

Химия

Научная статья

УДК: 66.081.3

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОПОРИСТОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ ПЕРСИКОВОГО ЖМЫХА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

А. Х. К. Кадум, Д. А. Бадин, И. В. Буракова*, А. Е. Бураков, Т. С. Кузнецова,
А. Н. Тимиргалиев, Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 21.03.2025

Одобрена 21.04.2025

Принята 6.05.2025

Ключевые слова:

гидротермальная
карбонизация биомассы,
нанопористые материалы,
щелочная активация,
отходы персика,
адсорбция фенола

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты исследования биоуглей из персикового жмыха, синтезированных методом гидротермальной карбонизации. Изучена эффективность применения полученных образцов для удаления загрязнителей различной природы на примере жидкофазной сорбции фенола. Гидротермальная карбонизация проводилась в течение 12 ч при 180 °С в водной среде. Оценивалось влияние термической обработки (карбонизации) и щелочной активации на физико-химические свойства образцов и изменение морфологии. Показано, что при активации поровая структура образцов существенно изменяется, происходит образование нанопор. Максимальная величина удельной поверхности нанопористых активированных углей (АУ) из персика достигает 2945,43 м²/г (при соотношении «карбонизат : КОН», равном 1:6) при общем объеме пор 1,7 см³/г и объеме микропор 1,58 см³/г. На рентгеновских дифрактограммах карбонизованных материалов присутствует полоса γ, возникающая в результате упаковки находящихся на краевых и дефектных участках графеновых слоев алифатических углеводородных групп, а также рефлексы кристаллографической плоскости (002) и (100) графита при 2θ = 23° и 43°, соответственно. При активации сигнал γ увеличивается, а самостоятельный пик (002) исчезает. Для оценки сорбционной способности разработанных материалов была исследована кинетика сорбции молекул фенолов в статическом режиме. Установлено, что время сорбции на нанопористых активированных материалах составило 60 мин, при этом максимальную сорбционную емкость (1332 мг/г) показал АУ, полученный щелочной активацией при соотношении «карбонизат : КОН», равном 1:6.

DOI:

10.18083/LCAppl.2025.2.60

EDN:

<https://elibrary.ru/kixbxw>

Для цитирования:

Кадум А. Х. К., Бадин Д. А., Буракова И. В., Бураков А. Е., Кузнецова Т. С., Тимиргалиев А. Н., Дьячкова Т. П., Ткачев А. Г. Гидротермальный синтез нанопористого активированного угля из персикового жмыха для удаления фенолов из водных сред // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2025. Т. 25, № 2. С. 60–69.

Chemistry

Original Article

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF NANOPOROUS ACTIVATED PEACH POMACE CARBON FOR REMOVING PHENOLS FROM AQUEOUS MEDIA

A. H. K. Kadum, D. A. Badin, I. V. Burakova*, A. E. Burakov, T. S. Kuznetsova,
A. N. Timirgaliev, T. P. Dyachkova, A. G. Tkachev

Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation

ARTICLE INFO:

ABSTRACT

Article history:

Received 21 March 2025

Approved 21 April 2025

Accepted 6 May 2025

Key words:

hydrothermal carbonization
of biomass,
nanoporous materials,
alkaline activation,
peach pomace,
phenol adsorption

The article presents the study results of peach pomace biochars synthesized by hydrothermal carbonization. The efficiency of the obtained samples to remove pollutants of various natures was studied using the example of phenol liquid-phase sorption. Hydrothermal carbonization was carried out for 12 hours at 180 °C in an aqueous medium. The effect of heat treatment (carbonization) and alkaline activation on the physicochemical properties of the samples and changes in morphology were estimated. It was shown that the pore structure of the samples changes significantly upon activation due to nanopores formation. The maximum specific surface area of nanoporous activated carbons (AC) obtained from peach reaches 2945.43 m²/g (at the ratio "carbonizate : KOH" equal to 1:6) with a total pore volume of 1.7 cm³/g and a micropore volume of 1.58 cm³/g. The X-ray diffraction patterns of carbonized materials contain a γ-band resulting from the packing of aliphatic hydrocarbon groups located on the edge and defective areas of graphene layers. In addition, the patterns have the reflections belonging to the crystallographic plane (002) and (100) of graphite at 2θ = 23° and 43°, respectively. Upon activation, the γ signal increases, and the independent peak (002) disappears. To assess the sorption capacity of the biochars, the phenol sorption kinetics in a static mode was studied. It was established that the contact time on nanoporous activated materials was 60 min, while the maximum sorption capacity (1332 mg/g) was shown by AC obtained by alkaline activation with a "carbonizate: KOH" ratio of 1:6.

DOI:

10.18083/LCAppl.2025.2.60

EDN:

<https://elibrary.ru/kixbxw>

For citation:

Kadum A. H. K., Badin D. A., Burakova I. V., Burakov A. E., Kuznetsova T. S., Timirgaliev A. N., Dyachkova T. P., Tkachev A. G. Hydrothermal synthesis of nanoporous activated peach pomace carbon for removing phenols from aqueous media. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2025, **25** (2), 60–69 (in Russ.).

