

## ВЛИЯНИЕ СШИВАЮЩЕГО ЭФФЕКТА НА СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ КОРЫ ОСИНЫ И ЛИСТВЕННИЦЫ

© Н. М. Микова, Г. П. Скворцова, Е. В. Мазурова, Н. В. Чесноков

Институт химии и химической технологии СО РАН,  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»,  
660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50/24  
E-mail: nm@icct.ru

Поступила в Редакцию 4 декабря 2018 г.

После доработки 20 марта 2019 г.

Принята к публикации 24 июня 2019 г.

*Предложен способ получения биоугольных материалов путем обработки мелкодисперсной ( $\leq 0.1$  мм) коры осины и (или) лиственницы 40%-ным раствором формальдегида и последующей термической активацией модифицированной коры. Установлено, что выдерживание композиции при температуре 50–80°C в течение 3 сут способствует полноте процесса связывания, дальнейшая карбонизация при температурах 350–900°C приводит к образованию биоугля с объемной структурой. Методом ИК-спектроскопии подтверждено изменение функционального состава коры под действием сшивающего агента и дополнительное образование связей  $-\text{CH}_2-$  в продуктах поликонденсации. Выявлено, что кора лиственницы, содержащая лигнины преимущественно G-типа и конденсированные таннины, является более подходящей для получения пористых биоугольных материалов (с удельной поверхностью 94–161  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), чем кора осины. Исследованы адсорбционные свойства биоугольных материалов из модифицированной коры для удаления ионов  $\text{Cu(II)}$  из водных растворов. Установлено, что образец из модифицированной коры осины после карбонизации при 900°C способен извлекать от 122.9 до 220  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  соединений меди при повышении температуры сорбции от 25 до 45°C.*

**Ключевые слова:** кора осины и лиственницы; формальдегид; поликонденсация; карбонизация; сорбция; соединения меди

DOI: 10.1134/S0044461819100128

Увеличение степени использования отходов древесной коры с целью получения востребованных продуктов для практически значимых сфер применения занимает одну из важнейших позиций в повышении эффективности комплексной переработки древесины. Кора широко распространенных видов пород деревьев Сибирского региона — осины обыкновенной (*Populus tremula* L.) и лиственницы (*Larix sibirica* Ledeb.), образующаяся при механической и химической переработке древесины, может служить ценным сырьем для получения различных продуктов как технического назначения, так и химических веществ и биологических препаратов [1]. Кора содержит сложный комплекс веществ, представленных широким спектром соединений, основными из которых являются лигноуглеводные компоненты (полисахариды, целлюлоза, лигнин и др.), полифенолы,

экстрактивные и минеральные вещества, имеющие в своем составе реакционноспособные функциональные группы [2, 3].

Содержащиеся в древесной коре полифенольные вещества, главным образом лигнин и таннины, являются богатым природным ароматическим ресурсом, который еще не в полной мере используется в качестве возобновляемого источника для разработки материалов с новыми качествами. Благодаря их функциональности, привнесенной наличием фенольных и алифатических гидроксильных групп, они могут быть альтернативным сырьем для получения на их основе ценных материалов [4]. В литературе имеется достаточно сведений о получении химических веществ полимерного типа из природных фенольных соединений, таких как лигнин, таннин или их смеси [5–8]. Известно, что таннины — флавоноиды пирокса-

техинового ряда, являются хорошими предшественниками для получения на их основе в присутствии сшивающего реагента полимерных соединений аэрогелевого типа. Однако их использование в качестве ароматических соединений для разработки полимерных материалов предполагает их предварительное извлечение и очистку.

Вместе с тем необходимость рациональной переработки древесной коры обосновывает важность направления исследований по созданию малостадийных процессов для получения сорбционных материалов на основе коры без ее предварительного разделения. Специфическая химическая структура основных макромолекулярных фенольных компонентов коры, имеющих в составе реакционноспособные функциональные группы (метоксильные, гидроксильные фенольные и алифатические, карбонильные), позволяет предположить возможность осуществления с помощью формальдегида реакций сшивки, что дает возможность преобразовать их по аналогии с реакциями получения аэрогелей в некоторые перспективные сорбционные материалы [7, 9, 10].

Взаимодействие формальдегида с гидроксильными группами углеводных компонентов древесины (преимущественно полисахаридов) с образованием межмолекулярных мостиковых сшивок и более высокомолекулярных продуктов рассмотрено в работах [11, 12].

Существуют различные приемы химического или физического модифицирования (путем обработки кислотами, основаниями, органическими соединениями и др.) исходного лигноцеллюлозного сырья или получаемого из него карбонизованного продукта (биоугля), в соответствии с которыми свойства конечных углеродных сорбентов могут быть изменены [13]. Модификация сырья и условия пиролиза могут влиять на структуру, состав и свойства поверхности биоуглей и, следовательно, на их сорбционную способность [14, 15].

Опубликованы результаты ряда исследований по использованию активированных биоуглей, полученных из различных природных лигноцеллюлозных материалов, как адсорбентов для удаления из водных растворов токсичных соединений тяжелых металлов, в частности ионов меди [16, 17]. В качестве модифицирующего соединения, способствующего созданию на поверхности угля активных О-содержащих групп, часто применяют фосфорную кислоту в широком диапазоне условий [18]. Основными недостатками модифицированного  $H_3PO_4$  угля как адсорбента являются его высокая стоимость, многостадийность получения, проблемы регенерации и относительно невысокие величины сорбционной емкости по отношению к ионам меди, значения которых в приводимых в литературе источниках колеблются в интервале 20–125 мг·г<sup>-1</sup> [19–21].

В настоящей работе рассматривается возможность приготовления биоугольных материалов из мелкодисперсной коры без ее разделения на отдельные компоненты путем предварительного модифицирования сырья сшивающим агентом — формальдегидом с последующей термической активацией смеси. Также оценена потенциальная применимость полученных из коры осины и (или) коры лиственницы биоуглей в качестве адсорбентов, в частности, для удаления из водных растворов загрязнений ионами меди.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухую кору осины и лиственницы (влажность ~8%) фракции менее 0.1 мм из среднестебловой части дерева. Усредненные значения химического состава коры лиственницы и осины без специального разделения на корку и луб, определенные в соответствии с известными методиками [3, 22], представлены в таблице. Использовали формальдегид марки ч.д.а., ГОСТ 1625–89.

