



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12020

### Особенности сорбции метиленового голубого биоуглями на основе карбонизатов сосны и березы

Елена Викторовна Томина<sup>1,2</sup>, Наталия Анатольевна Ходосова<sup>1✉</sup>,  
Нгуен Ань Тьен<sup>3</sup>, Варвара Евгеньевна Мануковская<sup>1</sup>, Нгуен Хоанг Хай<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация, [nhodosova@mail.ru](mailto:nhodosova@mail.ru)✉

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

<sup>3</sup>Педагогический университет Хошимина, Хошимин, Вьетнам

**Аннотация.** Карбонизацией опилок при 500°C в течение 3 часов со скоростью нагрева до данной температуры 10°C/мин получены сосновый и березовый биоугли с достаточно хорошим выходом для медленного пиролиза в 29 и 36% и размером частиц до 160 и 350 мкм соответственно. Щелочная активация в течение 2 часов приводит к уменьшению размера частиц (20-60 мкм для березового и 50-150 мкм для соснового углей), возрастанию насыпной и истинной плотностей, небольшому увеличению pH. Методом энергодисперсионного анализа установлена углеродная основа активированных биоуглей, выявлена тенденция увеличения содержания углерода и снижения кислорода в результате активации, что ведет к снижению отношения O/C для березового угля до 0.258, для соснового – до 0.243.

Кинетические кривые сорбции красителя метиленового голубого на всех исследуемых образцах углей корректно описываются моделью псевдо-второго порядка. Скорость адсорбции зависит от количества адсорбционных центров и контролируется вкладом химической реакции. Вероятна значительная доля электростатических взаимодействий катионного красителя с отрицательно заряженной поверхностью биоуглей. Сорбционная емкость исходного и активированного березового угля в 2 раза выше соответствующих образцов из сосны. Модель адсорбции Ленгмюра корректно описывает сорбцию метиленового голубого на исследуемых биоуглях, что подтверждается высокими значениями коэффициентов корреляции. Эффективность очистки от катионного красителя метиленового голубого сорбцией на активированных биоуглях из березы и сосны достигает 98 и 49 % соответственно, что согласуется со значениями адсорбционной емкости и скоростями сорбции на этих образцах углей.

**Ключевые слова:** биоуголь, карбонизация, кинетика сорбции, краситель метиленовый голубой.

**Благодарности:** исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00122, <https://rscf.ru/project/23-23-00122/>

**Для цитирования:** Томина Е.В., Ходосова Н.А., Нгуен Ань Тьен, Мануковская В.Е., Нгуен Хоанг Хай Особенности сорбции метиленового голубого биоуглями на основе карбонизатов сосны и березы // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 1. С. 44-55.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12020>

Original article

### Specific features of the sorption of methylene blue by biochars based on pine and birch carbonizates

Elena V. Tomina<sup>1,2</sup>, Natalia A. Khodosova<sup>1✉</sup>, Anh Tien Nguyen<sup>3</sup>,  
Varvara E. Manukovskaya<sup>1</sup>, Nguyen Hoang Huy<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Morozov Voronezh State University of Forestry and Technologies, Voronezh, Russian Federation, [nhodosova@mail.ru](mailto:nhodosova@mail.ru)✉

<sup>2</sup>Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

<sup>3</sup>Ho Chi Minh City University of Education, Vietnam



**Abstract.** We obtained pine and birch biochars by carbonising sawdust at 500°C for 3 hours with a heating rate to the specified temperature of 10°C/min, with a fairly good yield for slow pyrolysis of 29% and 36% and particle sizes of up to 160 and 350 µm, respectively. Two-hour alkaline activation resulted in a decrease in particle size (20–60 µm for birch and 50–150 µm for pine coals), an increase in bulk and real densities, and a slight increase in pH. Using the energy dispersive analysis, we established the carbon basis of activated biochars and identified a tendency to an increase in the carbon content and a decrease in oxygen as a result of activation, which led to reduced O/C ratio of 0.258 for birch charcoal and 0.243 for pine charcoal.

The kinetic sorption curves of the methylene blue dye on all studied coal samples were correctly described by a pseudo-second order model. The adsorption rate depended on the number of adsorption centres and was controlled by the contribution of the chemical reaction. A significant share of electrostatic interactions between the cationic dye and the negatively charged biochar surface could be expected. The sorption capacity of the initial and activated birch charcoal was twice higher than the corresponding pine samples. The Langmuir adsorption model correctly described the sorption of methylene blue on the studied biochars, which was confirmed by the high values of correlation coefficients. The efficiency of sorption purification from the cationic methylene blue on activated biochars from birch and pine reached 98 and 49%, respectively, which agreed well with the values of the adsorption capacity and sorption rates on these coal samples.

