

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2021

№ 23

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет
2021

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).
Г.А. Воронова – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).
Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.
О.А. Зайцева – помощник редактора (Томский государственный университет, Томск).

В.В. Ан (Томский политехнический университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенина** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Института химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

И.А. Курзина – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск); **Уго Барди** (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурзин** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайнрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия); **Л.К. Алтунина** (Томский государственный университет, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск).

Адрес издателя и редакции: 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет А.И. Лелюор; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 09.12.2021 г. Формат 70x108^{1/16}. Печ. л. 4,2. Усл. печ. л. 5,5. Тираж 50 экз. Заказ № .

Цена свободная. Дата выхода в свет 17.12.2021 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательства Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

© Томский государственный университет, 2021

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

G.A. Voronova – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

O.A. Zaitceva – assistant editor (Tomsk State University, Tomsk).

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchyak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

EDITORIAL BOARD

I.A. Kurzina – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyshkowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany); **L.K. Altunina** (Tomsk State University, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **A.M. Glezer** (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk);

Publisher and editorial address: 634050, Tomsk Region, Tomsk, str. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

PUBLISHER:

Tomsk State University Press (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 17.12.2021. Format 70x108¹/₁₆. Printed sheets 4,2. Conventional printed sheets 5,5.

Circulation – 50 copies. Order N .

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Цыганова С.И., Веприкова Е.В., Левданский А.В., Мазурова Е.В., Таран О.П. Влияние экстракции на структуру и сорбционную активность коры лиственницы	6
Микова Н.М., Фетисова О.Ю., Иванов И.П., Чесноков Н.В. Изучение термохимического превращения коры пихты в условиях ее активации соединениями калия	18
Мамедов Ш.Г., Исмаилова Р.А., Аждарова Д.С. Исследование сплавов системы $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$	30
Гарынцева Н.В., Воробьев С.А., Карачаров А.А. Использование процесса пероксидной делигнификации древесины осины в среде «муравьиная кислота – вода» для получения нанофибриллированной целлюлозы	40
Ионин В.А., Казаченко А.С., Елсуфьев Е.В. Переработка коры кедра сибирского (<i>Pinus sibirica</i>) с экспериментальной и математической оптимизацией выделения танинов и этанолигнинов	54

CONTENTS

Tsyganova S.I., Veprikova E.V., Levdansky A.V., Mazurova E.V., Taran O.P. Effect of extraction on the structure and sorption activity of larch bark	6
Mikova N.M., Fetisova O.Yu., Ivanov I.P., Chesnokov N.V. Study of thermochemical transformation of fir bark under conditions of its activation by potassium compounds	18
Mammadov Sh.H., Ismailova R.A., Azhdarova D.S. Study of alloys of the $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ system	30
Garyntseva N.V., Vorob'yev S.A., Karacharov A.A. The process of peroxide delignification of aspen wood in the medium "formic acid – water" for nanofibrillated cellulose obtaining	40
Ionin V.A., Kazachenko A.S., Elzuf'ev E.V. Siberian cedar bark processing with mathematical optimization of tannin and ethanol-lignin extraction	54

УДК

DOI: 10.17223/24135542/23/1

**С.И. Цыганова, Е.В. Веприкова, А.В. Левданский,
Е.В. Мазурова, О.П. Таран**

*Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН
(г. Красноярск, Россия)*

Влияние экстракции на структуру и сорбционную активность коры лиственницы¹

Представлены результаты исследования трансформации структуры коры лиственницы под действием «зеленых» малотоксичных растворителей, таких как H_2O , C_2H_5OH , H_2O_2 и $NaOH$, которые позволили выявить потенциальную возможность использования коры в качестве сорбента специального назначения.

С помощью рентгенофазового анализа показано, что после экстракции в спектре коры наблюдается смещение основного рефлекса отражения (002) в сторону больших углов, свидетельствующее об уменьшении межплоскостных расстояний кристаллических структур. Наибольшая трансформация с формированием структур дальнего порядка наблюдается в коре, обработанной пероксидом водорода.

Инфракрасный спектральный анализ выявил «чувствительные» функциональные группы в структуре коры, к которым относятся карбоксильные, карбонильные и сложноэфирные группы, содержащиеся в лигнине и гемицеллюлозах. Интенсивность спектральных полос этих групп заметно падает в спектрах экстрагированной коры. Наиболее заметные структурные изменения функционального состава наблюдаются в спектрах коры, обработанной пероксидом водорода и гидроксидом натрия.

Анализ сорбционной активности показал, что величины сорбции по йоду имеют достаточно высокие величины (выше 150 мг/г) для коры лиственницы до и после экстракции и свидетельствуют о наличии микропористой структуры в исследуемых образцах.

Сорбционная активность по метиленовому синему заметно повышается после процесса экстракции коры лиственницы. Максимальная сорбционная активность (118 мг/г) наблюдается у коры, обработанной пероксидом водорода, и она в 6,5 раз выше сорбционной активности исходной коры. Предполагается, что формирование мезопористой поверхности проэкстрагированной коры происходит за счет «мягкой» трансформации лигино-целлюлозной биомассы с образованием структур дальнего порядка и удаления веществ, содержащихся в лигнине и гемицеллюлозах коры.

Представленные структурные изменения и величины сорбционной активности в зависимости от типа используемого экстрагента указывают на воз-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края и краевого фонда науки (грант № 20-43-242904) в рамках Государственного задания ИХХТ СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, проект 0287-2021-0017.

возможность создания микро-, мезопористого сорбента путем обработки коры пероксидом водорода и гидроксидом натрия, которые в наибольшей степени способствуют раскрытию мезопористой поверхности коры.

Ключевые слова: *кора лиственницы, экстракция, структура, сорбционная активность, морфология*

Введение

В последние годы устойчивое и ресурсоэффективное использование природного сырья становится приоритетным жизнеобеспечением. В этом ракурсе возрастает значимость древесины в различных отраслях, что обостряет конкуренцию за доступные ресурсы и, как следствие, способствует росту цен [1, 2]. В связи с этим использование коры деревьев становится все более актуальным.

В настоящее время кора является отходом деревоперерабатывающих производств и в основном сжигается или используется как мульча и компост [3, 4]. Огромные скопления коры занимают большие площади и представляют серьезную экологическую проблему из-за своей пожароопасности и выделения токсичных летучих веществ. Поэтому идет активный поиск способов ее применения в качестве сырья для получения ценных экстрактивных веществ, сорбентов, теплоизоляционных материалов, плит и др. [5–9].

В этом отношении переработка коры лиственницы сибирской является наиболее актуальной задачей ввиду того, что лиственница является одним из самых толстокорых быстрорастущих хвойных деревьев, доля коры в которой достигает от 16 до 31% от общего объема ствола [10, 11]. По химическому составу лиственничная кора невероятно богата ценными компонентами, такими как дубильные вещества, камедь, пектины, липиды (в виде воска), арабиногалактан (обладает способностью повышать иммунитет организма) и другие, которые извлекают в основном экстракционным способом [12–14]. Наиболее важные полифенольные соединения (таниды и фенольные кислоты) экстрагируют спиртом, водой и водно-спиртовым раствором при температурах 80–100°C. К сожалению, до сих пор эти способы малоэффективны ввиду низкого коэффициента извлечения и большой продолжительности процесса, а также большого выхода отработанной коры, которая практически не используется.

При поиске и разработке новых методов экстракции и оптимизации условий проведения процесса (подбор растворителей, продолжительность, температура, последовательность стадий и т.д.) важен комплексный подход, предполагающий использование отработанной коры в качестве сорбентов, сырья для получения активированных углей, фанеры и др. [4, 15]. При этом рассматриваются в основном лишь технические характеристики материала – пористость и сорбционная емкость, без детального изучения структурной трансформации коры до и после экстракции, которая, по сути, является одной из важных характеристик как для получения экстрактов определенного состава, так и при создании новых материалов из отрабо-

танной коры. Изучение трансформации структуры коры под действием «зеленых», малотоксичных растворителей позволяет не только определить наиболее активные группы, способствующие выделению определенных компонентов, но и исследовать процесс раскрытия пористой структуры коры. Изучение изменения структуры коры в процессе последовательной экстракции различными растворителями, на наш взгляд, позволит выявить потенциальную возможность ее использования в качестве сорбентов специального назначения. Помимо водной и спиртовой экстракции, которая широко используется для извлечения главным образом дубильных веществ, представляло интерес применить перекись водорода – известный «зеленый» реагент, активно разрушающий макромолекулу лигнина и широко используемый для отбеливания целлюлозы [16].

Цель работы заключалась в изучении влияния водной, этанольной, пероксид-водородной, а также щелочной обработки на трансформацию структуры коры лиственницы и определении сорбционной активности коры до и после обработки.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного сырья использовали опилки коры лиственницы Сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) фракции менее 2 мм. Опилки заливали дистиллированной водой, выдерживали в течение суток и затем отфильтровывали с последующей сушкой при температуре 90°C. Этанольная обработка включала предварительное обессмоливание опилок коры гексаном с последующим кипячением 100 г обессмоленной коры в 1 500 мл этанола в течение 3 ч на водяной бане. Затем горячий этанольный раствор отделяли фильтрованием, переносили в перегонную колбу, снабженную нисходящим холодильником, и концентрировали до 100 мл при нормальном давлении. Полученный экстракт высушивали при 80°C до полного удаления этанола. Твердый остаток коры промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при 50°C.