Содержание основных компонентов в используемых видах коры лиственницы и коры осины

Вид древесной коры	Содержание, % от массы абсолютно сухого сырья						зола
	целлюлоза	лигнин	экстрактивные вещества*		полисахариды		
			всего	полифенольные вещества	легко гидролизуемые	трудно гидролизуемые	
Лиственница сибирская	25.3	38.8	19.6	12.1	13.2	24.7	2.7
Осина обыкновенная	13.7	27.9	28.8	7.2	21.3	14.9	3.3

\* Экстрактивные вещества, извлекаемые 40%-ным раствором этанола.

Обработку измельченной коры сшивающим реагентом проводили следующим способом. К 10 г порошкообразной коры при перемешивании добавляли 50 мл раствора, содержащего 30 мл 40%-ного раствора формальдегида и 20 мл 5%-ного раствора NaOH (в качестве катализатора). Густую однородную массу распределяли по пробиркам с завинчивающимися крышками и помещали в вентилируемый шкаф, нагретый сначала до 55°C (для набухания). Затем температуру поднимали до 75°C, при которой образцы выдерживали в течение 3 сут до формирования подвижного осадка. Массу извлекали, разрезали на кусочки, которые подсушивали на воздухе. Окончательное высушивание образцов осуществляли в сушильном шкафу при 100°C.

Регистрацию ИК-спектров образцов массой 5 мг в таблетках KBr в области 4000–400 см<sup>-1</sup> выполняли на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН. Обработку спектральной информации проводили с помощью пакета программ OPUS, версия 5.5.

Термообработку образцов выполняли в корундовом тигле, который помещали в рабочую зону трубчатой электрической печи. Нагрев осуществляли в условиях пиролиза со скоростью подъема температуры 10 град·мин<sup>-1</sup> от комнатной до конечной температуры (350–900°C) в токе инертного газа (аргон), подаваемого со скоростью 100 мл·мин<sup>-1</sup>. Выдерживали композицию при заданной температуре в течение 30 мин, затем образцы охлаждали в атмосфере аргона.

Сорбционную способность карбонизованных образцов из модифицированной коры по отношению к ионам Cu<sup>2+</sup> в статических условиях изучали в соответствии с приводимой в литературе методикой [23]. Сорбцию маркерного вещества проводили из раствора заданной концентрации, количество сорбированного вещества рассчитывали по разнице концентраций растворенного вещества до и после сорбции (рН раствора 5.0). Экспериментальная процедура по изучению сорбционных свойств активированной коры включала встряхивание на вращающемся шейкере колбы с точной навеской сорбента (0.1 г) и 50 мл модельного раствора CuSO<sub>4</sub>, содержащего ионы меди в количестве 0.5 мг·мл<sup>-1</sup>. Через определенный период времени контакта отбирали аликвоту раствора и определяли в нем содержание ионов меди комплексометрическим титрованием с порошком мурексиды в качестве индикатора. Для сравнения количества сорбированных ионов металла дополнительно применяли фотометрический метод.

Адсорбционную емкость биоугольного сорбента ( $A$ , мг·г<sup>-1</sup>) в статическом режиме по отношению к ионам Cu<sup>2+</sup> вычисляли по формуле

$$A = (V_0 - V)a \cdot 50 / V_0 b,$$

где  $V_0$  — объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование исходного раствора CuSO<sub>4</sub>;  $V$  — объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование равновесного раствора CuSO<sub>4</sub>;  $a$  — истинная концентрация раствора, содержащего ионы меди Cu<sup>2+</sup> (0.5 мг·мл<sup>-1</sup>);  $b$  — навеска сорбента (г); 50 — объем исходного раствора сульфата меди (мл).

Морфологические исследования текстуры и микрорентгеноспектральный анализ (РСА) качественного и полуколичественного химического состава полученных образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi TM-3000 (Япония).

Пористую структуру карбонизованных образцов модифицированной и карбонизованной коры изучали на сорбционном анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics, США) по изотермам низкотемпературной адсорбции азота при –196°C. Для определения удельной площади поверхности ( $S_{БЭТ}$ ) использовался метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), для определения вклада мезопор применяли модель Barrett–Joyner–Halenda (ВЖН).

### Обсуждение результатов

Установлено, что в результате обработки порошка коры сшивающим реагентом происходит образование продукта с объемной структурой, внешне напоминающей органические полимерные гели [7, 9]. Наиболее важные изменения в функциональном составе модифицированной формальдегидом коры осины (МКО) видны из сравнения ИК-спектров образцов обработанной и исходной коры осины (КО), приведенных на рис. 1.

В спектре модифицированного образца (рис. 1, б) практически исчезает полоса поглощения (п. п.) при 1725 см<sup>-1</sup>, характеризующая валентные  $\nu_{C=O}$  колебания несопряженных карбонильных групп [24]. Появление в спектре образца МКО отдельной полосы, обусловленной C=C-колебаниями ароматического скелета, с максимумом при 1604 см<sup>-1</sup> вместо набора «ароматических» п. п. при 1606, 1515, 1495 и 1456 см<sup>-1</sup>, присутствующих в исходной коре, отражает сложные аспекты произошедшей перегруппировки вследствие реакций сшивки [6, 25]. Уширение полосы ОН-групп с максимумом 3414 см<sup>-1</sup> и усиление поглощения при 1420 см<sup>-1</sup>, характеризующих валентные