**Keywords:** biochar, carbonisation, sorption kinetics, methylene blue dye.

**Acknowledgments:** The study was supported by Russian Science Foundation grant No. 23-23-00122, <https://rscf.ru/project/23-23-00122/>

**For citation:** Tomina E.V., Khodosova N.A., Nguyen Anh Tien, Manukovskaya V.E., Nguyen Hoang Huy Specific features of the sorption of methylene blue by biochars based on pine and birch carbonizates. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2024. 24(1): 44-55. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2024.24/12020>

## Введение

Углеродные материалы в настоящее время являются одними из наиболее широко используемых материалов для очистки водных и газовых сред. Одной из разновидностей таких материалов являются биоугли. Характеристики получаемого угля зависят от технологии производства и исходных органических материалов. Крупный устойчивый уголь получают из отходов деревообрабатывающей промышленности, а более мелкий, имеющий непостоянный состав уголь получают из растительных остатков [1]. Время и температура карбонизации влияют на процентное содержание углерода и степень его ароматизации в конечном продукте [2]. Содержание золы в угле непостоянно и зависит от характеристик биомассы, взятой для переработки. Древесина, заготовленная летом, содержит больше золы, чем заготовленная зимой, так как в теплое время года идет всасывание воды из почвы и в дерево поступают растворимые в воде соли. Состав поступающих в дерево солей зависит от химического состава почвы, который по содержанию элементов может быть весьма

разнообразен. Угли являются пористыми веществами, пористость угля обуславливает и его высокую удельную поверхность. На величину удельной поверхности оказывают влияние и порода древесины и условия пиролиза, от которых зависит объем «закрытых» пор. Существует 4 типа пор: – макропоры ( $d > 50$  нм), мезопоры (переходные,  $d \sim 2.0-50$  нм), микропоры (0.4-2.0 нм); и субмикропоры ( $d < 0.4$  нм). Присутствие микро- и переходных пор обуславливает увеличение удельной поверхности материала. Макропоры облегчают доступ реагентов к его внутренней поверхности, способствуя ускорению химических превращений [3].

В результате физической или химической активации свойства биоугля можно изменить: увеличить площадь поверхности или использовать поверхность в качестве матрицы для внедрения другого материала с новыми поверхностными свойствами, с новыми функциональными группами [4-8]. В ряде работ отмечена связь между способностью к адсорбции загрязняющих веществ и площадью поверхности биоугля [9,10], Наличие функциональных групп также влияет на спо-

способность к сорбции биоугля [11]. Химическая сорбция осуществляется за счет ионного обмена с функциональными группами на углеродной поверхности биоугля, такими как карбоксильные, гидроксильные или фенольные группы [12]. Эти группы придают биоуглю катионообменную способность (СЕС), различающуюся в зависимости от сырья и температуры пиролиза. Физическая сорбция обусловлена взаимодействием между положительно заряженными ионами в воде и делокализованным облаком электронов, связанных с ароматическими группами на поверхности биоуглей, что приводит к катион- $\pi$ -связыванию с ароматическими структурами  $C=C$  [12].

Целью данной работы являлось установление влияния природы древесного сырья и режимов его карбонизации на характеристики получаемых биоуглей и эффективность сорбции ими красителя метиленового голубого.

### Экспериментальная часть

Образцы биоуглей получены на основе отходов деревоперерабатывающей промышленности – опилок сосны и березы, исходная фракция менее 1 мм. Опилки сжигали в закрытом реакторе со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  при температурах 400, 450, 500,  $600^\circ\text{C}$ , при достижении необходимой температуры образцы выдерживали в реакторе до образования углей. Дальнейшую модификацию осуществляли 2 М раствором гидроксида калия, в соотношении образец – модификатор 1:4 при температуре  $21^\circ\text{C}$ . Модифицированные образцы отмывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы при температуре  $105\text{-}110^\circ\text{C}$ .

Морфологию поверхности биоуглей и количественный элементный анализ исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250). Гистограмму распределения частиц по размерам строили с использованием

программы «ImageJ», версия 1.53к. Определение функциональных групп образцов биоуглей проведено на ИК-Фурье спектрометре Vertex-70 фирмы Bruker с использованием приставки Platinum ATR, позволяющей снимать ИК-спектры в интервале волновых чисел  $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ .

Изучение кинетики сорбции проводили в статических условиях ( $t=21^\circ\text{C}$ ) с использованием исходных биоуглей и образцов после модификации. Для анализа брали 0.1 г сорбента и добавляли  $10\text{ см}^3$  раствора красителя с концентрацией 4.5 мг/г. Адсорбционную емкость определяли каждые 30 минут. Концентрацию красителя метиленового голубого (МГ) определяли фотометрически на фотокolorиметре КФК-2, используя длину волны 660 нм. Для определения адсорбции МГ была использована методика, представленная в ГОСТ 4453-74 [13]. Водные растворы готовили с использованием красителей квалификации «ч.д.а».

Равновесную сорбционную емкость рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_n - C_p) \cdot V}{m},$$

где  $A$  – количество адсорбированного красителя, мг/г,  $C_n$  – начальная концентрация раствора, мг/дм<sup>3</sup>,  $C_p$  – равновесная концентрация раствора, мг/дм<sup>3</sup>,  $V$  – объем раствора, дм<sup>3</sup>,  $m$  – масса образца, г.

Для описания кинетических кривых адсорбции использовали известные математические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка [14] и графическим методом рассчитывали значения констант скоростей.