Окисление проэкстрагированной этанолом коры лиственницы пероксидом водорода осуществляли в котле с мешалкой типа КПЭМ-60-ОМР (Россия). Для этого в котел загружали 1 000 г проэкстрагированной этанолом коры лиственницы, заливали 1 500 мл 35%-ного пероксида водорода, 100 мл 98%-ной серной кислоты и 3 400 мл воды. Образовавшуюся смесь при перемешивании нагревали до 80°C и выдерживали при данной температуре в течение 2 ч. Охлажденную смесь отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при 50°C.

Обработку коры экстракцией 0,1%-ным раствором гидроксида натрия проводили в колбе с обратным холодильником, в которую помещали смесь исходной коры с 0,1%-ным раствором гидроксида натрия. Кипячение велось в течение 2 ч на водяной бане. Затем содержимое отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при 50°C.

Таким образом, для исследования структурных и сорбционных характеристик были получены следующие образцы коры лиственницы (КЛ):

1. Кора лиственницы после водной обработки (КЛ-Н₂O).
2. Кора лиственницы после этанольной обработки (КЛ-С₂H₅OH).
3. Кора лиственницы после этанольной и пероксидной обработки (КЛ-С₂H₅OH-Н₂O₂).
4. Кора лиственницы после обработки 0,1%-ным раствором гидроксида натрия (КЛ-NaOH).

Структура образцов исследована с помощью рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

Образцы для съемки ИК-спектров готовили в виде таблеток в матрице бромистого калия. Концентрация вещества постоянна и составляет 2 мг вещества на 1 000 мг КВг. Условия приготовления образцов (время перемешивания с бромистым калием, давление прессования, время вакуумирования) одинаковы. Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН в области 4 000–400 см⁻¹, (разрешение 4 см⁻¹, количество сканов 50). Обработка спектральной информации проведена с использованием программы OPUS 5.0.

Идентификацию кристаллических фаз в образцах проводили на основе анализа дифракционной картины, регистрируемой дифрактометром ДРОН-3.

Морфологию поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM4000 Plus (с приставкой для энергодисперсионного микроанализа), предназначенном для измерений линейных размеров элементов микрорельефа и электронно-зондового рентгеноспектрального качественного и количественного микроанализа состава образца. Информацию о поверхности получали путем облучения образца узко сфокусированным электронным пучком. Наблюдения тонкой структуры поверхности образца проводили за счет увеличения и отображения на экране информации, полученной в обратно-рассеянных и вторичных электронах.

Адсорбционную активность образцов определяли по сорбции йода (ГОСТ 6217–74) и по сорбции метиленового синего (ГОСТ 4433–74). При определении сорбции йода образцы предварительно обрабатывали 0,2 Н раствором соляной кислоты в течение 10–30 мин при температуре 100°C для удаления серы, отфильтровывали и промывали горячей дистиллированной водой. Высушивание образцов проводили при 110°C до постоянной массы.

Результаты и обсуждение

Морфология исходной коры и продуктов после ее экстракции показывает, что кора после экстракции имеет более рыхлую, пористую текстуру (рис. 1). На поверхности образцов хаотически расположены частицы, в основном кубической формы, которые отражают минеральную составляющую коры.

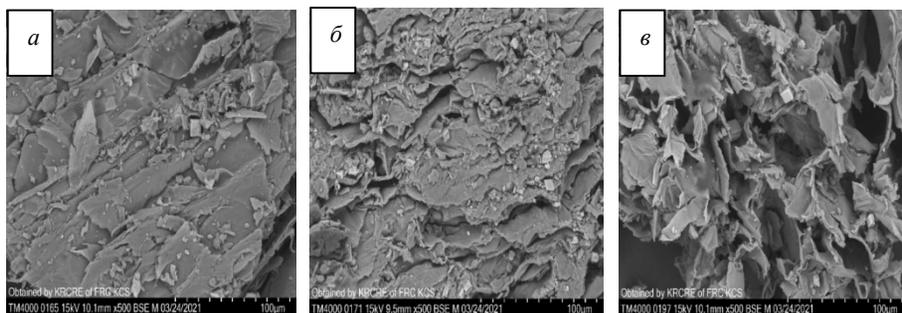


Рис. 1. Снимки исходной коры (а), после ее экстракции водой (б) и смесью этанола с перекисью водорода (в)

С помощью спектрального элементного анализа выявлено, что основными элементами коры являются С, О, а также Р, Са и Сu, причем их содержание при рассмотрении на отдельных участках снимков имеет достаточно широкий разброс. Анализ включений показал, что они состоят в основном из кальция. В качестве примера на рис. 2 представлены снимок и график спектрального распределения элементов для исходной коры лиственницы. Содержание кальция, фосфора и меди характеризует минеральную составляющую коры.

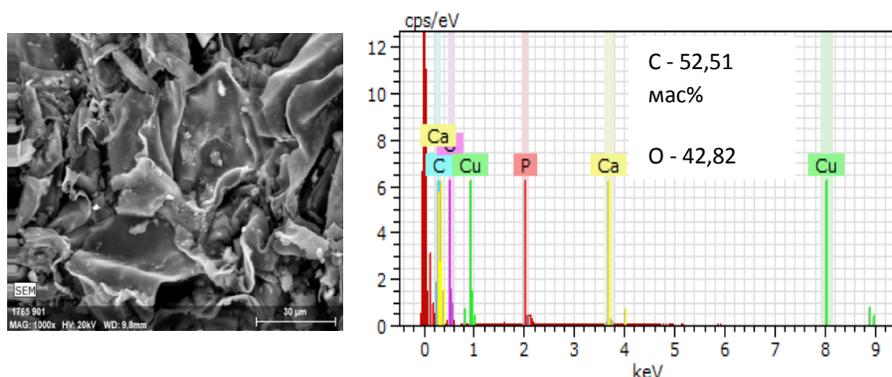


Рис. 2. Энергодисперсионный рентгеновский спектр наночастицы коры лиственницы

Рентгенофазовый анализ образцов показывает, что после обработки различными реагентами наблюдается «мягкая» трансформация структуры коры (рис. 3). На дифрактограммах всех образцов наблюдается два основных пика при 2θ 15 и 22,5°, характеризующих аморфно-кристаллическое строение целлюлозы [17–19]. Спектр целлюлозы содержит два перекрывающихся рефлекса (101) и (002), соответствующих α - и β -целлюлозам. При этом интенсивность основного рефлекса отражения (002) в спектрах коры после экстракции смещается в сторону больших углов, что свидетельствует об уменьшении межплоскостных расстояний кристаллических структур.

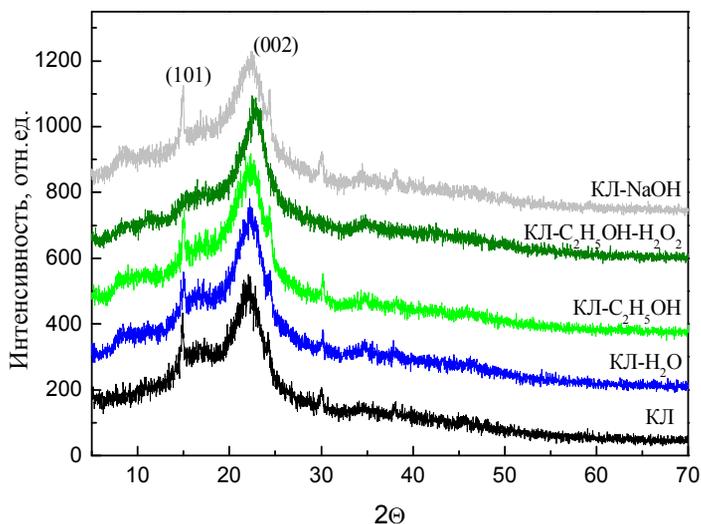


Рис. 3. Дифрактограммы исходной коры лиственницы и образцов после ее экстракции различными реагентами

Уменьшение межплоскостного расстояния, в свою очередь, характеризует меньшее количество атомов, входящих в данную плоскость, а также увеличение ее поверхностной энергии, что указывает на удаление боковых функциональных групп из плоскости структуры α -целлюлозы. В то же время наличие гало в малоугловой области ($8\text{--}10^\circ$) в спектрах коры после экстракции может быть связано с образованием кристаллоподобных структур дальнего порядка, имеющих большие межплоскостные расстояния. Таким образом, в процессе экстракции коры происходит «мягкое» перераспределение атомных структур с удалением некоторых функциональных групп из α -целлюлозы и формирование структур дальнего порядка. При этом наибольшее смещение рефлекса (002) и, следовательно, наибольшая структурная трансформация наблюдаются в спектре КЛ- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2$.

Для выявления в структуре коры наиболее чувствительных к используемым реагентам функциональных групп проведен сравнительный инфракрасный спектральный анализ полученных образцов. На рис. 4 представлены спектры коры до и после экстракции водой, этанолом, перекисью водорода и гидроокисью натрия. Спектры всех образцов имеют сходную базовую структуру: сильная широкая полоса ОН-группы в области $3\,300\text{--}3\,600\text{ см}^{-1}$, С-Н-связи в интервале $2\,800\text{--}3\,000\text{ см}^{-1}$ и полосы поглощения в области $1\,750\text{--}500\text{ см}^{-1}$ (fingerprint region).

