

УДК 661.183.2, 620.181.4

ЭФФЕКТ ДЛИТЕЛЬНОЙ ВЫДЕРЖКИ ОПИЛОК БЕРЕЗЫ, ОСИНЫ И СОСНЫ В ВОДЕ НА ВЫХОД И УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ УГЛЕРОДНОГО ПРОДУКТА

© *С.И. Цыганова**, *Е.В. Мазурова*, *Г.Н. Бондаренко*, *О.Ю. Фетисова*

Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: light@icct.ru

В статье представлены исследования, касающиеся влияния длительной выдержки в воде древесины разных пород – березы, осины и сосны, на выход и формирование структуры углеродных материалов в процессе карбонизации. Показана возможность использования отходов древесины разных пород, подверженных длительной выдержке в воде, для получения более пористых углеродных материалов, чем при использовании обычной древесины.

Установлено, что выдержка в воде древесины разных пород стимулирует раскрытие пористой структуры углеродного продукта. Особенно это относится к углеродному продукту из древесины сосны, удельная поверхность которого возрастает от 10 до 455 м²·г⁻¹. Показано, что выход углеродного продукта из древесины, выдержанной в воде, повышается на 15–25 мас.% по сравнению с выходом углеродного продукта из исходной древесины.

С помощью РФА и электронной микроскопии выявлены особенности структурной трансформации древесины березы, осины и сосны, подвергнутой водной обработке. Длительная выдержка древесины разных пород в воде влияет на степень кристалличности целлюлозных волокон в древесине. При этом наибольшему разрушению под действием воды подвергается кристаллическая составляющая древесины сосны.

Отмечается, что после водной обработки древесины увеличивается доля аморфной составляющей в углеродном продукте вне зависимости от используемой породы древесины.

Ключевые слова: карбонизация, водная обработка, древесина разных пород, структура, удельная поверхность.

Введение

Поиск и реализация эффективных способов переработки постоянно растущих объемов отходов древесины в современные материалы является одной из основных научно-технических задач лесопромышленного комплекса. Кроме того, последние мировые тенденции развития экологически чистых процессов и материалов обращают внимание на исследования «природного механизма» эволюционной трансформации природных объектов [1–4]. В частности, все больше работ появляется по изучению деградации древесины под действием временных, климатических, биологических условий, включая влияние воздуха, воды, солнечного света, выветривания, микроорганизмов и др., которые имеют не только теоретическую, но и серьезную практическую значимость для создания полезных продуктов из древесных отходов, включая высокотехнологичные материалы. Одним из интересных решений может быть использование естественной деградации лигниноцеллюлозной биомассы для создания пористых углеродных материалов, которые находят широкое применение в системах адсорбционной очистки газовых и жидких сред, разделения и рекуперации их компонентов, а также в производстве материалов для электродов, электроаккумуляторов, современных композиционных материалов и т.д. [5–9].

Цыганова Светлана Ивановна – старший научный сотрудник, e-mail: light@icct.ru

Мазурова Елена Валентиновна – научный сотрудник, e-mail: len.mazurova@yandex.ru

Бондаренко Галина Николаевна – научный сотрудник, e-mail: gal@ksc.krasn.ru

Фетисова Ольга Юрьевна – старший научный сотрудник, e-mail: fetisova@icct.ru

Поскольку вода является одним из основных факторов разрушения и поддержания процессов гниения древесины, представляет особый интерес изучение системы «вода–древесина–углеродный продукт» с выявлением взаимосвязи эффекта выдержки древесины в воде на структуру углеродного продукта.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Существуют многочисленные исследования влияния воды на структуру древесины, а также концепций, моделей по взаимодействию воды с капиллярно-пористой структурой древесины, однако ввиду сложности данной системы механизм взаимодействия до конца не изучен [10, 11]. В то же время имеется огромное количество работ по исследованию синтеза пористых углеродных материалов из древесины, в основном с использованием физической и химической активации [5, 9, 12–18]. Физическая активация древесины – достаточно энергозатратный способ с низким выходом активного углерода (5–12% от массы исходного сырья); химическая активация древесины приводит к формированию высокопористого продукта, но требует, как правило, дополнительного введения большого количества химического реагента [18], что не только повышает стоимость конечного продукта, но и увеличивает экологический риск.

Ранние наши исследования по влиянию воды на структуру древесины березы показали [19, 20], что в результате водной обработки происходит уменьшение содержания α -целлюлозы в древесине. В ИК-спектрах древесины после ее водной обработки наблюдались существенные изменения в области валентных и деформационных колебаний гидроксильных групп. Однако систематических исследований по влиянию воды на различные породы древесины и свойства карбонизированных продуктов на ее основе нами не найдено. Поэтому представляло интерес более детально рассмотреть и понять влияние длительной выдержки древесины различных пород в воде на выход и пористую структуру углеродного продукта.

