



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10600

Сорбционно-поверхностные характеристики модифицированного биоугля, полученного при карбонизации опилок сосны

Елена Викторовна Томина^{1,2},

Наталья Анатольевна Ходосова^{1✉}, Анатолий Николаевич Лукин²

¹Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия, nhodosova@mail.ru[✉]

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Аннотация. Очистка сточных вод по-прежнему является актуальной задачей. Наиболее эффективным методом очистки остается сорбция токсичных компонентов. В этой связи перспективным направлением является поиск и синтез альтернативных и дешевых сорбентов. Одним из возможных путей решения проблемы является использование в качестве исходного материала для создания сорбентов отходов лесной, сельскохозяйственной, деревоперерабатывающей промышленности – опилок, стружки, коры и др. В работе показана возможность получения биоугля карбонизацией опилок сосны и последующей щелочной модификации полученного сорбента. Карбонизацию проводили в закрытом реакторе со скоростью нагрева 10°C/мин до температуры 500°C.

Активацию полученного биоугля осуществляли 2 М раствором гидроксида калия, в соотношении образец – модификатор 1:4 при температуре 21°C. Фотоколориметрическим методом изучена кинетика сорбции органического красителя метиленового синего из водных растворов. Установлено, что адсорбционное равновесие достигается в течение 24 часов.

Методом ИК-спектроскопии установлен полифункциональный характер поверхности биоугля и наличие разнообразных функциональных групп: -ОН, -CH₂, C=O, -CH₃. Мольные соотношения Н/С и О/С для биоугля составляют 0.193 и 0.026, после щелочной модификации 0.190 и 0.025 соответственно. Более низкое мольное соотношение свидетельствует о том, что активация способствует повышению гидрофобности поверхности с высоким сродством к органическому загрязнителю. По данным РЭМ щелочная активация приводит к уменьшению частиц в 4-6 раз. Степень извлечения метиленового синего достигает 66% на исходном биоугле и 96% – на активированном. Значительный вклад в процесс сорбции вносит электростатическое взаимодействие между адсорбентом и молекулами красителя. Получены изотермы сорбции, которые можно отнести к IV типу, характерному для мезопористых твердых тел. Щелочная активация приводит к возрастанию сорбции биоуглем метиленового синего в 1.5 раза.

Ключевые слова: биоуголь, метиленовый синий, сорбция, щелочная активация, ИК-спектроскопия.

Для цитирования: Томина Е.В., Ходосова Н.А., Лукин А.Н. Сорбционно-поверхностные характеристики модифицированного биоугля, полученного при карбонизации опилок сосны // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 4. С. 442-452. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10600>

Original article

Sorption and surface properties of modified biochar obtained as a result of carbonization of pine sawdust

Elena V. Tomina^{1,2}, Nataliya A. Khodosova^{1✉}, Anatoliy N. Lukin²

¹Morozov Voronezh State University of Forestry and Technologies, Voronezh, Russian Federation, nhodosova@mail.ru[✉]

²Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation



Abstract. Wastewater treatment remains a very important problem. The most effective method of treatment is through the sorption of toxic components. Therefore, of great importance is the search for and synthesis of alternative inexpensive sorbents. One of the possible solutions is to use by-products of forestry, agricultural, and timber industries (sawdust, shavings, bark, etc.) as raw materials for the production of sorbents. The article describes a process for the production of biochar by means of the carbonization of pine sawdust and the following alkaline modification of the obtained sorbent. The carbonization was performed in a closed reactor with a heating rate of 10°C/min up to the temperature of 500°C.

The obtained biochar was activated with a 2 M solution of potassium hydroxide with the sample-modifier ratio being 1:4 at a temperature of 21°C. The photocolometric method was used to study the kinetics of the sorption of the organic dye (methylene blue) from aqueous solutions. The adsorption equilibrium was reached within 24 hours.

The IR spectroscopy demonstrated the polyfunctional nature of the surface of the biochar and the presence of various functional groups: -OH, -CH₂, C=O, -CH₃. The molar ratios H/C and O/C for the biochar were 0.193 and 0.026. After the alkaline modification they were 0.190 and 0.025 respectively. A lower molar ratio indicates that the activation leads to an increase in the hydrophobicity of the surface with a high affinity to the organic pollutant. According to SEM, the size of the particles decreases by 4-6 times as a result of alkaline activation. The degree of extraction of methylene blue is up to 66% on the initial biochar and up to 96% on the activated biochar. The sorption process is greatly contributed to by the electrostatic interaction between the adsorbent and the dye molecules. The obtained sorption isotherms can be classified as type IV, which is characteristic of mesoporous solids. Alkaline activation results in an increase in the sorption of methylene blue on biochar by 1.5 times.