Введение

Одним из загрязнителей, получивших широкое распространение в различных отраслях промышленности, таких как бумажная, полиграфическая, пищевая, косметическая, фармацевтическая и текстильная, являются красители [1, 2]. Согласно исследованиям, до 10–15 % красителей попадают в экосистему через сточные воды различных отраслей промышленности, приводя к увеличению объемов загрязненной воды [1, 3]. Известно множество способов очистки (биологическая деградация, химическая коагуляция, обратный осмос, мембранная фильтрация, сорбция, окисление и ионный обмен) сточных вод в текстильной промышленности [1]. Сорбционная очистка получила широкое распространение благодаря простоте, экологичности и большому выбору сорбентов [4]. Именно выбор сорбента определяет результативность очистки. Известны различные группы материалов, применяемых в этом качестве: активированные угли (АУ), глина, композитные материалы и т.д.

Настоящим трендом в условиях ограниченности невозобновляемых ресурсов является повторное использование дешевых, доступных материалов, в частности, побочных продуктов/отходов пищевой и агропромышленности [5]. Биоуголь на основе биоотходов может использоваться в различных областях, в том числе для разработки новых сорбентов [1, 6, 7]. Лигноцеллюлозная биомасса отходов, производимая в больших масштабах различными отраслями промышленности, образующаяся за счет растущего потребления фруктов в мире (например, фруктовые косточки, составляют примерно 1/5 от общей массы фруктов), является большой экологической угрозой [8]. Производство биоугля путем термической конверсии является перспективным методом утилизации и валоризации фруктовых отходов. В настоящее время для производства биоугля применяются пиролиз, гидротермальная карбонизация и физико-химическая активация. Однако индустриализация производства биоугля из фруктовых отходов по-прежнему затруднена из-за ограниченности знаний [1, 9].

Известны способы получения биоугля из биомассы персиковых косточек путем пиролиза [1, 8, 10] и активации [11], проанализированы зависимости распределения пор в материалах от способов активации [12]. Удельная площадь поверхности рассмотренных материалов достигала по БЭТ максимальных значений порядка $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ [11, 12]. В ра-

ботах [1, 10, 11, 13] проведены сорбционные исследования, демонстрирующие возможность применения биоуглей из персиковых косточек в качестве сорбентов для извлечения тяжелых металлов и красителей из водных растворов. Сорбционная емкость по извлечению Cd(II) составила $24,50 \text{ мг/г}$ [10], бриллиантового зеленого – $101,11 \text{ мг/г}$ [1], метиленового синего – $444,3 \text{ мг/г}$ [11], красителя кислотный фиолетовый 90– $94,92 \text{ мг/г}$ [13]. В работах [14–16] исследовалась сорбционная способность биоуглей разной природы (кенаф, скорлупа фисташек и пекана, древесные опилки, кукурузная солома) при извлечении фенолов из водных растворов. Максимальное количество адсорбированного фенола, полученное в экспериментах по равновесной адсорбции, составило от $41,1 \text{ мг/г}$ до $195,7 \text{ мг/г}$ [14, 16]. Целью настоящей работы является оценка влияния термической обработки, а также параметров щелочной активации, на физико-химические, текстурные свойства биоуглей из персикового жмыха и их сорбционную способность по отношению к фенолу.

Эксперимент

Синтез материала

На начальном этапе персиковый жмых сушили при температуре 100°C , затем измельчали и помещали в реактор гидротермальной карбонизации (ГТК) из нержавеющей стали. Процесс проводили в водной среде в течение 12 ч при температуре 180°C . После этого содержимое автоклава отфильтровывали для удаления побочных продуктов реакции и сушили при 110°C до постоянной массы. Карбонизацию проводили в стальном реакторе при двух разных режимах: 1) $150, 350$ и 500°C (П/500); 2) $150, 350$ и 700°C (П/700). При каждой из температур образец выдерживали в течение часа в инертной среде (аргон, подача газа $1,5 \text{ л/мин}$ до охлаждения образца). Карбонизованные материалы подвергали щелочной активации, для этого его смешивали с гидроксидом калия (KOH) в массовом соотношении 1:4 (П/500/A1_4 и П/700/A1_4) и 1:6 (П/500/A1_6 и П/700/A1_6). Активация проходила в инертной среде при 400°C , а затем при 700°C в течение часа при каждой температуре. Полученный материал промывали дистиллированной водой на фильтре до нейтрального pH, после чего выдерживали 24 ч в концентрированной соляной кислоте (ГОСТ 3118-77). Далее продукт повторно промывали до нейтрального pH и сушили до постоянной массы при 110°C .

Аналитические методы

Параметры пористого пространства определяли с помощью высокоточного анализатора удельной поверхности и размеров пор TOP 200 (*Altamira Instruments*, США). Морфология материалов была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе *TESCAN Vega III* (Чехия) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Параметры кристаллической структуры были проанализированы методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра *Thermo Scientific ARL Equinox 1000* (*TechTrend Science Co., Ltd.*, Тайвань). Съемка дифрактограмм проводилась на длине волны $\lambda = 0,1540562$ нм (медный анод). Для определения термостабильности образцов проводили термогравиметрический анализ (ТГА) и высокотемпературную дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) с помощью прибора *NETZSCH STA 449 F3 Jupiter* (*NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH – Selb, Germany*). Упорядоченность углеродного каркаса оценивали на основании спектров комбинационного рассеяния (КР), регистрируемых с помощью *DXR Raman Microscope* (*Thermo Scientific Instruments Group*, Уолтем, США) при длине волны возбуждающего лазера $\lambda = 633$ нм. ИК-спектры получены с таблеток из смеси исследуемого материала со спектрально чистым KBr на ИК-Фурье-спектрометре *Jasco FT/IR 6700* (*Jasco International Co., Ltd.*, Япония).