Интегральные уравнения кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка соответственно имеют вид:

$$\ln(A_{\text{равн}} - A) = \ln A_{\text{равн}} - k_1 t, \quad (1)$$

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_{\text{равн}}^2} + \frac{1}{A_{\text{равн}}} t, \quad (2)$$

где  $A$  – адсорбция в момент времени  $t$ ;  $A_{\text{равн}}$  – равновесная адсорбция;  $k_1$  – константа скорости адсорбции для модели псевдо-первого порядка,  $k_2$  – константа

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

Образец	Влажность, W, %	pH	Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	Истинная плотность, г/дм <sup>3</sup>
БС	3.4	6.5	145.6	1065
БС+КОН	4.1	7.2	156.5	1108
ББ	4.2	7.1	190.1	1203
ББ+КОН	5.7	7.3	194.1	1269

БС, ББ – биоуголь березовый, сосновый, БС (ББ)+КОН – биоуголь, модифицированный 2М раствором КОН

скорости адсорбции для модели псевдoвторого порядка.

Эффективность очистки от красителя рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%, \quad (3)$$

где  $\varepsilon$  – эффективность очистки, %;  $C_0$  – исходная концентрация красителя, мг/г;  $C$  – остаточная концентрация красителя, мг/г.

### Обсуждение результатов

Осуществление карбонизации опилок при 500°C со скоростью нагрева 10°C/мин и выдержка в течение 3 ч. при данной температуре позволяют достичь выхода соснового биоугля (БС) в 29%, а березового биоугля (ББ) – в 36%. Это представляется достаточно хорошими показателями, поскольку для медленного пиролиза выход биоугля составляет обычно 25-35% [15]. Проведение карбонизации при 400 и 450°C удлиняло процесс по времени до 5 часов, не увеличивая значимо выход биоугля. Подъем температуры пиролиза до 600°C приводил к увеличению pH биоугля значительно выше 7, вероятно, за счет обогащения не подвергающимися пиролизу неорганическими элементами, такими как калий и кальций, наличие которых подтверждено энергодисперсионным анализом. Ожидается, что повышение температуры пиролиза будет способствовать снижению содержания летучих веществ в биоугле и обогащению его связанным углеродом. В нашем исследовании повышение температуры до 600°C приводит к большим по-

терям кислорода по сравнению с потерями углерода, что в основном связано с реакциями дегидратации и декарбонизации при разложении материалов древесных отходов. В результате молярное соотношение O/C в биоугле снижается, а, следовательно, снижается и содержание кислородсодержащих функциональных групп, являющихся активными сорбционными центрами.

Физико-химические характеристики биоуглей до и после активации КОН представлены в табл. 1.

Отмечается возрастание насыпной и истинной плотности в образцах биоуглей после модификации. В работе [16] выявлены эффекты существенного влияния дисперсного состава угольной пыли на ее насыпную и истинную плотность. Модификация щелочью приводит к уменьшению размера частиц биоугля в целом и уменьшению размера частиц преобладающей фракции (рис. 1). Для активированного березового биоугля максимальный размер частиц уменьшался со 160 мкм до 100 мкм по сравнению с исходным ББ, а размер преобладающей фракции частиц – с 20-80 мкм до 20-60 мкм. Для биоугля из сосны после активации максимальный размер частиц изменялся с 350 до 300 мкм, размер основной фракции – с 50-250 до 50-150 мкм. С этим связано возрастание насыпной и истинной плотностей, причем для соснового угля это более выражено (табл. 1).

Методом энергодисперсионного анализа установлена углеродная основа исходного и активированного биоуглей из березы и сосны (табл. 2). После физико-