Таким образом, цель настоящей работы заключается в изучение воздействия длительной выдержке древесины различных пород в воде – березы, осины и сосны, на выход и удельную поверхность углеродных продуктов, образованных в процессе карбонизации.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья были использованы древесные опилки фракции 1–2 мм, полученные из среднестеволовой части березы, осины и сосны, произрастающих в Красноярском крае. Опилки заливали дистиллированной водой в массовом отношении 1 : 7 и выдерживали в течение двух месяцев. Смесь опилок и воды перемешивали с периодичностью один раз в неделю. Затем их фильтровали и сушили до постоянного веса при 105 °С.

Аббревиатура исследуемых образцов следующая: исходная древесина березы – ДБ, древесина осины – ДО, древесина сосны – ДС; после выдержки в воде древесина березы – ДБВ, осины – ДОВ и сосны – ДСВ.

Карбонизацию образцов проводили на установке с горизонтальным проточным реактором в токе аргона, подаваемого со скоростью 130 см³ мин⁻¹. Скорость нагрева составляла 10 °С мин⁻¹, конечная температура нагрева – 800 °С, выдержка при конечной температуре – 30 мин.

Удельную поверхность полученных продуктов измеряли методом тепловой десорбции азота на анализаторе СОРБТОМЕТР-М. Термический анализ образцов проводили на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter нагреванием образца в токе гелия, подаваемого со скоростью 40 см³ сек⁻¹, до конечной температуры 1000 °С. Морфологию образцов исследовали на электронном микроскопе Hitachi TM-1000. Идентификацию кристаллических фаз проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на основе дифракционной картины, регистрируемой дифрактометром ДРОН-3.

Обсуждение результатов

Трансформация структуры древесин, березы, осины и сосны под действием воды

На рисунке 1 приведены микроснимки древесины до и после водной обработки, на которых можно увидеть характерные черты присущие различным породам. Морфология исходной древесины березы представлена в виде неупорядоченных чешуек; после ее выдержки в воде и последующей сушки наблюдается раскрытие капиллярно-пористой структуры древесины и визуальное увеличение пор. Визуально размеры пор увеличились также после длительной выдержки в воде древесины осины. Существенное отличие наблюдается микроструктуры древесины сосны от лиственных пород (березы и осины), что связано с ее принадлежностью к голосеменным растениям. Это обуславливает характерную микроструктуру сосны – сильно вытянутых в длину волокон (трахеид), которые после водной обработки заметно разрушены.

Анализ образцов методом РФА показывает (рис. 2), что после их обработки водой наблюдаются заметные структурные изменения. Сопоставление экспериментальных дифрактограмм древесины до и после водной обработки, представленные на рисунке 2, показывают, что в состав древесины, очевидно, входит целлюлоза I, дифракция от кристаллических областей которой дает два пика при малых углах $2\theta=15.6-15.9$ и 22° , что хорошо согласуется с многочисленными литературными данными [1, 21, 22].

