

<https://doi.org/10.47612/2079-3928-2026-1-231-238>
УДК 662.731

Поступила в редакцию 15.04.2026
Received 15.04.2026

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА

Т. Я. Царюк, Ю. Ю. Навоша, Т. В. Соколова, И. П. Фалюшина,
А. С. Марзан, В. С. Пехтерева, М. Г. Калантаров

Институт природопользования НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Аннотация. Проведена химическая модификация целлюлозосодержащего сырья (опилочная и погребенная древесина) гидроксидом натрия. На основании анализа ИК-спектров исходной и модифицированной древесины установлено, что в результате обработки гидроксидом натрия наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения карбонильных групп в области и увеличение интенсивности полос поглощения карбоксилат ионов свидетельствует о взаимодействии иона натрия с N-карбоксилметилом и N-карбоксильными группами.

Анализ интенсивности полосы поглощения карбонильных групп в области 1740 см^{-1} показал высокую скорость взаимодействия с исследуемыми образцами древесины. После 60-минутной обработки около 80 % активных групп вступают в реакцию взаимодействия. Проведен термолиз модифицированных образцов древесины при температуре 400–500 °С при соотношении компонентов 1 : 1; 1 : 0,5; 1 : 1,5. Установлено, что при оптимальном соотношении компонентов 1 : 1 в исследуемом температурном диапазоне образуется активированный уголь с хорошо развитой системой микропор. Адсорбционная активность по йоду составляет около 70 % и находится на уровне товарных аналогов.

Ключевые слова: опил лиственных пород; погребенная древесина; гидроксид натрия; ИК-спектроскопия; адсорбционная активность.

Для цитирования. Царюк Т. Я., Навоша Ю. Ю., Соколова Т. В., Фалюшина И. П., Марзан А. С., Пехтерева В. С., Калантаров М. Г. Влияние щелочной модификации целлюлозосодержащего сырья на адсорбционные свойства продуктов термолиза // Природопользование. – 2026. – № 1. – С. 231–238.

INFLUENCE OF ALKALINE MODIFICATION OF CELLULOSE-CONTAINING RAW MATERIALS ON THE ADSORPTION PROPERTIES OF THERMOLYSIS PRODUCTS

T. Ya. Tsaryuk, Yu. Yu. Navosha, T. V. Sokolova, I. P. Falyushina,
A. S. Marzan, V. S. Pekhtereva, M. G. Kalantarov

Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Abstract. Chemical modification of cellulose-containing raw materials (sawdust and buried wood) with sodium hydroxide was carried out. Based on the analysis of the IR spectra of the original and modified wood, it was found that as a result of treatment with sodium hydroxide, a decrease in the intensity of the absorption bands of carbonyl groups in the area is observed and an increase in the intensity of the absorption bands of carboxylate ions indicates the interaction of the sodium ion with N-carboxylmethyl and N-carboxyl groups. An analysis of the intensity of the absorption band of carbonyl groups in the region of 1740 cm^{-1} showed a high rate of interaction with the studied wood samples. After 60 minutes of processing, about 80 % of the active groups react. Thermolysis of modified wood samples was carried out at a temperature of 400–500 °C with the ratio of components 1 : 1; 1 : 0,5; 1 : 1,5. It has been established that at an optimal ratio of 1 : 1 components in the studied temperature range, activated carbon with a well-developed micropore system is formed. The adsorption activity of iodine is about 70% and is at the level of commercial analogues of wood.

Keywords: hardwood sawdust; buried wood; sodium hydroxide; IR spectroscopy; adsorption activity.

For citation. Tsaryuk T. Ya., Navosha Yu. Yu., Sokolova T. V., Falyushina I. P., Marzan A. S., Pekhtereva V. S., Kalantarov M. G. Influence of alkaline modification of cellulose-containing raw materials on the adsorption properties of thermolysis products. *Nature Management*, 2026, no. 1, pp. 231–238.

Введение. Одним из эффективных путей структурирования углеродсодержащих материалов, в том числе и торфа, изменения выхода, направленного образования и свойств продуктов термической обработки, а также получения высокоактивных сорбентов с заданной пористой структурой является метод введения в исходное сырье различных неорганических и органических соединений с последующей термической обработкой, т. е. метод химической активации. Воздействие неорганических соединений

на процесс термического распада материалов растительного происхождения определяется их кислотно-основными свойствами.

При получении активированных углей методами химической активации используют, главным образом, некарбонизованные древесные материалы. Под воздействием активирующих агентов при нагреве до температуры 400–700 °С происходит превращение такого сырья в активированные угли [1]. При этом кислород и водород избирательно удаляются из углеродсодержащего материала с одновременной его карбонизацией и активацией.