Keywords: biochar, methylene blue, sorption, alkaline activation, IR spectroscopy.

For citation: Tomina E.V., Khodosova N.A., Lukin A.N. Sorption and surface properties of modified biochar obtained as a result of carbonization of pine sawdust. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(4): 442-452. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10600>

Введение

В последние десятилетия лавинообразно нарастают процессы загрязнения окружающей среды поллютантами органической и неорганической природы. Зачастую токсиканты достаточно устойчивы к воздействию агрессивных факторов окружающей среды, не подвергаются биологической деструкции, устойчивы к химическим и температурным воздействиям, что способствует их накоплению в воде и почве. Поэтому разработка эффективных и экологически безопасных способов очистки сточных вод является актуальной задачей.

Интерес к биоуглям из древесной биомассы в настоящее время обусловлен их сорбционными и ионообменными свойствами. Биоугли являются перспективными сорбентами для удаления тяжелых металлов из сточных вод, которые характеризуются высокой эффективностью и простотой регенерации во время процессов очистки от загрязнений [1-3]. Изучение их адсорбционных свойств по отно-

шению к известным органическим веществам-маркерам токсичных соединений с установлением соответствующих закономерностей представляется интересной областью исследования.

Помимо этого, уголь является сильным светопоглощающим материалом, способным при облучении к образованию активных форм кислорода (АФК), таких как гидроксил-радикал, синглетный кислород, супероксид анион-радикал и пероксид водорода [4]. АФК характеризуются высокой реакционной способностью в реакциях окислительной деструкции. Поэтому частицы биоугля могут не только адсорбировать загрязняющие вещества в сточных водах, но и играть важную роль в фототрансформации поллютантов. Таким образом, биоуголь может быть применен как для адсорбции, так и для окислительной фотодеструкции органических загрязнителей в техногенных средах. Кроме того, синтез биоуглей позволяет решать серьезную экологическую проблему утилизации древесных отходов [5-7], которые образуются ежегодно в больших объемах, дешево и

имеют восполнимую сырьевую базу. Так, в России в результате деятельности предприятий лесопромышленного комплекса ежегодно скапливается порядка 70 млн м³ древесных отходов (древесная зелень, кора, опилки и стружки), и только 48-58% из них подвергаются вторичной переработке.

Цель работы заключалась в получении биоугля карбонизацией опилок сосны обыкновенной, изучении его характеристик и тестирования в качестве сорбента красителя метиленового синего.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья были использованы опилки сосны обыкновенной *Pinus sylvestris L.*, размер которых не превышал 1 мм. Карбонизацию осуществляли на воздухе в закрытом реакторе со скоростью нагрева 10°С/мин до температуры 500°С, выдерживая при данной температуре 3 ч. Выход биоугля (БС) при данных параметрах карбонизации составляет 29%.

Дальнейшую активацию биоугля осуществляли 2 М раствором гидроксида калия, в соотношении образец – модификатор 1:4 при температуре 21°С, время щелочной модификации составляло 2 и 24 часа. Далее образец (БС + КОН) отмывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105-110°С.

Количественный элементный анализ, установление морфологических особенностей образцов биоугля проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250). Гистограмму

распределения частиц по размерам строили с использованием программы «Image», версия 1.53k.

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье спектрометре Vertex-70 фирмы Bruker с использованием приставки Platinum ATR с алмазной призмой, позволяющей снимать ИК-спектры в режиме НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) без дополнительной пробоподготовки в интервале волновых чисел 4000-400 см⁻¹. Результаты исследований обрабатывались с использованием программного обеспечения Opus 8.0.

Сорбционную способность исходных и модифицированных образцов биоугля определяли по отношению к метиленовому синему (МС). Выбор в качестве сорбата красителя метиленового синего обусловлен его широким использованием для оценки адсорбционных свойств пористых материалов [8,9]. Водные растворы метиленового синего готовили из реагента марки «ХЧ». Начальные концентрации метиленового синего в растворах находились в диапазоне 4.5 до 9.0 мг/дм³. Структурная формула красителя представлена на рис.1.