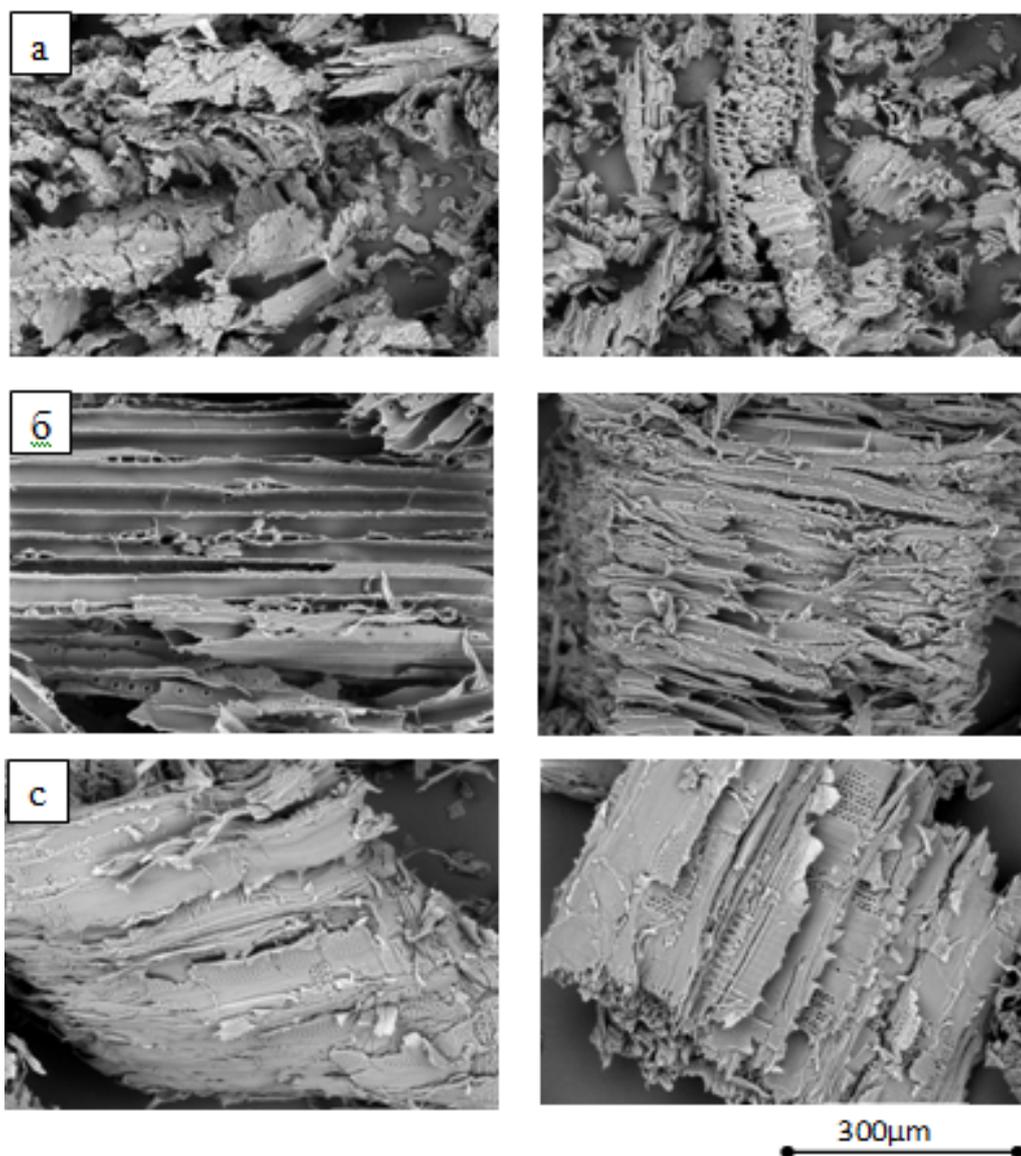


Рис. 1. Микрофотографии древесины березы (а), сосны (б) и осины (с) до (слева) и после (справа) водной обработки

Наибольший интерес представляет нахождение важнейшего параметра, характеризующего структуру древесины – степени кристалличности. Сопоставлением площадей пиков рассеивания рентгеновских лучей от кристаллических (002) и аморфных (101) областей были определены степени кристалличности, используя метод Сегала [1, 19, 21, 22].

Степень кристалличности (СІ) рассчитана по формуле: $CI = (I_{002} - I_{аморф}) \cdot 100 / I_{002}$, где I_{002} – высота рефлекса (002) при $2\theta = 22.5^\circ$, $I_{аморф}$ – высота полосы при $2\theta = 16^\circ$. Средняя ширина кристаллитов определена из уравнения Шеррера [1] ($D_{002} = k \cdot \lambda / V_{002} \cdot \cos\theta$, k – константа Шеррера (0.84), λ – длина волны рентгеновского излучения (0.154 нм), V – ширина на 1/2 высоте рефлекса (002) в радианах, θ – угол Брегга). Результаты для исследуемых образцов приведены в таблице 1. Средняя ширина кристаллита практически не зависит от породы древесины и ее водной обработки и составляет 8.1–8.5 нм.

Степень кристалличности древесины разных пород варьируется в интервале 53–66% и наибольшая величина характерна для древесины осины. После водной обработки степень кристалличности ее уменьшается на 8.5%, что может быть следствием набухания древесины и ослабления системы водородных связей, в результате чего наблюдается аморфизация целлюлозы. В то же время учитывая, что изначально (до выдержки в воде) степень кристалличности у березы была ниже, чем у осины, увеличение степени кристалличности березы после выдержке в воде может быть связано с вымыванием водой аморфных областей целлюлозы.

