

Влияние прекурсоров на структурно-морфологические и адсорбционные свойства биоугля

Е.В. Томина^{1а}, Л.А. Новикова^{1б}, Н.А. Ходосова^{1с}, К.В. Жужукин^{1д}, Нгуен Ань Тьен^{2е}

¹Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, ул. Тимирязева, 8, Воронеж, Россия

²Педагогический университет Хошимина, Хошимин, Вьетнам

^а tomina-e-v@yandex.ru, ^б yonk@mail.ru, ^с nhodosova@mail.ru, ^д kinkon18@yandex.ru, ^е

tienna@hcmue.edu.vn. ^а <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>, ^б <https://orcid.org/0000-0003-3162-8872>,

^с <https://orcid.org/0000-0002-2809-717X>, ^д <https://orcid.org/0000-0002-7093-3274>,

^е <https://orcid.org/0000-0002-4396-0349>

Статья поступила 07.04.2025, принята 30.04.2025

Процесс получения биоугля из биомассы является широко распространенным, дешевым, легкодоступным, возобновляемым и экологически чистым методом. В рамках данного исследования выявлено влияние природы источников сырья на состав, структурно-морфологические и адсорбционные свойства получаемых биоуглей. Для получения биоуглей использовали опилки сосны обыкновенной и опилки березы повислой размером не более 1 мм и осадок сточных вод. Количественный элементный анализ, определение морфологии поверхности образцов проводили методом растровой электронной микроскопии. Сорбционная способность образцов биоуглей оценивалась в отношении извлечения ионов меди из водной среды. Химический состав полученных материалов определяется преимущественно содержанием углерода и кислорода с мольным соотношением О/С равным 0,3, а также присутствием микро и биогенных элементов в биоугле. Результаты анализа морфологии поверхности свидетельствуют о наследовании сорбентами микроморфологии исходных прекурсоров. Изучена сорбционная способность биоуглей к извлечению ионов меди из водной среды. В системах с биоуглями на основе древесины березы и сосны сорбционное равновесие устанавливается быстрее, в сравнении с образцом биоугля из осадка сточных вод. Для исследуемых образцов биоуглей характерно интенсивное протекание сорбции ионов меди на первом этапе процесса (10–40 мин.), при котором сорбируется до 75–90 % общей сорбционной емкости сорбента, что связано с доступностью сорбционных центров на поверхности образцов. Степень очистки воды от ионов меди для образцов березового угля на 30 % выше, чем биоуглей из древесины сосны и биоугля из осадков сточных вод, и линейно возрастает при повышении массы сорбента.

Ключевые слова: биоуголь; опилки березы и сосны; осадок сточных вод; пиролиз; сорбция; ионы меди; очистка воды.

The effect of precursors on the structural, morphological and adsorption properties of biochar

E.V. Tomina^{1а}, L.A. Novikova^{1б}, N.A. Khodosova^{1с}, K.V. Zhuzhukin^{1д}, Nguyen Anh Tien^{2е}

¹ Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov; 8, Timiryazev St., Voronezh, Russia

² Ho Chi Minh City University of Education; Area 5, District 4, 280, An Duong Vuong St., Ho Chi Minh City, Vietnam

^а tomina-e-v@yandex.ru, ^б yonk@mail.ru, ^с nhodosova@mail.ru, ^д kinkon18@yandex.ru, ^е tienna@hcmue.edu.vn.

^а <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>, ^б <https://orcid.org/0000-0003-3162-8872>,

^с <https://orcid.org/0000-0002-2809-717X>, ^д <https://orcid.org/0000-0002-7093-3274>

^е <https://orcid.org/0000-0002-4396-0349>

Received 07.04.2025, accepted 30.04.2025

The processes of biochar production from biomass is a widespread, cheap, easily accessible, renewable and environmentally friendly method. This study revealed the influence of the nature of the raw material sources on the composition, structural, morphological and adsorption properties of the obtained biochar. Sawdust of common pine and birch with the size not more than 1 mm and sewage sludge are used to obtain biochar. Quantitative elemental analysis and determination of the morphology of the surface of the samples are carried out by scanning electron microscopy. The sorption capacity of biochar samples is evaluated in relation to the extraction of copper ions from an aqueous medium. The chemical composition of the obtained materials is determined mainly by the content of carbon and oxygen with molar ratio O/C equal to 0.3, as well as by the presence of micro and biogenic elements in biochar. The results of the analysis of surface morphology indicate that sorbents inherit the micromorphology of the initial precursors. The sorption ability of biochar to extract copper ions from an aqueous medium has been studied. In systems with biochar based on birch and pine wood sorption equilibrium is established faster in comparison with the biochar sample from sewage sludge. The investigated biochar samples are characterized by intensive sorption of copper ions at the first stage of the process (10–40 min.), at which up to 75–90 % of the total sorption capacity of the sorbent is sorbed, which is associated with the availability of sorption centers on the surface of the samples. The degree of water purification from copper ions for birch charcoal samples is 30 % higher than biochar from pine wood and biochar from sewage sludge, and increases linearly with increasing the weight of the sorbent.

Keywords: biochar; birch and pine sawdust; sewage sludge; pyrolysis; sorption; copper ions; water treatment.

Введение. В последнее время все больше внимания привлекают процессы получения угля из биомассы, которая широко распространена, является дешевым, легкодоступным, возобновляемым, экологически чистым материалом [1].

Пиролиз лигноцеллюлозной биомассы происходит путем последовательного разложения трех основных компонентов: гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Эти компоненты различаются по термостойкости: гемицеллюлоза и целлюлоза расщепляются путем разрыва гликозидных связей при температуре 200–300 и 300–400 °C соответственно, а лигнин разлагается при температуре 350–500 °C. В процессе разложения образуется множество различных веществ. К факторам, влияющим на разложение трех компонентов, относятся скорость нагрева, время пребывания в реакторе, температура процесса, размер частиц биомассы и ее тип.

Для биоугля характерна преимущественно аморфная структура с большим количеством пор, что в значительной степени определяется процессом производства и последующей обработки. Развитая удельная поверхность биоугля определяет его высокую адсорбционную способность [2]. Доступность, низкая стоимость, настраиваемая химия поверхности, высокоэффективный перенос ионов или электронов, возможность использования биоугля в качестве углеродной матрицы для создания композитов делают его привлекательным для использования в самых разных областях практических приложений [3]. Различия в физико-химических свойствах биоугля могут быть обусловлены разной долей и составом целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина в каждом исходном материале, которые по-разному реагируют на механизм преобразования при нагревании. По сути, уровни лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы существенно влияют на процесс образования биоугля. Лигнин, обладающий аморфными и гидрофобными свойствами, имеет высокую молекулярную массу и различные функциональные группы в своей ароматической субструктуре, что делает его устойчивым к термическому разложению.

Функциональные характеристики углеродных материалов зависят от вида и состава биомассы, используемой для их производства. Различная биомасса позволяет получать структуры разной размерности. Например, из волокнистой (лен, китайская крапива, бактериальная целлюлоза) или трубчатой (хлопок, растительный пух, ивовые сережки) биомассы можно синтезировать одномерные наноструктуры, такие как нанокристаллы, нанотрубки и наностержни. Двумерные материалы, в которых sp^2 -гибридизированные атомы углерода соединены валентными связями с тремя соседними атомами, могут быть получены из таких источников, как рис, цветки бугенвиллии и шелк. Трехмерные углеродные материалы, характеризующиеся связанными между собой мелкими и крупными порами, можно синтезировать из сахарного тростника, кукурузной соломы или семян подсолнечника. Кроме того, исследуется возможность получения биоугля, легированного гетероатомами, такими как азот, фосфор, сера и различные металлы. Легирование позволяет модифицировать свойства углеродных материалов, что делает их перспективными для применения в катализе, энергетике и адсорбции [4]. В [5] рассматривается возможность

получения биоугля, легированного гетероатомами (азот, фосфор, сера, различные металлы).