Адсорбционные исследования

Для определения сорбционной способности разработанных материалов по отношению к фенолу были проведены сорбционные исследования на модельных растворах, содержащих фенол ЧДА (ТУ 6-09-40-3245-90) концентрацией 1 мг/л. Кинетические эксперименты проводили в статических условиях; для этого брали 0,01 г образцов каждого из разработанных материалов, объем раствора – 30 мл. Растворы перемешивали в течение 5, 10, 15, 30, 60, 120 мин при 100 об/мин и комнатной температуре на ротаторе *Multi Bio RS-24* (*Biosan*) и затем фильтровали. Измерение концентраций производилось на вольтамперометрическом комплексе СТА (ООО «ЮМХ», г. Томск).

Результаты и их обсуждение

Характеризация нанокомпозиата

В таблице 1 приведены параметры пористого пространства синтезируемых в работе материалов. Величину удельной поверхности ($S_{БЭТ}$) определяли методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ), расчет распределения пор по размерам, а также нахождение общего объема пор ($V_{общий}$), объема мезопор (V_{meso}) и среднего диаметра пор (d) проводили по методу *Barrett – Joyner – Halenda* (ВЖН), объем микропор (V_{micro}) считали по модели Дубинина – Радускевича.

Таблица 1. Параметры пористого пространства биоуглей из персикового жмыха

Table 1. Porous space parameters of peach cake biochars

№	Наименование образца	$S_{БЭТ}$, м ² /г	d , нм	V_{micro} , см ³ /г	V_{meso} , см ³ /г	$V_{общий}$, см ³ /г
1	П/500	308,55	2,46	0,1257	0,0642	0,1899
2	П/500/A1_4	1984,91	2,77	0,7601	0,6162	1,3763
3	П/500/A1_6	2611,91	2,859	1,191	0,6761	1,8671
4	П/700	395,385	2,198	0,1321	0,0852	0,2173
5	П/700/A1_4	2381,59	2,066	0,8991	0,3312	1,2303
6	П/700/A1_6	2945,43	2,31	1,5804	0,1227	1,7031

Анализ данных, приведенных в табл. 1, показывает, что активация биоугля из персика, несомненно, приводит к образованию нанопор и существенному увеличению удельной поверхности. При этом на указанные показатели оказывает влияние количество щелочи. Так, удельная поверхность материалов, активированных при соотношении «карбонизат : КОН», равном 1:6, в

зависимости от температуры карбонизации на 12–17 % выше, чем у углей, полученных при меньшем избытке щелочного реагента (1:4). Таким образом, активированные биоугли из персика показывают максимальную величину удельной поверхности 2945,43 м²/г (активация 1:6) при общем объеме пор 1,7 см³/г и объеме микропор 1,58 см³/г.

На рисунке 1 приведены СЭМ-изображения, позволяющие оценить морфологические особенности образцов, а также влияние карбонизации на структуру биомассы из персикового жмыха.

Согласно полученным изображениям (рис. 1), имеются различия в структурах карбонизованного и активированного материала. В целом, биоуголь

представлен полидисперсными зёрнами различной формы и размеров. Образец, прошедший карбонизацию при 700 °С, имеет плотную структуру. Щелочная активация способствует получению более пористой морфологии угля – между зёрнами появляются полости, которые представляют собой пространство для адсорбции.

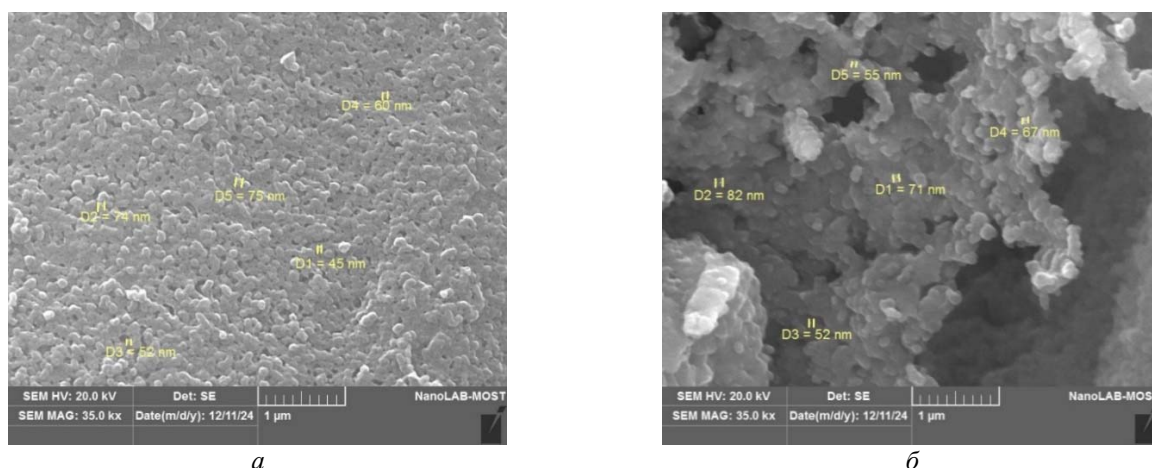


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов биоугля после карбонизации (а) и щелочной активации (б)

Fig. 1. SEM images of biochar samples after carbonization (a) and alkaline activation (b)

Результаты элементного анализа образцов биоуглей показали, что каждый из материалов состоит из углерода и кислорода в различном соотношении. Содержание углерода в образцах биоугля после ГТК-обработки, карбонизации (700 °С) и активации при соотношении 1:6 «карбонизат : КОН» составляет 74,47, 87,14 и 89,12 мас. %, соответственно. При наблюдаемом росте концентрации элементарного углерода при карбонизации происходит снижение содержания кислорода в образцах с 25,53 до 12,86 и 10,88 мас. %, соответственно.

