КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 661.183.1
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-56-64

Поступила в редакцию 22.11.2023
Received 22.11.2023

А. В. Лишай[1], Ли Мэнвэй[1], А. В. Мамаев[1,2], Н. А. Мелеховец[3], Т. Ф. Кузнецова[4], Н. Г. Цыганкова[3], Т. А. Савицкая[1], Д. Д. Гриншпан[3]

[1]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
[2]Национальный детский технопарк, Минск, Беларусь
[3]Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь
[4]Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация. Исследована термохимическая деструкция различных целлюлозосодержащих растительных материалов: сосновые кора и опилки, льняная пакля и солома злаковых. Определены условия получения из них активированных углей с использованием ортофосфорной кислоты в качестве активатора. Установлено, что концентрация ортофосфорной кислоты 68 % является наиболее оптимальной для получения активированных углей из растительных материалов методом термохимической активации. Показано, что при одинаковых условиях проведения термохимического синтеза характеристики активированных углей определяются химическим составом исходного сырья. По данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота установлено, что все полученные активированные угли имеют высокую удельную поверхность (1 290–1 380 м /г) и при этом содержат не менее 70 % мезопор с размерами более 2 нм и адсорбционную способность относительно метиленового голубого 420–610 мг/г. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что метод термохимической активации растительных материалов ортофосфорной кислотой позволяет получать мезопористые угли, которые по существу являются новыми сорбентами, проявляющими высокую эффективность в процессах адсорбции.

Ключевые слова: кора и опилки сосны, пакля льна, солома злаковых, ортофосфорная кислота, термохимическая активация, активированный уголь, адсорбция

Для цитирования. Получение активированных углей из различных видов целлюлозосодержащего сырья с использованием ортофосфорной кислоты / А. В. Лишай, Ли Мэнвэй, А. В. Мамаев [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 1. – С. 56–64. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-56-64

N. V. Lishai[1], Li Mengwei[1], A. V. Mamaev[2], N. A. Melekhovets[3], T. F. Kouznetsova[4], N. G. Tsyhankova[3], T. A. Savitskaya[1], D. D. Hrynshpan[3]

[1]Belarusian State University, Minsk, Belarus
[2]National Children's Technopark, Minsk, Belarus
[3]Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus
[4]Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

PRODUCTION OF ACTIVATED CARBONS FROM DIFFERENT TYPES OF CELLULOSE-CONTAINING RAW MATERIALS USING ORTHOPHOSPHORIC ACID

Abstract. Currently, the search for relatively inexpensive raw materials from renewable plant resources to obtain activated carbons based on them remains relevant. The thermochemical destruction of various cellulose-containing plant materials has been studied: pine bark and sawdust, flax tow and cereal straw. The conditions for obtaining activated carbons from them using orthophosphoric acid as an activator have been determined. 68 % concentration of the orthophosphoric acid has been established to be the most optimal for obtaining activated carbons from plant materials by thermochemical activation. It has been shown that under the same conditions of thermochemical synthesis, the characteristics of activated carbons are determined by the chemical composition of the feedstock. According to low-temperature nitrogen adsorption-

и продолжительности пропитки для достижения высоких выходов и адсорбционной активности. В частности, для опилок было выполнено две серии экспериментов. В первой серии при постоянном времени пропитки (1 ч) изменялся модуль пропитки от 0,5 до 2,0; а во второй – при том же модуле пропитки изменялось время химической обработки от 1 ч до 3 суток. Из представленных в табл. 3 результатов следует, что наибольший выход (более 30 %) и наибольшая адсорбционная активность по МГ (610 мг/г) достигаются при жидкостном модуле 2,0, при котором вся кислота поглощается растительным материалом и в объеме сосуда отсутствует свободная жидкость. Более низкий расход активатора (жидкостной модуль 0,5–1,0) уменьшает как выход, так и сорбционную способность АУ. Это обусловлено тем, что при жидкостном модуле 0,5–1,0 не достигается полнота пропитки опилок ортофосфорной кислотой, следовательно, термоокислительному воздействию подвергаются структурные элементы опилок, не контактировавших с активатором. Этот вывод основан на результатах исследования воздействия выбранного температурно-временного режима карбонизации (2 ч при 300 °С, а затем 2 ч при 500 °С) на исходные опилки, т. е. на опилки без их активационной обработки ортофосфорной кислотой. В этом случае был получен уголь, выход которого составил всего 6 % от исходной навески и который практически не обладал адсорбционной способностью (сорбция МГ составила менее 40 мг/г).