Определение проводили фотоколориметрическим методом на фотометре КФК-3-«30МЗ», используя кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм, измеряя оптическую плотность в максимуме поглощения при длине волны 660 нм. Относительная погрешность метода не превышала 2%. Количество адсорбированного красителя из раствора при контакте с сорбентом определяли по градуировочной кривой. В колбы вносилась навеска образца 0.5 г (точность взвешивания

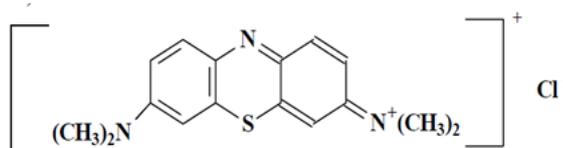


Рис. 1. Структура красителя Метиленового синего
Fig. 1. Methylene blue structure



± 0.0002 г) и заливалась 25 см³ раствора органического красителя, определение сорбции проводили в статических условиях, при $t=21^{\circ}\text{C}$, периодически перемешивая раствор. Количество поглощенного метиленового синего определялось по формуле:

$$X = \frac{(C_H - C_P) \cdot V}{m},$$

где X – количество адсорбированного красителя, мг/г, C_H – начальная концентрация раствора, мг/дм³, C_P – равновесная концентрация раствора, мг/дм³, V – объем раствора, дм³, m – масса образца, г.

Обсуждение результатов

Для образцов исходного и активированного раствором КОН биоугля определены влажность, насыпная плотность и рН (табл. 1).

В работах [10, 11] представлены данные по изучению сорбции различных токсикантов – органических соединений, катионных красителей, ионов тяжелых металлов на компонентах (опилки, мука из коры, шишек и др.) хвойных растений, в частности, сосны обыкновенной. В исследованиях показано, что химическая модификация исходных и карбонизированных фракций древесных отходов из сосны способствует возрастанию их сорбционной способности.

Как правило, щелочная активация способствует формированию высокопористой структуры углеродных материалов [12], а ее эффективность в значительной мере определяется химической природой исходного сырья, концентрацией щелочи и температурно-временными режимами [13,14]. Как видно из таблицы 1, насыпная плотность биоугля из опилок сосны после активации повышается, что свя-

зано, прежде всего, с уменьшением размера частиц биоугля (согласно данным РЭМ). Незначительное повышение влажности после воздействия щелочи также может способствовать увеличению насыпной плотности. Это является и косвенным доказательством увеличения площади удельной поверхности и объема пор синтезированного биоугля в результате активации гидроксидом калия.

Величина рН биоугля является неотъемлемым свойством материала, которое в основном зависит от количества органических функциональных групп, растворимых органических соединений и содержания золы. Биоуголь после карбонизации имел значение рН 6.5 отвечающее слабокислой среде. После щелочной активации значение рН увеличилось до 6.8, что связано, прежде всего, с взаимодействием функциональных групп кислотного характера с гидроксидом калия.

Для получения информации о поверхностных функциональных группах на различных углеродных материалах широко используется метод инфракрасной спектроскопии. На рис. 2 представлены ИК-спектры угля после карбонизации сосновых опилок (а) и после его щелочной активации (б). Широкий минимум в интервале 3250-3500 см⁻¹ отнесен к валентным колебаниям ОН-группы, в том числе и в карбоксильных группах [15,16]. Существенное уширение, вероятно, связано с образованием водородных связей между соседними функциональными группами, влияющих как на спектральные, так и на молекулярно-релаксационные характеристики поверхностных ОН-групп. На спектре немодифицированного

Таблица 1 Физико-химические характеристики исходного и активированного биоугля*
Table 1 Physico-chemical characteristics of the initial and activated biochar

Образец	Влажность, W, %	Насыпная плотность, г/л	рН
БС	3.5	145.57	6.5
БС+КОН	3.85	156.52	6.8

*БС – биоуголь сосновый, БС+КОН – биоуголь, модифицированный раствором КОН.

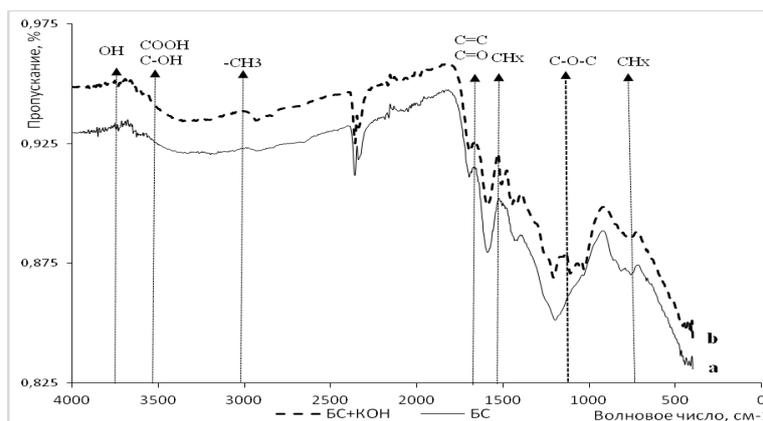


Рис. 2. ИК-спектры биоугля, полученного карбонизацией сосновых опилок (а) и после активации биоугля КОН (b)