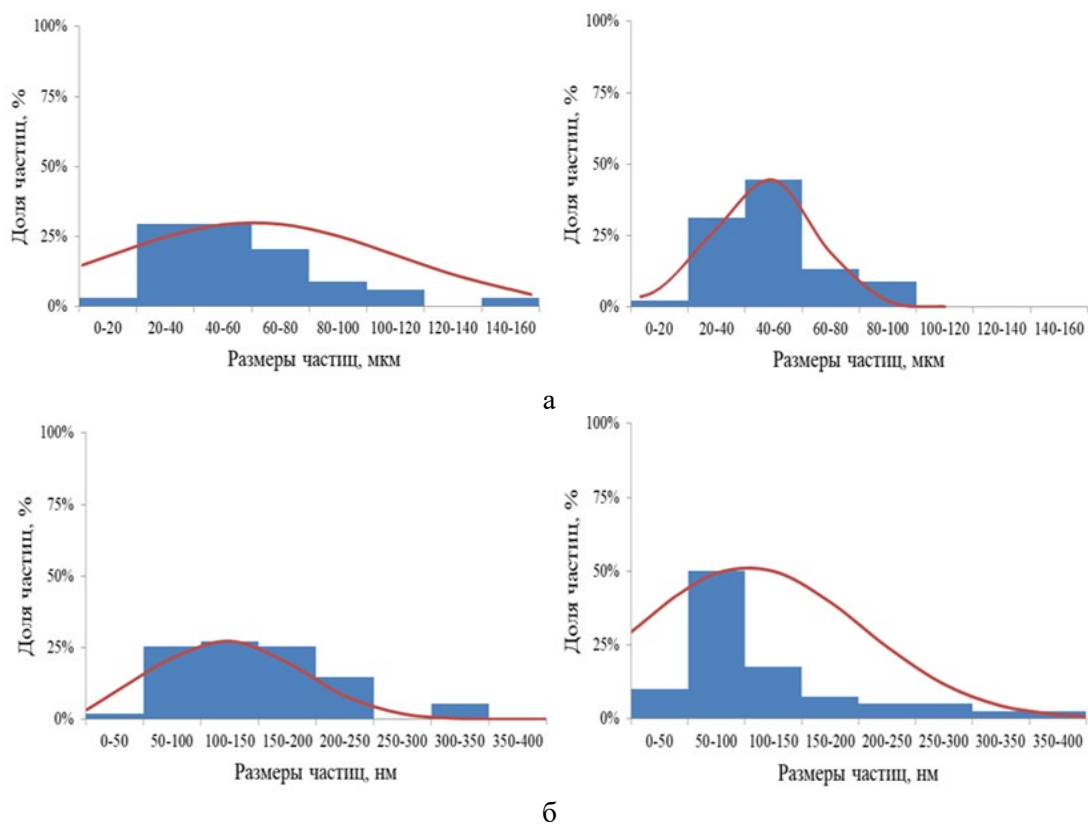


Рис. 1. Гистограммы распределения частиц биоуглей по размерам: (а) березового биоугля до и после модификации КОН и (б) соснового биоугля до и после модификации КОН.  
 Fig. 1 Histograms of biochar particle size distribution: (a) birch biochar before and after KOH modification and (b) pine biochar before and after KOH modification.

Таблиц. 2. Элементный состав образцов  
 Table 2. Elemental composition of the samples

Образец	Элемент, ат.%						
	C	O	K	Ca	P	Mg	S
БС	76.38	23.17	0.25	0.08	-	0.04	0.08
БС+КОН	79.84	19.48	0.29	0.13	-	0.15	0.11
ББ	76.46	23.22	0.02	0.27	0.03	-	-
ББ+КОН	79.04	20.37	0.05	0.50	0.04	-	-

ББ, БС – биоуголь береза, сосна; ББ+КОН (БС+КОН) - биоуголь, модифицированный раствором КОН

химической активации березового биоугля содержание углерода несколько увеличивается с 76.46 до 79.04 ат.%, тогда как содержание кислорода немного снижается с 23.22 до 20.37 ат.%. Такая же тенденция наблюдается и для соснового биоугля: содержание С до и после активации составляет 76.38 и 79.84 ат.%, содержание О – 23.17 и 19.48 ат.% соответственно. В древесных биоуглях установлено наличие таких биогенных элементов как кальций, калий, фосфор, магний, сера.

Для биоугля, полученного карбонизацией опилок березы, отношение О/С составляет 0.304. После активации этот параметр уменьшается до 0.258, что, связано с увеличением числа двойных связей С=С и уменьшением содержания кислорода. Для соснового биоугля после карбонизации отношение О/С составляет 0.303, после активации О/С уменьшается до 0.243. Это указывает на увеличение ароматичности угля после активации, что со-

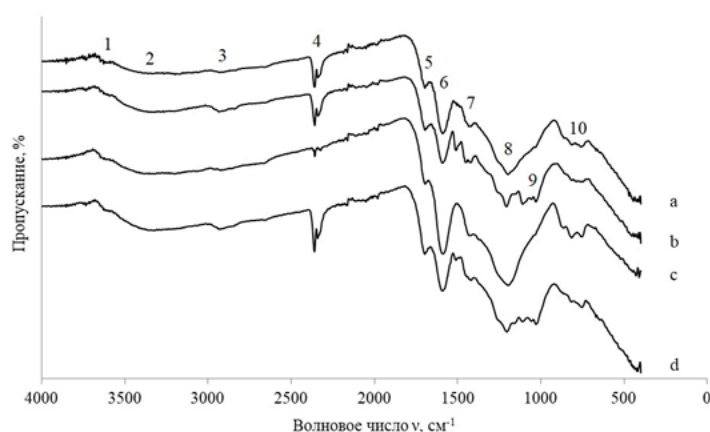


Рис. 2. ИК спектры образцов биоуглей: а – БС, b – БС + КОН, с – ББ, d – ББ + КОН (минимумы пропускания: 1– 3770, 2 – 3660, 3 – 2950, 4 – 2370, 5 – 1700, 6 – 1600, 7 – 1450, 8 – 1200, 9 – 1060, 10 – 820  $\text{cm}^{-1}$ ).

Fig. 2. IR spectra of samples

гласуется с данными ИКС (рис. 2), и гидрофобности поверхности угля с высоким адсорбирующим средством к органическим загрязнителям.