На ИК-спектре биоугля, полученного в результате ГТК-обработки отходов персика (рис. 2, а), имеются пики, обусловленные колебаниями связей О-Н (3432 и 1437 см^{-1}), С-Н (2957; 2924; 2856 и 1370 см^{-1}), С=О (1701 и 1627 см^{-1}); С-О-С (группа пиков в диапазоне 1100–1250 см^{-1}). Это указывает на присутствие в составе данного образца алкильных, карбонильных, карбоксильных и гидроксильных функциональных групп, гликозидных фрагментов и адсорбированной воды. Карбонизация при обоих температурных режимах способствует удалению карбоксильных и/или карбонильных групп, о чем свидетельствует отсутствие на ИК-спектрах П/500 и П/700 образцов пика при 1701 см^{-1} и снижение интенсивности пика при 1627 см^{-1} . По мере

увеличения максимальной температуры карбонизации происходит все более полное удаление и других функциональных групп. Материал П/700 практически не содержит гликозидных фрагментов. Интенсивности полос, отвечающих алкильным группам, становятся крайне низкими, также уменьшается площадь пика в области 3400 см^{-1} , обусловленного наличием гидроксильных групп и адсорбированной воды.

Наименее интенсивными все линии становятся на ИК-спектрах образцов, карбонизованных при 500 °С и подвергнутых щелочной активации вне зависимости от соотношения «карбонизат : КОН». На ИК-спектрах образцов, полученных при активации материалов, карбонизованных при более высоких температурах, появляются довольно заметные пики при 1005 и 1050 см^{-1} , которые обусловлены колебаниями связей С-О. Причем интенсивность этих полос растет по мере увеличения содержания щелочи в смеси с карбонизатом. Такие изменения, вероятно, обусловлены тем, что поверхность материала после высокотемпературной карбонизации в большей мере склонна к окислению при щелочной активации с формированием кислородсодержащих групп.

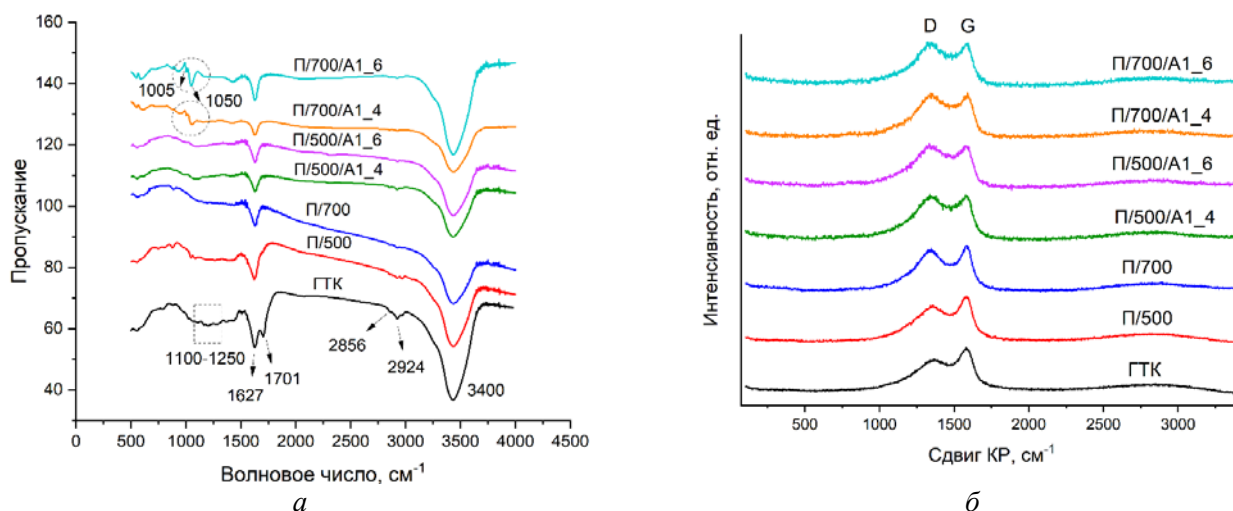


Рис. 2. ИК- (а) и КР-спектры (б) образцов биоуглей из персикового жмыха

Fig. 2. FTIR (a) and Raman spectra (b) of peach pomace biochar samples

На КР-спектрах экспериментальных образцов (рис. 2, б) присутствуют пики D (около 1350 см^{-1}) и G (около 1580 см^{-1}). Пик G обусловлен внутривибрационными колебаниями атомов углерода в графеновых листах с симметрией E_{2g} [17], а пик D является дыхательной модой A_{1g} и связан с дефектами базисной структуры [18]. Соотношение интенсивностей площадей этих пиков (I_D/I_G) характеризует степень дефектности углеродного материала [19].