Fig. 2. IR spectra: of the biochar obtained by the carbonization of pine sawdust (a) and after the KOH activation of the biochar (b)

биоугля в районе 3670 см^{-1} дифференцируется полоса, которую связывают с колебаниями OH-группы в неорганическом минерале [16]. Будучи отличной от колебаний -OH в органическом соединении ($3250\text{-}3500\text{ см}^{-1}$), гидроксильная группа в неорганическом веществе все еще обнаруживается в биоугле, полученном при 500°C . После обработки КОН этот минимум пропускания становится гораздо менее выраженным.

После щелочной активации более отчетливо проявляется полоса с двумя минимумами при 2920 и 2840 см^{-1} , которая может быть отнесена к валентным колебаниям C-H связи в CH_3 - и CH_2 - группах.

Сложная полоса с минимумом пропускания в диапазоне $1580\text{-}1660\text{ см}^{-1}$, относимая большинством авторов [16,17] к колебаниям C=C связи ароматического кольца практически не претерпевает изменений после модифицирования КОН, что указывает на высокую стабильность ароматической составляющей биоугля. Достаточно высокая доля ароматической составляющей в биоугле может быть связана с дегидролизом и ароматизацией углеводных колец во время пиролиза. Также возможна дополнительная циклизация алифатических углеводородов, образующихся в результате крекинга, с последующим преобразованием их в арома-

тические углеводороды. К этому же интервалу частот относятся колебания C=O связи, которые дополнительно могут возникать при взаимодействии различных форм кислорода с атомами активированного угля в процессе пиролиза.

После щелочной активации становится выражена полоса около 1564 см^{-1} , которая относится к колебаниям фенольной OH-группы [18,19]. Полосы при $1410\text{-}1430\text{ см}^{-1}$ соответствуют CH_3 - и CH_2 -группам, которые не исчезают при пиролизе при 500°C , поскольку связи C-H достаточно стабилизированы.

Широкий интенсивный минимум в районе 1200 см^{-1} представляют собой валентные колебания связи C-O, в том числе в эфирных и в карбоксильных группах. После щелочной активации интенсивность его уменьшается и начинают дифференцироваться отдельные полосы в интервале от 1000 до 1200 см^{-1} , что может быть следствием взаимодействия со щелочью функциональных групп, прежде всего, карбоксильных.

Минимум пропускания в диапазоне $600\text{-}800\text{ см}^{-1}$ объясняется наличием арильных компонентов и деформационными модами C-H групп, различным образом замещенных в бензольных кольцах [17,20], которые в основном не изменяются в ходе щелочной активации, что

Таблица 2. Элементный состав исследуемых образцов БС и БС+КОН
Table 2. Elemental composition of the studied samples of biochar and biochar+KOH

Образец	БС	БС+КОН
Элемент	Атомный%	Атомный%
С	81.94	81.70
О	15.78	15.58
Н	2.16	2.12

указывает на стабилизацию при пиролизе.

Таким образом, ИК-спектроскопические измерения подтверждают полифункциональный характер поверхности биоугля и наличие разнообразных кислотных групп.

Авторы [21] считают, что -ОН, -СН₂, С=О, С=С и -СН₃ являются основными функциональными группами, образующимися на поверхности биоугля при различных условиях. Присутствие других функциональных групп, содержащих азот или серу, делает биоуголь более гидрофобным, что способствует адсорбции нерастворимых адсорбатов [22,23]

Элементный анализ показал, что содержание углерода (С), кислорода (О) и водорода (Н) в образцах БС и БС+КОН составили 81.94, 15.78, 2.16% и 81.70, 15.58, 2.123% соответственно (таблица 2). Снижение содержания С и Н в образце БС+КОН может быть связано с действием КОН и частичным включением атомов калия в образцы. Молярные отношения Н/С и О/С используются для отличия биоугля от биомассы, которая не была полностью карбонизирована или только частично термохимически преобразована, что также рассматривается как показатель стабильности биоугля в почве. В рекомендациях ИВ и ЕВС, молярное отношение Н/С должно быть меньше 0.7, а молярное отношение О/С должно быть меньше 0.4, чтобы пиролизованная биомасса считалась биоуглем [24,25]

Для биоугля, полученного карбонизацией опилок сосны, отношение О/С составляет 0.193, Н/С – 0.026. После активации гидроксидом калия О/С и

Н/С немного уменьшаются – 0.190 и 0.025 соответственно. Более низкое молярное соотношение О/С и Н/С указывает на то, что поверхность биоугля в результате щелочной активации стала более ароматична и гидрофобна с высоким адсорбирующим сродством к органическим загрязнителям [26].