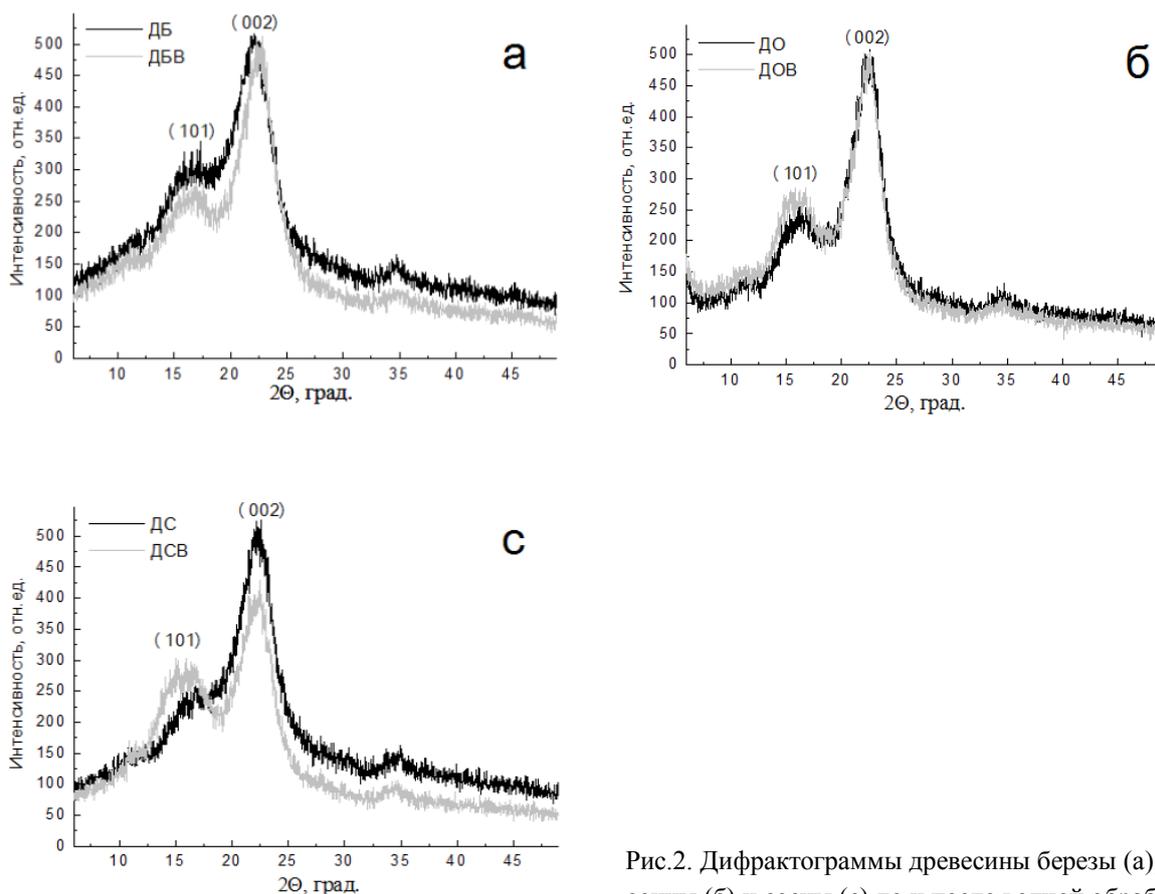


Рис.2. Дифрактограммы древесины березы (а), осины (б) и сосны (с) до и после водной обработки

Таблица 1. Степень кристалличности и средняя ширина кристаллита целлюлозы для древесины различных пород до и после водной обработки

| Образец | Степень кристалличности, % | Средняя ширина кристаллита, нм |
|------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| До водной обработки | | |
| Береза | 52.9 | 8.1 |
| Осина | 65.8 | 8.5 |
| Сосна | 57.1 | 8.3 |
| После водной обработки | | |
| Береза | 57.9 | 8.4 |
| Осина | 57.3 | 8.5 |
| Сосна | 34.6 | 8.1 |

Наибольшим структурным изменениям после выдержке в воде подвергается древесина сосны. Степень кристалличности ее падает на 40% по сравнению со степенью кристалличности для исходной сосны. Наблюдаемое уменьшение степени кристалличности целлюлозы можно объяснить с точки зрения ее набухания в воде. Так, из литературы известно [23–26], что макромолекулы целлюлозы имеют аморфные и кристаллические участки, от соотношения которых зависит степень кристалличности. Кристаллическая структура целлюлозы обеспечивается системой межмолекулярных водородных связей в одном слое (002) и между соседними слоями (002–002'). Молекулы воды способны внедряться в межмолекулярную водородную связь, при этом расстояние между макромолекулами увеличивается, водородные связи ослабевают, степень кристалличности уменьшается. Внедрение молекул воды зависит от количества доступных центров сорбции (ОН-групп целлюлозы); известно, что древесина сосны набухает в большей степени, чем древесина лиственных пород, вероятно, это и приводит к существенному снижению степени кристалличности.

Таким образом, длительная выдержка древесины разных пород в воде различным образом влияет на ее морфологическую структуру и степень кристалличности целлюлозных волокон в древесине. Наибольшему разрушению под действием воды подвергается кристаллическая составляющая древесины сосны, ввиду ее наибольшей степени набухания и последующего разрушения в процессе сушки.

Термохимическое превращение древесины разных пород, полученных до и после выдержки в воде

В таблице 2 приведены выходы и удельные поверхности углеродных продуктов (УП), полученных при карбонизации древесины (до и после выдержке в воде) до температуры 800 °С. Как видно, выход УП из древесины, выдержанной в воде, повышается по сравнению с выходом УП из исходной древесины вне зависимости от ее породы и это, по-видимому, связано с увеличением ее термостабильности за счет вымывания низкомолекулярных соединений из древесины. Причем минимальное увеличение выхода УП наблюдается при использовании древесины сосны, подвергнутой предварительной водной обработке, что, по-видимому, вызвано дополнительным раскрытием смоляных каналов и удалением смолистых веществ в процессе карбонизации.

Для необработанных водой образцов наибольшая величина удельной поверхности ($39.6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) наблюдается для УП из осины, наименьшая удельная поверхность ($9.8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) наблюдается для УП из сосны.