На КР-спектре образца ГТК относительная высота пика G больше, чем пика D, что указывает на присутствие упорядоченной графитоподобной фазы в его составе. По мере увеличения температуры карбонизации относительная высота пика D растет, что косвенно указывает на увеличение числа дефектов в материале. Большая дефектность карбонизата П/700, видимо, способствует формированию кислородсодержащих групп на его поверхности при щелочной активации, на что указывалось при рассмотрении ИК-спектров. Следует отметить, что КР-спектры всех активированных нанопористых материалов практически не отличаются друг от друга и характеризуются высокой интенсивностью пика D и наличием широкого наплыва между D и G, что является признаком высокой аморфизации материала и, в целом, типично для высокопористых углей [20].

На рентгеновской дифрактограмме (рис. 3, а) образца, полученного в результате ГТК-обработки отходов персика, присутствует широкое гало с вершиной при $2\theta = 21,93^\circ$, которое характерно для аморфных углеродных материалов. Рассчитанное

по формуле Вульфа – Брегга значение межплоскостных расстояний (d_{002}) для данного образца составляет $4,05\text{ \AA}$, что значительно больше, чем в упорядоченном графите ($3,35\text{ \AA}$). Рентгеновская картина материалов П/500 и П/700 показывает уширение гало и выделение в его составе двух пиков с отчетливыми вершинами при 2θ около 12 и 23° . Первый из них обозначается как γ и, как отмечается в [21], возникает вследствие упаковки находящихся на краевых и дефектных участках графеновых слоев алифатических углеводородных групп. Второй (при 23°) является рефлексом кристаллографической плоскости (002) графита. Кроме того, появляется пик при 2θ около 43° , который можно отнести к плоскости (100) графита [22]. По мере роста температуры карбонизации пик (100) становится более отчетливым.

При щелочной активации происходит разрушение упорядоченных углеродных структур, вследствие чего на рентгеновских дифрактограммах (рис. 3, б) наиболее интенсивным становится сигнал γ , а самостоятельный пик (002) исчезает. При этом по мере роста соотношения «карбонизат : КОН» происходит расширение гало на рентгеновских дифрактограммах образцов, полученных из П/500. При активации П/700 наблюдается обратная закономерность. О сужении полос на дифрактограммах углей при формировании кислородсодержащих групп сообщается в работе [23]. Таким образом, можно считать, что данные РФА вполне согласуются с результатами спектрального анализа образцов.

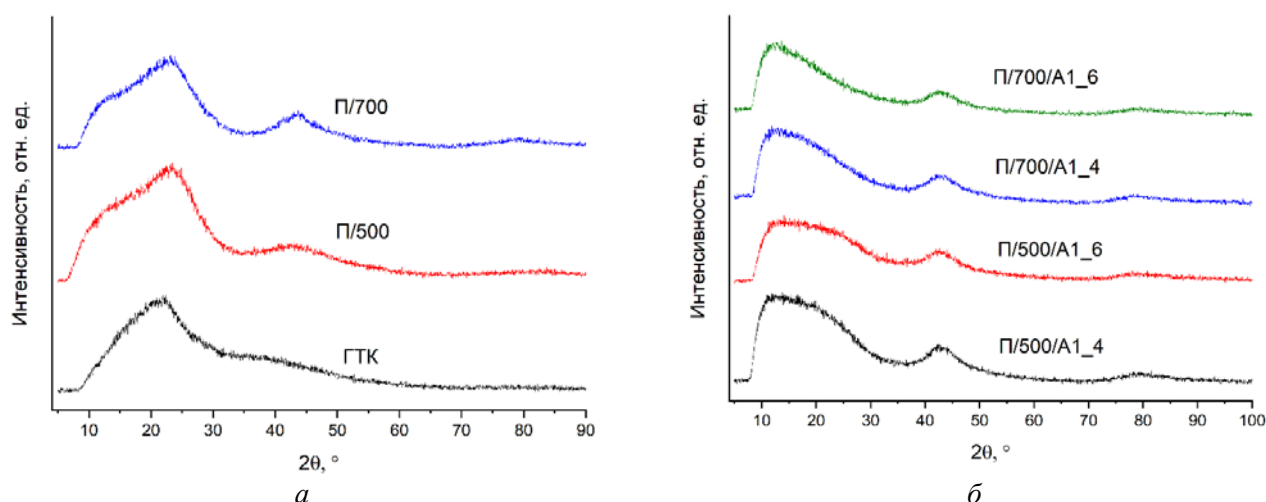


Рис. 3. Рентгеновские диффрактограммы образцов биоуглей из персикового жмыха до активации (а) и после (б)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of peach pomace biochars before (a) and after (b) activation

На ТГ-кривой биоугля, полученного при ГТК-обработке персикового жмыха (рис. 4, а), имеется несколько участков падения массы, указывающих на сложный и неоднородный состав материала. Первый из них (в интервале температур до 200 °С) обусловлен удалением адсорбированной влаги. Дальнейшие изменения массы связаны с термоокислительной деструкцией компонентов. На ДСК-кривой присутствует 2 экстремума при 324 и 477 °С. Первый из них связан с удалением кислородсодержащих групп и органических компонентов, второй – с окислением собственно углерода.

В составе материалов, полученных в результате карбонизации при 500 и 700 °С, практически

отсутствуют кислородсодержащие группы. На ДСК-кривой образца, полученного при 500 °С (рис. 4, а), имеется всего один четкий максимум при 498 °С, обусловленный окислительной деструкцией углерода. Образец, полученный при 700 °С, является самым термостабильным, что связано с наиболее полным удалением органических компонентов и функциональных групп. Однако, на ДСК-кривой отмечается два экстремума при 537 и 565 °С, что указывает на наличие двух типов углеродных структур в составе материала – аморфной и графитоподобной. Эти данные согласуются с результатами РФА и КР-спектроскопии.