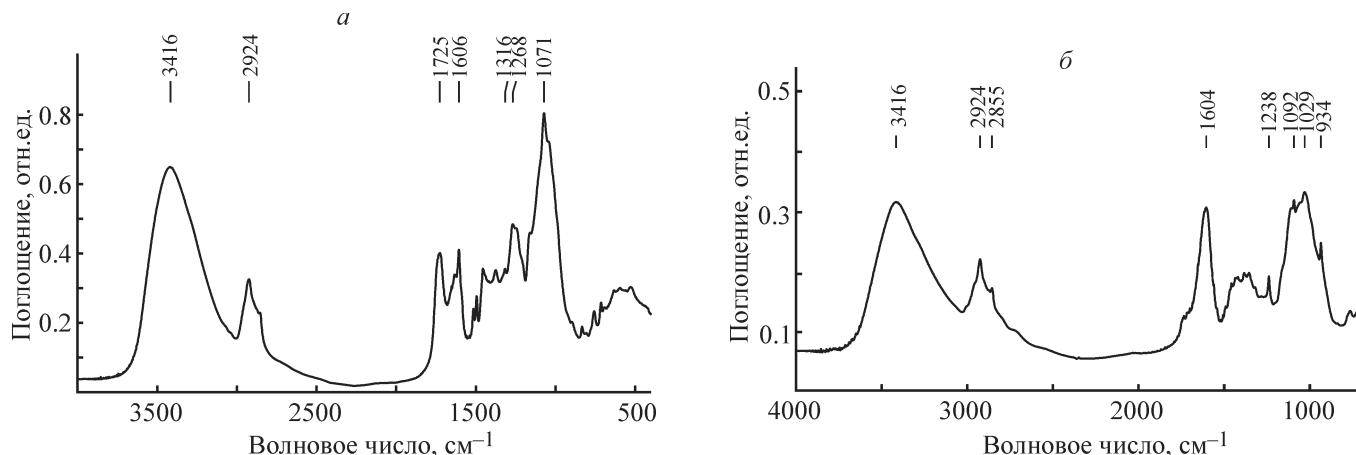


Рис. 1. ИК-спектры образцов исходной (а) и модифицированной НСНО коры осины (б).

—C=C—колебания кольца в сочетании с деформационными  $\delta_{C-H}$  колебаниями, вероятно, свидетельствует о возрастании вклада OH- и C—H связей с ароматическими кольцами [7, 10].

Заметные изменения под действием формальдегида происходят в области 1100–1000 см<sup>-1</sup>, где проявляются наиболее важные колебания ароматических C—H-связей в сочетании с C—O-колебаниями кислородсодержащих групп [24]. Узкий пик поглощения спиртовых OH-групп с максимумом при 1072 см<sup>-1</sup> в исходной коре снижает свою интенсивность в модифицированном образце с образованием более широкого пика с отдельными максимумами при 1092, 1029 и 934 см<sup>-1</sup>, отражающими более разнообразный набор простых и сложноэфирных C—O—C-связей и неплюских —O—H-групп [25, 26].

Подобные изменения также наблюдаются в ИК-спектрах продуктов, полученных в аналогичных условиях при обработке раствором формальдегида коры лиственницы и смешанного в соотношении 1:1 образца из коры осины и коры лиственницы. Реакция с формальдегидом сопровождается сшиванием макромолекулярных компонентов коры, образованием устойчивых агломератов, которые, будучи во влажном состоянии, легко подвергаются сжатию и прессованию, а при последующем высушивании приводят к образованию композиций с объемной структурой.

Реакции сшивки формальдегида с доступными реакционными группами основных полимерных компонентов коры с образованием связанных композиций усиливаются с повышением температуры. Термообработка модифицированной коры «закрепляет» сшивку и способствует формированию карбонизованных биоуглей с различным составом функциональных групп. Представленные на рис. 2 ИК-спектры образцов модифицированной коры осины

после карбонизации при 350 (МКО-350) и 900°C (МКО-900) показывают ряд важных изменений под действием температуры.

Сдвиг ароматической полосы в образце МКО-350 в более низкую область спектра (1575 см<sup>-1</sup>) может быть связан с деформацией замещения в ароматических C=C-связях в фенольных фрагментах, а ее высокая интенсивность, вероятно, вызвана возросшей степенью ароматичности. Относительное увеличение в спектре МКО-350 интенсивности поглощения в области валентных (2921 и 2852 см<sup>-1</sup>) и деформационных (1437–1448 см<sup>-1</sup>) колебаний группы —CH<sub>2</sub>— в совокупности с одновременным присутствием п. п. при 881 и 720 см<sup>-1</sup> может характеризовать увеличение числа групп —CH<sub>2</sub>— в виде межмолекулярных мостиковых сшивок [24, 27]. Из сопоставления полученных экспериментальных данных с имеющимися в литературе можно заключить, что продукт карбонизации модифицированной формальдегидом коры представ-

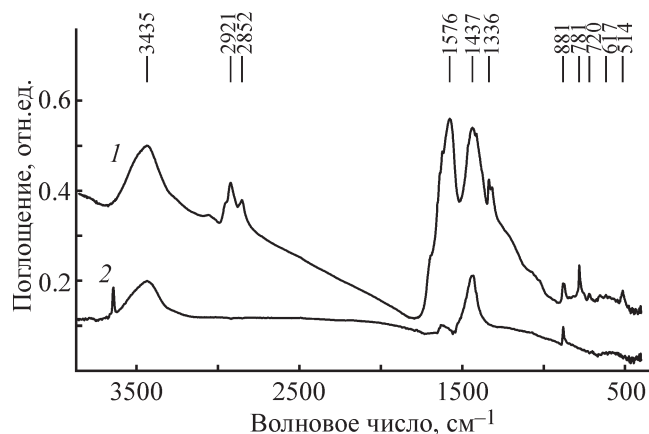


Рис. 2. ИК-спектры образцов модифицированной НСНО коры осины после карбонизации при 350 (1) и 900°C (2).



ляет собой чередующиеся ароматические фрагменты основного вещества, соединенные преимущественно метиленовыми звеньями.