После водной обработки древесины характерно увеличение удельной поверхности УП у всех образцов. Более того, наибольшее значение удельной поверхности наблюдается для УП из сосны. Это хорошо согласуется и коррелирует со спецификой влияния воды на структуру древесины определенной породы и показывает, что наиболее существенные структурные изменения после водной обработки наблюдаются для древесины сосны (рис. 2, табл. 1) и, соответственно, углеродного продукта на ее основе.

Таким образом, предварительная водная обработка позволяет наилучшим образом раскрыть пористую структуру углеродного продукта из древесины различных пород, но особенно при использовании древесины сосны.

На рисунке 3 приведены термогравиметрические кривые для различных пород древесины до и после водной обработки. Как видно, активное разложение древесины протекает в интервале температур 300–400 °С, максимальная скорость превращения наблюдается при $T=360 \text{ °С}$. Причем наибольшая скорость деградации характерна при нагревании древесины осины как до, так и после ее водной обработки, что указывает на высокую доступность эмиссии компонентов осины в процессе карбонизации.

После водной обработки изменение скорости убыли массы образцов в процессе карбонизации меняется незначительно. Хотя можно отметить, что в температурном интервале 250–350 °С наблюдается некоторое увеличение скорости потери массы для всех образцов. Вероятно, более высокие скорости потери массы вызваны разрыхлением структуры после водной обработки древесины за счет вымывания низкомолекулярных структур и формированием новых неупорядоченных аморфных областей, термодеструкция которых протекает при более низких температурах.

Таким образом, изменение структуры древесины разных пород после водной обработки незначительно отражается на процессах ее термопревращения, интенсифицируя низкотемпературные процессы деградации лигниноцеллюлозной массы.

Приведенные рентгеновские дифрактограммы карбонизованных образцов из древесины до и после водной обработки (рис. 4) показывают аморфно-кристаллическую фазу углерода. Как видно, интенсивность пика при 22° существенно выше для УП, полученных из обычных опилок, чем опилок, обработанных водой. Более того, наибольшая интенсивность характерна для углеродного продукта, полученного из опилок березы, что свидетельствует о большей доле кристаллической фазы, чем в других породах.

Таким образом, длительная выдержка древесины в воде способствует увеличению доли аморфной составляющей в углеродном продукте вне зависимости от используемой породы древесины.

Таблица 2. Выход и удельная поверхность углеродного продукта (УП), полученного при карбонизации ($T_{\text{кон}}=800 \text{ °С}$) древесины березы, осины и сосны до и после водной обработки

| Образец | Выход УП, мас. % | Удельная поверхность УП, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ |
|------------------------|------------------|---|
| До водной обработки | | |
| Береза | 18.9 | 27.3 |
| Осина | 19.4 | 39.6 |
| Сосна | 20.6 | 9.8 |
| После водной обработки | | |
| Береза | 25.2 | 331.0 |
| Осина | 25.7 | 420.6 |
| Сосна | 24.1 | 455.4 |

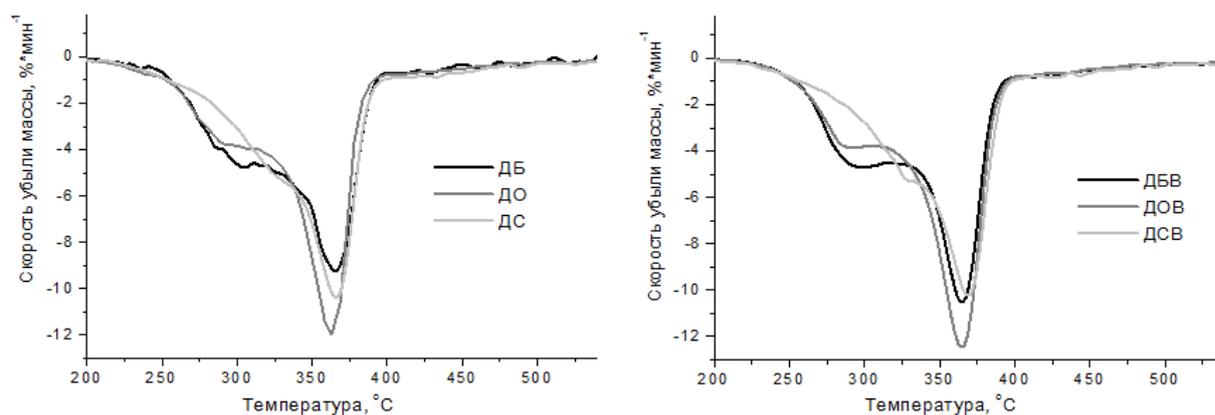


Рис. 3. Термогравиметрические кривые ДТГ для образцов древесины березы, осины и сосны до (ДБ, ДО, ДС) и после (ДБВ, ДОВ, ДСВ) водной обработки