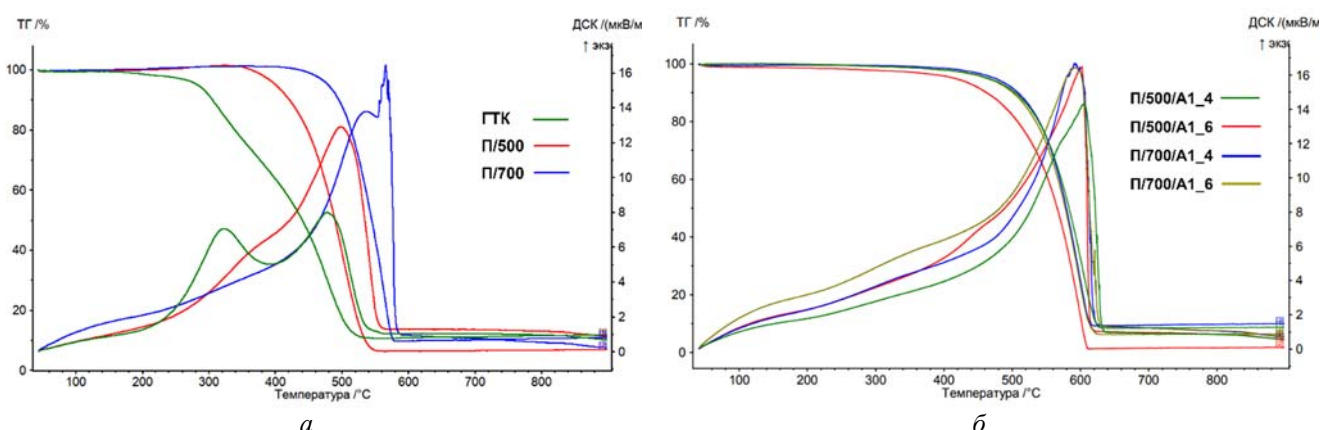


Рис. 4. ТГ/ДСК-кривые биоуглей из персикового жмыха при различных режимах обработки

Fig. 4. TG/DSC curves of peach pomace biochars under different processing conditions

При активации вне зависимости от режимных параметров процесса формируются материалы, термически более стабильные, чем карбонизаты (рис. 4, б). Наличие единственного выраженного пика на ДСК-кривых образцов, полученных при соотношении «карбонизат : КОН», равном 1:4, указывает на относительно однородный состав этих материалов. Образец, полученный из П/500 при большом избытке щелочного агента, являющийся, по данным РФА, наиболее аморфизированным, характеризуется наименьшей термической стабильностью из активированных материалов.

Определение адсорбционной способности

Результаты кинетических исследований жидкофазной сорбции фенола на разработанных материалах приведены на рис. 5.

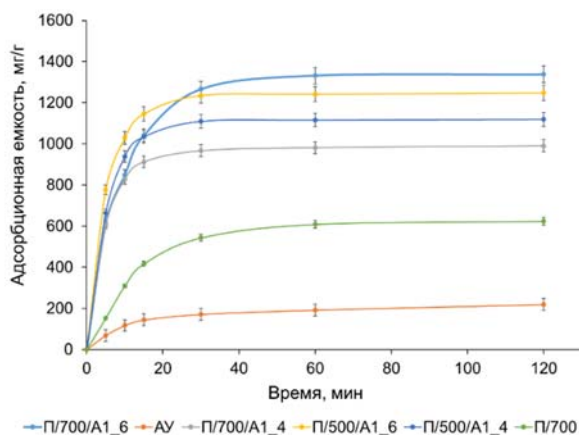


Рис. 5. Кинетика сорбции фенола на образцах биоуглей из персикового жмыха

Fig. 5. Kinetics of phenol sorption on peach pomace biochar samples

Для оценки общей сорбционной способности по фенолу разработанных в статье материалов было проведено сравнение с традиционным кокосовым АУ марки NWC. Показано, что материал сравнения не достигает максимальной сорбционной емкости в условиях эксперимента – для насыщения ему требуется более 120 мин. Сорбционная емкость АУ NWC на 120 мин составляет 219 мг/г. Анализ кинетических кривых адсорбции фенола на биоуглях (рис. 5) позволяет предположить, что основной вклад в удаление фенола вносит развитая пористая структура с преобладанием микропор и малых мезопор (до 4 нм), диаметр которых составляет 2–4 диаметра молекулы фенола [24, 25], но не менее

0,8 нм, так как размер молекулы фенола – 0,75 нм [26]. Таким образом, более высокую сорбционную емкость демонстрируют материалы, активированные при большем количестве щелочи. В то же время наличие большего количества крупных мезопор существенно ускоряет процесс адсорбции, обеспечивая транспортировку молекул загрязнителя вглубь объема материала. Данный факт подтверждается характером полученных зависимостей, при котором материалы, имеющие больший объем мезопор, активнее поглощают фенол в начальный период сорбции (до 85 % за 10 мин). При этом материал П/700 также демонстрирует высокую сорбционную емкость, что, вероятно, объясняется высокой гидрофобностью и малым количеством кислородных групп на поверхности образца, что уменьшает влияние конкурентной сорбции с молекулами воды.