Из анализа спектральной картины исследуемых образцов, отражающей глубину деструкции органической части вещества под действием температуры, видно полное исчезновение в спектре образца МКО-900 (рис. 2, кривая 2) алифатических и кислородсодержащих групп различной природы (за исключением водородосвязанных ОН-групп в области  $3435\text{ см}^{-1}$ ). Присутствующую в составе МКО-900 п. п. при  $1433\text{ см}^{-1}$  авторы относят к колебаниям связи  $>\text{C}=\text{O}$  в анионе  $(\text{CO}_3)^{2-}$ , что подтверждено проведенными сравнениями исследуемого образца с ИК-спектром карбоната натрия. ИК-спектр образца МКО-900 после его обработки 5 М раствором  $\text{HCl}$  также показывает исчезновение указанной полосы.

Изучение методом сканирующей электронной микроскопии морфологии поверхности образца коры осины до и после обработки раствором  $\text{HCHO}$  выявило в обоих случаях присутствие в структуре включенных частиц микропримесей (рис. 3).

После температурной обработки при  $350^\circ\text{C}$  поверхность карбонизованного образца МКО-350 (рис. 3, б) отличается от более плотно упакованной исходной МКО (рис. 3, а) появлением укороченных волокон разветвленной ориентации и полостей размером 10–15 мкм. Исходя из результатов, полученных методом микрорентгеноспектрального анализа, состав образца МКО-350 представлен в основном углеродом и кислородом, на долю минеральных фракций приходится около 2.5 мас%, где основными элементами являются натрий, кальций, магний и фосфор.

Природа и доступность реакционноспособных функциональных групп предшественника, участвующих в реакциях сшивки, в частности, их количество, взаимное расположение, способ чередования оказывают большое влияние на свойства пористой структуры получаемого сорбента. Ниже приведены результаты изучения методом БЭТ удельной поверхности образцов биоуглей, полученных из предварительно модифицированной коры осины (МКО), лиственницы (МКЛ) и модифицированных образцов из смешанной коры осины и лиственницы, М(КО + КЛ), взятых в массовом соотношении 1:1, подвергнутых затем карбонизации при различных температурах:

Влияние модифицирующей обработки  $\text{HCHO}$  и температуры карбонизации на величину удельной поверхности образцов из древесной коры

Образец	МКО-350	МКО-400	МКО-900	М(КО + КЛ)-350	М(КО + КЛ)-900	МКЛ-350	МКЛ-400	МКЛ-900
$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	4	5	13	6	23	148	161	94

Как видно, в большей степени развитие пористости происходит в карбонизованных образцах, приготовленных на основе коры лиственницы, модифицированной  $\text{HCHO}$ . По-видимому, в данном случае

эффективность сшивающего реагента к реакционным центрам оказывается выше ввиду большего количества доступных, склонных к реакциям конденсации ОН-групп в составе дубильных веществ, которые на

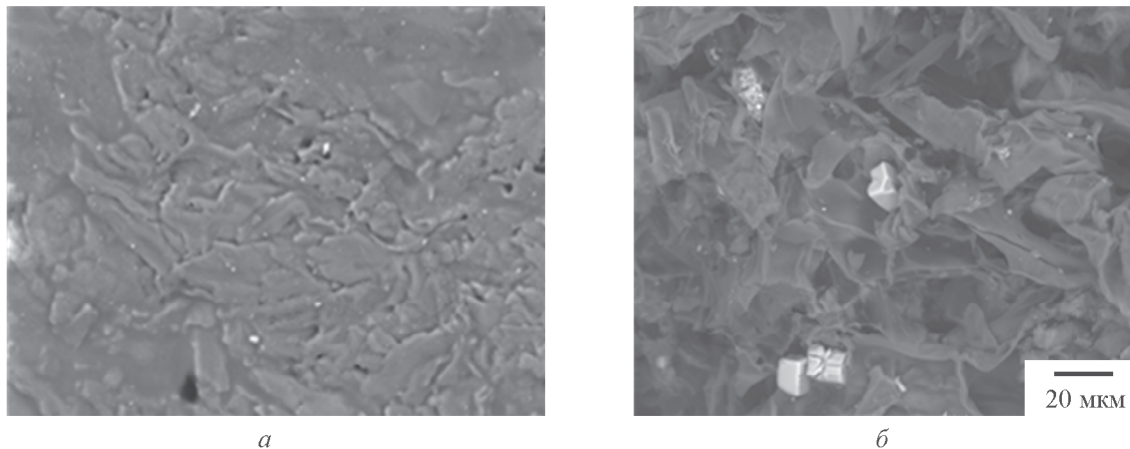


Рис. 3. СЭМ-изображения модифицированной коры осины до карбонизации (а) и после карбонизации при  $350^\circ\text{C}$  (б) (увеличение 1000).

стадии обработки в щелочной среде способны переходить в реакционный раствор [28].

В составе коры осины значительно меньше макромолекулярных соединений фенольной природы типа конденсированных танинов, способных к реакциям полимеризации, чем в коре лиственницы [3, 27]. В результате обработки коры осины формальдегидом образуется продукт, представляющий собой смесь полученного сополимера и других фрагментов коры — углеводов и экстрактивных веществ, что приводит к формированию структуры с большим количеством порот.

Для модифицированной коры лиственницы с повышением температуры пиролиза от 400 до 900°C наблюдается снижение площади поверхности  $S_{БЭТ}$  от 161 до 94 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Вероятно, это может происходить либо по причине химической и термической деструкции связанных между собой звеньев макромолекул, либо вызвано разрушением, усадкой или блокировкой существующих пор неорганическими примесями [29].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что добавление коры лиственницы перед модифицированием к коре осины несколько улучшает значение  $S_{БЭТ}$ , однако в значительной мере образцы на основе коры осины остаются низкопористыми.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что кора лиственницы, содержащая лигнины преимущественно G-типа и конденсированные танины, является более подходящей для взаимодействия с формальдегидом. В результате карбонизации модифицированной коры образуются более пористые и прочные биоугольные продукты.

На рис. 4 приведены микрофотографии карбонизованных при температуре 900°C образцов предварительно модифицированной коры осины МКО-900 (а)

и смешанной коры осины и лиственницы М(КО + КЛ) (б). Для обоих образцов характерно формирование пористой структуры с наличием мелких и крупных пор и свободных полостей микрометрового размера.

