исследований позволяет сделать предположение о наличии преломления энергии излучения при использовании наполнителя с фракцией менее 40 мкм, что приводит к снижению экспозиционной проводимости материала. При этом использование наполнителя с размером частиц в диапазоне от 40 до 63 мкм, повышает чувствительность к облучению композиционной системы.

Полученные в результате исследований характеристики позволяют сделать вывод о технологичности полученных в результате смешения композиционных систем и об их применимости в технологии лазерной стереолитографии. При этом рекомендуемыми являются фотополимерные композиции с содержанием наполнителя 10-20 мас.% и размером частиц 40-50 мкм.

Список использованных источников

1. Bagheri, A., Jin, J. Photopolymerization in 3D Printing. ACS Applied Polymer Materials Journal, № 1(4), 2019 – P. 593–611.

2. Ходер В.Б., Кордикова Е.И., Дьякова Г. Н. Наполненные фотополимерные композиции для 3D-печати методом стереолитографии (обзор) // Труды БГТУ: Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253). С.27–32.

3. Weng, Z. [et al.]. 3D printing of ultra-high viscosity resin by a linear scan-based vat photopolymerization system // Z. Weng, X. Huang, S. Peng, L. Zheng, L. Wu. – Nature Communications Jornal, vol. 14 (1), 2023. – P. 1–9.

УДК 543.544

Н.А. Ходосова, Е.В. Томина, В.Е. Мануковская, Н.С. Коротаева
Воронежский государственный лесотехнический университет
имени Г. Ф. Морозова
Воронеж, Россия

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ И СОСНЫ

Аннотация. *Целью данного исследования является создание углеродных сорбентов на основе отходов деревоперерабатывающей промышленности – опилок сосны и березы для очистки сточных вод. Для увеличения сорбционной способности биоугли модифицировали 2М раствором КОН. Определили физико-*

химические параметры исходных и модифицированных биоуглей, а также определили сорбционную способность по отношению к органическому красителю метиленовому синему.

N.A. Khodosova, E.V. Tomina, V.E. Manukovskaya, N.S. Korotaeva
Voronezh State Forestry Technical University named after G.F. Morozov
Voronezh, Russia

SORPTION CAPACITY OF MODIFIED COALS BASED ON BIRCH AND PINE WOOD

Abstract. *The purpose of this research is to create carbon sorbents based on waste from the wood processing industry - pine and birch sawdust for wastewater treatment. To increase the sorption capacity, biochars were modified with a 2 M KOH solution. The physicochemical parameters of the original and modified biochars were determined, and the sorption capacity with respect to the organic dye methylene blue was determined.*

В настоящее время особое внимание уделяется изучению степени токсичности и физико-химических свойств различных загрязнителей, присутствующих в сточных водах, так как создание эффективных технологий очистки и новых сорбционных материалов требует учитывать характеристики этих веществ. Популярными методами очистки сточных вод, являются адсорбционные методы с использованием биоуглей, обладающих сорбционной способностью ко многим загрязняющим веществам, доступностью получения и простотой активации. В России в качестве сырья для промышленного производства углей традиционно используют древесину березы. В последние годы кроме березы стали использовать древесину и древесные отходы как лиственных, так и хвойных пород. Получение биоуглей при карбонизации отходов деревообрабатывающей промышленности является прекрасной возможностью использования полученных материалов в экологических целях.

Проведение предварительной модификации биоугля способствует возрастанию поверхностных характеристик образцов, оказывающих наибольшее влияние на сорбционную способность материалов [1,2].

Цель работы определить сорбционную способность модифицированных биоуглей на основе опилок сосны и березы по отношению к органическому красителю метиленовому синему.

Изменения физико-химических свойств древесины при пирогенетической переработке начинаются при температуре выше 200°С: происходят изменения в лигно-углеводном комплексе

древесины, снижается степень полимеризации полисахаридов, происходят изменения в лигнине. При нагревании выше 300 °С лигно-углеводная структура древесины полностью исчезает. Повышение температуры до 400 °С приводит к разложению исходной молекулярной структуры лигнина и образуется турбостратная структура угля. При нагревании до 900°С структура древесного угля упорядочивается, что характеризуется ростом линейных размеров циклически полимеризованных ароматических углеродных сеток, увеличением степени конденсированности и ароматизации, сокращением межплоскостных расстояний, увеличением истинной плотности и резким снижением удельного электросопротивления [3,4].

Для получения образцов биоуглей были использованы образцы древесины сосны и березы, размер частиц менее 1 мм. Получение биоугля проводили в реакторе со скоростью нагрева 10 °С/мин до температуры 500°С, выдерживая при конечной температуре 3 ч. Модификацию полученных образцов осуществляли 2 М раствором гидроксида калия, в соотношении образец – модификатор 1:4 при температуре 21°С.