В качестве источников биомассы для производства биоуглей активно тестируются сельскохозяйственные отходы, в основном включающие отходы агропромышленного комплекса [6]: отходы кофейных зерен [6], жмых сахарного тростника [6, 7], рисовую шелуху [7–9], скорлупу семян подсолнечника [10], скорлупу арахиса [11]. В качестве сырья для биоугля рассматриваются отходы животноводства (навоз, помет и прочие органические отходы) [12], осадки сточных вод [13].

Использование сельскохозяйственных отходов обусловлено их практически повсеместной распространенностью и легкодоступностью, однако они обладают высоким содержанием влаги и изменчивостью состава, что негативно влияет на качество получаемого материала [14]. Как правило, из сырья с более высоким содержанием целлюлозы и гемицеллюлозы, такого как жмых сахарного тростника, получают биоуголь с более низким содержанием фиксированного углерода и пониженной ароматичностью, но с более высоким содержанием кислородсодержащих функциональных групп ($-COOH$, $-OH$ и $-CHO$)

Перспективным прекурсором для получения биоуглей являются древесные отходы (опилки, стружки, щепа) [15]. Доля таких отходов в РФ достаточно велика, тогда как процент их вторичного использования весьма незначителен. Биоугли из древесных отходов обладают высоким содержанием углерода, развитой пористой поверхностью, доступностью и дешевизной, характеризуются наличием биогенных элементов [15].

В данной работе в качестве сырья для получения биоугля будут использованы опилки березы повислой (*Betula pendula*), сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) и осадки сточных вод.

Целью данной работы является установление влияния природы прекурсора на состав, структурно-морфологические и адсорбционные свойства получаемых биоуглей.

Методика эксперимента. Для получения биоуглей из древесных отходов использовались опилки сосны обыкновенной и березы повислой с размером частиц не более 1 мм. Процесс карбонизации проводился в закрытом реакторе при скорости нагрева 10 °C/мин до температуры 500 °C с последующей выдержкой при этой температуре в течение 3 ч. Выход биоугля из сосновых опилок (БС) составил 29 %, а из березовых опилок (ББ) – 36 %. Образцы биоуглей из осадков сточных вод (БОСВ) были получены при температуре 500 °C в течение 1 ч со скоростью нагрева 5 °C/мин., при этом выход биоугля составил около 65 %.

Для анализа полученных образцов был проведен количественный элементный анализ, а также исследована морфология поверхности методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа JSM-6380LV JEOL, оснащенного системой микроанализа INCA 250. Гистограммы распределения частиц по размерам были построены с помощью программы "ImageJ" версии 1.53k. Эти методы позволили детально изучить структуру и состав полученных биоуглей, что важно для понимания их свойств и потенциального применения.

Определение насыпной плотности проводили по опосредованной методике согласно [16]. Анализ влажности осуществляли по методике [17]. Массовую долю влаги в аналитической пробе рассчитывали по потере массы навески угля. Определение pH проводили согласно [18] кипячением пробы угля с обратным холодильником для рециркуляции водяного пара.

Для оценки сорбционной способности образцов биоугля по извлечению ионов меди из водной среды были проведены эксперименты в статических условиях. Кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+} для образцов БС и ББ определялись из модельных растворов CuSO_4 с концентрацией ионов 0,15 моль-экв/дм³ при температуре 20 °С. Для образцов БОСВ оценка проводилась в 0,01 н растворах CuSO_4 с варьированием массы сорбента и соотношения сорбент. В процессе эксперимента брали $0,2 \pm 0,0002$ г биоугля, добавляли 20,0 см³ раствора CuSO_4 известной концентрации и выдерживали от 0 до 240 мин. После выдерживания сорбент отфильтровывали через бумажный фильтр, а равновесную концентрацию ионов меди в растворе определяли фотоколориметрическим методом на фотоэлектроколориметре КФК-3 при длине волны 660 нм. Контроль pH растворов осуществлялся прибором Yinkmik BLE-C600 instrument. Эти методы позволяют точно оценить эффективность различных образцов биоугля в удалении ионов меди из водных растворов.

Величину равновесной сорбционной емкости (q , мг/г) и степени очистки воды (R , %) рассчитывали по выражениям (1) и (2) соответственно:

$$q = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где C_0 и C_p – начальная и равновесная концентрации раствора, моль-экв/дм³; V – объем раствора, дм³; m – масса сорбента, г.

Для проверки статистической значимости результатов исследований использовали VASSARSTAT (<http://vassarstats.net/anova1u.html>) для выполнения однофакторного дисперсионного анализа. Все данные выражены в средних значениях $\pm(\text{CO}) \text{ SE}$ (стандартное отклонение).

Результаты и их обсуждение. Выбор параметров карбонизации древесных опилок основывался на ряде известных закономерностей. С увеличением температуры до 400 °С выход биоугля снижается до 40 % и менее, однако содержание углерода в нем значительно возрастает. При термической обработке древесного сырья компоненты разлагаются с разной скоростью: лигнин пиролизуется в широком диапазоне температур 300–500 °С, тогда как гемицеллюлоза и целлюлоза разлагаются резко в узких диапазонах 250–300 °С и 300–350 °С соответственно. Увеличение скорости нагрева биомассы с 3,3 до 20 °С/мин. приводит к снижению выхода биоугля в 1,5 раза и увеличению выхода фенолов на 40 %, при этом уменьшается степень конденсированности ароматических структур и увеличивается доля углерода в кристаллической форме.

Для осадка сточных вод при повышении температуры с 300 до 500 °С значение pH изменяется с кислого на щелочное, удельная площадь поверхности значительно увеличивается, а степень ароматизации и стабильности биоугля возрастают. Тестовое проведение карбонизации березовых и сосновых опилок при температурах 400 и 450 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. и увеличением времени процесса не привело к существенному увеличению выхода биоугля по сравнению с пиролизом при 500 °С. Насыпная плотность полученных биоуглей указывала на наличие более крупных частиц. Повышение температуры пиролиза до 600 °С вызвало значительное увеличение pH биоугля, что связано с обогащением неорганическими элементами, такими как калий и кальций, что подтверждено энергодисперсионным анализом.

Ожидается, что повышение температуры пиролиза способствует снижению содержания летучих веществ в биоугле и увеличению доли связанного углерода. В данном исследовании повышение температуры до 600 °С привело к значительным потерям кислорода по сравнению с потерями углерода, что связано с реакциями дегидратации и декарбосилирования при разложении древесных отходов. В результате молярное соотношение О/С в биоугле снизилось, что указывает на уменьшение содержания кислородсодержащих функциональных групп, которые являются активными сорбционными центрами.