Рельеф поверхности образца из коры осины напоминает однородную ячеистую структуру, в которой присутствуют поры в среднем большего размера ( $\geq 7-10$  мкм), чем в смешанном образце (менее 1–3 мкм). Образец МКО-900 с большим количеством поверхностных доступных пор близкого размера может рассматриваться как подходящий объект для его изучения в качестве сорбента.

Изучение пористой структуры биоугольных сорбентов было проведено методом равновесной адсорбции–десорбции азота при –196°C в интервале относительных давлений  $p/p_0 = 0.005-0.995$  (метод БЭТ). На рис. 5 представлена изотерма низкотемпературной сорбции азота на образце МКО-900, которая в значительной мере отражает общий характер пористости биоуглей из коры.

Как следует из формы и вида изотермы сорбции–десорбции азота (рис. 5, а), она является типичной для преимущественно мезопористых объектов (тип IV). Изотерма демонстрирует наличие широкой петли гистерезиса, характерной для большинства изученных биоуглей, связанной с вторичными процессами капиллярной конденсации и свидетельствующей о наличии мезопор в пористой структуре.

Исходя из графика зависимости кумулятивного объема пор от изменения размера пор (рис. 5, б), рассчитанного методом ВЖН, следует, что в исследуемом интервале пор 5.18–200 нм средний размер пор равен 33.2 нм. Доля мезопор размером от 5.5 до 50 нм достигает не менее 52%. Значительную часть общей пористости биоуглей на основе коры осины составляют макропоры. Наличие макропористой структуры

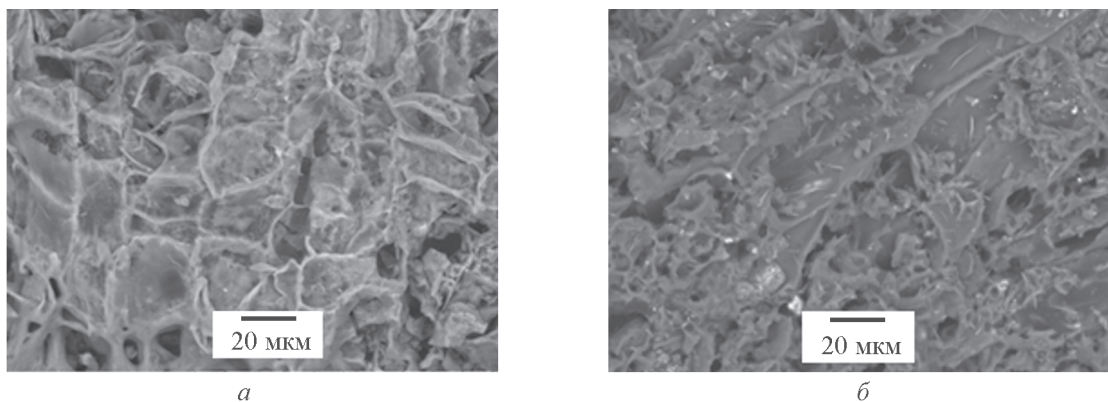


Рис. 4. Микрофотографии модифицированных образцов коры осины (а) и смешанной коры осины и лиственницы (б) после карбонизации при 900°C (увеличение 1000).

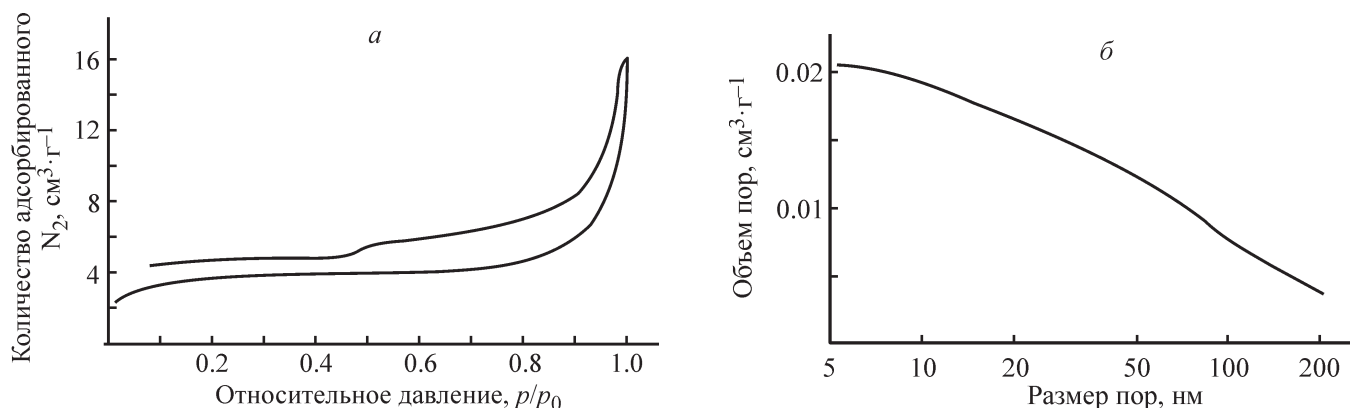


Рис. 5. Изотерма сорбции–десорбции азота при  $-196^{\circ}\text{C}$  (а) и кривая относительного изменения объема пор в зависимости от размера пор (б) на биоугольном сорбенте МКО-900.

в образцах было подтверждено их способностью сорбировать органический маркер (желатин), сорбционная емкость по этому объекту, в частности, на образце МКО-900 достигала  $182.8 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ .

Адсорбционные характеристики биоугля зависят от природы и структуры адсорбирующей поверхности, в том числе от температуры карбонизации, которая может влиять на изменение функционального состава, распределение пор и др. [9, 20, 30]. Потенциальное применение карбонизованных биоугольных материалов из модифицированной коры было исследовано путем измерения их сорбционной емкости в процессе удаления примесей тяжелых металлов на примере  $\text{Cu}(\text{II})$  как представителя основного токсического загрязнения, обнаруживаемого в промышленных сточных водах.