Актуальной задачей является отработка способа термической деструкции предварительно модифицированного целлюлозосодержащего материала с целью получения активированных углей, сопоставимых по адсорбционным свойствам с товарными аналогами.

Цель работы – изучить механизм и кинетику взаимодействия модифицирующего агента (гидроксид натрия) с древесиной и установить влияние модификации на адсорбционные свойства продуктов термолиты погребенной в торфяной залежи древесины и древесины твердолиственных пород. Включение в исследование погребенной древесины, большие объемы которой образуются при подготовке площадей на торфяных месторождениях для добычи торфа, может рассматриваться как изучение возможности ее использования в качестве альтернативного сырья для производства активированных углей.

Объекты и методы исследования. Для проведения исследований использовали погребенную древесину и древесину твердолиственных пород (опил дуба и березы). Модификацию проводили обработкой древесины гидроксидом натрия в соотношении 1 : 0,5; 1 : 1 и 1 : 1,5. Для этого к исходному сырью добавляли безводный гидроксид натрия в приведенном выше соотношении, затем в смесь вводили две части воды, перемешивали и выдерживали на воздухе 30 мин с последующей промывкой образца. Термолит полученных образцов проводили на лабораторной установке (рис. 1) при температурах 400 и 500 °С.

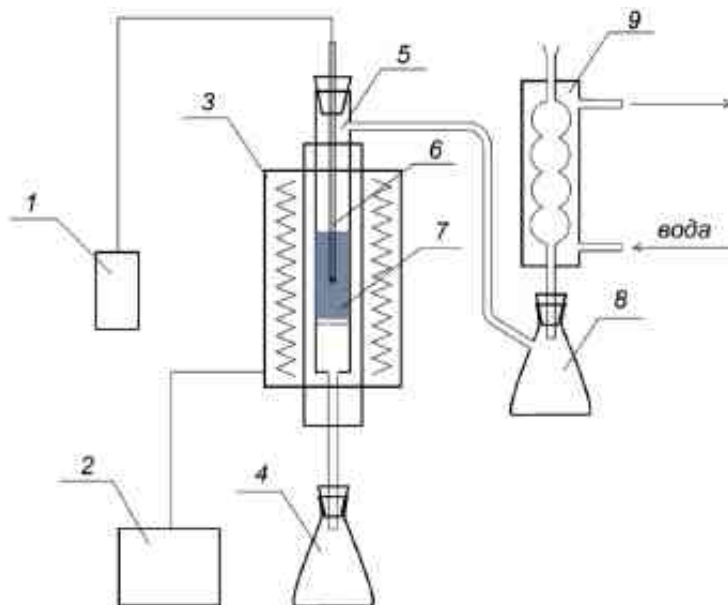


Рис. 1. Лабораторная установка пиролиза и парогазовой активации с вертикальной ретортой:
1 – цифровой термометр; 2 – блок питания печи; 3 – печь электрическая; 4 – сосуд для сбора жидких продуктов пиролиза; 5 – реторта с образцом; 6 – термопара; 7 – термолизуемый образец; 8 – сосуд для сбора сконденсированных летучих продуктов пиролиза; 9 – холодильник

Fig. 1. Laboratory pyrolysis and steam-gas activation unit with vertical retort:
1 – digital thermometer; 2 – furnace power supply; 3 – electric furnace; 4 – vessel for collecting liquid pyrolysis products; 5 – retort with sample; 6 – thermocouple; 7 – thermolysable sample; 8 – vessel for collecting condensed volatile pyrolysis products; 9 – refrigerator

Адсорбционные свойства полученных активированных углей определяли по общепринятым методикам: адсорбционную активность по йоду – (ГОСТ 6217–74), по метиленовому голубому – (ГОСТ 7753–74). Исследование механизма и кинетики взаимодействия гидроксида натрия с образцами древесины проводили методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием IRPrestige-21 (Shimadzu) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). При исследовании использовали приставку однократного отражения MIRacle с призмой ZnSe.

Результаты и их обсуждение. Исследование механизмов взаимодействия, протекающих при модификации древесины гидроксидом натрия, выполнено методом ИК-спектроскопии на образцах древесины дуба. На рис. 2 приведены ИК-спектры исходной древесины и древесины после обработки гидроксидом натрия.