Растровая электронная микроскопия подтверждает значительное уменьшение размера частиц биоугля после щелочной активации (рис. 3).

В исходном образце дисперсия размеров частиц биоугля составляла 30-125 мкм, а преобладающая фракция находилась в интервале 60-80 мкм, после активирования гидроксидом калия дисперсия уменьшается до 10-60 мкм, а максимальная фракция лежит в диапазоне 10-25 мкм. Естественно предположить, что такое уменьшение размеров частиц биоугля сопровождается увеличением пористости образцов.

Характер и глубина протекания адсорбционных процессов определяются величиной, химическим составом и структурными особенностями углеродной поверхности. Величина адсорбции красителя на твердой поверхности зависит как от величины этой поверхности, так и от ее химического состава, природы и содержания поверхностных функциональных групп. Разделить эти факторы чаще всего не представляется возможным. В таблице 3 приведена степень извлечения сорбата (R, %) в зависимости от времени контакта с образцами биоугля и времени щелочной активации.

Исходный сорбент БС поглощает 66 % метиленового синего из раствора в течение 24 часов, тогда как степень извлече

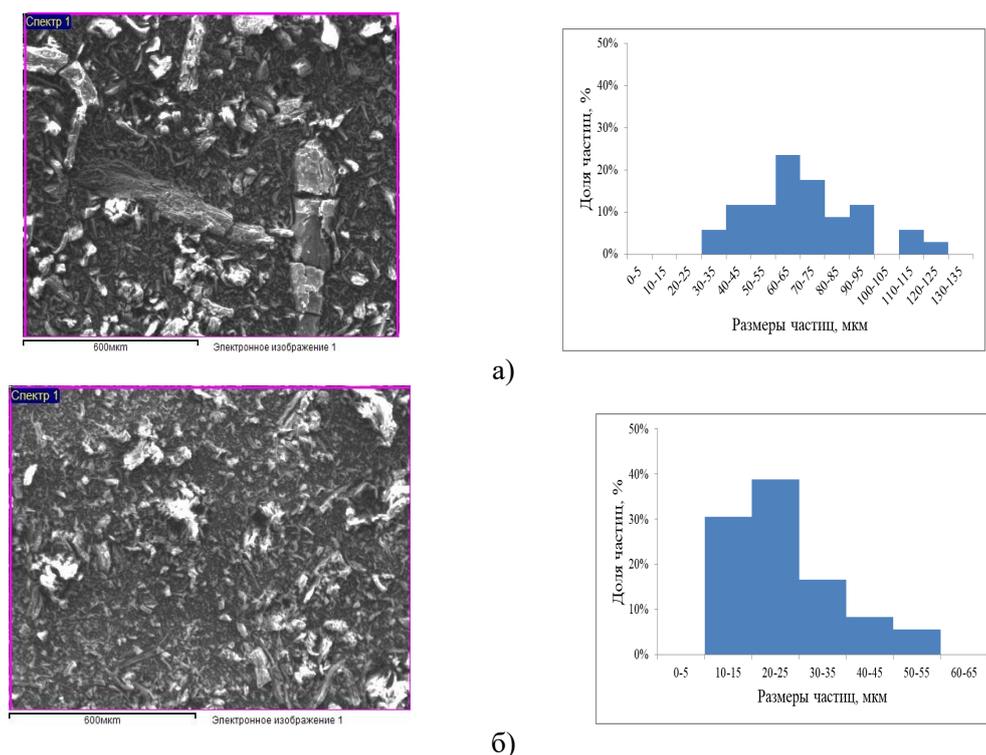


Рис. 3. РЭМ-изображения и гистограммы распределения частиц по размерам биоугля, полученного карбонизацией сосновых опилок (а) и после активации биоугля КОН (б).

Fig. 3. SEM images and histograms of the particle size distribution of the biochar obtained by the carbonization of pine sawdust (a) and after the KOH activation of the biochar (b).

