопии указывают на химическое взаимодействие *m*-крезола с активными центрами поверхности адсорбента.

Разработка адсорбента, проявляющего высокую активность к хемосорбции кислородсодержащих ароматических соединений, приготовленного из углеродсодержащего остатка углекислотного риформинга лигнина в синтез-газ [11], обеспечивает в этих двух процессах исчерпывающую переработку лигнина в важные продукты нефтехимии.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС по теме № 47.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Бондаренко Галина Николаевна, д.х.н., г.н.с.;  
ORCID – 0000-0002-0653-9598

Колбешин Александр Сергеевич, инженер  
ИНХС РАН

Либерман Елена Юрьевна, к.х.н., доцент;  
ORCID – 0000-0002-3387-9248

Чистяков Андрей Валерьевич, к.х.н., в.н.с.;  
ORCID – 0000-0002-4443-7998

Пасевин Вячеслав Иванович, главный инженер  
ООО «Сорбис групп»

Цодиков Марк Вениаминович, д.х.н., зав. лаб.;  
ORCID – 0000-0002-8253-2945

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Veprikova E.V., Ivanchenko N.M.* Methods of porous materials obtaining from lignin and wood bark // *J. of Siberian Federal University. Chemistry*. 2015. V. 2. № 8. P. 232–255.
2. *Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Veprikova E.V., Ivanchenko N.M.* Porous carbon materials produced by the chemical activation of birch wood // *Solid fuel chemistry*. 2016. V. 50. № 1. P. 23–30.
3. *Haq I., Mazumder P., Kalamdhad A.S.* Recent advances in removal of lignin from paper industry wastewater and its industrial applications: a review // *Bioresource Technology*. 2020. С. 123636–123647.
4. *Rabinovich M.L., Fedoryak O., Dobele G., Anderson A., Gawdzik B., Lindström M.E., Sevastyanova O.* Carbon adsorbents from industrial hydrolysis lignin: the USSR/ Eastern European experience and its importance for modern biorefineries // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. V. 57. P. 1008–1024.
5. *Ayyachamy M., Cliffe F.E., Coyne J.M., Collier J., Tuohy M.G.* Lignin: untapped biopolymers in biomass conversion technologies // *Biomass Conv. Bioref.* 2013. № 3. P. 255–269.
6. *Suhas S., Carrott P.J.M., Carrott M.M.L.R.* Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: a review // *Biores. Technol.* 2007. № 98. P. 2301–2312.
7. *Fu K., Yue Q., Gao B.* Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 228. № 15. P. 1074–1082.
8. *Jawaid M., Tahir P. M., Saba N.* Lignocellulosic fibre and biomass-based composite materials: processing, properties and applications. Woodhead Publishing, 2017. 505 p.
9. *Alkhatib A.J., Al Zailaey K.* Medical and environmental applications of activated charcoal: review article // *European Scientific J.* 2015. V. 11. № 3. P. 50–56.
10. *Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Bukhtenko O.V., Fomkin A.A.* Formation of adsorbents from Fe-containing processing residues of lignin // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. V. 298. P. 110089–110096.
11. *Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Bukhtenko O.V., Maksimov Yu.V., Kirdyankin D.I., Vasil'kov A.Yu.* Fe-Containing nanoparticles used as effective catalysts of lignin reforming to syngas and hydrogen assisted by microwave irradiation // *J. of Nanoparticle Research*. 2018. V. 20. № 3. P. 86–101.
12. *Гиллебрант В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И.* Практическое руководство по неорганическому анализу. «Химия»: М., 1966. 654 с.
13. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, surface area and porosity. L.: Academic Press, 1982. 957 p.
14. *Elliot S.* The physics and chemistry of solids. New York: Wiley&Sons, 1998. 794 p.
15. *Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P.* The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. P. 373–380.
16. *Dubinin M.M., Plavnik G.M.* Microporous Structures of Carbonaceous Adsorbents // *Carbon*. 1968. V. 6. P. 183–192.
17. *Feldman L.C., Mayer J.W.* Fundamentals of surface and thin film analysis. Amsterdam: Elsevier Sciens, 1986. 352 p.
18. *Arapova O.V., Bondarenko G.N., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V.* Vibrational spectroscopy studies of structural changes in lignin under microwave irradiation // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 91. № 9. P. 1717–1729.