Интенсивность полос поглощения в спектрах коры после экстракции в основном заметно ниже, чем в спектре исходной коры, что указывает на частичное удаление структурных фрагментов коры под действием реагентов. Наиболее заметное уменьшение интенсивностей полос наблюдается при $1\,738$ и $1\,625\text{ см}^{-1}$ в спектрах коры после экстракции образцов H_2O ,

C_2H_5OH и особенно $NaOH$, что, по-видимому, связано с селективным взаимодействием этих молекул с карбоксильными, карбонильными и сложноэфирными группами лигнина и гемицеллюлоз [19, 20], приводящим к частичному удалению последних.

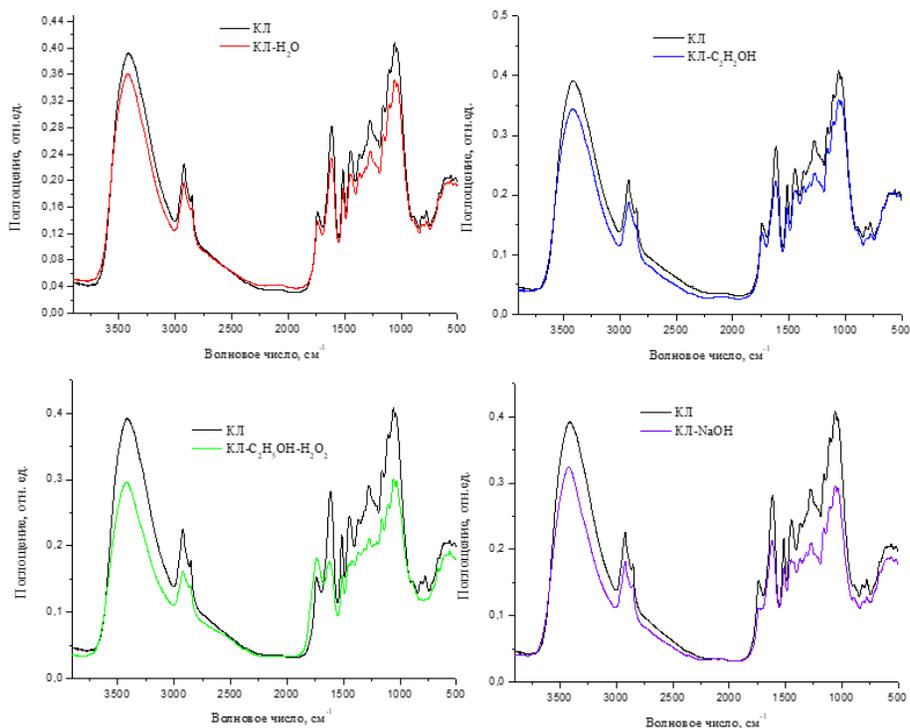


Рис. 4. ИК-спектры коры ливенницы до и после экстракции разными реагентами

Интересно отметить, что последовательная экстракция коры этанолом и пероксидом водорода приводит к усилению в спектре полосы при 1738 см^{-1} , т.е. окисление коры H_2O_2 приводит к образованию дополнительного количества карбоксильных и карбонильных групп в лигнине и гемицеллюлоз коры.

Таким образом, с помощью ИК-спектроскопии выявлены наиболее реакционноспособные функциональные группы в структуре коры, к которым относятся карбоксильные, карбонильных и сложноэфирные группы, содержащиеся в лигнине и гемицеллюлозах. Отмечено также, что наиболее существенные структурные изменения функционального состава коры наблюдаются при обработке коры пероксидом водорода и гидроксидом натрия.

Полученные образцы тестировали на сорбционную активность по йоду и метиленовому синему. Известно, что краситель метиленовый синий и йод являются модельными сорбатами и используются как «молекулярные

щупы» с размерами молекул 0,2 нм для йода и 1,5 нм для метиленового синего [21].

По величине сорбции йода можно судить о содержании в образце микропор с размерами эффективных диаметров 0,6–1,5 нм, а по сорбции метиленового синего – о содержании мезопор, имеющих большие размеры – 1,5–50 нм.

В таблице приведены результаты анализа по сорбционной активности исследованных образцов. Сорбционная активность по йоду коры лиственницы до и после экстракции имеет достаточно высокие величины (выше 150 мг/г). Данные по сорбции показывают, что наибольшей микропористостью по сравнению с другими обладает образец КЛ-NaOH.

Сорбционная активность (А) коры лиственницы до и после экстракции водой, этанолом, пероксидом водорода и гидроксидом натрия

Образец	$A_{\text{йод}}$, мг/г	$A_{\text{МС}^*}$, мг/г
КЛ	171,26	18,28
КЛ-Н ₂ О	158,78	59,59
КЛ-С ₂ Н ₅ ОН	183,88	64,18
КЛ-С ₂ Н ₅ ОН-Н ₂ О ₂	151,31	118,35
КЛ-NaOH	206,30	96,19

МС* – метиленовый синий.

Сорбционная активность по метиленовому синему достаточно высока у образцов, обработанных С₂Н₅ОН-Н₂О₂ и NaOH, т.е. в процессе экстракции этими реагентами можно увеличить доступность мезопористой поверхности коры молекулам данного вещества. Можно предположить, что формирование микро- и мезопористой поверхности проэкстрагированной коры происходит за счет как трансформации структуры лигнино-целлюлозной биомассы с образованием структур дальнего порядка, так и удаления веществ, содержащихся в лигнине и гемицеллюлозах коры.

Выводы

Показана возможность создания микро-, мезопористого сорбента путем обработки коры различными реагентами. Наилучшей сорбционной активностью по йоду обладает кора, обработанная 0,1%-ным раствором NaOH, а по метиленовому синему – кора, обработанная С₂Н₅ОН-Н₂О₂.

Установлено, что в процессе экстракции коры различными реагентами происходят перераспределение атомных структур и формирование структур дальнего порядка.

Выявлены наиболее реакционноспособные функциональные группы в структуре коры, к которым относятся карбоксильные, карбонильные и сложноэфирные группы, содержащиеся в лигнине и гемицеллюлозах. Отмечается, что наиболее существенные структурные изменения наблюдаются при последовательной обработке коры этанолом и пероксидом водорода.

да, которые приводят не только к трансформации лигнино-целлюлозной структуры и удалению наиболее реакционноспособных веществ, но и к образованию «новых» активных центров в виде карбоксильных и карбонильных групп в лигнине и гемицеллюлозах коры.

Литература

1. Barbu M., Paulitsch M. Development of wood-based products worldwide // *ProLigno*. 2015. № 11 (4). P. 104–109.
2. Lilja K., Loukola-Ruskeeniemi K. Wood-based bioeconomy solving global challenges. The Ministry of Economic Affairs and Employment of Finland, 2017. 64 p.
3. Pásztor Z., Mohácsiné I.R., Gorbacheva G., Börösök Z. The utilization of tree bark // *Bioresources*. 2016. № 11 (3). P. 7859–7888.
4. Kain G., Lienbacher B., Barbu M.-C., Richter K., Petutschnigg A. Larch (*Larix decidua*) bark insulation board: interactions of particle orientation, physical–mechanical and thermal properties // *European Journal of Wood and Wood Products*. 2018. № 76. P. 489–498.
5. Tudor E.M., Barbu M.C., Petutschnigg A., Réh R., Krišt'ák L. Analysis of larch-bark capacity for formaldehyde removal in wood adhesives // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2020. Vol. 17, № 764. P. 1–9.
6. Svoikin F., Birman A., Bacherikov I., Mater O., Bozhbov V. Perspectives of bark dump recycling at wood processing enterprises // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 817. Art. 012033.
7. Grazhdannikov A.E., Kornaukhova L.M., Rodionov V.I., Pankrushina N.A., Shults E.E., Fabiano-Tixier A.S., Popov S.A., Chemat F. Selecting a green strategy on extraction of birch bark and isolation of pure betulin using monoterpenes // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. № 6 (5). P. 6281–6288.
8. Rhazi N., Hannache H., Sesbou A., Charrier B., Pizzi A., Charrier F., Bouhtoury E. Green extraction process of tannins obtained from Moroccan *Acacia mollissima* barks by microwave: Modeling and optimization of the process using the response surface methodology RSM // *Arabian Journal of Chemistry*. 2019. № 12 (8). P. 2668–2684.
9. Veprikova E.V., Kuznetsova S.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Obtaining of organomineral fertilizers on the basis of wood bark (review) // *J. Siberian Federal University. Chemistry*. 2016. № 4 (9). P. 414–429.
10. Rudkovsky A.V., Fetisova O.Yu., Chesnokov N.V. Sorption of oil products by carbon sorbents from Siberian larch bark // *J. Siberian Federal University. Chemistry*. 2016. № 9. P. 109–118.
11. Ravber M., Knez Ž., Škerget M. Isolation of phenolic compounds from larch wood waste using pressurized hot water: extraction, analysis and economic evaluation // *Cellulose*. 2015. № 22 (5). P. 3359–3375.
12. Faggian M., Bernabè G., Ferrari S., Francescato S., Baratto G., Castagliuolo I., Dall'Acqua S., Peron G. Polyphenol-rich *Larix decidua* bark extract with antimicrobial activity against respiratory-tract pathogens: a novel bioactive ingredient with potential pharmaceutical and nutraceutical applications // *Antibiotics*. 2021. № 10 (7). P. 789.
13. Bianchi S., Krosiakova I., Janzon R., Mayer I., Saake B., Pichelin F. Characterization of condensed tannins and carbohydrates in hot water bark extracts of European softwood species // *Phytochemistry*. 2015. № 120. P. 53–61.
14. Baldan V., Sut S., Faggian M., Gassa E.D., Ferrari S., De Nadai G., Francescato S., Baratto G., Dall'Acqua S. *Larix decidua* bark as a source of phytoconstituents: an LC-MS study // *Molecules*. 2017. № 22. P. 1974.
15. Matsumae T., Horito M., Kurushima N., Yazaki Y. Development of bark-based adhesives for plywood: utilization of flavonoid compounds from bark and wood. II // *Journal of Wood Science*. 2019. № 65 (9). P. 1–9.