На рис. 6 представлены гистограммы, демонстрирующие способность модифицированных биоуглей

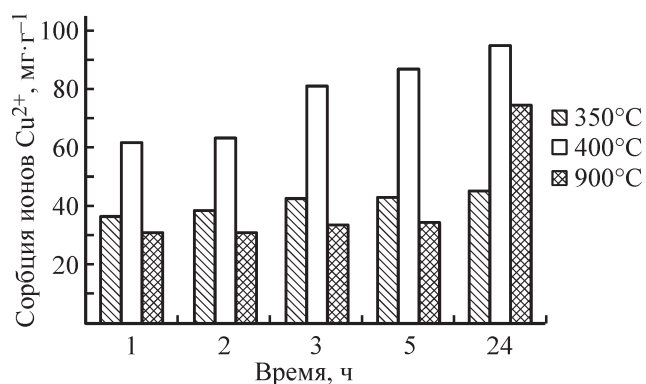


Рис. 6. Сорбционная емкость ( $25^{\circ}\text{C}$ ) к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  карбонизованных при 350, 400 и  $900^{\circ}\text{C}$  образцов из смешанной коры осины и лиственницы, модифицированных НСНО.

из смешанной коры осины и лиственницы к сорбции ионов меди(II), в зависимости от времени контакта и температуры карбонизации образцов.

Представленные на диаграмме результаты иллюстрируют сорбционную емкость карбонизованных при 350, 400 и  $900^{\circ}\text{C}$  биоуглей в зависимости от времени контакта с раствором сульфата меди. Из полученных данных следует, что на образце смешанной коры М(КО + КЛ)-350 сорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в основном стабилизировалась в первый час контакта, оставаясь в пределах  $37\text{--}42 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  в течение 1 сут. Образец М(КО + КЛ)-400, напротив, показал последовательную динамику роста сорбционной емкости, которая через 1 сут составила  $94.8 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ . Образец М(КО + КЛ)-900 после 24-часового контактирования с раствором неожиданно демонстрировал резкое увеличение извлекаемого вещества с 34 до  $75 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ , что, вероятно, происходило из-за изменения характера сорбции ионов меди вследствие их осаждения в виде оксидных соединений.

Было выяснено, что при  $25^{\circ}\text{C}$  на карбонизованных при 350 и  $400^{\circ}\text{C}$  образцах из модифицированной коры осины сорбция ионов меди(II) протекает медленно, через 1 сут максимальные значения для МКО-350 составили  $36.6 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ , для МКО-400 —  $52.6 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ . Близкие значения сорбционной емкости получены для карбонизованного при  $400^{\circ}\text{C}$  биоугля из модифицированной коры лиственницы МКЛ-400 ( $54.5 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ ).

Относительно невысокие значения сорбционной емкости биоуглей  $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$  могут быть обусловлены их весьма ограниченной площадью поверхности из-за заполнения пор адсорбента продуктами неполного разложения, которые образуются при термообработке коры. Неоднородность состава и структуры

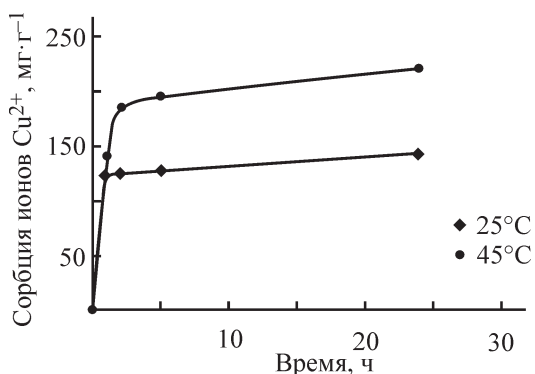


Рис. 7. Сорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на карбонизованном образце модифицированной коры осины МКО-900 при температурах 25 и 45°C.

поверхности модифицированных биоуглей, очевидно, осложняет процесс физической адсорбции, снижая сорбционную способность.

Эффективность процесса удаления конкретного загрязнителя находится под влиянием различных факторов, например, времени и температуры сорбции. На рис. 7 представлены зависимости сорбции ионов меди(II) на образце МКО-900 от температуры и продолжительности контакта.

В обоих случаях основное извлечение меди(II) происходит в начальный период контакта с адсорбентом: при температуре 25°C за первый час сорбируется соединений меди  $122.9 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ , а при 45°C —  $141.5 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ . Максимальная величина сорбционной емкости  $\text{Cu}^{2+}$  (через 24 ч) достигла  $220 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ , что значительно превышает значения на полученных из биомассы биоугольных материалах, о которых сообщается в литературе [13, 19, 20]. Степень извлечения соединений меди из раствора составила 89.4%.

Проведенное методом СЭМ изучение поверхности сорбента МКО-900 после 24-часового контакта с мар-

керным соединением меди (рис. 8, а) демонстрирует присутствие на углеродной поверхности неорганических фракций из крупных и более мелких агрегатов частиц. В составе локализованных фрагментов (рис. 8, б) обнаруживается значительная часть  $\text{Cu}$ -содержащих соединений: процентное соотношение  $\text{Cu}:\text{S}:\text{O} = 58.8:7.0:34.2$ .

Отражение полуколичественного химического состава элементов после сорбции раствора  $\text{CuSO}_4$  на поверхности образца МКО-900 представлено в усредненных данных:

Состав элементов на поверхности образца МКО-900, полученный методом микрорентгеноспектрального анализа (результаты нормированы к 100 мас%)

C	O	Cu	S	Ca	Mg	P
61.72	23.01	13.24	1.21	0.48	0.24	0.1

Исходя из соотношения основных элементов, можно предположить, что медь находится не только в виде  $\text{CuSO}_4$ , но и в оксидной форме. Установленное наблюдение, что образец МКО-900 повышает pH раствора от его начального значения 5.0 до pH 5.8, также свидетельствует о возможности осаждения ионов меди в форме оксидов (гидроксидов), которые обычно являются плохо растворимыми.

Было обнаружено, что на образцах карбонизованной, не обработанной HCHO коры осины (КО-400 и КО-900) сорбция  $\text{Cu}^{2+}$  практически полностью отсутствует ( $\leq 9 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ). Это свидетельствует о том, что модификация исходной коры формальдегидом изменяет ее физико-химические и улучшает адсорбционные свойства.