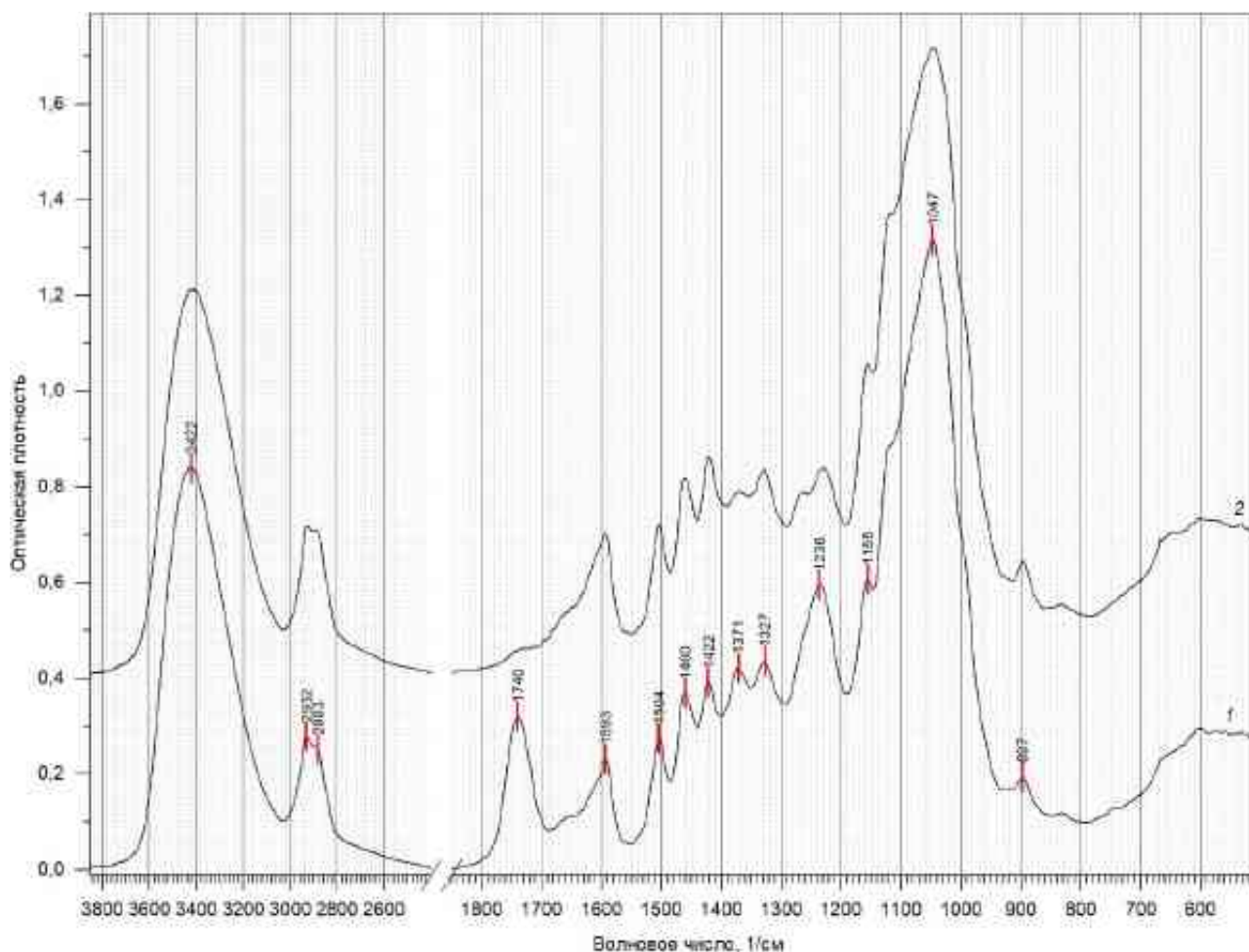


Рис. 2. ИК-спектры древесины дуба:
1 – исходный образец; 2 – образцы после обработки гидроксидом натрия

Fig. 2. IR spectra of oak wood: 1 – initial sample; 2 – after treatment with sodium hydroxide

Как следует из приведенных данных, на спектре исходной древесины наблюдаются полосы поглощения, представленные в таблице.