16. Wu Y., Wu J., Yang F., Tang C., Huang Q. Effect of H₂O₂ bleaching treatment on the properties of finished transparent wood // *Polymers*. 2019. № 11 (5). Art. 776.
17. Ahvenainen P., Kontro I., Svedström K. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials // *Cellulose*. 2016. № 23 (2). P. 1073–1086.
18. Алешина Л.А., Гуртова В.А., Мелех Н. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокмпозитов на их основе. Петрозаводск : Изд-во ПетрГУ, 2014. 240 с.
19. Lionetto F., Del Sole R., Cannoletta D., Vasapollo G., Maffezzoli A. Monitoring wood degradation during weathering by cellulose crystallinity // *Materials*. 2012. № 5. P. 1910–1922.
20. Dobrică I., Bugheanu P., Stănculescu I., Ponta C. FTIR spectral data of wood used in Romanian traditional village constructions // *Analele Universității din București – Chimie*. 2008. Vol. 17, № 1. P. 33–39.
21. Елифанцева Н.С., Симкин Ю.Я. Изменение химического состава древесины и свойств получаемых активных углей в зависимости от длительности сроков усыхания дерева // *Современные проблемы науки и образования*. 2008. № 4. С. 111–112.

Информация об авторах:

Цыганова Светлана Ивановна, кандидат химических наук, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: light@icct.ru

Веприкова Евгения Владимировна, кандидат технических наук, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: veprikova2@mail.ru

Левданский Александр Владимирович, кандидат химических наук, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: alexsander.l@mail.ru

Мазурова Елена Валентиновна, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: len.mazurova@yandex.ru

Таран Оксана Павловна, доктор химических наук, профессор, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: taran.op@icct.krasn.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 23, 6–18. DOI: 10.17223/24135542/23/1

S.I. Tsyganova, E.V. Veprikova, A.V. Levdansky, E.V. Mazurova, O.P. Taran

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia)*

Effect of extraction on the structure and sorption activity of larch bark

This paper presents the results to study the transformation of the structure of larch bark under the influence of “green” low-toxic solvents, such as H₂O, C₂H₅OH, H₂O₂ and NaOH which revealed the potential for using the bark as a sorbent for special purposes.

It was shown by X-ray phase analysis that a shift of the main reflection (002) towards large angles in the spectrum of the extracted bark is observed, which indicates

a decrease in the interplanar distances of crystal structures. The greatest transformation with the formation of long-range order structures is observed in the bark treated with hydrogen peroxide.

IR spectral analysis revealed "sensitive" functional groups in the structure of the bark which include carboxyl, carbonyl and ester groups contained in lignin and hemicelluloses. The intensity of the spectral bands of these groups decreases markedly in the spectra of the extracted bark. The most noticeable structural changes of functional composition are observed in the spectra of the bark extracted with hydrogen peroxide and sodium hydroxide.

Sorption activity for iodine has rather high values (more than 150 mg/g) for larch bark before and after extraction and indicate the presence of a microporous structure.

The sorption activity for methylene blue increases markedly after the extraction of larch bark. The maximum sorption activity (118 mg/g) is observed in the bark treated with hydrogen peroxide, which is 6.5 times higher than the sorption activity of the original bark. It is assumed that the formation of the mesoporous surface of the extracted bark occurs due to the "soft" transformation of the lignin-cellulose biomass with the formation of long-range order structures and the removal of substances contained in lignin and hemicelluloses of the bark.

The presented structural changes and values of sorption activity depending on the type of used extractant indicate the possibility of creating a micro-, mesoporous sorbent by treating the bark with hydrogen peroxide and sodium hydroxide which to the greatest extent contribute to the opening of the mesoporous surface of the bark.

Keywords: larch bark, extraction, structure, sorption activity, morphology.

References

1. Barbu M., Paulitsch M. Development of wood-based products worldwide. *ProLigno*. 2015, 11(4), 104–109.
2. Lilja K., Loukola-Ruskeeniemi K. Wood-based bioeconomy solving global challenges. The Ministry of Economic Affairs and Employment of Finland, 2017, 64 p.
3. Pásztozy Z., Mohácsiné I.R., Gorbacheva G., Börcsök Z. The utilization of tree bark. *Bio-resources*. 2016, 11(3), 7859–7888.
4. Kain G.; Lienbacher B.; Barbu M.-C.; Richter K., Petutschnigg A. Larch (*Larix decidua*) bark insulation board: interactions of particle orientation, physical–mechanical and thermal properties. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2018, 76, 489–498.
5. Tudor E. M., Barbu M. C., Petutschnigg A., Réh R., Krišt'ák L. Analysis of larch-bark capacity for formaldehyde removal in wood adhesives // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2020, 17, 764, 1–9.
6. Svoikin F., Birman A., Bacherikov I., Mater O., Bozhbov V. Perspectives of bark dump recycling at wood processing enterprises. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2020, 817, 012033.
7. Grazhdannikov A.E., Kornaukhova L.M., Rodionov V.I., Pankrushina N.A., Shults E.E., Fabiano-Tixier A.S., Popov S.A., Chemat F. Selecting a green strategy on extraction of birch bark and isolation of pure betulin using monoterpenes. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018, 6(5), 6281–6288.
8. Rhazi N., Hannache H., Sesbou A., Charrier B., Pizzi A., Charrier F., Bouhtoury E. Green extraction process of tannins obtained from Moroccan *Acacia mollissima* barks by microwave: Modeling and optimization of the process using the response surface methodology RSM. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(8), 2668–2684.
9. Veprikova E.V., Kuznetsova S.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Obtaining of organomineral fertilizers on the basis of wood bark (review). *J. Siberian Federal University. Chemistry*. 2016, 4 (9), 414–429.

10. Rudkovsky A.V., Fetisova O.Yu., Chesnokov N.V. Sorption of oil products by carbon sorbents from siberian larch bark. *J. Siberian Federal University. Chemistry.* 2016, 9, 109–118.
11. Ravber M., Knez Ž., Škerget M. Isolation of phenolic compounds from larch wood waste using pressurized hot water: extraction, analysis and economic evaluation. *Cellulose*, 2015, 22(5) 3359–3375.
12. Faggian M., Bernabè G., Ferrari S., Francescato S., Baratto G., Castagliuolo I., Dall'Acqua S., Peron G. Polyphenol-rich *Larix decidua* bark extract with antimicrobial activity against respiratory-tract pathogens: a novel bioactive ingredient with potential pharmaceutical and nutraceutical applications. *Antibiotics.* 2021, 10(7), 789.
13. Bianchi S., Kroslovakova I., Janzon R., Mayer I., Saake B., Pichelin F. Characterization of condensed tannins and carbohydrates in hot water bark extracts of European softwood species. *Phytochemistry*, 2015, 120, 53–61.
14. Baldan V., Sut S., Faggian M., Gassa E.D., Ferrari S., De Nadai G., Francescato S., Baratto G., Dall'Acqua S. *Larix decidua* bark as a source of phytoconstituents: an LC-MS study. *Molecules.* 2017, 22, 1974.
15. Matsumae T., Horito M., Kurushima N., Yazaki Y. Development of bark-based adhesives for plywood: utilization of flavonoid compounds from bark and wood. II // *Journal of Wood Science*, 2019, 65(9), 1–9.
16. Wu Y., Wu J., Yang F., Tang C., Huang Q. Effect of H₂O₂ bleaching treatment on the properties of finished transparent wood. *Polymers.* 2019, 11, 776.
17. Ahvenainen P., Kontro I., Svedström K. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials. *Cellulose*, 2016, 23(2), 1073–1086.
18. Aleshina L.A., Gurtova V.A., Melekh N. Структура и физико-химические свойства целлюлозы и нанокompозитов на их основе [Structure and physicochemical properties of celluloses and nanocomposites based on them]. *Petrozavodsk: Izd-vo PetrGU.* 2014, 240 p. (in Russian)
19. Lionetto F., Del Sole R., Cannoletta D., Vasapollo G., Maffezzoli A. Monitoring wood degradation during weathering by cellulose crystallinity. *Materials.* 2012, 5, 1910–1922.
20. Dobrică I., Bugheanu P., Stănculescu I., Ponta C. FTIR spectral data of wood used in Romanian traditional village constructions. *Analele Universității din București – Chimie.* 2008, 17, 1, 33–39.
21. Epifanceva N.S., Simkin YU.YA. Изменение химического состава древесины и свойств полухлещных активных углей в зависимости от длительности сроков усыхания дерева [Changes in the chemical composition of wood and the properties of the obtained active carbons, depending on the duration of the drying time of the tree]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya.* 2008, 4, 111–112. (in Russian)