Выводы

Методом гидротермальной карбонизации в водной среде синтезирован ряд биоуглей на основе персикового жмыха. Проведена оценка влияния температуры карбонизации и степени щелочной активации на физико-химические свойства биоуглей, а именно на морфологию, наличие функциональных групп на поверхности образцов, термостабильность и степень упорядоченности углеродной структуры, а также величину удельной поверхности и объем пор. Определены параметры пористого пространства: максимальная величина удельной поверхности характерна для нанопористого АУ, карбонизованного при 700 °С и активированного при соотношении «карбонизат : КОН», равном 1:6, составила 2945,43 м²/г при общем объеме пор 1,7 см³/г и объеме микропор 1,58 см³/г. Сорбционные свойства материалов были исследованы на примере извлечения органического загрязнителя – фенола, из водных сред в статических условиях. Кинетические исследования показали, что оптимальное время сорбции на активированных углях составляет 60 мин. Активированный при соотношении «карбонизат : КОН» 1:6 нанопористый АУ показал наибольшую сорбционную емкость – 1332 мг/г.

Благодарность: эта работа была выполнена на базе Центра коллективного пользования «Получение и применение многофункциональных наноматериалов» (Тамбовский государственный технический университет).

Acknowledgments: this work has been done using facilities of the shared access center "Production and application of multifunctional nanomaterials" (Tambov State Technical University).

Список источников / References

- Antanasković A., Lopičić Z., Pehlivan E., Adamović V., Šoštarić T., Milojković J., Milivojević M. Thermochemical conversion of non-edible fruit waste for dye removal from wastewater. *Biomass Convers. Biorefin.*, 2024, **14** (16), 18649–18665.
DOI: 10.1007/s13399-023-04083-2.
- Elgarahy A.M., Elwakeel K.Z., Mohammad S.H., Elshoubaky G.A. A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. *Cleaner Engineering and Technology*, 2021, **4**, 100209.
DOI: 10.1016/j.clet.2021.100209.
- Gupta V.K., Tyagi I., Agarwal S., Singh R., Chaudhary M., Harit A., Kushwaha S. Column operation studies for the removal of dyes and phenols using a low cost adsorbent. *Global J. Environ. Sci. Manage.*, 2016, **2** (1), 1–10. **DOI:** 10.7508/gjesm.2016.01.001.
- Barquilha C.E.R., Braga M.C.B. Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: Challenges, operating conditions, and mechanisms. *Bioresour. Technol. Rep.*, 2021, **15**, 100728.
DOI: 10.1016/j.biteb.2021.100728.
- Jha S., Gaur R., Shahabuddin S., Tyagi I. Biochar as sustainable alternative and green adsorbent for the remediation of noxious pollutants: a comprehensive review. *Toxics*, 2023, **11** (2), 117.
DOI: 10.3390/toxics11020117.
- Timirgaliev A.N., Burakova I.V., Rybakova S.O., Ananyeva O.A., Yarkin V.O., Kuznetsova T.S., Kadum A.H.K., Burakov A.E. Removal of organic dyes from aqueous solutions using a graphene-containing sorbent based on activated rapeseed biochar: kinetics and isotherms. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 2024, **9** (3), 177–187.
DOI: 10.17277/jamt.2024.03.pp.177-187.
- Kadam A.H.K., Burakova I.V., Mkrtchyan E.S., Ananyeva O.A., Yarkin V.O., Burakov A.E., Tkachev A.G.. Sorption kinetics of organic dyes methylene blue and malachite green on highly porous carbon material. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 2023, **8** (2), 130–140.
DOI: 10.17277/jamt.2023.02.pp.130-140.
- Šoštarić T., Kolašinac S., Lopičić Z., Antanasković A., Adamović V., Avdalović J., Bugarčić M. Characterization of raw peach stones and its biochar by SEM, FTIR and Raman spectroscopy. *5th Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe MME SEE*, 2023, 2023, 237–241.
- Zhang A., Qiu Y., Chen D., Feng Y., Zhang B. Valorization of fruit wastes by biochar production via thermochemical conversion: A mini-review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2024, 106688.
DOI: 10.1016/j.jaap.2024.106688.
- Antanasković A., Lopičić Z., Milojković J., Anastopoulos I., Randelović D., Adamović V., Šoštarić T. Peach stone biochar as efficient adsorbent for Cd (II) removal from aqueous phase. *7th International Congress "Engineering, Environment and Materials in Process Industry"*, 2021, 276–283.
- Alvarez-Torrellas S., Ovejero G., García-Lovera R., Rodríguez A., García J. Synthesis of a mesoporous carbon from peach stones for adsorption of basic dyes from wastewater: kinetics, modeling, and thermodynamic studies. *Clean Technol. Environ. Policy*, 2016, **18**, 1085–1096. **DOI:** 10.1007/s10098-016-1098-y.
- Kousar S., Javed K., Begum B., Naeem M.M., Zhang S., Hu X. Simultaneous generation of micropores and macropores via synergistic activation of peach wood with K₂C₂O₄ and sodium salts for enlarging pore diameters. *Biomass Bioenergy*, 2025, **194**, 107632.
DOI: 10.1016/j.biombioe.2025.107632.
- Hashem A., Aniagor C.O., Mohamed L.A., Abdellah E.M., Morsy O., Aly A.A. Peach seed shell and *Aspergillus oryzae* as adsorbents for the uptake of acid violet 90 dye from wastewater. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 2024, **6**, 100115.
DOI: 10.1016/j.scenv.2024.100115.
- Cho E.J., Lee C.G., Park S.J. Adsorption of phenol on kenaf-derived biochar: studies on physicochemical and adsorption characteristics and mechanism. *Biomass Convers. Biorefin.*, 2024, **14** (8), 9621–9638.
DOI: 10.1007/s13399-022-03262-x.
- Komnitsas K.A., Zaharaki D. Morphology of modified biochar and its potential for phenol removal from aqueous solutions. *Frontiers in Environmental Science*, 2016, **4**, 26. **DOI:** 10.3389/fenvs.2016.00026.
- Feng D., Guo D., Zhang Y., Sun S., Zhao Y., Shang Q., Tan H. Functionalized construction of biochar with hierarchical pore structures and surface O-/N-containing groups for phenol adsorption. *Chem. Eng. J.*, 2021, **410**, 127707.
DOI: 10.1016/j.cej.2020.127707.
- Jaafar E., Kashif M., Sahari S.K., Ngaini Z. Study on morphological, optical and electrical properties of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO). *Mater. Sci. Forum*, 2018, **917**, 112–116.
DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.917.112.
- Cançado L.G., Monken V.P., Campos J.L.E., Santos J.C.C., Backes C., Chacham H., Neves B.R.A., Jorio A. Science and metrology of defects in graphene using Raman spectroscopy. *Carbon*, 2024, **220**, 118801.
DOI: 10.1016/j.carbon.2024.118801.