Морфологию образцов биоуглей и количественный элементный анализ проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250). Гистограмму распределения частиц по размерам строили с использованием программы "ImageJ", версия 1.53k. Для анализа функциональных групп получены ИК-спектры на ИК-Фурье спектрометре Vertex-70 фирмы Bruker с использованием приставки Platinum ATR, позволяющей снимать ИК-спектры в интервале волновых чисел 4000-400 см$^{-1}$. Обработка результатов проводилась с использованием программного обеспечения Opus 8.0. Определение адсорбции проводили в статических условиях (t = 21°С), концентрацию красителя определяли фотометрически на фотоколориметре КФК-2, используя длину волны 660 нм. Для определения адсорбции МС была использована методика, представленная в ГОСТ 4453–74 [5] Водные растворы готовили с использованием красителей квалификации «ч.д.а».

Равновесную сорбционную емкость рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_н - C_р) * V}{m},$$

где А – количество адсорбированного красителя, мг/г, Сн – начальная концентрация раствора, мг/л, Ср – равновесная концентрация раствора, мг/л, V – объем раствора, л, m – масса образца, г.

При одинаковых условиях карбонизации древесины различных пород уголь имеет похожий состав (таблица1).

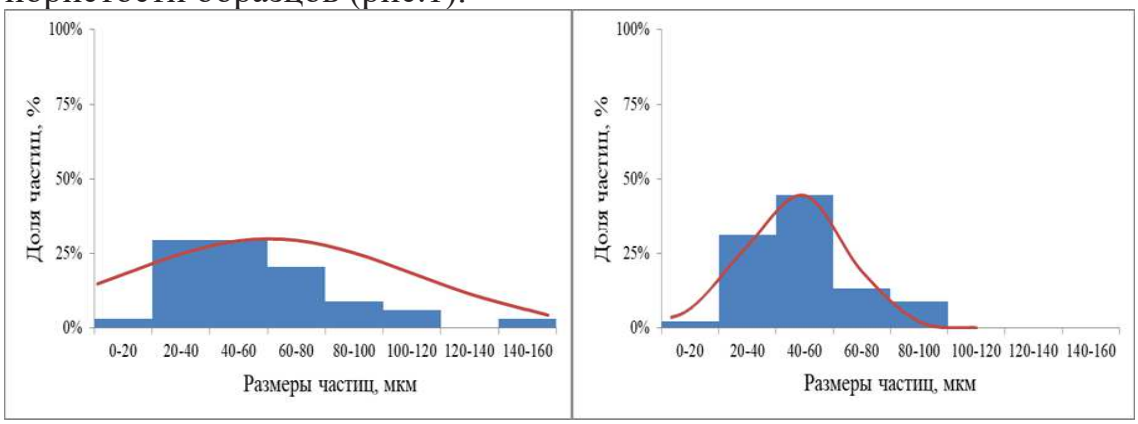
Таблица 1 - Элементный состав образцов

Образец	ББ	ББ+КОН	БС	БС+КОН
Элемент	Атомный%	Атомный%	Атомный%	Атомный%
C	76,46	79,04	76,38	79,84
O	23,22	20,37	23,17	19,48
P	0,03	0,04	-	-
K	0,02	0,05	0,25	0,29
Ca	0,27	0,50	0,08	0,13
Mg	-	-	0,04	0,15
S	-	-	0,08	0,11
Примечание: ББ, БС – биоуголь береза, сосна; ББ+КОН (БС+КОН) - биоуголь, модифицированный раствором КОН				

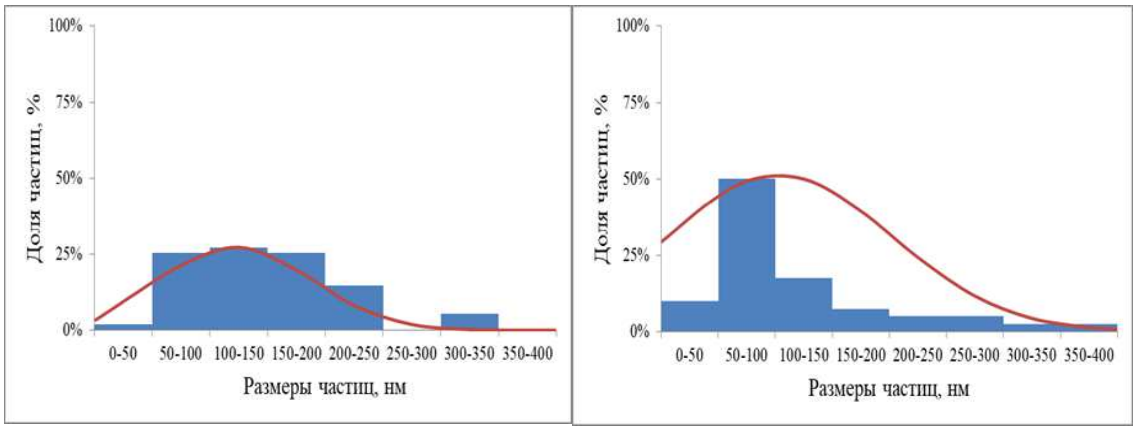
Соотношение O/C для исходных образцов берёзового и соснового биоуглей составляет 0,303, после проведения щелочной модификации величина O/C уменьшается и равна 0,257 – 0,243, это указывает на то, что поверхность модифицированных образцов стала более гидрофобна и появились группы ароматичного характера, что повышает сродство поверхности к органическим загрязнителям