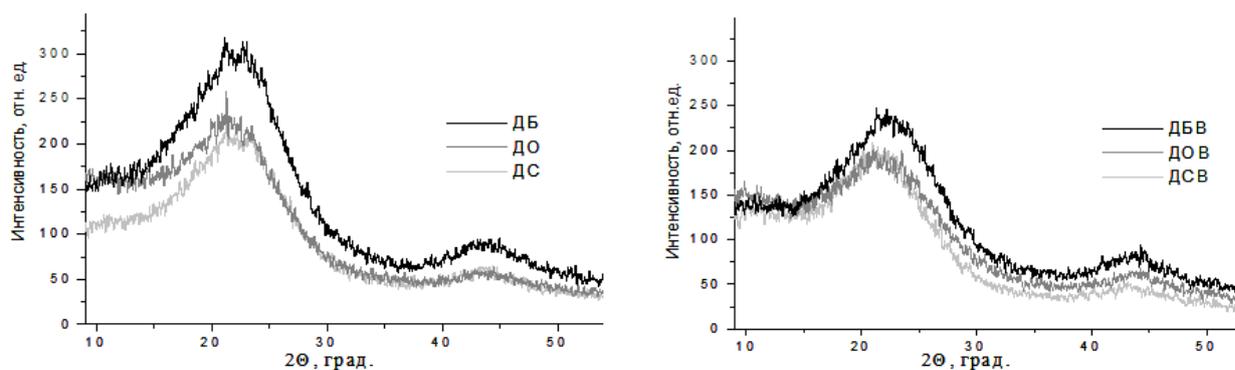


Рис. 4. Дифрактограммы карбонизованных образцов ($T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$) древесины различных пород до и после водной обработки

Выводы

1. Показана возможность использования отходов древесины березы, осины и сосны после длительной выдержки в воде для получения пористых углеродных материалов.

2. Установлено, что длительная выдержка в воде древесины березы, осины и сосны повышает выход и удельную поверхность углеродного продукта. Наибольший рост величины удельной поверхности наблюдается для углеродного продукта из древесины сосны, которая возрастает от 10 до $455\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$.

Список литературы

1. Lionetto F., Del Sole R., Cannoletta D., Vasapollo G., Maffezzoli A. Monitoring wood degradation during weathering by cellulose crystallinity // *Materials*. 2012. Vol. 5. Pp. 1910–1922. DOI: 10.3390/ma5101910.
2. Cogulet A., Blanchet P., Landry V. The Multifactorial aspect of wood weathering: a review based on a holistic approach of wood degradation protected by clear coating // *BioRes*. 2018. Vol. 13. N1. Pp. 2116–2138. DOI: 10.15376/biores.13.1.Cogulet.
3. Agresti G., Bonifazi G., Calienno L., Capobianco G., Monaco A.L., Pelosi C., Picchio R., Serranti S. Surface investigation of photo-degraded wood by colour monitoring, infrared spectroscopy, and hyper spectral imaging // *J. Spectroscopy*. 2013. Pp. 1–13. DOI: 10.1155/2013/380536.
4. Anderson E.L., Pawlak Z., Owen N.L., Feist W.C. Infrared studies of wood weathering. Part II: hardwoods // *Applied Spectroscopy*. 1991. Vol. 45. Pp. 641–647.
5. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. *Activated Carbon*. Elsevier Ltd., 2006. 536 p.
6. Danish M., Ahmad T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. Vol. 87. Pp. 1–21. DOI: 10.1016/j.rser.2018.02.003.