Методом ИКС (рис. 2) установлен полифункциональный характер поверхности биоугля (основные группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  и  $-\text{CH}_3$ ). Широкий минимум пропускания в интервале  $3250\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям  $\text{OH}$ -группы, в том числе и в карбоксильных группах [17]. На спектрах биоуглей в районе  $3660\text{ cm}^{-1}$  дифференцируется минимум малой интенсивности, который авторы [18] связывают с колебаниями  $\text{OH}$ -группы в неорганическом минерале. Полоса при  $2950\text{ cm}^{-1}$  может быть отнесена к валентным колебаниям  $\text{C-H}$  связи в  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ - группах. Минимум с частотой  $2370\text{ cm}^{-1}$  обусловлен адсорбцией углекислого газа из атмосферы. Полоса в районе  $1700\text{ cm}^{-1}$  отвечает  $\text{C}=\text{O}$  связи в карбоксильных группах ароматических кислот. Наличие разнообразных хиноидных группировок на поверхности сорбента подтверждается интенсивным и широким минимумом в районе  $1600\text{ cm}^{-1}$ . К этой же области относятся и колебания связей  $\text{C}=\text{C}$  [19]. Достаточно большая доля ароматической составляющей в биоугле может быть связана с дегидролизом и ароматизацией углеводных колец во

время пиролиза. Возможна дополнительная циклизация алифатических углеводов, образующихся в результате крекинга, с последующим преобразованием их в ароматические углеводороды. Связи  $\text{C}=\text{O}$  дополнительно могут возникать при взаимодействии различных форм кислорода с атомами углерода в процессе пиролиза. Связи  $\text{C-OH}$  соответствуют минимумы пропускания в интервале частот  $1450\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ . Асимметричные и симметричные колебания связи  $\text{C-O}$  в эфирных и карбоксильных группах обуславливают перекрывающиеся полосы в области  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Полосы в районе  $1060\text{ cm}^{-1}$  соответствуют колебаниям растяжения связи  $\text{C-O}$  на арильном кольце [18]. Минимумы пропускания при  $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям  $\text{C-H}$  – заместителей в арильных группах.

Необходимо отметить большую интенсивность минимума пропускания, отвечающего связи  $\text{C}=\text{O}$ , для исходного и активированного березовых биоуглей. Для этих же образцов более ярко выражен широкий и глубокий минимум в районе  $1200\text{ cm}^{-1}$ , что указывает на большее содержание кислородсодержащих функциональных групп со связью  $\text{C-O}$ . В целом данные ИКС коррелируют с результатами энергодисперсионного анализа, подтверждающего большее содержание

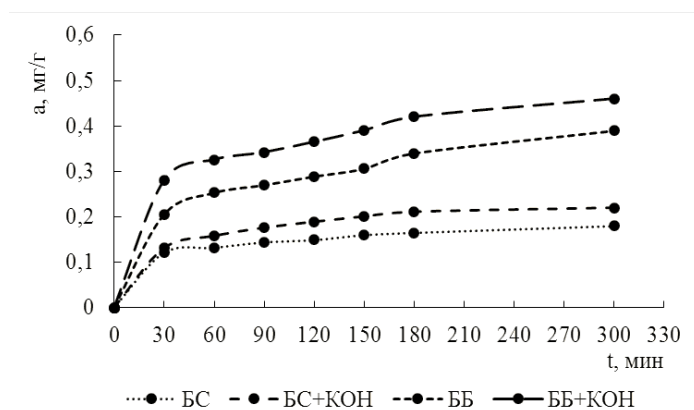


Рис. 3. Кинетические кривые исходных и модифицированных образцов биоуглей.  
 Fig. 3. Kinetic curves of initial and modified biochar samples.

Таблица 3 Параметры кинетической модели и величина сорбции МГ на биоуглях.  
 Table 3. Parameters of the kinetic model and the value of MB sorption on biochars

Образец	A <sub>p</sub> , мг/г	R <sup>2</sup>		k <sub>1</sub> , мин <sup>-1</sup>	k <sub>2</sub> , г·мг <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>
		Псевдо-первый порядок	Псевдо-второй порядок		
BC	0.18	0.9440	0.9808	0.0017	0.0005
BC+KON	0.22	0.8427	0.8716	0.0024	0.0007
BB	0.39	0.9789	0.9868	0.0066	0.0046
BB+KON	0.46	0.9796	0.9902	0.0133	0.0082

кислорода в исходном и активированном березовом биоугле в сравнении с образцами биоугля из сосны.

Поскольку поверхность биоугля вследствие наличия большого числа кислородсодержащих функциональных групп имеет отрицательный заряд в качестве преимущественного сорбата был выбран катионный краситель метиленовый голубой (рН его раствора составляла 6.8). Кинетические кривые сорбции МГ для исходных и модифицированных образцов биоуглей представлены на рис. 3.

Кинетические кривые имеют схожий вид для всех образцов. Однако необходимо отметить, что на всем протяжении кинетической кривой величина сорбционной емкости исходного и активированного образцов березового биоугля в 2 раза выше, чем емкость образцов соснового биоугля, что указывает на большее сродство поверхности ББ и ББ+KON к красителю.