Information about the authors:

Tsyganova Svetlana Ivanovna, Ph.D., Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: light@icct.ru

Veprikova Evgenia Vladimirovna, Ph.D., Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: veprikova2@mail.ru

Levdansky Alexander Vladimirovich, Ph.D., Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: alexsander.l@mail.ru, 660036

Mazurova Elena Valentinovna, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: len.mazurova@yandex.ru

Taran Oksana Pavlovna, director, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: taran.op@icct.krasn.ru

УДК 661.183.2

DOI: 10.17223/24135542/23/2

Н.М. Микова, О.Ю. Фетисова, И.П. Иванов, Н.В. Чесноков

*Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН
(г. Красноярск, Россия)*

Изучение термохимического превращения коры пихты в условиях ее активации соединениями калия¹

Исследован эффект модифицирующих добавок химических соединений на пиролиз органической биомассы коры пихты, на эффективность процесса и его избирательность, на свойства получаемых углеродных материалов. Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучено влияние соединений KCl и K_3PO_4 на процесс термического разложения исходной и модифицированной коры пихты и определены основные тепловые эффекты, сопровождающие данный процесс. Установлено, что добавки KCl практически не влияют на разложение гемицеллюлоз, но сдвигают максимум разложения целлюлозного пика в направлении снижения температуры к $340,9^\circ C$ по сравнению с необработанной корой ($357,5^\circ C$). K_3PO_4 способствует одновременному разложению гемицеллюлоз и целлюлозы в температурном интервале с максимумом при $277,8^\circ C$. В обоих случаях добавки KCl и K_3PO_4 снижают максимальную скорость потери массы, что приводит к большему выходу углеродных остатков: выход угля из исходной коры составляет 26,6%, в присутствии K_3PO_4 и KCl – 52,6 и 65% соответственно.

Изучено сравнительное влияние соединений калия KCl и K_3PO_4 на формирование пористой структуры углеродных материалов в процессе карбонизации при $800^\circ C$. Полученные, исходя из анализа изотерм адсорбции (метод БЭТ), данные о пористой структуре углеродных материалов свидетельствуют, что под влиянием соединений калия происходит лучшее развитие пористости по сравнению с необработанной корой. Модифицированные K_3PO_4 и KCl углеродные образцы имеют большую удельную поверхность ($S_{БЭТ}$ 284,6 и 499,3 m^2/g соответственно), чем полученные из исходной коры (239 m^2/g). Обработка коры KCl способствует формированию в углеродном образце микропористости со средним размером пор около 2,05 нм. Под влиянием K_3PO_4 в образце формируется преимущественно микро- / мезопористая структура, где средняя ширина пор составляет 4,31 нм.

Полученные результаты показывают перспективность использования соединений KCl и K_3PO_4 для получения углеродных материалов и адсорбентов с различной пористой структурой из доступного и недорогого природного источника – коры пихты.

Ключевые слова: *кора пихты, неорганические добавки, пиролиз, термогравиметрия, пористость*

¹ Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХТ СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, проект 0287-2021-0017. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Введение

Современные тенденции, направленные на ограничение использования разных видов ископаемого топлива, на фоне возрастающих потребностей общества в создании новых адсорбционных материалов делают актуальными способы их получения на основе возобновляемого природного сырья, в частности древесной биомассы [1, 2]. Возрастает интерес к использованию коры хвойных видов деревьев как важнейшего компонента биомассы в качестве перспективного лигноцеллюлозного источника органического углерода, который имеет значительный потенциал для устойчивого производства пористых углеродных материалов и углеродных адсорбентов благодаря доступности, относительно невысокой стоимости, низкой зольности.

Пиролиз является одной из наиболее распространенных технологий конверсии биомассы в биоугольные и углеродные материалы. Исследование влияния модифицирующих добавок химических соединений на пиролиз органической биомассы может помочь в решении проблем эффективности процесса и его избирательности [3–5]. Термогравиметрический анализ (ТГ/ДТГ) является ключевым методом изучения процесса термохимического разложения биомассы и служит доступным способом прогнозирования его перспективности. С помощью термического анализа можно обеспечить быструю предварительную оценку каталитического воздействия добавок на пиролиз биомассы [4]. Изучение воздействия неорганических соединений на реакции пиролиза и на свойства получаемых активированных углеродных материалов представляет значительный интерес.

Многие соединения щелочных металлов, особенно калия (гидрокиды, карбонаты), являются хорошими активаторами процесса пиролиза углеродсодержащих предшественников для получения высокопористых углеродных материалов [5–8]. Несмотря на то, что в литературе имеется достаточно сведений о каталитическом влиянии добавок соединений калия, эта информация порой противоречива [9, 10]. В общем случае калиевые соли слабых кислот, как правило, усиливают каталитическое действие при газификации, а соли сильных кислот являются плохими катализаторами. Однако связанные с катионом анионы могут конкурировать с действием катиона при формировании активных центров газификации углерод – щелочной металл, усиливая или подавляя его эффективность [10]. Имеющаяся информация указывает, что процесс активации лигноцеллюлозного предшественника различными по природе соединениями калия является сложным.

Это выступает побудительным мотивом к проведению исследования сравнительного влияния различных соединений калия на формирование пористой структуры углеродных материалов в процессе карбонизации. Выбор реагентов обусловлен тем, что калий является одним из наиболее распространенных катионов, которые естественным образом встречаются в природной древесине. Кроме того, термическое поведение древесной коры пихты, часто встречающейся в лесах многих стран, систематически не изучалось.

Статья посвящена изучению термохимического превращения коры пихты, модифицированной различными соединениями калия, и изучению пористой структуры полученных углеродных продуктов. Используемый в работе метод модифицирования коры пихты основывался на введении различных соединений калия в исходный материал с последующей карбонизацией и активацией композиции при температуре 800°C. Применение соединений калия в растворенном состоянии облегчает проникновение реагента внутрь материала и позволяет обеспечить относительно однородное распределение наносимого вещества не только по поверхности, но и по всему объему [11].

Цель настоящей работы – сопоставление влияния природы соединений с одноименным катионом калия на термохимическое превращение коры пихты в условиях неизотермического (прямого) пиролиза и на формирование пористой структуры полученных углеродных материалов.

Объекты и методы исследования

Кора пихты сибирской (*Abies sibirica* L.), отобранная с деревьев, произрастающих в окрестностях Красноярска, была взята как исходный материал, без какой-либо предварительной химической обработки. Использовали кору (фракция 0,25–0,50 мм) усредненного химического состава (% мас): целлюлоза – 18,5; лигнин – 28,8; гемицеллюлозы – 18,5, экстрактивные – 30,1; зола – 1,8.

В качестве К-содержащих агентов использовали аналитически чистые соединения KCl, K₃PO₄ (х.ч.); растворы требуемой концентрации готовили с применением дистиллированной воды. Модифицирование коры пихты различными соединениями калия осуществляли путем импрегнирования исходного материала (по влагоемкости) с водными растворами соединений калия при одинаковом массовом соотношении (1:0,5). Высушенные модифицированные образцы были названы в соответствии с используемым активатором: КП/KCl, КП/K₃PO₄. В качестве образца сравнения использовали кору пихты (КП) без всякого дополнительного нанесения металла.

Карбонизацию исходных и К-модифицированных образцов осуществляли в проточном реакторе в потоке аргона со скоростью нагрева 10 град./мин, время выдержки образцов при конечной температуре составляло 1 ч. Карбонизованные образцы от неорганических примесей последовательно отмывали горячей дистиллированной водой (70°C), 5 М раствором HCl, затем снова водой до нейтральной pH промывных вод. Контроль над отсутствием ионов Cl в фильтрате проводили с 0,5%-ным раствором AgNO₃. Полученная в холостом опыте кора обозначена АКП, а активированные углеродные образцы были названы АКП/KCl, АКП/K₃PO₄.

Удельную поверхность активированных образцов по методу BET определяли по адсорбции азота (77 К) в диапазоне относительных давлений P/P₀ от 0,005 до 0,995 на анализаторе ASAP 2020 (Micrometric, США). Данные о пористой структуре получены на основании анализа изотерм ад-

сорбции азота. Перед измерениями образцы предварительно тренировали при 300°C и остаточном давлении 0,001 мм рт. ст. в течение 12 ч.

Термогравиметрический анализ был выполнен с использованием прибора Netzsch STA 449F1, аналитические условия: скорость нагрева образца 10 град./мин в атмосфере аргона, температурный интервал от 30 до 800°C.

Сорбционную активность по бензолу оценивали по способности образцов поглощать пары в стационарных условиях равновесного заполнения пор при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Проведенные термогравиметрические исследования представлены, исходя из сравнения превращения исходной коры с образцами, импрегнированными солями KCl и K₃PO₄. На рис. 1, а приведены производные термогравиметрических кривых потери массы (ДТГ-кривые), позволяющие определить температуры, при которых отмечены максимальные скорости термического разложения образцов коры, импрегнированных соединениями KCl и K₃PO₄. Обращает внимание резкое отличие температур разложения образцов КП/KCl и КП/K₃PO₄ от необработанной исходной коры (КП) на начальном этапе. Так, если для исходной коры 3%-ная убыль массы, связанная с преимущественным удалением влаги и термически нестойких низкомолекулярных компонентов, наступает к 140°C, то для модифицированного KCl образца – лишь при температуре, близкой к 200°C.