Полосы поглощения древесины дуба

Absorption bands of oak wood

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение полос поглощения [2, 3]
3422	Широкая полоса валентных колебаний связей О–Н (гидроксильные группы в целлюлозе, гемицеллюлозе и лигнине)
2932–2883	Валентные колебания связи С–Н (метильные/метиленовые группы в лигнине/целлюлозе/гемицеллюлозе)
1740	Валентные колебания С=О ацетильных групп в гемицеллюлозе
1593, 1504	Валентные колебания связи С=С ароматического кольца в лигнине
1460	Деформационные колебания CH ₂ (все компоненты древесины)
1422	Деформационные (ножничные) колебания CH ₂ группы целлюлозы

Окончание таблицы

Волновое число (см^{-1})	Отнесение полос поглощения [2, 3]
1371	Деформационные колебания метильных групп в лигнине/гемицеллюлозе
1327, 1236	Колебания ароматического кольца сингильного типа и колебания С–О связи в лигнине и ксилане
1155	Асимметричные колебания связи С–О–С в целлюлозе
1047	Валентные колебания связи С–О в целлюлозе/гемицеллюлозе
897	Деформационные колебания связи С–Н в β -глюкозидных структурах

После щелочной обработки древесины на ИК-спектре наблюдается уширение полосы на 3422 см^{-1} , практически полное исчезновение полосы карбонильной группы на 1740 см^{-1} и уменьшение интенсивности полос на 1327 и 1236 см^{-1} , что свидетельствует о том, что щелочная обработка древесины избирательно разрушает гемицеллюлозу и в незначительной степени модифицирует лигнин, сохраняя структуру целлюлозы. Уширение полосы водородных связей при около 3400 см^{-1} указывает на то, что в обработанном образце появляется больше гидроксильных групп, что может повысить реакционную способность или доступность для дальнейшей химической модификации. Чувствительность полосы поглощения при 1740 см^{-1} к обработке древесины активирующим агентом позволила на основе анализа ее интенсивности выполнить исследование кинетики их взаимодействия.

На рис. 3 приведены ИК-спектры образцов древесины (опил дуба, фракция $0,5\text{--}3,0\text{ мм}$), обработанных гидроксидом натрия в течение 10, 20, 30, 60, 120 и 360 мин.