7. Kumar R.D., Kannan G.K., Kadirvelu K.J. Populus tree wood: a noble bioresource from western himalayas for the development of various carbon types for the effective application in environment protection i.e., phenol adsorption from wastewater // J. Bioremediat&Biodegrad. 2017. Vol. 8. N6. Pp. 1–11. DOI: 10.4172/2155-6199.1000415.
8. Tsyganova S.I., Romanchenko A.S., Bondarenko G.N., Fetisova O.Yu. Synthesis of a carbon-containing composite based on aspen wood and its structural and electrochemical properties // Russ. J. Appl. Chem. 2018. Vol. 91. N2. Pp. 330–336. DOI: 10.1134/S1070427218020258.
9. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. Новые методы переработки лигнина в низкомолекулярные органические соединения и нанопористые материалы // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 3. С. 305–316. DOI: 10.15372/KhUR20180306.
10. Engelund E.T., Thygesen L.G., Svensso S., Hill C.A.S. A critical discussion of the physics of wood–water interactions // Wood Sci. Technol. 2013. Vol. 47. Pp. 141–161. DOI: 10.1007/s00226-012-0514-7.
11. Березин А.С., Тужиков О.И. Механизмы растворения целлюлозы в прямых водных растворителях (обзор) // Изв. Волгогр. гос. тех. универ-та. 2010. Т. 2. №62. С. 5–24.
12. Munoz-Gonzalez Yu., Arriagada-Acuna R., Soto-Garrido G., Garcia-Lovera R. Activated carbons from peach stones and pine sawdust by phosphoric acid activation used in clarification and decolorization processes // J. Chem Technol Biotechnol. 2009. Vol. 84. Pp. 39–47. DOI: 10.1002/jctb.2001.
13. Nakagawa Y., Molina-Sabio M., Rodríguez-Reinoso F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H₃PO₄ and ZnCl₂ // Microporous and Mesoporous Materials. 2007. Vol. 103. Pp. 29–34. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.01.029.
14. Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Lopez-Ramon M.V., Alvarez-Merino M.A. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons // Carbon. 2001. Vol. 39. N9. Pp. 1415–1420. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00268-2.
15. Yue Z., Mangun C.L., Economy J. Preparation of fibrous porous materials by chemical activation 1. ZnCl₂ activation of polymer coated fibers // Carbon. 2002. Vol. 40. N8. Pp. 1181–1191. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00268-8.
16. Isahak W.N.R.W., Hisham M.W.M., Yarmo M.A. Highly Porous carbon materials from biomass by chemical and carbonization method: a comparison study // J. Chemistry. 2013. Pp. 1–6. DOI: 10.1155/2013/620346.
17. Doczekalska B., Bartkowiak M., Orszulak G., Katolik Z. Activated carbons from plant materials // Forestry and Wood Technology. 2015. Vol. 92. Pp. 88–91.
18. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Tsyganova S.I., Mikova N.M., Ivanov I.P., Ivanchenko N.M. Porous carbon materials produced by the chemical activation of birch wood // Solid Fuel Chemistry. 2016. Vol. 50. N1. Pp. 23–30. DOI: 10.3103/S0361521916010067.
19. Tsyganova S.I., Korol'kova I.V., Fetisova O.Yu., Bondarenko G.N., Kargin V.F. Synthesis of porous carbon materials from wood waste pre-treated with water // Russ. J. Appl. Chem. 2014. Vol. 87. N3. Pp. 360–364. DOI: 10.1134/S1070427214030197.
20. Tsyganova S., Mazurova E., Bondarenko G., Chesnokov N. Influence of prolonged exposure of wood to water on wood structure and biochar properties // Wood Science and Technology. 2016. Vol. 50. Pp. 963–972. DOI: 10.1007/s00226-016-0831-3.
21. Manoj B., Kunjomana A.G. Study of stacking structure of amorphous carbon by X-ray diffraction technique // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. Vol. 7. Pp. 3127–3134.
22. Terinte N., Ibbett R., Schuster K.C. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by X-ray diffraction (WAXD): comparison between measurement techniques // Lenzinger Berichte. 2011. Vol. 89. Pp. 118–131.
23. Врублевская В.И., Матусевич В.О., Кузнецова В.В. Обоснование механизма взаимодействия компонентов древесины с влагой // Лесной журнал. 2017. №3. С. 152–163. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.3.152.
24. Колосовская Е.А., Лоскутов С.Р., Чудинов Б.С. Физические основы взаимодействия древесины с водой: монография. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. 216 с.
25. Котлярова И.А., Степина И.В. Влияние моноэтаноламин(N→В)тригидроксидбората на кинетику набухания древесины различных пород // Вестник Казанского технологического университета. 2018. №6. С. 87–92.
26. Khazraji A.C., Robert S. Self-assembly and intermolecular forces when cellulose and water interact using molecular modeling // J. Nanomaterials. 2013. Vol. 2013. Pp. 1–10. DOI: 10.1155/2013/745979.

Поступила в редакцию 17 декабря 2018 г.

После переработки 10 апреля 2019 г.

Принята к публикации 10 апреля 2019 г.

Для цитирования: Цыганова С.И., Мазурова Е.В., Бондаренко Г.Н., Фетисова О.Ю. Эффект длительной выдержки опилок березы, осины и сосны в воде на выход и удельную поверхность углеродного продукта // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 33–40. DOI: 10.14258/jcrpm.2019034753.

Tsyganova S.I.^{*}, Mazurova E.V., Bondarenko G.N., Fetisova O.Yu. THE EFFECT OF LONG EXPOSURE OF BIRCH, ASPEN AND PINE SAWDUST IN WATER ON YIELD AND SPECIFIC SURFACE AREA OF THE CARBON PRODUCT
Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FIC "Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS", Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036 (Russia), e-mail: light@icct.ru

The article presented researches concerning the effect of prolonged exposure in water of wood of different species - birch, aspen and pine, on the formation of carbon materials structure during carbonization. The possibility of using wood waste of different species, subject to long exposure in water, to obtain more porous carbon materials than using original wood is shown.

It was established that the aging of different species in water stimulates the disclosure of the porous structure of the carbon product. This particularly applies to the carbon product of pine wood, the specific surface area which increases from 10 to 455 m² g⁻¹. It was shown that the yield of the carbon product, increases by 15–25 wt.% using wood prolonged exposure in water.

Using XRD and electron microscopy, features of the structural transformation of birch, aspen and pine wood subjected to water treatment were revealed. Prolonged exposure of different wood species in the water affects the degree of crystallinity of the cellulose fiber in wood. The crystalline component of pine is exposed to the greatest destruction under the action of water.

It was noted that after water treatment of wood, the part of the amorphous component in the carbon product increases, regardless of the type of wood used.