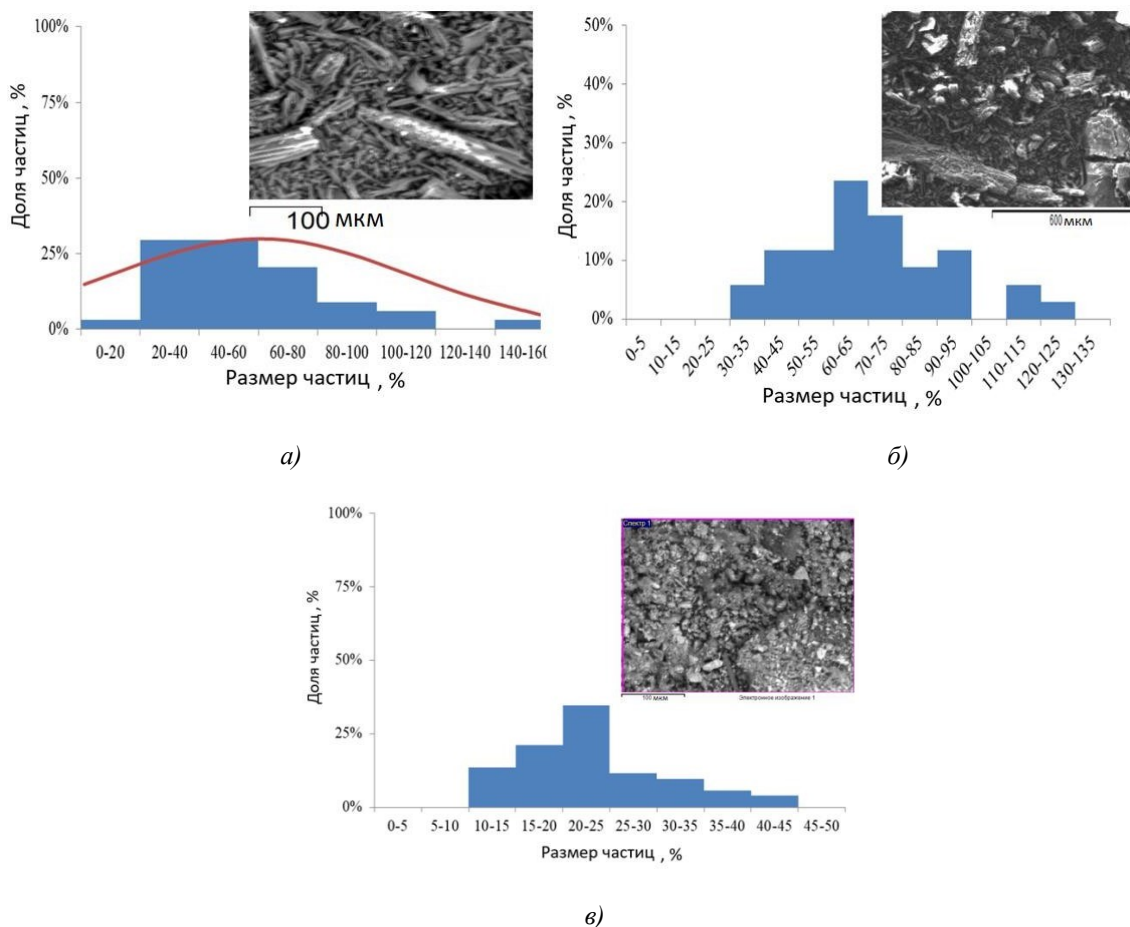
Кроме того, увеличение скорости нагрева до 20 °С/мин также привело к снижению соотношения О/С и повышению pH > 8. Это, вероятно, связано с усилением процессов деполимеризации древесного материала с образованием летучих компонентов. Таким образом, температура и скорость нагрева играют ключевую роль в формировании свойств биоугля, включая его химический состав, структуру и сорбционную активность.

Для березового биоугля (ББ) преобладающая фракция частиц находится в диапазоне 20–80 мкм, тогда как для биоугля из сосновых опилок (БС) основной размер частиц составляет 50–250 мкм (табл. 1, рис. 1). Структурно-морфологические особенности биоугля во многом определяются микроструктурой исходной древесины. Древесина хвойных пород, таких как сосна, характеризуется относительно однородным строением, состоящим преимущественно из клеток одного типа – трахеид. В отличие от этого, древесина лиственных пород, например березы, имеет более сложную структуру, включающую волокна либриформа, сосуды и сердцевинные лучи [23]. Береза также отличается более высокой плотностью и прочностью по сравнению с древесиной сосны [24]. РЭМ изображения биоуглей из березовых и сосновых опилок (см. рис. 1) подтверждают определенное наследование биоуглями микроструктурных особенностей древесины березы и сосны.

Для биоугля из осадка сточных вод (БОСВ) максимальный размер частиц достигает 45 мкм, преобладающая фракция лежит в интервале 10–25 мкм. Для БОСВ характерно самое низкое значение pH (6,1) и наибольшее соотношение О/С (0,35), подтверждающее большую гидрофильность и полярность поверхности БОСВ по сравнению с березовым и сосновым углями (см. табл. 1).

Таблица 1. Характеристики полученных карбонизацией при 500 °С биоуглей

Образец	Влажность, W, %	Насыпная плотность, г/л	Истинная плотность, г/л	pH	Размер частиц, мкм	Максимальная фракция частиц, мкм	Атомное отношение О/С
БС	3,4	189,5	191,1	6,5	до 350	50-250	0,303
ББ	4,3	141,5	172,3	7,1	до 160	20-80	0,304
БОСВ	4,7	158,5	174,3	6,1	до 45	10-25	0,350

**Рис. 1.** РЭМ-изображения и гистограммы распределения частиц по размерам биоугля, полученного карбонизацией березовых опилок (а), сосновых опилок (б), осадка сточных вод (в)

Методом энергодисперсионного анализа установлена углеродная основа биоуглей из березы и сосны (табл. 2, рис. 2). Для березового биоугля содержание углерода составляет 76,46 ат. %, тогда как содержание

кислорода – 23,22 ат. %. Для соснового биоугля содержание С – 76,38 ат. %, содержание О – 23,17 ат. % соответственно.

Таблица 2. Элементный состав образцов биоуглей

Образец	ББ	БС	ОСВ, атомный	БОСВ, атомный %
	атомный %			
Элемент				
C	76,46	76,38	59,60	57,10
O	23,22	23,17	30,19	20,28
P	-	-	0,60	1,51
K	0,02	0,25	0,49	0,09
Ca	0,27	0,08	2,46	3,69
Mg	-	0,04	0,25	0,48
S	-	-	1,26	0,86
Si	-	-	3,14	4,09
Al	-	-	1,50	11,08
Fe	-	-	0,51	0,82

Примечание. Прочерк – содержание элемента не обнаружено.

Следует отметить, что элементный состав древесных углей практически не зависит от породы древесины, а определяется в основном температурой пиролиза [25], что подтверждается и результатами, полученными в данной работе. Согласно [26–28] молярное отношение O/C должно быть меньше 0,4, чтобы пиролизованная биомасса считалась биоуглем. Для ББ и БС значения этого параметра практически совпадают.

Биоуголь из ОСВ значительно отличается от древесных биоуглей по элементному составу: содержание углерода значительно меньше (57,10 ат. %), содержание кислорода составляет 20,28 ат. %, выявлено нали-

чие кремния и алюминия, указывающих на присутствие в ОСВ алюмосиликатов и SiO_2 . В древесных биоуглях установлено наличие таких биогенных элементов как кальций, калий, магний (см. табл. 2, рис. 2). Эти же элементы в несколько большем количестве идентифицированы и в БОСВ, как следствие наличия в осадке сточных вод сульфатов, фосфатов и других солей. В БОСВ присутствует небольшое количество железа, что является следствием наличия этого металла в осадке сточных вод (см. табл. 2). Необходимо отметить, что содержание железа в БОСВ значительно ниже допустимых ПДК [29, 30].