Для характеристики механизма сорбционного извлечения МГ из раствора исследуемыми сорбентами, экспериментальные кинетические кривые были описаны с привлечением моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка [20, 21]. Линейная аппроксимация экспериментальных данных показала, что модель псевдо-второго порядка наилучшим образом ( $R^2=0.99$ ) описывает кинетику исследуемого процесса (табл. 3). Следовательно, можно предположить, что скорость адсорбции красителя на поверхности исследованных сорбентов зависит от количества адсорбционных центров и контролируется вкладом химической реакции [22]. Однако в [23] отмечается, что возможность использования для описания кинетики уравнения псевдо-второго порядка не указывает однозначно на механизм процесса. В данном случае вероятно значительная доля электростатических взаимодействий катионного красителя с отрицательно заряженной поверхностью биоуглей.



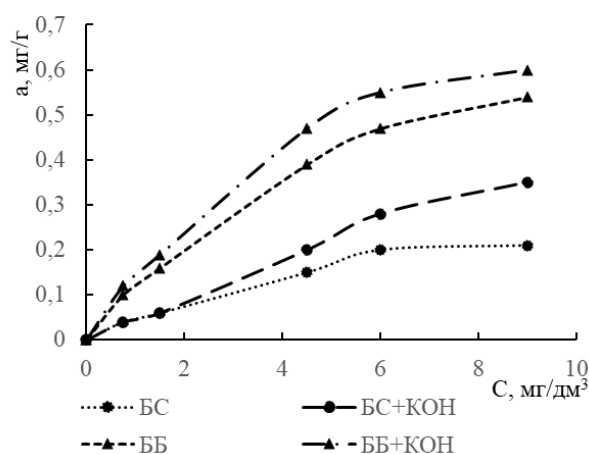


Рис. 4. Изотермы сорбции МС на полученных образцах биоуглей.  
Fig. 4. The sorption isotherms of MB on the obtained biochar samples

Значения константы скорости псевдотретьего порядка, рассчитанные из кинетических уравнений, для образцов ББ и ББ+КОН в 9-11 раз выше, чем для образцов БС и БС+КОН соответственно, что свидетельствует о более низкой скорости сорбционного процесса с участием исходного и активированного сосновых биоуглей.

Изотермы сорбции МГ на всех биоуглях из опилок сосны и березы имеют S-образную форму, значения сорбции МГ на исходных и активированных углях (попарно сосновых и березовых) близки в области низких концентраций (рис. 4). С ростом концентрации раствора МГ сорбция на активированных образцах возрастает быстрее, чем на исходных, что согласуется с данными [24]. Модификация раствором КОН увеличивает сорбцию красителя на биоуглях в 1.1-1.7 раза. Согласно [25] максимум оптической плотности МГ при длине волны 660 нм в области рН=2-6 является «маркером» присутствия красителя в окисленной окрашенной форме. Структурная формулы метиленового голубого позволяет предположить наличие ряда активных центров, которые могут участвовать во взаимодействии с поверхностью сорбента: диметиламиногруппы, гетероатомы азота и серы и  $\pi$ -систему гетероцикла. В случае катионной формы красителя локализация избыточного заряда происходит на атоме

азота в ненасыщенной диметиламиногруппе  $=N(CH_3)_2$  и в меньшей степени локализация избыточного заряда может осуществляться вблизи гетероатомов азота и серы [26]. Эти электронодонорные центры МГ могут участвовать в образовании водородной связи с активными О-Н группами сорбента. Это объясняет возрастание сорбции красителя на активированных щелочью биоуглях в сравнении с исходными карбонизатами.

Для метиленового голубого 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 катионов, поскольку резко подавляется диссоциация полярных групп, прежде всего, сульфогрупп, в молекуле МГ. Вследствие этого с ростом концентрации раствора МГ влияние на адсорбцию электростатического взаимодействия с поверхностью биоугля ослабевает. Преобладающим фактором становится увеличение площади удельной поверхности и пористости активированных биоуглей. Исходный сосновый биоуголь при концентрации красителя 6 мг/дм³ достигает предела насыщения, для остальных углей изотермы плавно возрастают.



Таблица 4. Параметры уравнения модели адсорбции Ленгмюра, определенные для сорбции красителя метиленового голубого исследованными сорбентами

Table 4. Parameters of the Langmuir adsorption model equation determined for the sorption of methylene blue dye using the studied sorbents

Образец	Предельная сорбция, $A_{max}$ , мг/г	Константа равновесия, $K_p$
БС	0.4	0.148
БС+КОН	0.8	0.072
ББ	1.0	0.154
ББ+КОН	1.2	0.145

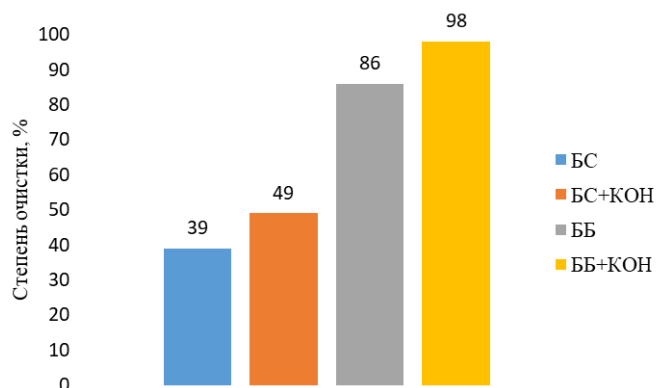


Рис. 5. Диаграмма эффективности очистки в зависимости от вида биоугля

Fig. 5. Purification efficiency diagram depending on the type of biochar

Для характеристики сорбционного равновесия, экспериментальные изотермы были аппроксимированы линейным уравнением модели адсорбции Ленгмюра.