Исходя из полученных данных, можно расположить изученные биоугольные сорбенты по их сорб-

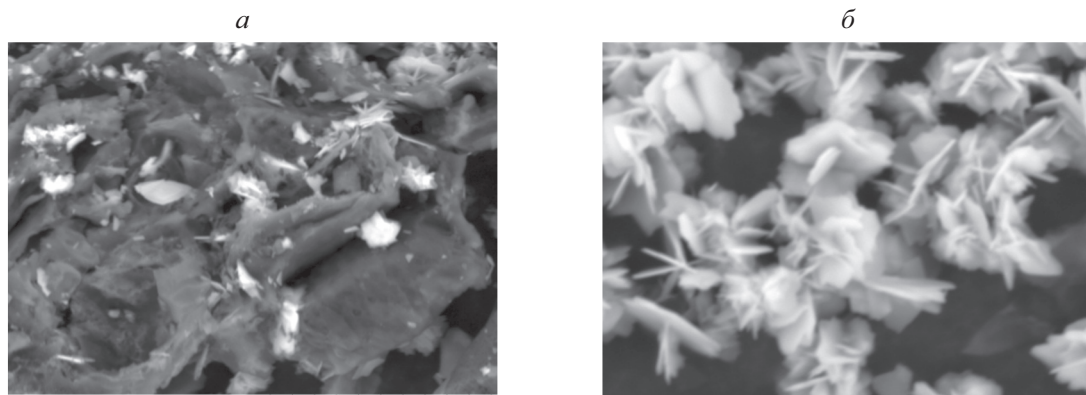


Рис. 8. СЭМ-изображение образца МКО-900 после сорбции соединений меди (а) (увеличение 2500),  $\text{Cu}$ -содержащие частицы на поверхности образца (б) (увеличение 5000).



ционной способности к ионам меди в следующем порядке (в скобках указана температура сорбции): МКО-900 (45) >> МКО-900 (25) >> М(КО+КЛ)-900 (25) > М(КО+КЛ)-350 (45) > М(КО+КЛ)-350 (25) > МКЛ-900 (25).

Таким образом, модифицирующая обработка формальдегидом определенного вида коры в сочетании с применяемой температурой карбонизации оказывают определяющее влияние на характеристики сорбционных свойств карбонизованных биоуглей, что предоставляет возможность получать из отходов коры осины и (или) лиственницы биоугольные сорбенты с прогнозированной сорбционной активностью.

### Выводы

Показано, что обработка мелкодисперсной коры осины и (или) лиственницы сшивающим реагентом — формальдегидом при температурах 75–80°C приводит к образованию модифицированных композиций с ассоциированной объемной структурой. Из анализа ИК-спектров модифицированных и карбонизованных образцов сделано предположение, что реакция с формальдегидом сопровождается сшиванием макромолекул структурных компонентов коры по карбонильным и гидроксильным группам ароматических фрагментов с образованием метиленовых мостиков. Выяснено, что температурная обработка при 350°C способствует повышению уровня сшивки ароматических фрагментов за счет дополнительного образования  $\text{CH}_2$ -связей.

Методом СЭМ установлено, что термическая обработка модифицированной формальдегидом коры при 350–400°C приводит к разрыхлению волокнистой структуры карбонизованного биоугля и появлению пор размером 3–12 мкм. Биоугольные материалы могут быть предложены в качестве подходящего сорбента для удаления из растворов ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (до 94.8 мг·г<sup>-1</sup>).

Установлено, что карбонизация при 900°C модифицированной формальдегидом коры осины способствует повышению сорбционной емкости образца МКО-900 по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  (145.5 мг·г<sup>-1</sup>), а повышение температуры сорбции от 25 до 45°C усиливает сорбционную способность до 220 мг·г<sup>-1</sup>.

Предложен способ приготовления из отходов древесной коры осины и (или) лиственницы углеродных сорбентов, обладающих потенциальной возможностью для их использования в процессах очистки сточных вод от загрязнений ионами  $\text{Cu}^{2+}$ .

### Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук по направлению V.46.4.2, проект № 0356-2019-0032.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Микова Надежда Михайловна, к.х.н., с.н.с. ИХХТ, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3360-9093>

Скворцова Галина Павловна, науч. сотр. ИХХТ, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6813-9605>

Мазурова Елена Валентиновна, к.т.н., науч. сотр. ИХХТ, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4449-9646>

Чесноков Николай Васильевич, д.х.н., директор ИХХТ, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8953-4321>

### Список литературы

- [1] Кузнецов Б. Н., Левданский В. А., Кузнецова С. А. Химические продукты из древесной коры. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. С. 51–103.
- [2] Иванова С. З., Федорова Т. Е., Иванова Н. В., Остроухова Л. А., Малков Ю. А., Бабкин В. А. Фенольные соединения коры лиственницы сибирской // Хвойные бореальной зоны. 2003. № 1. С. 123–128.
- [3] Дейнеко И. П., Фаустова Н. М. Элементный и групповой химический состав коры и древесины осины // Химия раст. сырья. 2015. № 1. С. 51–62. <https://doi.org/10.14258/jcrpm.201501461>
- [4] Цветков М. В., Салганский Е. А. Лигнин: направления использования и способы утилизации // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 7. С. 988–997 [Tsvetkov M. V., Salganskii E. A. Lignin: Applications and Ways of Utilization // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 7. P. 1129–1136. <https://doi.org/10.1134/S1070427218070108>].
- [5] Pizzi A. Tannins: Major Sources, Properties and Applications // Monomers, Polymers and Composites from