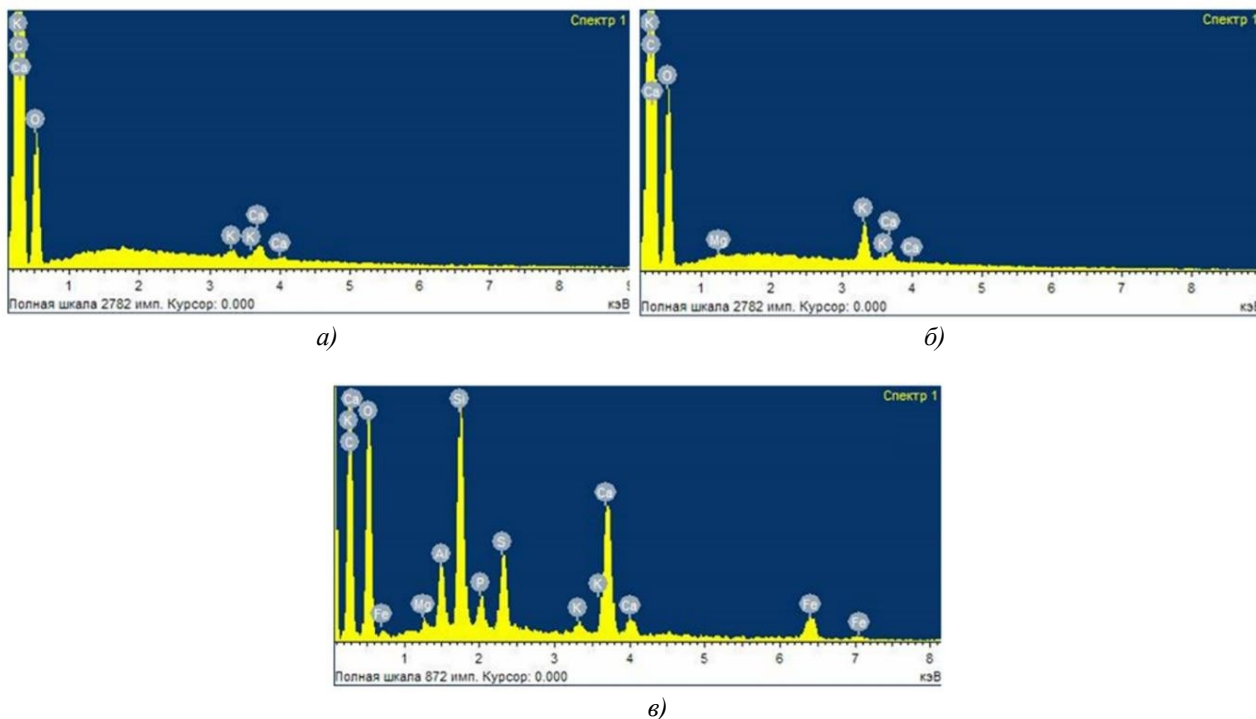


Рис. 2. Энергодисперсионные спектры биоуглей из опилок березы (а), опилок сосны (б), осадка сточных вод (в)

Следует отметить, что элементный состав древесных углей практически не зависит от породы древесины, а определяется в основном температурой пиролиза [25], что подтверждается и результатами, полученными в данной работе. Согласно [26–28] молярное отношение O/C должно быть меньше 0,4, чтобы пиролизованная биомасса считалась биоуглем. Для ББ и БС значения этого параметра практически совпадают.

Биоуголь из ОСВ значительно отличается от древесных биоуглей по элементному составу: содержание углерода значительно меньше (57,10 ат. %), содержание кислорода составляет 20,28 ат. %, выявлено наличие кремния и алюминия, указывающих на присутствие в ОСВ алюмосиликатов и SiO_2 . В древесных биоуглях установлено наличие таких биогенных элементов как кальций, калий, магний (см. табл. 2, рис. 2). Эти же элементы в несколько большем количестве идентифи-

цированы и в БОСВ как следствие наличия в осадке сточных вод сульфатов, фосфатов и других солей. В БОСВ присутствует небольшое количество железа, что является следствием наличия этого металла в осадке сточных вод (см. табл. 2). Необходимо отметить, что содержание железа в БОСВ значительно ниже допустимых ПДК [29, 30].

Сорбционная способность образцов биоуглей оценена в водных растворах, содержащих ионы меди, присутствие которых в водной среде с концентрацией выше предельно допустимых (ПДКв. = 0,1 мг/л, ПДКр.х. = 0,001 мг/л [31, 32]) считается опасным (3 класс опасности) для жизни и деятельности человека и живых организмов. На рис. 3 представлены кинетические кривые сорбции ионов меди из водных растворов $CuSO_4$ исследуемыми сорбентами.

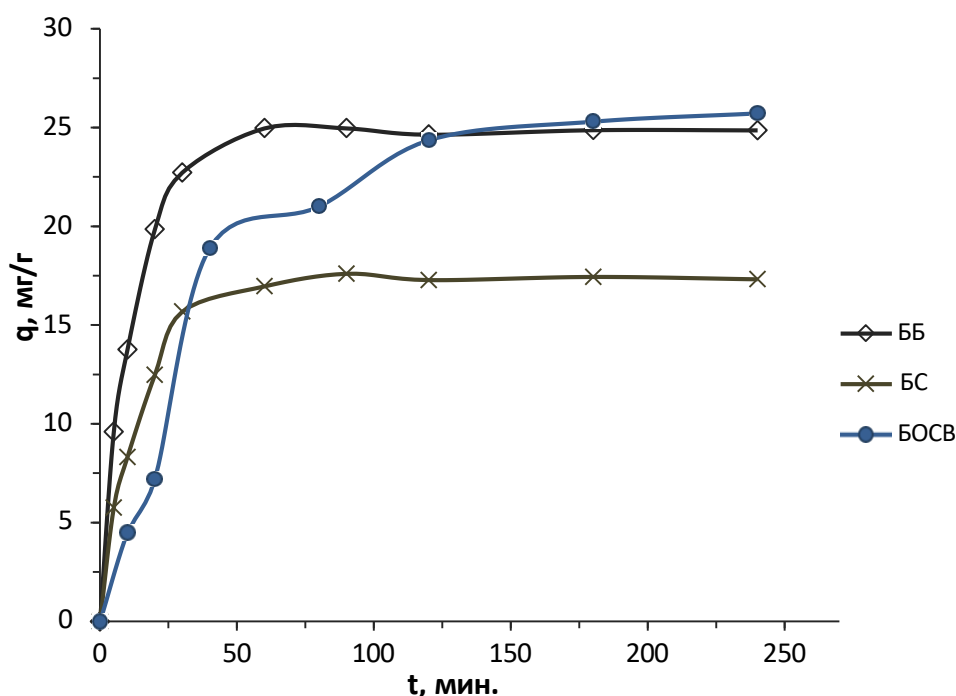


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов меди из водных растворов CuSO_4 сорбентами на основе биоуглей ББ, БС и БОСВ

Для образцов установлено наличие интенсивного процесса протекания сорбции в модельном растворе: на первом этапе в интервале времени 10–40 мин., сорбируется до 75–90 % материала от общей сорбционной емкости. Данный процесс определяется доступностью и наличием значительного количества сорбционных центров на поверхности образцов биоугля. В интервале 120–150 мин. процесс сорбции замедляется окончательно равновесие сорбции устанавливается примерно через 60 мин для образцов ББ и БС, и 120–150 мин. для образца БОСВ от начала процесса. Если говорить о сорбционной емкости для исследуемых образцов ББ и БОСВ примерно одинакова и на ~30–32 % превышает таковую для образца БС.

Исследования показывают [33–35], что на эффективность процесса адсорбции влияют несколько факторов таких как, что значениях pH в диапазоне от 3 до 5,5 адсорбционная способность возрастает благодаря комплексообразованию между ионами меди и кислородсодержащими группами ($-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$) на поверхности сорбента. При низких значениях pH (2–3) функциональные группы протонируются и отталкивают ионы Cu^{2+} , что снижает эффективность удаления меди. Адсорбция ионов меди на поверхности сорбентов происходит за счет комплексообразования и электростатического взаимодействия, в то время как площадь поверхности и структура пор имеют второстепенное значение. Образование связи $\text{Cu}-\text{O}$ между карбоксилат-ионами и Cu^{2+} подтверждается сдвигом полос при 1200 см^{-1} , что свидетельствует о высокой адсорбционной способности при определенном значении pH.