Можно предположить, что ортофосфорной кислотой создается барьерная пленка из полифосфорных кислот, которая ингибирует термоокислительную деструкцию и поэтому позволяет получать АУ в воздушной атмосфере. Увеличение продолжительности активационной обработки до 72 ч не привело к увеличению физико-химической активности АУ.

Таблица 3. **Влияние жидкостного модуля и продолжительности активационной обработки сосновых опилок 68 % H_3PO_4 на выход и адсорбционную способность АУ**

Table 3. **Influence of the liquid module and the duration of activation treatment of pine sawdust with 68% H_3PO_4 on the yield and adsorption capacity of AC**

Жидкостный модуль	Время химической обработки, ч	Выход, %	Адсорбционная активность по МГ, мг/г
0,5	1,0	5,8 ± 0,3	410 ± 8
1,0	1,0	13,5 ± 0,7	550 ± 11
2,0	1,0	30,0 ± 1,5	610 ± 12
1,0	24,0	11,8 ±0 ,6	540 ± 11
2,0	24,0	27,0 ± 1,4	610 ± 12
2,0	72,0	28,0 ± 1,4	600 ± 12

Следующий этап состоял в исследовании влияния концентрации ортофосфорной кислоты на сорбционные характеристики АУ. Активационную пропитку растительных материалов проводили растворами ортофосфорной кислоты с концентрацией от 25 до 75 мас.% в течение 1 ч при жидкостном модуле 2, а термическую обработку пропитанного ортофосфорной кислотой прекурсора осуществляли в муфельной печи последовательно при температурах 300 и 500 °С в течение 2 ч при каждой температуре. Отмывку полученных образцов вели дистиллированной водой, затем их высушивали при 105 °С и измельчали.

Результаты по исследованию влияния концентрации ортофосфорной кислоты на физико-химические характеристики АУ из льняной пакли, опилок, коры сосны и соломы злаковых представлены в табл. 4. Как следует из полученных данных, метод термохимической активации растительных материалов с использованием ортофосфорной кислоты в диапазоне ее концентраций 50–75 % позволяет получать угольные адсорбенты с выходом 20–40 % и высокой адсорбционной способностью 490–610 мг/г по отношению к красителю МГ.

СЭМ-изображение поверхности полученных АУ представлено на рис. 2.

Как видно из рис. 2, все АУ, полученные из различного растительного сырья, имеют слоистую поверхность и неоднородную морфологию.

Для определения наличия новых функциональных групп в АУ были сняты ИК-спектры исследуемых образцов. Установлено, что в спектрах присутствуют полосы поглощения при 1 740,