- renewable resources / Eds M. N. Belgacem, A. Gandini. Elsevier, 2008. P. 179–199.
- [6] Варфоломеев А. А., Синегибская А. Д., Гоготов А. Ф., Каницкая Л. В., Рохин А. В. Фенолформальдегидные смолы, модифицированные лигнином. Новые аспекты реакции // Химия раст. сырья. 2009. № 3. С. 11–16.
- [7] Grishechko L. I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B.N., Celzard A. Lignin — phenol-formaldehyde aerogels and cryogels // Micropor. Mesopor. Mater. 2013. V. 168. P. 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.024>
- [8] Tejado A., Peña C., Labidi J., Echeverria J. M., Mondragon I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis // Bioresource Technol. 2007. V. 98. P. 1655–1663. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.042>
- [9] Микова Н. М., Гришечко Л. И., Скворцова Г. П., Кузнецов Б. Н. Полифенолы древесной коры — натуральные предшественники для получения на их основе полимерных аэрогелей // Химия раст. сырья. 2017. № 4. С. 41–51 [Mikova N. M., Grisechko L. I., Skvortsova G. P., Kuznetsov B. N. // Russ. J. Bioorg. Chem. 2018. V. 44. N 7. P. 737–745. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2017041840>].
- [10] Grisechko L. I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B. N., Pizzi A., Celzard A. New tannin-lignin aerogels // Ind. Crops Products. 2013. V. 41. P. 347–355. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.052>
- [11] Колосов П. В., Маркин В. И., Базарнова Н. Г., Ольхов Ю. А., Генералова Е. Н. Влияние предварительной обработки раствором формальдегида на свойства продуктов карбоксилирования древесины сосны // Химия раст. сырья. 2008. № 3. С. 55–58.
- [12] Колосов П. В., Маркин В. И., Базарнова Н. Г., Юсупов В. Р., Генералова Е. Н. Свойства продуктов карбоксиметилирования, полученных из древесины сосны, модифицированной раствором формальдегида в щелочной среде // Химия раст. сырья. 2009. № 3. С. 39–42.
- [13] Sizmur T., Fresno T., Akgül G., Frost H., Moreno-Jiménez E. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water // Bioresource Technol. 2017. V. 246. P. 34–47. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.082>
- [14] Rajapaksha A. U., Chen S. S., Tsang D. C., Zhang M., Vithanage M., Mandal S., Gao B., Bolan N. S., Ok Y. S. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification // Chemosphere. 2016. V. 148. N 27. P. 276–291. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.043>
- [15] Tan X., Liu Y., Zeng G., Wang X., Hu X., Gu Y., Yang Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions // Chemosphere. 2015. V. 125. P. 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>
- [16] Nwabanne J. T., Igbokwe P. K. Mechanism of Copper(II) Removal from Aqueous Solution Using Activated Carbon Prepared from Different Agricultural Materials // Int. J. Multidisciplinary Sci. Eng. 2012. V. 3. N 7. P. 46–52.
- [17] Milenković D. D., Milosavljević M. M., Marinković A. D., Đokić V. R., Mitrović J. Z., Bojić A. L. Removal of copper(II) ion from aqueous solution by high-porosity activated carbon // Water SA. 2013. V. 39. N 4. P. 515–522. <http://dx.doi.org/10.4314/wsa.v39i4.10>
- [18] Guo Y., Rockstraw D. A. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and kraft lignin by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation // Carbon. 2006. V. 44. P. 1464–1475. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.002>
- [19] Kriaa A., Hamdi N., Srasra E. Removal of Cu (II) from water pollutant with Tunisian activated lignin prepared by phosphoric acid activation // Desalination, 2010. V. 250. N 1. P. 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.12.056>
- [20] Bouhamed F., Elouear Z., Bouzid J. Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2012. V. 43. P. 741–749. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.02.011>
- [21] Tounsadi H., Khalidi A., Machrouhi A., Farnane M., Elmoubarki R., Elhalil A., Sadiq M., Barka N. Highly efficient activated carbon from *Glebionis coronaria* L. // J. Environ. Chem. Eng. 2016. V. 4. P. 4549–4564. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.10.020>
- [22] Остроухова Л. А., Федорова Т. Е., Онучина Н. А., Левчук А. А., Бабкин В. А. Определение количественного содержания экстрактивных веществ из древесины, корней и коры деревьев хвойных видов Сибири: лиственницы (*Larix sibirica* L.), сосны (*Pinus sylvestris* L.), пихты (*Abies sibirica* L.), ели (*Picea obovata* L.) и кедра (*Pinus sibirica* du tour.) // Химия раст. сырья. 2018. № 4. С. 185–195. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018044245>
- [23] Подчайнова В. Н., Симонова Л. Н. Аналитическая химия элементов. Медь. М.: Наука, 1990. С. 78–79.
- [24] Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. The use of tannin to prepare carbon gels. Part II. Carbon cryogels // Carbon. 2011. V. 49. N 8. P. 2785–2794. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.005>

- [25] Wang M., Leitch M., Xu Ch. Ch. Synthesis of phenol–formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins // *Eur. Polym. J.* 2009. V. 45. P. 3380–3388. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.10.003>
- [26] Gao N., Li A., Qian C., Du L., Duan Y. TG–FTIR and Py–GC/MS analysis on pyrolysis and combustion of pine sawdust // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2013. V. 100. P. 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.009>
- [27] Кузнецов Б. Н., Левданский В. А., Кедрова Л. К., Еськин А. П., Полежаева Н. И., Сафонова Л. В., Павленко Н. И. Выделение и изучение экстрактивных продуктов коры осины // *Химия раст. сырья.* 1998. № 3. С. 5–12.
- [28] Гончарова Н. В., Ток М. В., Рязанова Т. В. Влияние продолжительности экстракции на состав водно-щелочных экстрактов лиственницы сибирской // *Химия раст. сырья.* 1998. № 2. С. 75–78.
- [29] Микова Н. М., Фетисова О. Ю., Иванов И. П., Павленко Н. И., Чесноков Н. В. Изучение термического воздействия на превращения древесины и коры осины // *Химия раст. сырья.* 2017. № 4. С. 53–64. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2017042018>
- [30] Parajuli D., Inoue K., Ohto K., Oshima T., Murota A., Funaoaka M., Makino K. Adsorption of heavy metals on cross linked lignocatechol: a modified lignin gel // *Reactive & Functional Polym.* 2005. V. 62. P. 129–139. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.11.003>
-