Физико-химическая модификация биоугля, включая активацию щелочью и ультразвуком, способствует увеличению его сорбционной емкости, которая для

различных образцов биоугля может значительно различаться: например, ББ и БОСВ имеют примерно одинаковую высокую емкость, которая на ~30–32 % выше по сравнению с образцом БС. В данной работе значение pH медьсодержащих растворов составляет 5,8 как до начала, так и в процессе сорбции образцами БС и ББ. Это указывает на преимущественное связывание ионов меди за счет комплексообразования. При этом значении pH адсорбционная способность угля по ионам меди является достаточно высокой [36–38].

ИК-спектроскопическое исследование биоуглей на основе опилок березы и сосны подтверждает образование связи $\text{Cu}-\text{O}$ между карбоксилат-ионами и Cu^{2+} . Это подтверждается сдвигом полос при 1200 см^{-1} в область меньших частот для образцов биоугля после сорбции ионов Cu^{2+} .

Кроме того, подчеркивается, что наряду с определяющим вкладом комплексообразования в адсорбцию ионов металлов поверхностными функциональными группами сорбента заметный вклад может вносить и электростатическое взаимодействие Me^{n+} /поверхность угля. Площадь поверхности и структура пор образца сорбента играют второстепенную роль. В случае адсорбции ионов меди образцами БОСВ значение pH растворов несколько повышалось после сорбции ($\Delta\text{pH} = 0,48$), что указывало на совместную адсорбцию как гидратированных ионов Cu^{2+} , так и H_3O^+ за счет вклада электростатических взаимодействий. Для оценки вклада химических взаимодействий в процесс сорбции исследуемыми сорбентами полученные экспериментальные кривые были аппроксимированы моделями кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядка [39, 40] в виде соответствующих линейных уравнений (3) и (4):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad (3)$$

$$\left(\frac{t}{q \cdot t}\right) = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \left(\frac{t}{q_e}\right), \quad (4)$$

где q_t и q_e – количество ионов Cu^{2+} , мг/г сорбента, сорбированное к моменту времени t и моменту равновесия, соответственно; k_1 – константа скорости сорбции

псевдо-первого порядка, $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; k_2 – константа скорости сорбции псевдо-второго порядка, $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; V – объем раствора, дм^3 ; m – масса сорбента, г; t – время контакта, мин.

Наилучшее соответствие экспериментальных зависимостей получено для модели кинетики псевдо-второго порядка. Параметры данной модели представлены в табл. 3.

Таблица 3. Кинетические параметры сорбции ионов Cu^{2+} из водных растворов CuSO_4 образцами биоуглей

Образец	Время установления равновесия, мин.	Адсорбция, q_{exp} , мг/г	Параметры модели кинетики псевдо-второго порядка		
			Кинетическое уравнение	Равновесное количество сорбата, q_e , мг/г	Константа скорости, k_2 , $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$
ББ	60	24,9	$y = 0,039x + 0,2122$, $R^2 = 0,999$	25,6	0,0072
БС	60	17,4	$y = 0,0552x + 0,4113$, $R^2 = 0,998$	18,1	0,0074
БОСВ	120–150	25,1	$y = 0,0355x + 0,7739$, $R^2 = 0,998$	28,2	0,0016

Как следует из табл. 3, значения констант скоростей k_2 процесса сорбции для образцов биоуглей на основе древесных отходов (ББ, БС) близки и в 4,6 раза выше константы скорости сорбции для образца биоугля ОСВ. Особенности морфологии сорбентов ББ и БС (см. рис. 2, а, б, табл. 1), такие как крупные частицы, система развитых пор, обусловленные наследованием микроструктурных особенностей древесины березы и сосны при синтезе, обеспечивают легкий доступ сорбата к поверхностным центрам адсорбции. Биоугли на основе ОСВ имеют меньший размер частиц (см. рис. 2, в, табл. 1), на поверхности которых представлены в большей степени гетерогенные по химическому составу (см. табл. 2) и природе активные центры, взаимодействие с которыми протекают с меньшей скоростью, различной на каждом участке кинетической кривой (см. рис. 3).

На рис. 4 представлены результаты оценки степени очистки воды от ионов меди исследуемыми сорбентами.

Степень очистки воды от ионов меди образцом биоугля на основе древесины березы (ББ) на 26–30 % выше по сравнению с таковой для образцов БС и БОСВ. С увеличением массы сорбента, вводимого на единицу объема модельного раствора, степень очистки линейно возрастает, что дает возможность для дальнейшей оптимизации процесса очистки. Тем не менее, степень извлечения токсиканта из водной среды полученными материалами недостаточна и уступает известным материалам [41–43], что указывает на необходимость поиска оптимальных условий синтеза с высокими сорбционными характеристиками. Однако в процессе синтеза исследованных материалов были утилизированы промышленные отходы (древесные отходы, осадок сточных вод), что вносит существенный вклад в решение экологической проблемы накопления и переработки отходов.

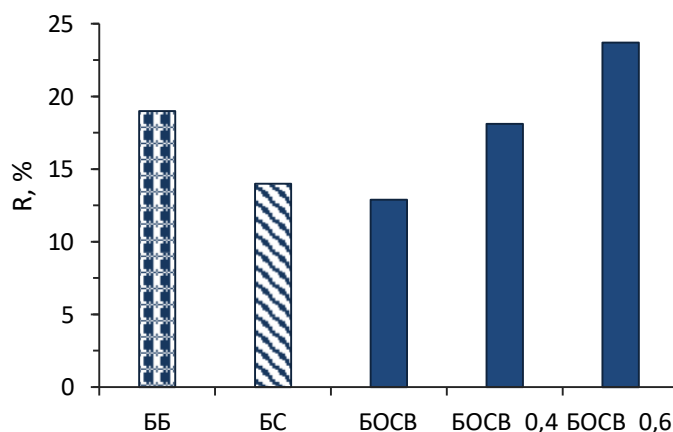


Рис. 4. Степень очистки воды от ионов меди образцами биоуглей ББ, БС, БОСВ при варьировании соотношения сорбент: раствор на примере образца БОСВ ($m_{\text{сорб.}} = 0,2, 0,4, 0,6$ г)

Закключение. Используя отходы деревообрабатывающей промышленности и осадок сточных вод водочистных сооружений синтезированы новые образцы биоуглей для последующего применения в сорбционной технологии очистки воды. Химический состав полученных материалов определяется преимущественно содержанием углерода и кислорода с мольным соотношением О/С равным 0,3, а также присутствием микро- и биогенных элементов в биоугле БОСВ. Сорбционная способность биоуглей зависит от таких факторов, как температура, pH раствора, масса сорбента и соотношение сорбент:раствор. Повышение температуры пиролиза до 600 °С приводит к увеличению pH биоугля и снижению содержания кислородасодержащих функциональных групп, что может влиять на сорбционные свойства. Результаты РЭМ свидетельствуют о наследовании сорбентами микроморфологии исходных прекурсоров. В древесных биоуглях установлено наличие таких биогенных элементов как кальций, калий, магний. Эти же элементы в несколько большем количестве идентифицированы и в БОСВ, как след-

ствие наличия в осадке сточных вод сульфатов, фосфатов и других солей. В БОСВ присутствует небольшое количество железа, что является следствием наличия этого металла в осадке сточных вод.