Высокие значения коэффициентов корреляции подтверждают корректность описания данной моделью сорбции МГ на биоуглях. Значения констант сорбционного равновесия  $K_p$ , определенные из модели Ленгмюра, свидетельствуют о том, что в случае образца БС+КОН энергия сорбционного взаимодействия ниже, чем в случае стальных образцов, имеющих близкие значения  $K_p$  (табл. 4). Предварительная щелочная активация способствует возрастанию предельной сорбции на всех образцах.

Необработанные сосновый и березовый биоугли поглощают 39 и 86% красителя МГ (рис. 5). Эффективность очистки воды от катионного красителя метиленового голубого сорбцией на активированных биоуглях из сосны и березы достигает

49 и 98 % соответственно. Большая сорбционная емкость и практически в 2 раза большая степень очистки раствора от МГ для березового биоугля в сравнении с сосновым биоуглем связаны, видимо, с большим содержанием кислородсодержащих функциональных групп, а, следовательно, и с большим отрицательным зарядом поверхности и большей концентрацией активных центров сорбции. Свой вклад в уменьшение сорбционной емкости соснового биоугля может вносить и частичное закрытие пор продуктами пиролиза смолистых веществ, содержащихся в древесине сосны.

### Заключение

Установлены оптимальные скорость нагрева древесных материалов и температура пиролиза, позволяющие при высоких для медленного пиролиза значениях выхода биоугля получать образцы с максимальным размером частиц 160-350 мкм и соотношением О/С, равным 0.303-0.304 в зависимости от вида древесины. Проведение щелочной активации приводит к



гидрофобизации поверхности биоуглей, способствует уменьшению размера частиц и повышает сродство углеродных сорбентов к органическим загрязнителям, что проявляется в возрастании сорбционной способности модифицированных образцов биоуглей в отношении красителя метиленового голубого в 1.1-1.7 раза. Биоуголь на основе опилок березы, как после пиролиза, так и активированный, демонстрирует большую сорбционную емкость в отношении катионного красителя метиленового голубого, что связывается с большим содержанием кислородсодержащих групп на поверхно-

сти и ее большим отрицательным зарядом. Эффективность очистки от метиленового голубого сорбцией на активированном березовом биоугле достигает 98% и практически в два раза превышает такую для активированного соснового биоугля (49%).

### 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. Winsley C. Biochar and Bionenergy Production for Climate Change. *New Zealand Science Review*. 2007; 1: 1-10.
2. Sizmur T., Fresno T., Akgül G., Frost H., MorenoJiménez E. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresource Technology*. 2017; 246: 34-47. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.082>
3. Yur'ev Yu. L. Charcoal. Directory. Ekaterinburg: Socrates. 2007, 1: 184. (In Russ.)
4. Mahmoudi K., Hamdi N., Kriaa A., Srasra E. Adsorption of Methyl Orange using Activated Carbon Prepared from Lignin by ZnCl<sub>2</sub> Treatment. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2012; 86(8): 1294-1300. <https://doi.org/10.1134/S0036024412060180>
5. Feng-Chin W., Pin-Hsueh W., Ru-Ling T., Ruey-Shin J. Preparation of Novel Activated Carbons from H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Pretreated Corn-cob Hulls with KOH Activation for Quick Adsorption of Dye and 4-chlorophenol. *Journal of Environmental Management*. 2011; 92(3): 708-713. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.003>
6. Cazetta A.L., Vargas A.M.M., Nogami E.M., Kunita M.H., Guilherme M.R., Martins A.C., Silva T.L., Moraes J.C.G., Almeida V.C. NaOH-activated Carbon of High Surface Area Produced from Coconut Shell: Kinetics and Equilibrium Studies from the Methylene Blue Adsorption. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 174(1): 117-125. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.058>
7. Prahas D., Kartika Y., Indraswati N., Ismadji S. Activated Carbon from Jackfruit Peel Waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Chemical Activation: Pore Structure and Surface Chemistry Characterization. *Chemical Engineering Journal*. 2008; 140(1-3): 32-42. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.032>
8. Ferrera-Lorenzo N., Fuente E., Suárez-Ruiz I., Ruiz B. KOH Activated Carbon from Conventional and Microwave Heating System of a Macro Algae Waste from the Agar-Agar industry. *Fuel Processing Technology*. 2014; 121: 25-31. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.12.017>
9. Kim, W.-K., Shim, T., Kim, Y.-S., Hyun, S., Ryu, C., Park, Y.-K., Jung, J. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures. *Bioresource technology*. 2013; 138: 266-270. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.186>
10. 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; 125: 70-85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>
11. Ashleigh J. Fletcher, Yaprak Uygur, K. Mark Thomas. Role of surface functional