Таблица 3. Степень извлечения сорбата (R, %) в зависимости от времени контакта с образцами
 Table 3. The degree of extraction of the sorbate (R, %) depending on the time of contact with the samples

Время контакта, час	Образец		
	БС	БС+КОН 2 часа	БС+КОН 24 часа
1.0	20	70	85
1.5	23	80	88
2.0	24	86	89
2.5	27	88	88
3.0	36	92	91
5.0	36	93	90
24	66	94	96
48	69	94	95

ния красителя биоуглем, активированным КОН в течение 2 и 24 часов за это же время, составляет 94 и 96%, соответственно.

Видно, что кинетические кривые для активированного щелочью 2 и 24 часа биоугля практически совпадают в пределах погрешности измерения (рис. 4), поэтому изотермы сорбции представлены для исходного биоугля и активированного КОН в течение 2 часов (рис. 5).

Эффективность биоугля в качестве адсорбента существенно зависит от pH растворов и размера адсорбируемых органических соединений. Как правило, значения pH могут способствовать либо препятствовать электростатическому взаимодействию между адсорбентом и адсорбатом путем регулирования плотности поверхностного заряда адсорбента или путем влияния на ионизацию и осаждение сорбатов в водном растворе [3]

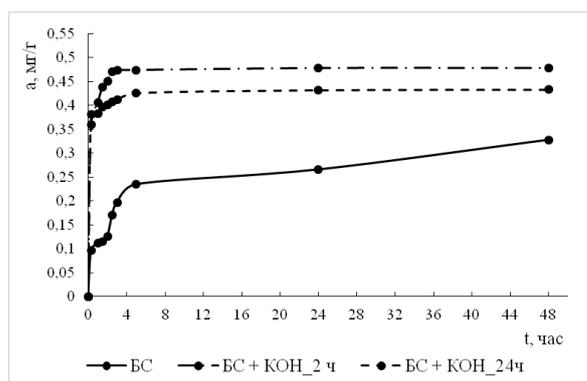


Рис. 4. Кинетика сорбции МС на образцах биоугля
 Fig. 4. Kinetics of sorption of methylene blue on biochar samples

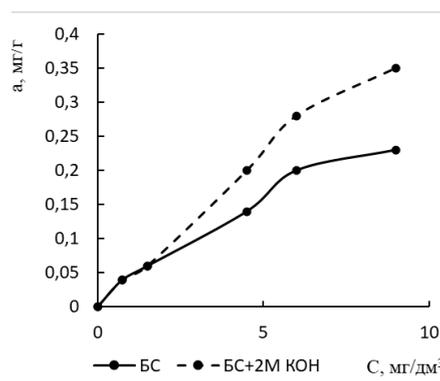


Рис. 5. Изотермы сорбции МС на образцах биоугля.
 Fig. 5. Isotherms of sorption of methylene blue on biochar samples

Эксперименты по адсорбции органических соединений на биоугле [27,28] выявили, что при увеличении рН раствора с 2 до 3-10 биоуголь становился все более отрицательно заряженным. Авторы считают, что повышение рН привело к увеличению диссоциации фенольной ОН-группы, что сделало отрицательный заряд биоугля еще более отрицательным, и способствовало увеличению электростатического притяжения между биоуглем и адсорбатом. Раствор метиленового синего имеет рН, равный 6.8, что способствует созданию отрицательного заряда на биоугле. Метиленовый синий является хорошо известным катионным красителем и имеет положительный заряд в растворе. Поэтому его адсорбция на биоугле в значительной мере определяется электростатическим взаимодействием между адсорбентом и молекулами красителя.

Для метиленового синего в растворе характерна тенденция к образованию ассоциатов за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей. При увеличении концентрации красителя возрастают размеры ассоциатов и уменьшается содержание ионов и отдельных молекул, так как при этом резко подавляется диссоциация полярных групп, чаще всего сульфогрупп, в молекуле красителя. В результате снижается одноименный заряд

ионов красителя, поэтому с ростом концентрации раствора МС влияние на адсорбцию электростатического взаимодействия с поверхностью биоугля ослабевает.

Изотермы имеют S-образную форму с выпуклым относительно оси концентраций начальным участком. Сорбционная способность образцов практически совпадает в области небольших концентраций, что, вероятно, определяется сильным электростатическим взаимодействием красителя с биоуглем. По форме изотермы близки к IV типу, который характерен для пористой структуры мезопористых твердых тел. Данный тип изотермы свидетельствует о полимолекулярном характере адсорбции. С увеличением концентрации МС выше 1.6-1.7 мг/дм³ изотерма сорбции для активированного угля все больше начинает отклоняться от изотермы для исходного биоугля. Видимо, с ростом концентрации преобладающим фактором становится увеличение площади удельной поверхности и пористости активированного КОН биоугля, тогда как электростатическое взаимодействие ослабевает в силу образования ассоциатов красителя.