Изучена сорбционная способность биоуглей к извлечению ионов меди из водной среды. В системах с биоуглями на основе древесины березы и сосны сорбционное равновесие устанавливается быстрее в сравнении с образцом биоугля из осадка сточных вод. Модель кинетики псевдо-второго порядка адекватно описывает процесс сорбции с участием исследуемых биоуглей и указывает на более высокую скорость процесса сорбции с участием биоуглей на основе древесных отходов.

Степень очистки воды от ионов меди для образцов березового угля на 30 % выше, чем биоуглей из древесины сосны и БОСВ, и линейно возрастает при повышении массы сорбента. Получение биоуглей из промышленных отходов позволяет улучшить экологическую ситуацию, решить проблему утилизации и переработки отходов и получить перспективные сорбционные материалы.

Литература

1. Farkouh M.E., Boden W.E., Bittner V., Muratov V., Hartigan P., Ogdie M., Bertolet M., Mathewkutty S., Teo K., Maron D.J., Sethi S.S., Domanski M., Frye R.L., Fuster V. Preparation of highly porous binderless activated carbon electrodes from fibres of oil palm empty fruit bunches for application in supercapacitors // *Bioresource Technology*. 2013. Vol. 132. P. 254261. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.01.044
2. Abechi S.E., Gimba C.E., Uzairu A., Dallatu Y.A. Preparation and characterization of activated carbon from palm kernel shell by chemical activation // *Res. Journ. Chem. Sci.* 2013. Vol. 3 (7). P. 54–61. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.11.006
3. Shaker M., Ghazvini A.A.S., Cao W., Riahifar R., Ge Q. Biomass-derived porous carbons as supercapacitor electrodes – A review // *New Carbon Materials*. 2021. Vol. 36 (3). P. 546-572. DOI: 10.1016/S1872-5805(21)60038-0
4. Bi Z., Kong Q., Cao Y., Sun G., Su F., Wei X., et al. Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: a review // *Journ. of Materials Chemistry A*. 2019. Vol. 7 (27). P. 16028-16045. DOI: 10.1039/C9TA04436A
5. Rawat S., Mishra R.K., Bhaskar T. Biomass derived functional carbon materials for supercapacitor applications // *Chemosphere*. 2022. Vol. 286 (3). P. 131961. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131961
6. Cha J.S. et al. Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. Vol. 40. P. 1-15. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.06.002
7. Rufford T.E., Hulicova-Jurcakova D., Zhu Z., Lu G.Q. Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors // *Electrochemistry Communications*. 2008. Vol. 10 (10). P. 1594-1597. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.08.022
8. Kalderis D., Bethanis S., Paraskeva P., Diamadopoulos E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times // *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99 (15). P. 6809-6816. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.01.041
9. Foo K.Y., Hameed B.H. Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K₂CO₃ activation // *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102 (20). P. 9814-9817. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.07.102
10. He X., Ling P., Qiu J., Yu M., Zhang X., Yu C., Zheng M. Efficient preparation of biomass-based mesoporous carbons for supercapacitors with both high energy density and high power density // *Journ. of Power Sources*. 2013. Vol. 240. P. 109-113. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.174
11. Li X., Xing W., Zhuo S., Zhou J., Li F., Qiao S.-Z., et al. Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed shell. *Bioresour Technol.* 2011. Vol. 102 (2). P. 1118–1123. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.08.110
12. Amin F.R. et al. Biochar applications and modern techniques for characterization // *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2016. Vol. 18. P. 1457-1473. DOI: 10.1007/s10098-016-1218-8
13. Panwar N.L., Pawar A., Salvi B.L. Comprehensive review on production and utilization of biochar // *SN Applied Sciences*. 2019. Vol. 1. P. 1-19. DOI: 10.1007/s42452-019-0172-6
14. Yoon K., Cho D.-W., Tsang Y.F., Tsang D.C.W., Kwon E.E., Song H. Synthesis of functionalised biochar using red mud, lignin, and carbon dioxide as raw materials // *Chemical Engineering Journ.* 2019. Vol. 361. P. 1597-1604. DOI: 10.1016/j.cej.2018.11.012
15. Břendová K. et al. Biochar properties from different materials of plant origin // *European Chemical Bulletin*. 2012. Vol. 1 (12). P. 535-539. DOI: 10.1016/j.cej.2018.11.012
16. Крысанова К.О., Крылова А.Ю., Пудова Я.Д., Борисов А.В. Исследование минеральных компонентов биоуглей из опила, полученных низкотемпературными методами // *Уголь*. 2021. № 12(1149). С. 41-43. DOI: 10.18796/0041-5790-2021-12-41-43.
17. Крылова А.Ю. Получение биоугля пиролизом биомассы // *Химия твердого топлива*. 2019. № 6. С. 55-64. DOI: 10.1134/S0023117719060100.
18. Акулов М. Современное состояние использования биотоплива, полученного путем пиролиза биомассы // *Научный аспект*. 2024. Т. 24, № 3. С. 3036-3042.
19. Евдокимова Е.В. Пиролиз спелой и тонкомерной осиновой древесины // *Леса России и хозяйство в них*. 2020. № 4(75). С. 33-38.
20. Cagnon B., Py X., Guillot A., Stoeckli F., Chambat G. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors // *Bioresour.*