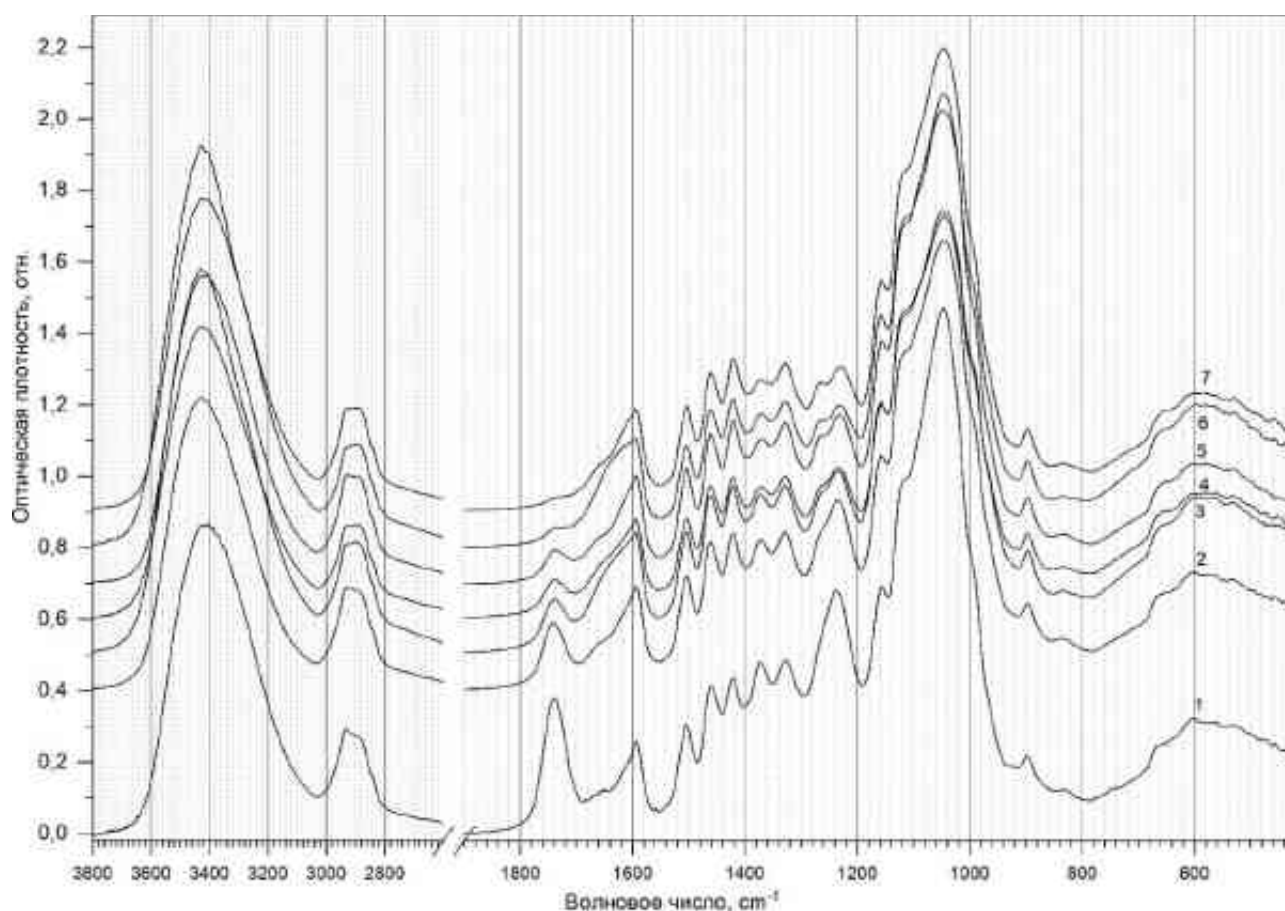


Рис. 3. ИК-спектры образцов древесины (опил дуба, фракция $0,5\text{--}3,0\text{ мм}$):
1 – исходный образец; 2–7 – образцы, обработанные гидроксидом натрия
в течение 10, 20, 30, 60, 120 и 360 мин соответственно

Fig. 3. IR spectra of wood samples (oak sawdust, $0.5\text{--}3.0\text{ mm}$ fraction):
1 – initial sample; 2–7 – treated with sodium hydroxide
during 10, 20, 30, 60, 120, and 360 min respectively

Как следует из рис. 3, интенсивность полосы поглощения карбонильной группы уменьшается со временем обработки.

Для количественной оценки степени взаимодействия натриевой щелочи с $C=O$ группами древесины рассчитано отношение интенсивности полосы на 1740 см^{-1} к внутреннему стандарту. В качестве внутреннего стандарта были выбраны полосы валентных колебаний $C-H$ связей в метиленовых и метильных группах компонентов древесины, проявляющихся в области $3100-2750\text{ см}^{-1}$. Интенсивность этих полос не изменяется в процессе обработки щелочью.

На рис. 4 приведена зависимость интенсивности полосы поглощения валентных колебаний $C=O$ от времени обработки. При данных условиях (фракция опила $0,5-3,0\text{ мм}$, соотношение компонентов $1:1$, температура проведения эксперимента $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) уже через 30 мин во взаимодействие со щелочью вступили около 80 % групп $C=O$. Через 2 ч количество непрореагировавших составляло менее 5 %.