При концентрации МС 6 мг/дм³ исходный биоуголь достигает предела насыщения, кривая выходит на плато. Проведение щелочной модификации приводит к

возрастанию поглотительной способности биоугля в 1.5 раза.

Таким образом, разница в сорбционной способности между исходным и активированным биоуглем объясняется варьируемыми их характеристиками – рН, площадь удельной поверхности и пористость, природа и число функциональных групп на поверхности.

Заключение

Карбонизацией древесных опилок сосны обыкновенной получен биоуголь с дисперсией частиц в интервале 30-125 мкм, преобладающей фракцией с размером 60-80 мкм, насыпной плотностью 145.57 г/л, рН поверхности – 6.5, молярным соотношением отношение О/С – 0.193 и Н/С – 0.026. После активации биоугля 2М раствором КОН дисперсия уменьшается до 10-60 мкм, а максимальное число частиц имеет размер в диапазоне 10-25 мкм. При этом увеличивается площадь удельной поверхности и пористость, значение рН возрастает до 6.8 за счет взаимодействия поверхностных функциональных групп кислотного характера с гидроксидом калия. Некоторое уменьшение отношений О/С и

Н/С после активации до 0.190 и 0.025 соответственно указывает на более ароматичный характер поверхности биоугля. Активированный биоуголь является более эффективным сорбентом красителя метиленового синего (поглотительная способность биоугля увеличивается в 1.5 раза) в силу меньшего размера частиц, большей пористости и большего отрицательного заряда на поверхности в сравнении с исходным углеродным сорбентом. Величина рН раствора оказывает значительное воздействие на сорбционную способность синтезированного биоугля. Раствор метиленового синего имеет рН=6.8, это способствует созданию отрицательного заряда на биоугле, что ввиду наличия положительного заряда на сорбате приводит к адсорбции на биоугле за счет сил электростатического взаимодействия.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Ahmad Z., Gao B., Mosa A., Yu H., Yin X., Bashir A., Ghoveisi H., Wang S. Removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by biochars derived from potassium-rich biomass. *Journal of Cleaner Production*. 2018; 180: 437-449. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.133>
2. Li B., Yang L., Wang C.Q., Zhang Q.P., Liu Q.C., Li Y.D., Xiao R. Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes. *Chemosphere*. 2017; 175: 332-340. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.061>
3. Yin G., Song X., Tao L., Sarkar B., Sarmah A.K., Zhang W., Lin Q., Xiao R., Liu Q., Wang H. Novel Fe-Mn binary oxide-biochar as an adsorbent for removing Cd(II)

from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2020; 389: 124465. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124465>

4. Fang G., Liu C., Wang Yu., Dionysiou D.D., Zhou D. Photogeneration of reactive oxygen species from biochar suspension for diethyl phthalate degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017; 214: 34-45. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.05.036>

5. Sahmoune M.N., Yeddou A.R. Potential of sawdust materials for the removal of dyes and heavy metals: examination of isotherms and kinetics. *Desalination and Water Treatment*. 2016; 57: 24019-24034. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1135824>

6. Davoudi M., Alidadi H., Mehrabpour M., Dolatabadi M. Competitive removal of cationic dye (BR 46) and heavy metal (copper II) from synthetic textile effluent using