- Technol. 2009. Vol. 100 (1). P. 292-298. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.06.009
21. Арипов А.Х., Яковенко А.Д., Турабджанов С.М., Кодиров О.Ш., Тимофеева Е.А., Кадилов Х.Э. Синтез и исследование некоторых свойств биоугля из отходов листьев деревьев // Химическая технология. 2024. Т. 25, № 6. С. 212-217. DOI 10.31044/1684-5811-2024-25-6-212-217
 22. Zhang X., Zhao B., Liu H., Zhao Y., 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. Vol. 26. P. 102288. DOI: 10.1016/j.eti.2022.102288
 23. Валеев И.А. Кинетика процесса пиролиза древесины при производстве сырья для сорбента медицинского назначения // Бутлеровские сообщения. 2021. Т. 67, № 7. С. 17-21. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-67-7-17
 24. Директор Л.Б. Теплофизические свойства летучих продуктов низкотемпературного пиролиза древесной биомассы // Теплофизика высоких температур. 2020. Т. 58, № 1. С. 47-50. DOI: 10.31857/S0040364420010044
 25. Косторева Ж.А. Определение условий и характеристик загорания частиц влажной древесины для повышения ресурсоэффективности теплоэнергетики // Изв. Томск. Политехнич. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332, № 2. С. 97-105. DOI: 10.18799/24131830/2021/2/3046
 26. Schmidt H.P., Bucheli T., Kammann C., Glaser B., Abiven S., Leifeld J. European Biochar Certificate - Guidelines for a sustainable production of Biochar // Arbaz (CH). P. European Biochar Foundation (EBC). 2016. [Electronic resource]. https://www.european-biochar.org/media/doc/2/version_en_10_4.pdf (date of address 14.04.2025).
 27. Thomas S.C., Gale N. Biochar and forest restoration: a review and meta-analysis of tree growth responses // New Forests. 2015. Vol. 46 (5-6). P. 931-946. DOI: 10.1007/s11056-015-9491-7
 28. Rosas Mayoral J., Gomez N., Cara-Jiménez J., Ubalde J., Sort X., Sánchez M. Assessment of sustainable biochar production for carbon abatement from vineyard residues // Journ. of Analytical and Applied Pyrolysis. 2015. Vol. 113. P. 239-247. DOI: 10.1016/j.jaap.2015.01.011
 29. Бикбулатова Г.М., Валеева А.Р., Валиуллина А.И. Грачев А.Н., Хазиахмедова Р.М., Шарафутдинов И.Р. Разработка способа очистки сточной воды, образующейся при получении фенолзамещающей фракции из жидких продуктов быстрого пиролиза древесины // Системы. Методы. Технологии. 2022. № 4(56). С. 147-152. DOI: 10.18324/2077-5415-2022-4-147-152
 30. Шварцбург Я.Д. Биоуголь – свойства и области применения // Химия. Экология. Урбанистика. 2022. Т. 1. С. 155-159.
 31. Сафин Р.Г. Исследование сепарирования пиролизных газов при различном влагосодержании растительного сырья // Изв. Оренбург. гос. аграр. ун-та. 2023. № 3(101). С. 155-160. DOI: 10.37670/2073-0853-2023-101-3-155-160
 32. Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 № 552 (ред. от 13.06.2024) «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (Зарегистрировано в Минюсте России 13.01.2017 № 45203). [Электронный ресурс]. <https://base.garant.ru/71586774/> (дата обращения 14.04.2025).
 33. Da'na E., Awad A. Regeneration of spent activated carbon obtained from home filtration system and applying it for heavy metals adsorption // Journ. of Environmental Chemical Engineering. 2017. Vol. 5. P. 3091-3099. DOI: 10.1016/j.jece.2017.06.022
 34. Linnikov O. D., Rodina I. V., Baklanova I.V., Suntsov A.Yu. Sorption of copper ions with activated carbon of the BAU-A brand // Sorption and Chromatographic Processes. 2018. Vol.18. P. 554-562. DOI: 10.17308/sorpchrom.2018.18/563
 35. Lozinskaya E.F., Mirakova T.N., Zhilyaeva N.A. Study of sorption properties of natural sorbents with respect to copper (II) ions // Scientific Notes: Electronic Scientific Journ. of Kursk State University. 2013. Vol. 2. P. 329-333. DOI: 10.1007/s00396-024-05260-z
 36. Томина Е.В., Ходосова Н.А., Мануковская В.Е., Лукин А.Н., Корчагина А.Ю. Влияние ультразвуковой обработки на сорбционно-поверхностные характеристики березового биоугля // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 3. С. 384-394. DOI: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11318
 37. Томина Е.В., Дмитренко А.И., Нгуен А.Т., Жужукин К.В., Ходосова Н.А. Гидрофобизация древесины *betula pendula* roth и *pinus sylvestris* l. отработанным растительным маслом и возможности ее утилизации в биоугольный сорбент для ионов меди // Лесотехнич. журнал. 2024. Т. 14, № 1 (53). С. 190-202. DOI: 10.34220/issn.2222-7962/2024.1/11
 38. Vedenyapina M.D., Kurmysheva A.Yu., Kulaishin S.A., Kryazhev Yu.G. Adsorption of some heavy metals on activated carbons (review) // Chemistry of Solid Fuel. 2021. Vol.2. P. 18-41. DOI: 10.31857/S0023117721020092
 39. 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 // Appl. Sci. 2023. Vol. 13 (16). P. 9147. DOI: 10.3390/app13169147
 40. Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И., Селемев В.Ф., Бородин Е.В., Ресснер Ф. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14, № 5. С. 784-794.
 41. Чугунов А.Д., Филатова Е.Г., Адамович С.Н., Оборина Е.Н., Ушаков И.А. Адсорбция ионов меди (II) цеолитом, модифицированным кремнийорганическим тиосемикарбазидом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 6. С. 1042-1050. DOI: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11865
 42. Новикова Л.А., Томина Е.В., Молчанова О.Н., Жукова Е.А., Дорошенко А.В., Тюпина Е.А. Сорбция ионов меди из водных растворов высокодисперсными ферритами кобальта и цинка // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 5. С. 695-710.
 43. Rahimi V., Pimentel C.H., Gómez-Díaz D., Freire M.S., Lazari M., González-Álvarez J. Development and Characterization of Biomass-Derived Carbons for the Removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ from Aqueous Solutions // Journ. Of Carbon Research. 2025. Vol. 11 (1). P. 2. DOI: 10.3390/c11010002

References

1. Farkouh M.E., Boden W.E., Bittner V., Muratov V., Hartigan P., Ogdie M., Bertolet M., Mathewkutty S., Teo K., Maron D.J., Sethi S.S., Domanski M., Frye R.L., Fuster V. Preparation of highly porous binderless activated carbon electrodes from fibres of oil palm empty fruit bunches for application in supercapacitors // Bioresource Technology. 2013. Vol. 132. P. 254261. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.01.044
2. Abechi S.E., Gimba C.E., Uzairu A., Dallatu Y.A. Preparation and characterization of activated carbon from palm kernel shell by chemical activation // Res. Journ. Chem. Sci. 2013. Vol. 3 (7). P. 54–61. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.11.006