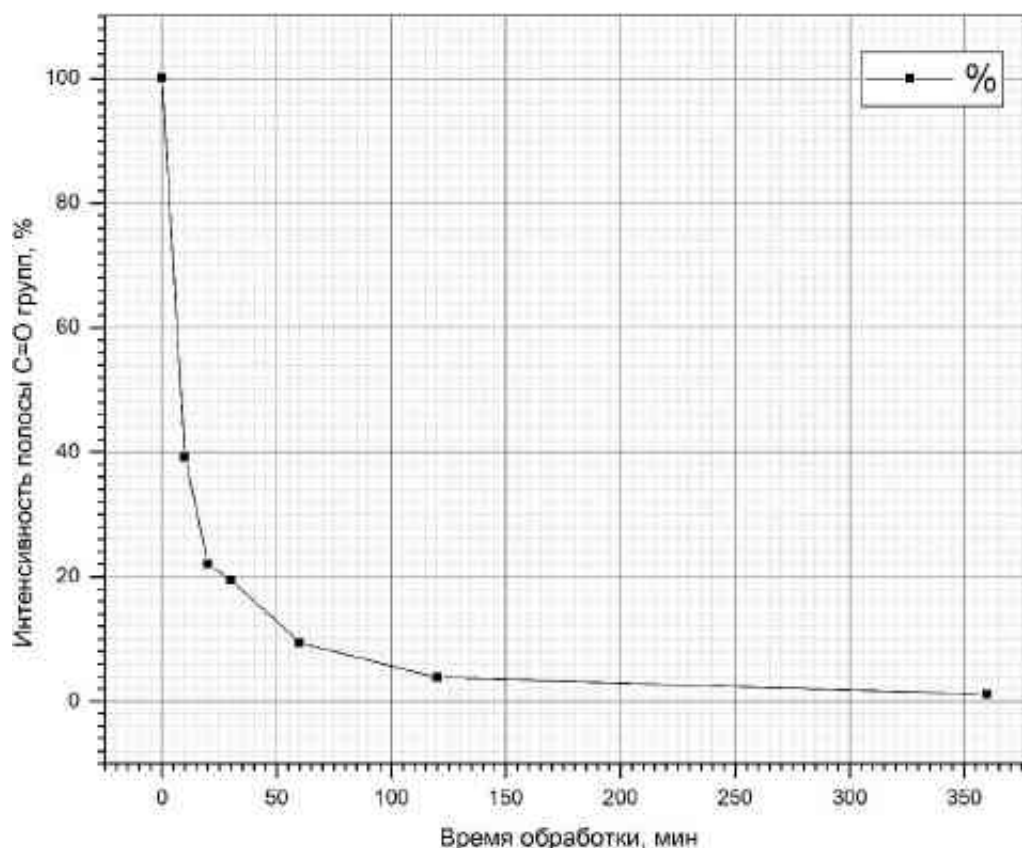


Рис. 4. Изменение интенсивности полосы поглощения $C=O$ групп от времени обработки гидроксидом натрия

Fig. 4. Change in the intensity of the absorption band of $C=O$ groups from the time of treatment with sodium hydroxide

Основываясь на полученных данных, оптимальным выбрано время в 30 мин, в течение которых вступало во взаимодействие с гидроксидом натрия около 80 % карбонильных групп.

На рис. 5 представлены результаты эксперимента, характеризующие адсорбционные свойства продуктов термоллиза модифицированных образцов древесины при температурах 400 и $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ эксперимента.

Анализ приведенных на рис. 5 данных свидетельствует о влиянии на адсорбционные свойства продуктов термоллиза количества модифицирующего агента и температуры термоллиза. При температуре термоллиза $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и соотношении компонентов $1:0,5$ адсорбционная активность по J_2 продуктов термоллиза невысока и практически не зависит от вида древесины около 31,0 % для твердолиственной и 34,2 % для погребенной. Повышение температуры термоллиза до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ на адсорбционную активность по йоду активированных углей из модифицированного березового опила и погребенной древесины также влияет незначительно, а для активированных углей из модифицированного дубового опила данный показатель увеличивается в 2,2 раза.