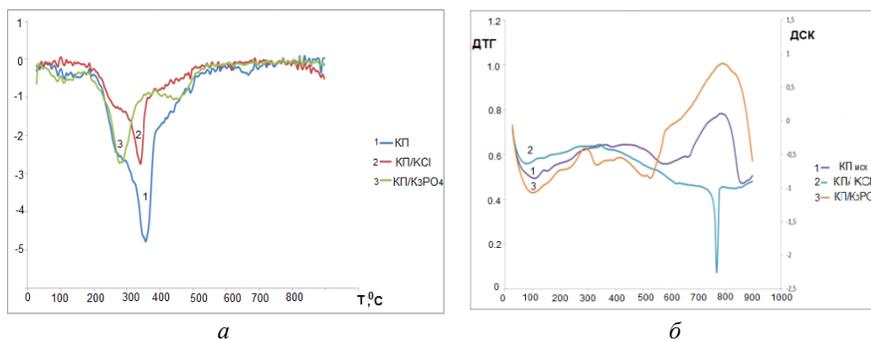


Рис. 1. ДТГ и ДСК-зависимости терморазложения образцов исходной коры пихты и образцов коры, импрегнированной солями KCl и K₃PO₄: а – ДТГ-кривые исходной коры пихты (1), коры, модифицированной KCl (2) и K₃PO₄ (3); б – ДСК-кривые исходной коры пихты (1), коры, модифицированной KCl (2) и K₃PO₄ (3)

В случае образца КП/K₃PO₄ температура начальной (3%-ной) потери массы, напротив, наступает раньше – при 115°C. Возможно, более ранняя убыль веса связана с удалением кристаллизационной воды, входящей в состав образующихся в процессе импрегнирования кристаллогидратов вида K₃PO₄ · nH₂O. Также вероятно, что интенсивное удаление из коры

адсорбированной и связанной воды происходит вследствие сильного дегидратирующего влияния ортофосфата калия.

На кривых ДСК (рис. 1, б) этой стадии потери веса рассматриваемыми образцами отвечают эндотермические пики с максимумами при ~ 90 – 116°C .

Основной процесс термического разложения для рассматриваемых образцов становится более интенсивным после 200°C , усиливается к $\sim 360^\circ\text{C}$ и в основном завершается к 520°C . В табл. 1 представлены основные характеристики процесса терморазложения исследуемых образцов: условные интервалы, в которых наблюдается преимущественное разложение материала, максимальные скорости потери массы вещества ($V_{\text{макс}}$), температуры максимальной убыли массы ($T_{\text{макс}}$), относительная потеря веса в данном температурном интервале (Δm).

Т а б л и ц а 1

Характеристика основных параметров терморазложения (аргон, $10^\circ\text{C}/\text{мин}$)

<i>Кора пихты исходная</i>			
Интервал, $^\circ\text{C}$	140–280	280–400	400–520
$V_{\text{макс}}$, $\%/ \text{мин}$	–1,01	–3,93	–1,08
$T_{\text{макс}}$, $^\circ\text{C}$	~ 260	357,5	460
Δm , $\%$	14,30	38,60	12,6
<i>Кора пихты / KCl</i>			
Интервал, $^\circ\text{C}$	200–280	280–380	380–500
$V_{\text{макс}}$, $\%/ \text{мин}$	–1,25	–2,74	–0,58
$T_{\text{макс}}$, $^\circ\text{C}$	263	340,9	–
Δm , $\%$	6,90	16,41	7,0
<i>Кора пихты / K_3PO_4</i>			
Интервал, $^\circ\text{C}$	117–240	240–360	360–520
$V_{\text{макс}}$, $\%/ \text{мин}$	–0,60	–2,72	–1,12
$T_{\text{макс}}$, $^\circ\text{C}$	–	277,8	440,4
Δm , $\%$	7,20	23,05	13,25

В основном диапазоне термического разложения исходной коры между 280 и 400°C самая значительная убыль массы ($23,6\%$) происходит в интервале 320 – 380°C со скоростью $-3,93\%/ \text{мин}$ и с максимумом скорости разложения при $357,5^\circ\text{C}$. Кора, обработанная KCl, показывает качественно подобное поведение при термодеструкции, что говорит о сравнительно однотипном характере разложения компонентов лигноцеллюлозной биомассы. Отвечающий интервалу температур между 220 и 380°C относительно узкий и симметричный профиль на кривой ДТГ образца КП/KCl обнаруживает сдвиг «целлюлозного» пика в направлении снижения температуры к $340,9^\circ\text{C}$ [12]. При этом положение максимума на плече гемицеллюлоз (263°C) практически не изменилось. Основному этапу деструкции отвечала скорость распада $-2,74\%/ \text{мин}$. Снижение максимальной скорости потери массы под влиянием KCl сопровождается уменьшением потери массы по сравнению с необработанной корой ($16,41$ против $38,6\%$) и, соответственно, увеличением выхода угля.

На кривых ДСК (см. рис. 1, б), описывающих на данной стадии экзотермический характер выделения летучих продуктов распада, регистрируются пики при $360,8^{\circ}\text{C}$ для исходной КП и при 341°C – для КП/КСI.

ДТГ-кривые разложения коры, обработанной K_3PO_4 , показывают наличие двух пиков: основного, с максимумом потери массы вещества при температуре $277,8^{\circ}\text{C}$ и плечом около 341°C , и менее интенсивного – при $440,4^{\circ}\text{C}$. Преимущественное разложение образца КП/ K_3PO_4 с потерей массы 23,05% происходит в основном температурном диапазоне $240\text{--}360^{\circ}\text{C}$ с максимальной скоростью $-2,72\ \%/ \text{мин}$, близкой к скорости разложения КП/КСI.

На кривой ДСК этому этапу разложения отвечает экзотермический максимум при 310°C , обусловленный преимущественным разложением гемицеллюлоз и целлюлозы.

Проведенное сравнение эффекта добавок КСИ и K_3PO_4 показало, что обе соли в основном температурном интервале понижают температуру, при которой происходит преимущественное разложение целлюлозы, снижают максимальную скорость потери массы и тем самым промотируют образование угля.

Однако их различное воздействие на пиролитическое разложение коры состоит в том, что КСИ практически не оказывает влияния на пиролиз гемицеллюлоз, которые проявлялись широким плечом на кривой ДТГ при $\sim 260^{\circ}\text{C}$, как и в случае исходной коры. Однако, по-видимому, КСИ оказывает действие на деструкцию лигнина, сдерживая скорость его распада. Об этом говорит снижение потери массы (7,0%) и замедление средней скорости ее убыли ($-0,53\ \%/ \text{мин}$) при дальнейшем повышении температуры вплоть до 520°C . Процесс протекает без выраженных тепловых экстремумов.

Эффект присутствия активатора K_3PO_4 выражается в понижении температуры разложения полисахаридов в целом [13]. При этом пики целлюлозы и гемицеллюлоз на кривой ДТГ практически сливаются в один с максимумом при $277,8^{\circ}\text{C}$ и неявно различимым плечом около 340°C . Добавка K_3PO_4 оказывает влияние и на последующий процесс разложения вещества в интервале $360\text{--}520^{\circ}\text{C}$, ускоряя разложение лигнина. На кривой ДТГ имеется широкий пик скорости потери массы $-1,12\ \%/ \text{мин}$ при $440,4^{\circ}\text{C}$, а на ДСК – пик экзотерма при 420°C , свойственный лигнину [12]. Подобное влияние добавок K_3PO_4 на примере термического разложения лигноцеллюлозных материалов отмечалось в работе [14], где было показано, что K_3PO_4 способствует разложению лигнина с образованием фенолов.

Для образца не модифицированной калием коры разложение продолжается со скоростью потери массы $-1,08\ \%/ \text{мин}$ и сопровождается экзотермом на кривой ДСК при $434,3^{\circ}\text{C}$, что может характеризовать температурный максимум разложения лигнина [12, 14].

К 520°C большая часть вещества в сравниваемых образцах оказывается подвергнутой термическому разложению и превращению. Далее, до $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$, процесс убыли массы всеми образцами замедляется (до $-0,12\text{--}0,3\ \%/ \text{мин}$) ввиду

формирования термически более стабильных продуктов термоллиза и в целом завершается к 700°C образованием углеродных остатков из КП/К₃РО₄ около 52,6%, в случае образца КП/КСl – 65%, а из исходной коры – 26,6%. Таким образом, соли КСl и К₃РО₄, снижая выход летучих веществ на основном этапе терморазложения, способствуют увеличению выхода твердого продукта.

Широкий эндотермический пик на ДСК-кривой образца исходной КП при 584°C может характеризовать процесс коксообразования в структуре угольной матрицы (см. рис. 1, б). При 775°C на ДСК образца КП/КСl в эндотермической области обнаруживается узкий интенсивный пик плавления и испарения КСl [15]. Пик высокой интенсивности на ДСК-кривой образца КП/К₃РО₄ с максимумом при 780°C, возможно, характеризует превращение и разложение смеси орто- и полифосфорных соединений.

Таким образом, под действием обработки коры пихты хлоридом калия происходит как уменьшение (сжатие) основного диапазона разложения сырья, так и сдвиг температурного максимума разложения в сторону меньших температур на 16,6°C по сравнению с исходной КП. При этом в рассматриваемом диапазоне температур К₃РО₄ оказывал большее влияние на температуру сдвига экзотермического пика, чем КСl (277,8 против 340,9°C). Снижение температуры потери веса при пиролизе благоприятно для образования полуккокса.