3. Shaker M., Ghazvini A.A.S., Cao W., Riahifar R., Ge Q. Biomass-derived porous carbons as supercapacitor electrodes – A review // *New Carbon Materials*. 2021. Vol. 36 (3). P. 546-572. DOI: 10.1016/S1872-5805(21)60038-0
4. Bi Z., Kong Q., Cao Y., Sun G., Su F., Wei X., et al. Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: a review // *Journ. of Materials Chemistry A*. 2019. Vol. 7 (27). P. 16028-16045. DOI: 10.1039/C9TA04436A
5. Rawat S., Mishra R.K., Bhaskar T. Biomass derived functional carbon materials for supercapacitor applications // *Chemosphere*. 2022. Vol. 286 (3). P. 131961. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131961
6. Cha J.S. et al. Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. Vol. 40. P. 1-15. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.06.002
7. Rufford T.E., Hulicova-Jurcakova D., Zhu Z., Lu G.Q. Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors // *Electrochemistry Communications*. 2008. Vol. 10 (10). P. 1594-1597. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.08.022
8. Kalderis D., Bethanis S., Paraskeva P., Diamadopoulos E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times // *Bioresour. Technol.* 2008. Vol. 99 (15). P. 6809-6816. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.01.041
9. Foo K.Y., Hameed B.H. Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K₂CO₃ activation // *Bioresour. Technol.* 2011. Vol. 102 (20). P. 9814-9817. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.07.102
10. He X., Ling P., Qiu J., Yu M., Zhang X., Yu C., Zheng M. Efficient preparation of biomass-based mesoporous carbons for supercapacitors with both high energy density and high power density // *Journ. of Power Sources*. 2013. Vol. 240. P. 109-113. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.174
11. Li X., Xing W., Zhuo S., Zhou J., Li F., Qiao S.-Z., et al. Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed shell. *Bioresour. Technol.* 2011. Vol. 102 (2). P. 1118-1123. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.08.110
12. Amin F.R. et al. Biochar applications and modern techniques for characterization // *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2016. Vol. 18. P. 1457-1473. DOI: 10.1007/s10098-016-1218-8
13. Panwar N.L., Pawar A., Salvi B.L. Comprehensive review on production and utilization of biochar // *SN Applied Sciences*. 2019. Vol. 1. P. 1-19. DOI: 10.1007/s42452-019-0172-6
14. Yoon K., Cho D.-W., Tsang Y.F., Tsang D.C.W., Kwon E.E., Song H. Synthesis of functionalised biochar using red mud, lignin, and carbon dioxide as raw materials // *Chemical Engineering Journ.* 2019. Vol. 361. P. 1597-1604. DOI: 10.1016/j.cej.2018.11.012
15. Břendová K. et al. Biochar properties from different materials of plant origin // *European Chemical Bulletin*. 2012. Vol. 1 (12). P. 535-539. DOI: 10.1016/j.cej.2018.11.012
16. Krysanova K.O., Krylova A.Yu., Pudova Ya.D., Borisov A.V. Investigation of mineral components of bio-coals from sawdust obtained by low-temperature methods // *Coal*. 2021. № 12(1149). P. 41-43. DOI: 10.18796/0041-5790-2021-12-41-43.
17. Krylova A.Yu. Obtaining biochar by biomass pyrolysis // *Solid Fuel Chemistry*. 2019. № 6. P. 55-64. DOI: 10.1134/S0023117719060100.
18. Akulov M. Current state of biofuel use obtained by biomass pyrolysis // *Scientific aspect*. 2024. Vol. 24, № 3. P. 3036-3042.
19. Evdokimova E.V. Pyrolysis of mature and fine aspen wood // *Forests of Russia and management in them*. 2020. № 4(75). P. 33-38.
20. Cagnon B., Py X., Guillot A., Stoeckli F., Chambat G. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors // *Bioresour. Technol.* 2009. Vol. 100 (1). P. 292-298. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.06.009
21. Aripov A.H., Yakovenko A.D., Turabdjanyov S.M. [et al.] Synthesis and study of some properties of biochar from tree leaf waste // *Chemical Technology*. 2024. Vol. 25, № 6. P. 212-217. DOI: 10.31044/1684-5811-2024-25-6-212-217
22. Zhang X., Zhao B., Liu H., Zhao Y., 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. Vol. 26. P. 102288. DOI: 10.1016/j.eti.2022.102288
23. Valeev I.A. Kinetics of the process of pyrolysis of wood in the production of raw materials for sorbent for medical use // *Butler reports*. 2021. Vol. 67, № 7. P. 17-21. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-67-7-17
24. Director L.B. Thermophysical properties of volatile products of low-temperature pyrolysis of wood biomass // *Teplofizika vysokikh temperatur*. 2020. Vol. 58, № 1. P. 47-50. DOI: 10.31857/S0040364420010044
25. Kostoreva J.A. Determination of conditions and characteristics of ignition of wet wood particles to improve the resource efficiency of thermal power engineering // *Proceedings of Tomsk Polytechnic University. Engineering of georesources*. 2021. Vol. 332, № 2. P. 97-105. DOI: 10.18799/24131830/2021/2/3046
26. Schmidt H.P., Bucheli T., Kammann C., Glaser B., Abiven S., Leifeld J. European Biochar Certificate - Guidelines for a sustainable production of Biochar // *Arbaz (CH)*. P. European Biochar Foundation (EBC). 2016. [Electronic resource]. https://www.european-biochar.org/media/doc/2/version_en_10_4.pdf (date of address 14.04.2025).
27. Thomas S.C., Gale N. Biochar and forest restoration: a review and meta-analysis of tree growth responses // *New Forests*. 2015. Vol. 46 (5-6). P. 931-946. DOI: 10.1007/s11056-015-9491-7
28. Rosas Mayoral J., Gomez N., Cara-Jiménez J., Ubalde J., Sort X., Sánchez M. Assessment of sustainable biochar production for carbon abatement from vineyard residues // *Journ. of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015. Vol. 113. P. 239-247. DOI: 10.1016/j.jaap.2015.01.011
29. Bikbulatova G.M., Valeeva A.R., Valiullina A.I. [et al.] Development of a method for purification of wastewater generated at obtaining phenol substituting fraction from liquid products of rapid pyrolysis of wood // *Systems. Methods. Technologies*. 2022. № 4(56). P. 147-152. DOI: 10.18324/2077-5415-2022-4-147-152
30. Shvartsburd Y.D. Biochar – properties and applications // *Chemistry. Ecology. Urbanistics*. 2022. Vol. 1. P. 155-159.
31. Safin R.G. Study of separation of pyrolysis gases at different moisture content of vegetable raw materials // *Proceedings of the Orenburg State Agrarian University*. 2023. № 3(101). P. 155-160. DOI: 10.37670/2073-0853-2023-101-3-155-160
32. Order of the Ministry of Agriculture of Russia from 13.12.2016 № 552 (ed. from 13.06.2024) "On approval of water quality standards of water bodies of fishery importance, including standards of maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of water bodies of fishery importance" (Registered in the Ministry of Justice of Russia 13.01.2017 № 45203). [Electronic resource]. <https://base.garant.ru/71586774/> (date of address 14.04.2025).
33. Da'na E., Awad A. Regeneration of spent activated carbon obtained from home filtration system and applying it for heavy metals adsorption // *Journ. of Environmental Chemical Engineering*. 2017. Vol. 5. P. 3091-3099. DOI: 10.1016/j.jece.2017.06.022

34. Linnikov O. D., Rodina I. V., Baklanova I.V., Suntsov A.Yu. Sorption of copper ions with activated carbon of the BAU-A brand // *Sorption and Chromatographic Processes*. 2018. Vol. 18. P. 554-562. DOI: 10.17308/sorpchrom.2018.18/563
35. Lozinskaya E.F., Mirakova T.N., Zhilyaeva N.A. Study of sorption properties of natural sorbents with respect to copper (II) ions // *Scientific Notes: Electronic Scientific Journ. of Kursk State University*. 2013. Vol. 2. P. 329-333. DOI: 10.1007/s00396-024-05260-z
36. Tomina E.V., Khodosova N.A., Manukovskaya V.E., Lukin A.N., Korchagina A.Yu. Influence of ultrasonic treatment on sorption-surface characteristics of birch biochar // *Sorption and chromatographic processes*. 2023. Vol. 23, № 3. P. 384-394. DOI: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11318
37. Tomina E.V., Dmitrenkov A.I., Nguyen A.T., Zhuzhukin K.V., Khodosova N.A. Hydrophobization of wood betula pendula roth and pinus sylvestris l. by waste vegetable oil and the possibility of its utilization in a biochar sorbent for copper ions // *Forest Engineering Journal*. 2024. Vol. 14, № 1 (53). P. 190-202. DOI: 10.34220/issn.2222-7962/2024.1/11
38. Vedenyapina M.D., Kurmysheva A.Yu., Kulaishin S.A., Kryazhev Yu.G. Adsorption of some heavy metals on activated carbons (review) // *Chemistry of Solid Fuel*. 2021. Vol. 2. P. 18-41. DOI: 10.31857/S0023117721020092
39. 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 // *Appl. Sci*. 2023. Vol. 13 (16). P. 9147. DOI: 10.3390/app13169147
40. Krizhanovskaya O.O., Sinyayeva L.A., Karpov S.I., Selmenov V.F., Borodina E.V., Ressen F. Kinetic models in describing the sorption of fat-soluble physiologically active substances by highly ordered inorganic silicon-containing materials // *Sorption and Chromatographic Processes*. 2014. Vol. 14, № 5. P. 784-794.
41. Chugunov A.D., Filatova E.G., Adamovich S.N., Oborina E.N., Ushakov I.A. Adsorption of copper (II) ions by zeolite modified with organosilicon thiosemicarbazide // *Sorption and chromatographic processes*. 2023. Vol. 23, № 6. P. 1042-1050. DOI: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11865
42. Novikova L.A., Tomina E.V., Molchanova O.N., Zhukova E.A., Doroshenko A.V., Tyupina E.A. Sorption of copper ions from aqueous solutions by highly dispersed cobalt and zinc ferrites // *Sorption and chromatographic processes*. 2024. Vol. 24, № 5. P. 695-710.
43. Rahimi V., Pimentel C.H., Gómez-Díaz D., Freire M.S., Lazzari M., González-Álvarez J. Development and Characterization of Biomass-Derived Carbons for the Removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ from Aqueous Solutions // *Journ. Of Carbon Research*. 2025. Vol. 11 (1). P. 2. DOI: 10.3390/c11010002