Способность биоуглей к адсорбции различных молекул определяется строением его поверхности, природой и концентрацией поверхностных реакционноспособных групп. По данным ИК-спектрометрии основными функциональными группами на сосновом биоугле являются группировки -OH, -CH2, C=O, C=C и -CH_3; группы, содержащих азот или серу, способствует гидрофобизации поверхности. Поверхность березового биоугля содержит функциональные группы различного характера: фенольные (гидроксильные), карбонильные (хиноидные), карбоксильные, эфирные, енольные.

Модификация щелочами способствует развитию микропористой структуры углей [1]. По данным РЭМ модификация приводит к уменьшению частиц в 4-6 раз, что вероятно способствует возрастанию пористости образцов (рис.1).



а



б

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

Получены изотермы сорбции органического красителя МС на образцах биоуглей при установленном времени равновесия – 24 часа (рис. 2).

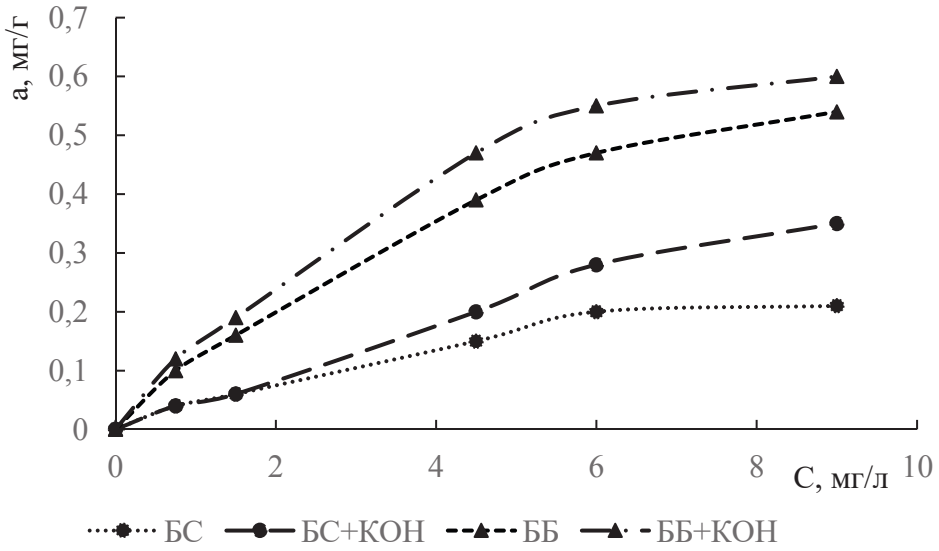


Рис. 2- Изотермы сорбции МС на полученных образцах биоуглей

Полученные изотермы имеют S-образную форму, значения сорбции красителя на исходных и модифицированных образцах биоуглей совпадают между собой в области низких концентраций. Сорбция на модифицированных образцах возрастает, в большей степени для березового биоугля. Сосновый биоуголь при концентрации красителя 6 мг/л достигает предела насыщения, аналогичную тенденцию можно отметить на всех образцах углей. Обработка раствором КОН увеличивает сорбцию МС на биоуглях в 1,1 – 1,7 раза.

Таким образом, установлено, что соотношение O/C для исходных образцов берёзового и соснового биоуглей составляет 0,303, после обрботки раствором КОН уменьшается и равно 0,257 – 0,243. Полученные карбонизацией отходов деревообрабатывающей промышленности биоугли из опилок сосны и березы обладают функциональными группами различного характера. Проведение щелочной модификации приводит к гидрофобизации поверхности, способствует уменьшению размера частиц и повышает сродство поверхности к органическим загрязнителям, что проявляется в возрастании сорбционной способности модифицированных образцов в отношении красителя метиленового синего в 1,1 – 1,7 раза в зависимости от вида древесины.

Список использованных источников

1. Carrot P.J.M, Ribeiro Carrot M.M.L., Mourao P.A.M. Pore size control in activated carbons obtained by pirolysis under different conditions of chemically impregnated corc. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2006. V.73. P. 120-127.
2. Томина Е.В., Ходосова Н.А., Лукин А.Н. Сорбционно-поверхностные характеристики модифицированного биоугля, полученного при карбонизации опилок сосны. Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22. № 4. С. 442-452. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10600
3. Бакланова, О. Н. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья / О. Н. Бакланова, В. Г. Плаксин, В. А. Дроздов // Рос. хим. журнал. – 2004. – Т. XLVIII. – № 3. – С. 89–94.
4. Закис, Г. Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных / Г. Ф. Закис. – Рига: Зинатне, 1987. – 230 с.
5. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. - Введ. 01.01.76. – М., 1993. http://gost.gtsever.ru/Data/414/41448.pdf