- groups in the adsorption kinetics of water vapour on microporous carbons. *Journal of Physical Chemistry*. 2007; 111: 8349-8359. <https://doi.org/10.1021/jp070815v>
12. Lee J.W., Kidder M., Evans B.R., Pik S., Buchanan Iii, A., Garten C.T., Brown R.C. Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment. *Environmental Science & Technology*. 2010; 44(20): 7970-7974. <https://doi.org/10.1021/es101337x>
13. GOST 4453-74 Active charcoal brightening wood powder. M. 1993. <http://gost.gtsever.ru/Data/414/41448.pdf> (In Russ.)
14. Janos P., Buchtova H., Ryznarova M. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash *Water Research*. 2003; 37(20): 4938-4944. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.011>
15. 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>
16. Romanchenko S.B., Trubicin A.A., Kubrin S.S. Problems of determining the actual density of coal particles in the processes of hovering and sedimentation. *BULLETIN of the Scientific Center for Work Safety in the Coal Industry*. 2020; 1: 6-14.
17. 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>
18. Xin Zhang, Baowei Zhao, Hui Liu, Yue Zhao, Liujun Li. 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>
19. Zawadzki J. Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry of Carbons. In: Thrower, P.A., Ed., *Chemistry and Physics of Carbon*. N.Y. Marcel Dekker. 1989; 21: 147-369.
20. León, G.; Hidalgo, A.M.; Martínez, A.; Guzmán, M.A.; Miguel, B. Methylparaben Adsorption onto Activated Carbon and Activated Olive Stones: Comparative Analysis of Efficiency, Equilibrium, Kinetics and Effect of Graphene-Based Nanomaterials Addition. *Applied Sciences*. 2023; 13: 9147. <https://doi.org/10.3390/app13169147>
21. Sahoo T.R.; Prelot B. Chapter 7 - Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology. In *Micro and Nano Technologies, Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*. 2020: 161-222. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>
22. Fito J., Tibebu S., Nkambule T.T.I. Optimization of Cr (VI) removal from aqueous solution with activated carbon derived from *Eichhornia crassipes* under response surface methodology. *BMC Chemistry*. 2023; 17: 4. <https://doi.org/10.1186/s13065-023-00913-6>
23. Azizian S. Kinetic Models of Sorption: A Theoretical Analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004; 276: 47. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>
24. Tomina E.V., Khodosova N.A, Manukovskaya V.E., Zhuzhukin K.V Effect of physico-chemical activation on sorption activity of bio-coal from pine sawdust. *Ecology And Industry Of Russia*. 2023; 27(6): 67-71. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2023-6-67-71>
25. Nayanova E.V., Elipasheva E.V., Sergeev G.M., Sergeeva V.P. Redox properties of methylene blue as a promising photometric reagent for determination of halogen oxidants. *Analytics and Control*. 2015; 19(2): 154-160. <https://doi.org/10.15826/analitika.2015.19.2.005>
26. Ovchinnikov O.V., Vorob'eva R.P., Evlev A.B., Kvashnina N.V., Latyshev A.N., Utekhin A.N., Chernykh S.V.,



Smirnov M.S. Anti-stokes luminescence of microcrystals of AGCL<sub>0.95</sub>I<sub>0.05</sub> solid solutions with adsorbed organic dye molecules. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2006; 73(5): 662-666. <https://doi.org/10.1007/s10812-006-0136-7>

### 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, Российская Федерация; доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**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-e-v@yandex.ru](mailto:tomina-e-v@yandex.ru); ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>

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

**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](mailto:nhodosova@mail.ru); ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2809-717X>

**Нгуен Ань Тьен** – к.х.н., доцент, заведующий кафедрой неорганической химии, Педагогический университет Хошимина, Хошимин, Вьетнам

**Nguyen Anh Tien** – Ph.D. Sc., Associate Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Ho Chi Minh City University of Education, Ho Chi Minh City, Vietnam; e-mail: [tienna@hcmue.edu.vn](mailto:tienna@hcmue.edu.vn); ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4396-0349>

**В.Е. Мануковская** – студентка 3 курса лесопромышленного факультета, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

**V.E. Manukovskaya** – 3rd year student of the Faculty of Forestry of the Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [varvaramanukovskaya19@gmail.com](mailto:varvaramanukovskaya19@gmail.com)

**Нгуен Хоанг Хай** – бакалавр химии, Педагогический университет Хошимина, Хошимин, Вьетнам

**Nguyen Hoang Huy** – Bachelor of Chemistry, Ho Chi Minh City University of Education, Ho Chi Minh City, Vietnam, e-mail: [hoanhuy4102001@gmail.com](mailto:hoanhuy4102001@gmail.com)

*Статья поступила в редакцию 20.12.2023; одобрена после рецензирования 18.01.2024; принята к публикации 07.02.2024.*

*The article was submitted 20.12.2023; approved after reviewing 18.01.2024; accepted for publication 07.02.2024.*