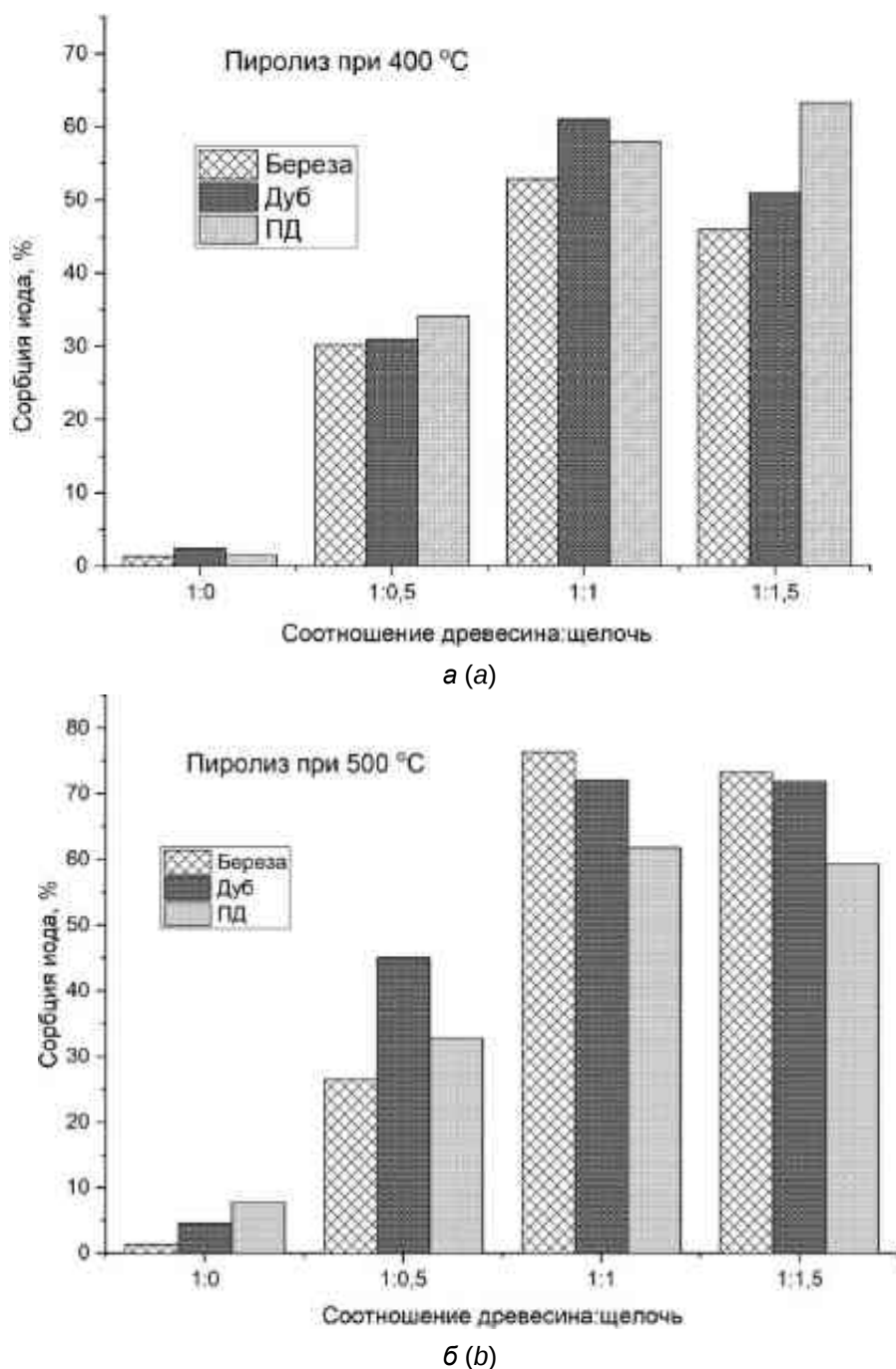


Рис. 5. Адсорбционные свойства продуктов термоллиза модифицированных образцов опилочной (а) и погребенной (б) древесины

Fig. 5. Adsorption properties of thermolysis products of modified sawdust (a) and buried (b) wood samples

Увеличение количества модифицирующего агента в 2 раза (соотношение 1 : 1) оказывает положительное влияние на адсорбционные свойства активированных углей, полученных из модифицированных образцов твердолиственной и погребенной древесины. Так, для активированных углей, полученных в результате термоллиза при 400 °C модифицированного березового, дубового опила и погребенной древесины увеличение количества гидроксида натрия в приводит к увеличению адсорбционной активности по йоду для активированных углей в 1,8; 2,0; 1,7 раза соответственно по сравнению адсорбционной активностью по йоду для активированных углей, полученных в результате термоллиза модифицированной древесины при соотношении компонентов 1 : 0,5. Данный показатель для активированных углей, полученных в результате термоллиза при температуре 500 °C модифицированного березового, дубового опила и погребенной древесины, увеличивается в 2,9; 1,1 и 1,9 раза соответственно.

Повышение количества модифицирующего агента в 3 раза (соотношение компонентов 1 : 1,5) приводит к росту микропор активированных углей, полученных в результате термоллиза при температуре 400 °С модифицированных образцов березового, дубового опила и погребенной древесины, увеличивает число микропор в 1,5; 1,6; 1,9 раза соответственно. При температуре термоллиза 500 °С увеличение количества модифицирующего агента повышает адсорбционную активность по йоду для углей из березового опила в 2,8 раза, углей из дубового опила – в 1,1, для углей из погребенной древесины – в 1,8 раза.

Анализ данных по адсорбционной активности по метиленовому голубому активированных углей, полученных в результате термоллиза модифицированных образцов опилочной и погребенной древесины, в условиях, приведенных выше, свидетельствует об образовании незначительного количества мезопор.

На основании анализа экспериментальных данных следует, что соотношение компонентов 1 : 1 при модифицировании гидроксидом натрия опилочной и погребенной древесины является оптимальным. Образуется активированный уголь с выходом 30–40 % и хорошо развитой микропористой структурой. Повышение температуры термоллиза от 400 до 500 °С оказывает незначительное влияние на адсорбционную активность по йоду образцов активированных углей, полученных из модифицированного древесного опила и погребенной древесины.

Модификация погребенной и опилочной древесины гидроксидом натрия при соотношении компонентов 1 : 1 позволяет получить при температуре термоллиза 400 и 500 °С активированный уголь с хорошо развитой системой микропор: адсорбционная активность по йоду составляет около 70 % и находится на уровне товарных аналогов.

Закключение. Методом ИК-спектроскопии показано, что в результате обработки модифицирующим агентом (гидроксид натрия) целлюлозосодержащего сырья (опил твердолиственных пород) и погребенной древесины наблюдаются уменьшение полос поглощения карбонильных групп в области 1740 см⁻¹ и увеличение интенсивности полос поглощения карбоксилат-ионов, свидетельствующее о взаимодействии иона натрия с Н-карбоксиметилем и Н-карбоксильными группами.

Исследована кинетика взаимодействия гидроксида натрия с активными группами древесины методом ИК-спектроскопии. На основе анализа интенсивности полосы поглощения при 1740 см⁻¹ установлена высокая скорость взаимодействия активирующего агента с исследуемыми образцами древесины: уже после 30-минутной обработки около 30 % активных групп вступает в реакцию взаимодействия.