Проведено изучение действия соединений калия на развитие пористости в результате термической активации (800°C) импрегнированных КСl и К₃РО₄ образцов коры. На рис. 2 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота (метод БЭТ), снятые при 77 К на углеродных образцах из исходной и активированной соединениями калия коры пихты.

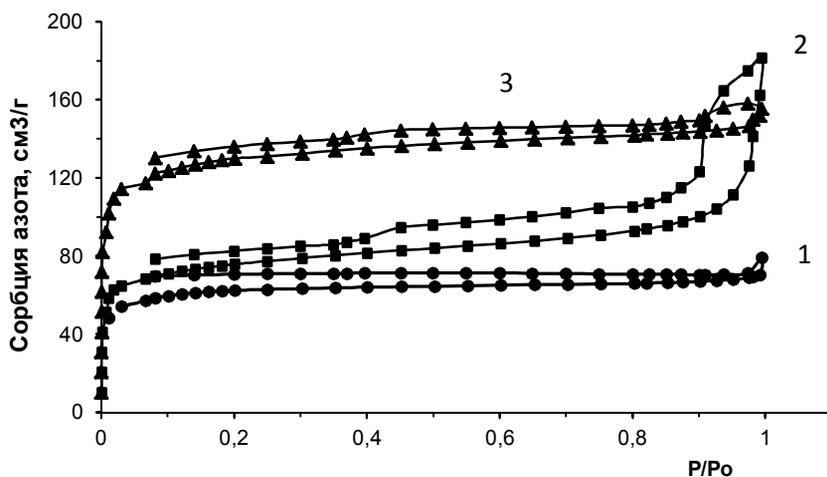


Рис. 2. Изотермы сорбции-десорбции азота на углеродных образцах из коры пихты:
 1 – исходная; 2 – активированная К₃РО₄;
 3 – активированная КСl

Образцы как исходной, немодифицированной коры (АКП), так и обработанной хлоридом калия (АКП/КСl) показывают изотерму I типа, характеризующую микропористую структуру [16]. Образец АКП/К₃РO₄ имеет изотерму, свойственную мезопористым веществам (IV тип). В табл. 2 представлены результаты изучения пористости карбонизованных образцов из коры пихты, полученные на основании анализа изотерм адсорбции азота при 77 К.

Т а б л и ц а 2

Характеристика параметров пористости образцов коры

Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	S _{микро} , м ² /г	V _{общ} , см ³ /г	V _{микро} /V _{мезо} , см ³ /г	D _{микро} /D _{мезо} , нм	Сорбция C ₆ H ₆ , мг/г
АКП/ исх.	239,0	228,3	0,12	0,09/0,03	2,05/13,2	0,11
АКП/ К ₃ РO ₄	284,6	234,7	0,28	0,10/0,18	3,94/20,1	0,21
АКП/ КSl	499,3	428,2	0,24	0,18/0,04	1,96/8,05	0,27

Данные о пористой структуре активированных соединениями калия образцов свидетельствуют, что наиболее развитую удельную поверхность (S_{БЭТ}) имеет образец коры, активированный КSl (499,3 м²/г). В этом образце относительная доля объема микропор составляет 75,0%, а средний размер микропор – 1,96 нм. Менее заметное влияние на формирование пористой структуры оказал К₃РO₄, возможно, ввиду его удержания в углеродной матрице и ее уплотнения. АКП/К₃РO₄ – это пористый объект со значительной долей мезопор, которых почти вдвое больше, чем микропор (64,3%). Рост величины удельной поверхности S_{БЭТ} в присутствии К₃РO₄ сопровождается увеличением размера средней ширины пор от 2,05 до 3,94 нм. Следует отметить, что S_{БЭТ} карбонизованной при 800°С коры пихты при отсутствии ее обработки соединениями калия составляет около 239 м²/г.

Развитие пористости в углеродных образцах находится в хорошем соответствии со степенью активирования и характеризуется более чем двукратным повышением сорбционной способности к поглощению паров бензола у образцов К-модифицированной коры пихты (0,21–0,27 мг/г).

Таким образом, полученные в работе результаты показывают, что соли КSl и К₃РO₄ могут значительно влиять на процесс термического разложения коры пихты, ускоряя или подавляя отдельные стадии пиролиза. Введение добавок соединений калия является гибким методом регулирования процесса пиролиза с целью терморазложения коры в желаемом направлении и формирования пористости в получаемых активированных углеродных продуктах.

Заключение

Методом ТГ/ДТА изучена взаимосвязь между интенсивностью потери массы вещества и степенью терморазложения исходной и модифициро-

ванной соединениями KCl и K₃PO₄ коры пихты. ДСК-анализом определены основные тепловые эффекты, сопровождающие процесс пиролиза.

Выяснено, что под действием обработки коры KCl наблюдается сдвиг температурного максимума разложения на 16,6°C в сторону меньших температур (340,9°C) по сравнению с необработанной корой (357,5°C). Высказано предположение, что KCl практически не оказывает влияния на пиролиз гемицеллюлоз, однако сдерживает разложение лигнина.

Присутствие K₃PO₄ способствует более раннему разложению полисахаридов; пики целлюлозы и гемицеллюлоз на кривой ДТГ практически сливаются в один с максимумом при 277,8°C. Разложение лигнина под влиянием K₃PO₄ происходит более интенсивно.

Показано, что добавки KCl и K₃PO₄ понижают температуру преимущественного разложения целлюлозы, снижают максимальную скорость потери массы и тем самым способствуют большему выходу углеродных остатков: в случае образцов из КП/K₃PO₄ около 52,6%, КП/KCl – 65%, а из исходной коры – 26,6%.

Из анализа изотерм адсорбции азота при 77 К получены данные о пористой структуре активированных соединениями калия образцов коры, карбонизованных при 800°C. Образец АКП/KCl является микропористым, со средним размером пор около 1,96 нм; образец АКП/K₃PO₄ – преимущественно микро-/мезопористым, со средней шириной пор 3,94 нм. Модифицированные K₃PO₄ и KCl образцы коры имеют большую удельную поверхность (S_{БЭТ} 284,6 и 499,3 м²/г соответственно) по сравнению с немодифицированной корой (239 м²/г).

Литература

1. Gasparatos A., Doll C.N.H., Esteban M., Ahmed A., Olang T.A. Renewable energy and biodiversity: implications for transitioning to a Green Economy // *Renew Sustain Energy Rev.* 2017. Vol. 70. P. 161–84.
2. Jakobsen S., Clausen T.H. Innovating for a greener future: the direct and indirect effects of firms' environmental objectives on the innovation process // *J. Clean Prod.* 2015. Vol. 128. P. 131–141.
3. Kan T., Strezov V., Evans T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters // *Renew Sustain Energy Rev.* 2016. Vol. 57. P. 1126–1140.
4. Фетисова О.Ю., Микова Н.М., Чесноков Н.В. Кинетическое исследование термического разложения этаноллигнинов пихты и осины // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60, № 3. С. 1–8.
5. Eom I.Y., Kim J.Y., Kim T.S., Lee S.M., Choi D., Choi I.G., Choi J.W. Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass // *Bioresour. Technol.* 2012. Vol. 104. P. 687–694.
6. Xiao Sh., Huang J., Lin C., Xie A., Lin B., He L., Sun D. Porous carbon derived from rice husks as sustainable bioresources: Insights into the role of micro/mesoporous hierarchy in Co₃O₄/C composite for asymmetric supercapacitors // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2020. Vol. 291. P. 109709.
7. Hwang H., Oh S., Cho I.G., Choi J.W. Fast pyrolysis of potassium impregnated poplar wood and characterization of its influence on the formation as well as properties of pyrolysis products // *Bioresour Technol.* 2013. Vol. 150. P. 359–366.

- Lillo-Rodenas M.A., Marco-Lozar J.P., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide // *J. Anal Appl Pyrolysis*. 2007. Vol. 80. P. 166–174.
- Zhou W., Bai B., Chen G., Ma L., Jing D., Yan B. Study on catalytic properties of potassium carbonate during the process of sawdust pyrolysis // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. P. 13829–13841.
- Chen M.Q., Wang J., Zhang M.X., Chen M.G. Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating // *J. Anal Appl Pyrolysis*. 2008. Vol. 82. P. 145–150.
- Liu Z., Ling L., Qiao W., Lu Ch., Wu D., Liu L. Effect of various metals and their loading methods on the mesopore formation in pitch-based spherical activated carbon // *Carbon*. 1999. Vol. 37. P. 1333–1335.
- Patwardhan P.R., Satrio J.A., Brown R.C., Shanks B.H. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose // *Bioresour Technol*. 2010. Vol. 101. P. 4646–4655.
- Chia-Wen Peng, Han Chien Lin. Japanese cedar (*Cryptomeria japonica*) ash as a natural activating agent for preparing activated carbon // *J. Wood Sci*. 2015. Vol. 61. P. 316–325. DOI: 10.1007/s10086-015-1463-1.
- Lu Q., Zhang Z.B., Yang X.C., Dong C.Q., Zhu X.F. Catalytic fast pyrolysis of biomass impregnated with K_3PO_4 to produce phenolic compounds: analytical Py-GC/MS study // *J. Anal Appl Pyrolysis*. 2013. Vol. 104. P. 139–145.
- Chen Ch., Luo Z., Yu Ch., Wang T., Zhang H. Transformation behavior of potassium during pyrolysis of biomass // *RSC Adv*. 2017. Vol. 7. P. 31319–31326.
- Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М. : Мир, 1984. 306 с.