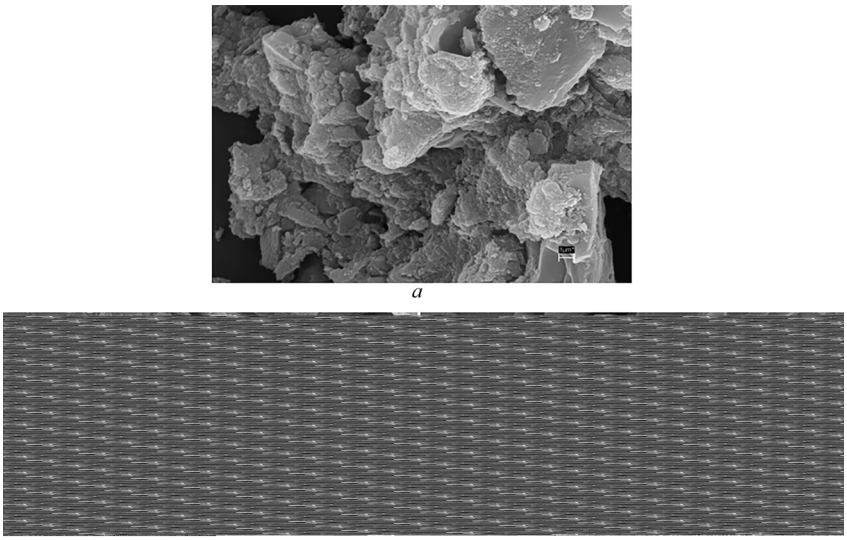

Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности АУ, полученных из льняной пакли (*a*), опилок (*b*) и сосновой коры (*c*). Увеличение в 10 000 раз

Fig. 2. SEM image of AC surface obtained from (*a*) linen tow, (*b* *c*) pine bark. Magnification 10,000

1 538 и 1 080 $см^{-1}$, которые в соответствии с литературными данными [9] относят соответственно к колебаниям C=O карбонильных групп (1 740 $см^{-1}$) и колебаниям CH -групп (1 538 $см^{-1}$ в структуре ароматического кольца. Полоса 1 080 $см^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями связей P–O–P-групп в полифосфатах или ионизированной связью P $–O^-$ в эфирах фосфатов, что указывает на взаимодействие ортофосфорной кислоты с целлюлозосодержащим сырьем и появлением на нем фосфорсодержащих групп.

Таблица 4. **Влияние концентрации ортофосфорной кислоты на физико-химические характеристики АУ из различного растительного сырья**

Table 4. **Effect of orthophosphoric acid concentration on the physicochemical characteristics of AC from plant materials**

Концентрация ортофосфорной кислоты	Выход АУ, %	Адсорбционная активность по МГ, мг/г	Зольность, %
Льняная пакля (влажность 10,1 %)			
	39 ± 4	570 ± 11	5,6 ± 0,3
		550 ± 11	4,6 ± 0,2
50		570 ± 11	4,0 ± 0,2
		540 ± 11	3,4 ± 0,2
Сосновые опилки (влажность 23,4 %)			
		530 ± 11	4,6 ± 0,2
		610 ± 12	4,0 ± 0,2
50		540 ± 11	3,7 ± 0,2
Сосновые опилки (влажность 46,7 %)			
	30 ± 2	610 ± 12	3,9 ± 0,2
Сосновая кора (фракция 1 мм (а) и фракция 2–3 мм (б))			
68 (а)	10 ± 1	490 ± 10	9,6 ± 0,5
68 (б)	10 ± 1	430 ± 9	10,0 ± 0,5
Солома злаковых (влажность 11,9 %)			
	19 ± 2	580 ± 12	13,5 ± 0,7