- adsorbent of *Melia azedarach* sawdust *Desalination and Water Treatment*. 2018; 118: 326-335. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22645>
7. Denisova T.R., Mavrin G.V., Sippel I.Y. et al. The influence of ash tree sawdust acid treatment on the removal of crude oil from water surfaces. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2016. Vol. 7. pp. 1742-1750.
8. Alzaydien Atef S. Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto a Low-Cost Natural Jordanian Tripoli. *American Journal of Environmental Sciences*. 2009; 5(3): 197-208.
9. Mukhina O.Yu., Piskunova I.A., Ly-senko A.A. Sorption of methylene blue dye by activated carbon fibers. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2003; 76(6): 896-900. (In Russ.)
10. Khokhotva O., Malykhina L., Lyshtva Z., Fedorok H. Phosphorylated carbon sorbent for the removal of heavy metals from water. *Bulletin of the National Technical University «KhPI» Series New solutions in modern technologies*. 2017; 7: 205-210. (In Russ.)
11. Shaikhiev I.G., Shaikhieva K.I. Use of coniferous tree components to remove pollutants from aquatic environments. 1. Pine. *Bulletin of the Technological University*. 2016; 19(4): 127-139. (In Russ.)
12. Carrot P.J.M, Ribeiro Carrot M.M.L., Mourao P.A.M. Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated cork. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2006; 73: 120-127.
13. Chesnokov N.V., Mikova N.M., Ivanov I.P., Kuznecov B.N. Production of carbon sorbents by chemical modification of fossil coals and plant biomass. *J. of Siberian Federal University. Chemistry*. 2014; 7: 42-53. (In Russ.)
14. Xie Ya., Wang L., Li H., Westholm L.J., Carvalho L., Thorin E., Yu Zh., Yu X., Skreiberg Ø. A critical review on production, modification and utilization of biochar *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2022; 161: 105405. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105405>
15. Zawadzki J. Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry of Carbons *Chemistry and Physics of Carbon*. N.Y. Marcel Dekker. 1989; 21: 147-369.
16. Zhang X., Zhao B., Liu H., Zhao Yu., Li L. Effects of pyrolysis temperature on biochar's characteristics and speciation and environmental risks of heavy metals in sewage sludge biochars. *Environmental Technology & Innovation*. 2022; 26: 102288. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102288>
17. Quan G., Fan Q., Cui L., Zimmerman A.R., Wang H., Zhu Zh., Gao B., Wu v, Yan J. Simulated photocatalytic aging of biochar in soil ecosystem: Insight into organic carbon release, surface physicochemical properties and cadmium sorption. *Environmental Research Journal*. 2020; 183: 109241. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109241>
18. Wei J., Tu C., Yuan G., Bi D., Xiao L., Theng B.K.G., Wang H., Ok Y.S. Carbon-coated montmorillonite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2019; 368: 541-549. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.080>
19. Zhang H., Shao J., Zhang S., Zhang X., Chen H. Effect of phosphorus-modified biochars on immobilization of Cu (II), Cd (II), and As (V) in paddy soil. *Journal of Hazardous Materials*. 2019; 379: 121349. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121349>
20. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon*. 2002; 40: 1493-1505. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00317-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00317-7)
21. Qambrani N.A., Rahman M.M., Won S., Shim S., Ra C. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017; 79: 255-273. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.057>



22. Uchimiya M., Wartelle L.H., Lima I.M., Klasson K.T. Sorption of Deisopropylatrazine on Broiler Litter Biochars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010; 58: 12350-12356. <https://doi.org/10.1021/jf102152q>
23. Ahmad M., Lee S.S., Dou X., Mohan D., Sung J.K., Yang J.E., Ok Y.S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*. 2012; 118: 536-544. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.042>
24. European Biochar Certificate – Guidelines for a Sustainable Production of Biochar. European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland 2012. <http://www.european-biochar.org/en/download.10.13140/RG.2.1.4658.7043>
25. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil Int. Biochar Initiat. 2015. 22. https://biochar-international.org/wp-content/uploads/2018/04/IBI_Biochar_Standards_V2.1_Final.pdf
26. Hale S.E., Arp H.P.H., Kupryianchyk D., Cornelissen G. A synthesis of parameters related to the binding of neutral organic compounds to charcoal. *Chemosphere*. 2016; 144: 65-74. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.047>
27. Essandoh M., Kunwar B., Pittman C.U., Mohan D., Mlsna T. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. *Chemical Engineering Journal*. 2015; 265: 219-227. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.006>
28. Budai A., Wang L., Gronli M., Strand T.S., Antal M.J., Abiven S., DieguezAlonso A., Anca-Couse A., Rasse D.P. Surface Properties and Chemical Composition of Corn cob and Miscanthus Biochars: Effects of Production Temperature and Method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2014; 62: 3791-3799. <https://doi.org/10.1021/jf501139f>

Информация об авторах / Information about the authors

Е.В. Томина – д.х.н., зав. кафедрой химии, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия; доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Н.А. Ходосова – к.х.н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

А.Н. Лукин – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

E.V. Tomina – DSc in Chemistry, Head of the Department of Chemistry, Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; associate professor of the Department of Materials Science and Nanosystem Industry, Voronezh state University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tomina-ev@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>

N.A. Khodosova – Ph.D (chemistry), Associate Professor at Chemistry department of the Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation, e-mail: nhodosova@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2809-717X>

A.N. Lukin – Ph.D (physic and mathematic), Associate Professor of Solid State Physics and Nanostructures department, Voronezh State University., Voronezh, Russian Federation, e-mail: alukin@phys.vsu.ru

Статья поступила в редакцию 30.06.2022; одобрена после рецензирования 11.07.2022; принята к публикации 25.07.2022.

The article was submitted 30.06.2022; approved after reviewing 11.07.2022; accepted for publication 25.07.2022.