Keywords: carbonization, water treatment, wood of different species, structure, specific surface.

References

- Lionetto F., Del Sole R., Cannoletta D., Vasapollo G., Maffezzoli A. *Materials*, 2012, vol. 5, pp. 1910–1922. DOI: 10.3390/ma5101910.
- Cogulet A., Blanchet P., Landry V. *BioRes*, 2018, vol. 13, no. 1, pp. 2116–2138, DOI: 10.15376/biores.13.1.Cogulet.
- Agresti G., Bonifazi G., Calienno L., Capobianco G., Monaco A.L., Pelosi C., Picchio R., Serranti S. *J. Spectroscopy*, 2013, pp. 1–13. DOI: 10.1155/2013/380536.
- Anderson E.L., Pawlak Z., Owen N.L., Feist W.C. *Applied Spectroscopy*, 1991, vol. 45, pp. 641–647.
- Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. *Activated Carbon*, Elsevier Ltd., 2006, 536 p.
- Danish M., Ahmad T. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, vol. 87, pp. 1–21. DOI: 10.1016/j.rser.2018.02.003.
- Kumar R.D., Kannan G.K., Kadirvelu K.J. *J. Bioremediat&Biodegrad.*, 2017, vol. 8, no. 6, pp. 1–11. DOI: 10.4172/2155-6199.1000415.
- Tsyganova S.I., Romanchenko A.S., Bondarenko G.N., Fetisova O.Yu. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2018, vol. 91, no. 2, pp. 330–336. DOI: 10.1134/S1070427218020258.
- Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2018, vol. 3, pp. 305–316. DOI: 10.15372/KhUR20180306. (in Russ.).
- Engelund E.T., Thygesen L.G., Svensso S., Hill C.A.S. *Wood Sci. Technol.*, 2013, vol. 47, pp. 141–161. DOI: 10.1007/s00226-012-0514-7.
- Berezin A.S., Tuzhikov O.I. *Izv. Volgogr. gos. tekhn. univer-ta*, 2010, vol. 2, no. 62, pp. 5–24. (in Russ.).
- Munoz-Gonzalez Yu., Arriagada-Acuna R., Soto-Garrido G., Garcia-Lovera R. *J. Chem Technol Biotechnol.*, 2009, vol. 84, pp. 39–47. DOI: 10.1002/jctb.2001.
- Nakagawa Y., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, vol. 103, pp. 29–34. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.01.029.
- Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Lopez-Ramon M.V., Alvarez-Merino M.A. *Carbon*, 2001, vol. 39, no. 9, pp. 1415–1420. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00268-2.
- Yue Z., Mangun C.L., Economy J. *Carbon*, 2002, vol. 40, no. 8, pp. 1181–1191. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00268-8.
- Isahak W.N.R.W., Hisham M.W.M., Yarmo M.A. *J. Chemistry*, 2013, pp. 1–6. DOI: 10.1155/2013/620346.
- Doczekalska B., Bartkowiak M., Orszulak G., Katolik Z. *Forestry and Wood Technology*, 2015, vol. 92, pp. 88–91.
- Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Tsyganova S.I., Mikova N.M., Ivanov I.P., Ivanchenko N.M. *Solid Fuel Chemistry*, 2016, vol. 50, no. 1, pp. 23–30. DOI: 10.3103/S0361521916010067.
- Tsyganova S.I., Korol'kova I.V., Fetisova O.Yu., Bondarenko G.N., Kargin V.F. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, no. 3, pp. 360–364. DOI: 10.1134/S1070427214030197.
- Tsyganova S., Mazurova E., Bondarenko G., Chesnokov N. *Wood Science and Technology*, 2016, vol. 50, pp. 963–972. DOI: 10.1007/s00226-016-0831-3.
- Manoj B., Kunjomana A.G. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, pp. 3127–3134.
- Terinte N., Ibbett R., Schuster K.C. *Lenzinger Berichte*, 2011, vol. 89, pp. 118–131.
- Vrublevskaya V.I., Matusevich V.O., Kuznetsova V.V. *Lesn. zhurn.*, 2017, no. 3, pp. 152–163. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.3.152. (in Russ.).
- Kolosovskaya Ye.A., Loskutov S.R., Chudinov B.S. *Fizicheskiye osnovy vzaimodeystviya drevesiny s vodoy: monografiya*. [The physical basis of the interaction of wood with water: a monograph.]. Novosibirsk, 1989. 216 p. (in Russ.).
- Kotlyarova I.A., Stepina I.V. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2018, no. 6, pp. 87–92. (in Russ.).
- Khazraji A.C., Robert S. *J. Nanomaterials*, 2013, vol. 2013, pp. 1–10. DOI: 10.1155/2013/745979.

Received December 17, 2019

Revised April 10, 2019

Accepted April 10, 2019

For citing: Tsyganova S.I., Mazurova E.V., Bondarenko G.N., Fetisova O.Yu. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 33–40. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019034753.

* Corresponding author.