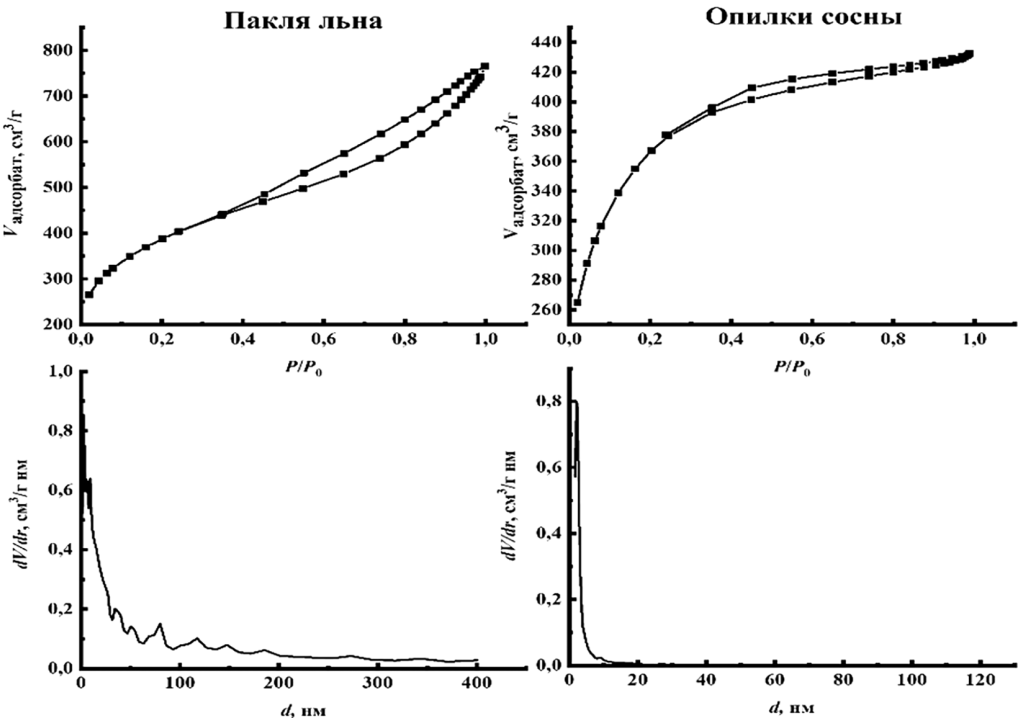

Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам, по NLDFT

Fig. 3. Isotherms of low-temperature nitrogen adsorption-desorption and pore size distribution by NLDFT

Характеристики пористой структуры и значения удельной поверхности активных углей были определены по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Для всех образцов были измерены изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, из которых методом NLDFT были рассчитаны распределения пор по размерам (рис. 3, табл. 5).

Вид измеренных изотерм адсорбции-десорбции азота указывает на присутствие в структуре углей пор различных размеров. Приведенные на рис. 3 изотермы сорбции азота паклей льна и сосновыми опилками необратимы, т. е. обладают гистерезисной петлей, и по этому признаку согласно классификации IUPAC [10] могут быть отнесены к типу IV изотерм, характерному для мезопористых адсорбентов. По форме адсорбционной ветви первая из упомянутых изотерм относится к типу IV(a), присущему адсорбентам с порами шире ~ 4 нм, а вторая дополнительно демонстрирует черты изотерм типа I(b), характерного для материалов с распределением пор по размерам, включающим как микропоры, так и узкие мезопоры менее ~ 2,5 нм, что подтверждается кривыми распределения пор по размерам на рис. 3.

По форме петли капиллярно-конденсационного гистерезиса в обоих образцах идентифицируют щелевидные мезопоры (форма петли H3 – в первом образце и H4 – во втором). Предположительно петля H3 у образца из пакли льна создается нежесткими агрегатами пластинчатых частиц так же, как, например, у некоторых глин, либо в поровой сетке есть макропоры, не полностью заполненные конденсатом. Петля H3 похожа на петлю H4 у образца из сосновых опилок, но адсорбционная ветвь во втором случае обнаруживает более выраженное поглощение при низких $p\,p_0$, связанное с заполнением микропор. Петли H4 характерны для микромезопористых углей. Рост адсорбции в области низких значений относительных давлений в обеих изотермах указывает на наличие микропор, а появление петель гистерезиса подтверждает капиллярно-конденсационные процессы, протекающие в мезопорах щелевидной формы [10]. Адсорбцию в мезопорах характеризует последовательное формирование на их стенках слоев адсорбируемых молекул (полимолекулярная адсорбция), завершаемое заполнением этих пор по механизму капиллярной конденсации.