Проведен термоллиз образцов опилочной и погребенной древесины, модифицированной гидроксидом натрия в соотношении компонентов 1 : 1; 1 : 0,5; 1 : 1,5, при температуре 400 и 500 °С. Установлено, что в результате термоллиза модифицированного растительного сырья (соотношение компонентов 1 : 1) при исследованных температурах образуется активированный уголь с хорошо развитой микропористой структурой. Адсорбционная активность по йоду находится на уровне товарных аналогов.

Список использованных источников

1. Петров, В. С. Технология сорбентов и других угольных материалов из отходов растительного происхождения / В. С. Петров, Ю. Я. Симкин, О. К. Крылова // Химия в интересах устойчивого развития. – 1996. – Т. 4, № 4–5. – С. 389–394.
2. Тюткова, Е. А. ИК-спектроскопия древесины индивидуальных годичных слоев / Е. А. Тюткова, С. Р. Лоскутов, Н. П. Шестаков // Хвойные бореальные леса. – 2017. – Т. XXXV, № 3–4. – С. 61–67.
3. Методы исследования древесины и ее производных: учебное пособие / Н. Г. Базарнова, Е. В. Карпова, И. Б. Катраков [и др.] / под ред. Н. Г. Базарновой. – Барнаул : Изд-во Алт. гос. ун-та. – 2002. – 160 с.

References

1. Petrov V. S., Simkin Yu. Ya., Krylova O. K. *Tekhnologiya sorbentov i drugih ugod'nykh materialov iz othodov rastitel'nogo proiskhozhdeniya* [Technology for producing sorbents and other carbonaceous materials from plant-based waste]. *Himiya v interesakh ustojchivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 1996, vol. 4, no. 4–5, pp. 389–394.
2. Tyut'kova E. A., Loskutov S. R., Shestakov N. P. *IK-spektroskopiya drevesiny individual'nykh godichnykh sloev* [IR spectroscopy of wood from individual annual rings]. *Hvojnye boreal'nye lesa* [Boreal coniferous forests], 2017, vol. XXXV, no. 3–4, pp. 61–67.
3. Bazarnova N. G., Karpova E. V., Katravov I. B., Markov V. I., Mikushina I. V., Olkhov Yu. A., Khudenko S. V. *Metody issledovaniya drevesiny i ee proizvodnykh: Uchebnoe posobie* [Methods for analyzing wood and wood-based materials: A study guide]. N. G. Bazarnova (ed.). Barnaul, Altai State University Press, 2002, 160 p.

Информация об авторах

Царюк Татьяна Яковлевна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, г. Минск, Беларусь). E-mail: tsariuk9@mail.ru

Навоша Юльян Юльянович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, г. Минск, Беларусь). E-mail: info@nature-nas.by

Соколова Тамара Владимировна – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, г. Минск, Беларусь). E-mail: info@nature-nas.by

Фалюшина Ирина Петровна – научный сотрудник Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, г. Минск, Беларусь). E-mail: info@nature-nas.by

Марзан Анастасия Сергеевна – научный сотрудник, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, г. Минск, Беларусь). E-mail: marr_29@mail.ru

Пехтерева Виктория Станиславовна – научный сотрудник, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, г. Минск, Беларусь). E-mail: pehvik@yandex.ru

Калантаров Михаил Георгиевич – кандидат биологических наук, ведущий инженер, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: mkalantaroff@gmail.com

Information about the authors

Tatiana Ya. Tsaryuk – Ph. D. (Technical), Senior Researcher, Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny St., 220076, Minsk, Belarus). E-mail: tsariuk9@mail.ru

Yulian Yu. Navoscha – Ph. D. (Physical and Mathematical), Leading Researcher, Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny St., 220076, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: info@nature-nas.by

Tamara V. Sokolova – Ph. D. (Technical), Assistant Professor Senior Researcher Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny St., 220076, Minsk, Belarus). E-mail: info@nature-nas.by

Iryna P. Falyushyna – Researcher, Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny St., 220076, Minsk, Belarus). E-mail: info@nature-nas.by

Anastasiya S. Marzan – Researcher, Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny St., 220076, Minsk, Belarus). E-mail: marr_29@mail.ru

Victoriya S. Pekhtereva – Researcher, Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny St., 220076, Minsk, Belarus). E-mail: pehvik@yandex.ru

Michail G. Kalantarov – Ph. D. (Biology), Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny St., 220076, Minsk, Belarus). E-mail: mkalantaroff@gmail.com