19. Dyachkova T.P., Khan Y.A., Burakova E.A., Galunin E.V., Shigabaeva G.N., Stolbov D.N., Titov G.A., Chapakov N.A., Tkachev A.G. Characteristics of epoxy composites containing carbon nanotubes/graphene mixtures. *Polymers*, 2023, **15** (6), 1476. DOI: 10.3390/polym15061476.
20. Yargıç A.S., Meriç G.G., Özbay N. The soft template-assisted foaming technique's impact on biopitch-based porous carbon foam features. *Ind. Crops Prod.*, 2025, **224**, 120320. DOI: 10.1016/j.indcrop.2024.120320.
21. Zhang Y., Kang X., Tan J., Frost R.L. Influence of calcination and acidification on structural characterization of Anyang anthracites. *Energy Fuels*, 2013, **27**, 7191–7197. DOI: 10.1021/ef401658p.
22. Memetova A., Tyagi I., Karri R.R., Memetov N., Zelenin A., Stolyarov R., Galunin E. High-density nanoporous carbon materials as storage material for methane: A value-added solution. *Chem. Eng. J.*, 2022, **433**, 134608. DOI: 10.1016/j.cej.2022.134608.
23. Gao F., Jia Z., Cui Z., Li Y., Jiang H. Evolution of macromolecular structure during coal oxidation via FTIR, XRD and Raman. *Fuel Process. Technol.*, 2024, **262**, 108114. DOI: 10.1016/j.fuproc.2024.108114.
24. Przepiórski J. Enhanced adsorption of phenol from water by ammonia-treated activated carbon. *J. Hazard. Mater.*, 2006, **135** (1–3), 453–456. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.004.
25. Xie B., Qin J., Wang S., Li X., Sun H., Chen W. Adsorption of phenol on commercial activated carbons: Modeling and interpretation. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2020, **17**, 789. DOI: 10.3390/ijerph17030789.
26. Lorenc-Grabowska E. Effect of micropore size distribution on phenol adsorption on steam activated carbons. *Adsorption*, 2016, **22**, 599–607. DOI: 10.1007/s10450-015-9737-x.

Вклад авторов:

- ¹Кадум А. Х. К. – проведение экспериментальных исследований по синтезу и карбонизации биоуглей.
²Бадин Д. А. – получение активированных биоуглей.
³Буракова И. В. – написание текста статьи, подготовка иллюстраций.
⁴Бураков А. Е. – разработка концепции научной работы, методология исследования.

⁵Кузнецова Т. С. – проведение адсорбционных экспериментальных исследований.

⁶Тимиргалиев А. Н. – проведение адсорбционных экспериментальных исследований.

⁷Дьячкова Т. П. – проведение диагностики свойств материалов и описание полученных результатов.

⁸Ткачев А. Г. – консультация по вопросам планирования, редактирование текста статьи.

Contribution of the authors:

¹Kadum A. Kh. K. – conducting experimental studies on the synthesis and carbonization of biochars.

²Badin D. A. – obtaining activated biochars.

³Burakova I. V. – writing of the article text, preparing illustrations.

⁴Burakov A. E. – developing the concept of the scientific work, research methodology.

⁵Kuznetsova T. S. – conducting adsorption experimental studies.

⁶Timirgaliev A. N. – conducting adsorption experimental studies.

⁷Dyachkova T. P. – conducting diagnostics of the properties of materials and describing the results.

⁸Tkachev A. G. – consulting on planning issues, editing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

¹<https://orcid.org/0009-0003-4077-8634>

²<https://orcid.org/0009-0008-9953-3769>

³<https://orcid.org/0000-0003-0850-9365>

⁴<https://orcid.org/0000-0003-4871-3504>

⁵<https://orcid.org/0000-0001-6508-2092>

⁶<https://orcid.org/0009-0006-5030-3677>

⁷<https://orcid.org/0000-0002-4884-5171>

⁸<https://orcid.org/0000-0001-5099-9682>

Поступила 21.03.2025, одобрена 21.04.2025, принята 6.05.2025

Received 21.03.2025, approved 21.04.2025, accepted 6.05.2025