По результатам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота были получены характеристики пористой структуры АУ, которые представлены в табл. 5.

Таблица 5. **Основные характеристики пористой структуры АУ из растительных материалов**

Table 5. **Main characteristics of the pore structure of AC from plant materials**

Сырье для АУ	S , м^2/г	Удельная поверхность пор, м^2/г		Объем пор, см /г			
		$S_{микро}$	$S_{мезо}$	$V_{общий}$	$V_{мезо}$	$V_{микро}$	$V_{мезо}$ $V_{общий, \%}$
Льняная пакля	1 380	288	606	1,14	0,84	0,12	74
Сосновая кора	1 290	185	478	1,10	0,78	0,21	71
Древесина березы (АУ марки ОУ-А)	750	460	235	0,56	0,26	0,24	46

Полученные нами АУ из различных растительных материалов обладают значительно более развитой пористой поверхностью, чем промышленный активированный уголь (ОУ-А), полученный из древесины березы. Объем их адсорбционного пространства, как следует из данных табл. 5, почти в два раза превышает объем пор промышленного образца, синтезированного методом физической активации. Основной вклад (около 70 %) в поровую структуру экспериментальных образцов вносят мезопоры. Распределение микро- и мезопор по размерам имеет две области: первая – до 20 нм и вторая – 20–50 нм. Данные результаты показывают, что химическая активация ортофосфорной кислотой целлюлозосодержащих материалов позволила получить АУ, в котором мезопор больше, чем микропор.

Заключение. Полученные результаты доказывают, что метод термохимической активации растительных материалов ортофосфорной кислотой позволяет производить микромезопористые угли с развитой удельной поверхностью и контролируемым соотношением микро- и мезопор, которые по существу являются новыми сорбентами, перспективными в процессах адсорбции молекул со средней и высокой молекулярной массой. Адсорбционная способность таких углей по отношению к красителю метиленовому голубому составляет 490–610 мг/г.

Список использованных источников

1. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons / C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, M. López-Ramón, M. Alvarez-Merino // Carbon. – 2001. – Vol. 39, № 9. – P. 1415–1420. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00268-2

2. Sütcü, H. Production and characterization of activated carbons from Rhododendron ponticum L. by physical and chemical activation / H. Sütcü // Biomass Conversion and Biorefinery. – 2021. – № 11. – P. 1335–1341. https://doi.org/10.1007/s13399-019-00485-3

3. Suhas, Carrott P.J.M. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review Lignin / P.J.M. C1arrott Suhas, Carrott M.M.L. Ribeiro // Bioresource Technology. – 2007. – Vol. 98, № 12. – P. 230–2312. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.008

4. Hu, Z. Preparation of mesoporous high-surface-area activated carbon / Z. Hu, M. P. Srinivasan, Y. Ni // Advanced Materials. – 2000. – Vol. 12, № 1. – P. 62–65. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200001)12:13.0.CO;2-B

5. Адсорбция метиленового голубого энтеросорбентами различной природы / А. В. Лишай [и др.] // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2021. – № 1. – С. 58–74.

6. Дейнеко И. Н. Исследование химического состава коры сосны / И. Н. Дейнеко, И. В. Дейнеко, Л. П. Белов // Химия растительного сырья. – 2007. – № 1. – С. 19–24.

7. Карпунин, И. И. Химия льна и перспективные технологии его углубленной переработки / И. И. Карпунин, И. А. Голуб, П. П. Казакевич. – Минск: Беларус. навука, 2013. – 96 с.

8. Лоскутов, С. Р. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород средней Сибири / С. Р. Лоскутов, О. А. Шапченкова, А. А. Анискина // Сибирский лесной журнал. – 2015. –№ 6. – С. 17–30.

9. Guo Y. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose and Kraft lignin by H PO_4 activation / Y. Guo, D. Rockstraw // Carbon. – 2006. – Vol. 44, № 8. – P. 1464–1475. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.002

10. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [et al.] // Pure and Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 87, № 9–10. https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117

References

1. Moreno-Castilla C., Carrasco-Marín F., López-Ramón M., Alvarez-Merino M. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon*, 2001, vol. 39, no. 9, pp. 1415–1420. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00268-2

2. Sütcü H. Production and characterization of activated carbons from Rhododendron ponticum L. by physical and chemical activation. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, no. 11, pp. 1335–1341. https://doi.org/10.1007/s13399-019-00485-3

3. Suhas Carrott P. J. M., Ribeiro Carrott M. M. L. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, 2007, vol. 98, no. 12, pp. 2301–2312. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.008

4. Hu Z., Srinivasan M. P., Ni Y. Preparation of mesoporous high-surface-area activated carbon. *Advanced Materials*, 2000, vol. 12, no. 1, pp. 62–65. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200001)12:13.0.CO;2-B

5. Lishai A. V., Savitskaya T. A., Tsygankova N. G., Grinshpan D. D., Chen D. Research of the adsorption of a methylene blue enterosorbents of various nature. *Zhurnal belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Himiya = Journal of the Belarusian State University. Chemistry*, 2021, no. 1, pp. 58–74 (in Russian). https://doi.org/10.33581/2520-257x-2021-1-58-74

6. Deineko I. N., Deineko I. V., Belov L. P. The study of the chemical composition of pine bark. Chemistry of Plant Raw Materials. *Khimija rastitel'nogo syr' ja = Chemistry of plant raw material*, 2007, no.1, pp. 19–24 (in Russian).

7. Karpunin I. I., Golub I. A., Kazakevich P. P. *Chemistry of flax and promising technologies for its advanced processing.* Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2013. 96 p. (in Russian).

8. Loskutov S. R., Shapchenkova O. A., Aniskina A. A. Thermal analysis of wood of the main tree species of Central Siberia. *Sibirskii Lesnoi Zhurnal = Siberian Journal of Forest Science*, 2015, no. 6, pp. 17–30 (in Russian).

9. Guo Y., Rockstraw D. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose and Kraft lignin by H activation. *Carbon*, 2006, vol. 44, no. 8, pp. 1464–1475. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.002

10. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivie J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol. 87, no. 9–10. https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117

Информация об авторах

Лишай Анастасия Викторовна – старший преподаватель. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nastassia.lishai-@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-59 77-4022

Мэнвей Ли – аспирант. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: limengwei107@gmail.com

Мамаев Андрей Владимирович – студент. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mamaev_a06@mail.ru

Мелеховец Наталья Анатольевна – младший научный сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, (ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: melekhovets.na@gmail.com

Кузнецова Татьяна Федоровна – кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kouzn@igic.bas-net.by,

Савицкая Татьяна Александровна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: E-mail: savitskayaTA@bsu.by

Цыганкова Надежда Георгиевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ngtsyg@mail.ru

Гриншпан Дмитрий Давидович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grinshpan@bsu.by

Information about the authors

Lishai Nastassia V. – Senior Lecturer. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nastassia.lishai@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-5977-4022

Mengwei Li – Postgraduate Student. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: limengwei107@gmail.com

Mamaev Andrey V. – Student. Belarusian State University (Leningradskaya Str., 14, 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mamaev_a06@mail.ru

Melekhovets Natallia A. – Junior Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: melekhovets.na@gmail.com

Kuznetsova Tatsiana F. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and larus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kouzn@igic.bas-net.by, tatyana.fk@gmail.com

Savitskaya Tatsiana A. – D. Sc. (Chemistry), Professor, Professor of the Department. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: savitskayaTA@bsu.by

Tsyhankova Nadzeia G. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ngtsyg@mail.ru

Hrynshpan Dzmitry D. – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory. Research Institute for Physical Chemical Problems of Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grinshpan@bsu.by