Информация об авторах:

Микова Надежда Михайловна, кандидат химических наук, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: nm@icct.ru

Фетисова Ольга Юрьевна, кандидат технических наук, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: fetisova@icct.ru

Иванов Иван Петрович, кандидат технических наук, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: ivanov@icct.ru

Чесноков Николай Васильевич, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: cnv@ksc.krasn.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 23, 18–29. DOI: 10.17223/24135542/23/2

N.M. Mikova, O.Yu. Fetisova, I.P. Ivanov, N.V. Chesnokov

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Federal Research Center KSC SB RAS, (Krasnoyarsk, Russia)*

**Study of thermochemical transformation of fir bark under conditions
of its activation by potassium compounds**

The effect of modifying additives of chemical compounds on the pyrolysis of organic biomass of the fir bark, on the efficiency of the process and its selectivity, on the

properties of the obtained carbon materials has been investigated. Thermogravimetry (TG / DTG) and differential scanning calorimetry (DSC) have been used to study the effect of KCl and K_3PO_4 compounds on the thermal decomposition of the original and modified fir bark and determine the main thermal effects accompanying this process. As a result of the studies carried out, it was found that KCl additives practically do not affect the decomposition of hemicelluloses, but they shift the maximum decomposition of the cellulose peak in the direction of decreasing temperature to 340.9 °C compared to untreated bark (357.5 °C). K_3PO_4 promotes the simultaneous decomposition of hemicelluloses and cellulose in the temperature range with a maximum at 277.8 °C. In both cases, the additions of KCl and K_3PO_4 reduce the maximum rate of weight loss, that leads to a higher yield of carbon residues: the yield of coal from the original fir bark is 26.6%, in the presence of K_3PO_4 and KCl it is 52.6 and 65%, respectively.

The comparative effect of potassium compounds KCl and K_3PO_4 on the formation of the porous structure of carbon materials during carbonization at 800 °C was studied. Obtained on the basis of the analysis of adsorption isotherms (BET method), data on the porous structure of carbon materials indicate that under the influence of potassium compounds, a better development of porosity occurs in comparison with untreated bark. Carbon samples modified with K_3PO_4 and KCl have, respectively, a larger specific surface area (S_{BET} 284.6 and 499.3 m² / g) than those obtained from the original bark (239 m² / g). The treatment of the bark with KCl promotes the formation of microporosity in the carbon sample with an average pore size of about 2.05 nm. Under the influence of K_3PO_4 , a predominantly micro- / mesoporous structure is formed in the sample, where the average pore width is 4.31 nm.

The results obtained in this work show that the use of KCl and K_3PO_4 compounds is promising for the production of carbon materials and adsorbents with different porous structures from an available and inexpensive natural source - fir bark.

Keywords: fir bark, inorganic additives, pyrolysis, thermogravimetry, porosity.

References

1. Gasparatos A.; Doll C.N.H.; Esteban M.; Ahmed A.; Olang T.A. Renewable energy and biodiversity: implications for transitioning to a Green Economy. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017. V.70. P. 161–84.
2. Jakobsen S.; Clausen T.H. Innovating for a greener future: the direct and indirect effects of firms' environmental objectives on the innovation process. *J. Clean Prod*, 2015. V.128. P.131–141.
3. Kan T.; Strezov V.; Evans T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016. V.57. P. 1126–40.
4. Fetisova O.Yu.; Mikova N.M.; Chesnokov N.V. A Kinetic Study of the Thermal Degradation of Fir and Aspen Ethanol Lignins. *Kinetics and Catalysis*, 2019, Vol. 60(3), pp. 273–280. DOI: 10.1134/S0023158419030054. *In Russian*
5. Eom I.Y.; Kim J.Y.; Kim T.S.; Lee S.M.; Choi D.; Choi I.G.; Choi J.W. Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.*, 2012. V. 104. P. 687–694.
6. Xiao Sh., Huang J., Lin C., Xie A., Lin B., He L., Sun D. Porous carbon derived from rice husks as sustainable bioresources: Insights into the role of micro/ mesoporous hierarchy in Co3O4/C composite for asymmetric supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020. V. 291. P. 109709.
7. Hwang H.; Oh S.; Cho I.G.; Choi J.W. Fast pyrolysis of potassium impregnated poplar wood and characterization of its influence on the formation as well as properties of pyrolysis products. *Bioresour Technol.*, 2013. V.150. P. 359–66.

8. Lillo–Rodenas M.A.; Marco-Lozar J.P.; Cazorla–Amoros D.; Linares–Solano A. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide. *J. Anal Appl Pyrolysis*, 2007. V. 80. P. 166–174.
9. Zhou W., Bai B., Chen G., Ma L., Jing D., Yan B. Study on catalytic properties of potassium carbonate during the process of sawdust pyrolysis. *International journal of hydrogen energy*, 2018. V. 43. P. 13829–13841.
10. Chen M.Q.; Wang J.; Zhang M.X.; Chen M.G. Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating. *J. Anal Appl Pyrolysis*, 2008. V. 82. P. 145–150.
11. Liu Z., Ling L., Qiao W., Lu Ch., Wu D., Liu L. Effect of various metals and their loading methods on the mesopore formation in pitch-based spherical activated carbon. *Carbon*, 1999. V. 37. P. 1333–1335.
12. Patwardhan P.R., Satrio J.A., Brown R.C., Shanks B.H. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. *Bioresour. Technol.*, 2010. V.101. P. 4646–4655.
13. Chia-Wen Peng; Han Chien Lin. Japanese cedar (*Cryptomeria japonica*) ash as a natural activating agent for preparing activated carbon. *J. Wood Sci*, 2015. V. 61. P. 316–325.
14. Lu Q.; Zhang Z.B.; Yang X.C.; Dong C.Q.; Zhu X.F. Catalytic fast pyrolysis of biomass impregnated with K₃PO₄ to produce phenolic compounds: analytical Py-GC/MS study. *J. Anal Appl Pyrolysis*, 2013. V. 104. P. 139–145.
15. Chen Ch., Luo Z., Yu Ch., Wang T., Zhang H. Transformation behavior of potassium during pyrolysis of biomass. *RSC Adv.*, 2017. V. 7. P. 31319–31326.
16. Gregg S.J.; Sing K.S.W. Adsorption, Surface area and Porosity. Academic Press, M: «Mir». 1984. – 306 p.

Information about the authors:

Mikova Nadezhda Mikhailovna, Ph.D., Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: nm@icct.ru
Fetisova Ol'ga Yur'evna, Ph.D., Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: fetisova@icct.ru
Ivanov Ivan Petrovich, Ph.D., Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: ivanov@icct.ru
Chesnokov Nikolay Vasil'evich, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: cnv.@ksc.krasn.ru

УДК 546(571.289.863.22)
DOI: 10.17223/24135542/23/3

Ш.Г. Мамедов¹, Р.А. Исмаилова², Д.С. Аждарова¹

¹ *Институт катализа и неорганическая химии им. академика М.Ф. Нагиева
Национальной Академии наук Азербайджана (г. Баку, Азербайджан)*

² *Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
(г. Баку, Азербайджан)*

Исследование сплавов системы $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$

Сульфиды сурьмы и серебра с германием привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их применения в качестве функциональных материалов. В последние годы большое количество исследований было посвящено физическим свойствам халькогенидов $A^V B^{VI}$ благодаря их широкому использованию в оптоэлектронных устройствах. Поэтому наше исследование посвящено изучению химического взаимодействия в системе $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ и построению фазовой диаграммы.

Сплавы для исследования системы $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ синтезировали из лигатур Ag_2GeS_3 и Sb_2S_3 , которые, в свою очередь, были синтезированы из элементарных компонентов чистотой не менее 99,999% в откачанных кварцевых ампулах в однозонной печи при температурах 1 100 и 825 К. Поликристаллические образцы сплавов системы $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ получали расплавлением исходных сульфидов в откачанных кварцевых ампулах при температуре 825–1 100 К в течение 3 ч. С помощью методов дифференциально-термического, рентгенофазового, микроструктурного анализа, а также измерения микротвердости и плотности изучены фазовые равновесия в системе $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$.

На основании полученных результатов построена диаграмма состояния системы $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$. Установлено, что система $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ является квазибинарным сечением квазитройной системы $Ag_2S-GeS_2-Sb_2S_3$ и относится к эвтектическому типу. Растворимость на основе Sb_2S_3 при комнатной температуре достигает 10 мол. % Ag_2GeS_3 , а на основе тимогерманата серебра $Ag_2GeS_3 - 3$ мол. % Sb_2S_3 . Твердые растворы на основе Sb_2S_3 кристаллизуются в ромбической сингонии, и с увеличением концентрации тимогерманата серебра параметры кристаллической решетки увеличиваются.

Ключевые слова: $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$, фазовая диаграмма, система, эвтектика, твердый раствор, рентгенофазовый анализ

Введение

Сульфиды сурьмы и серебра с германием привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их применения в качестве функциональных материалов [1–8]. В последние годы большое количество исследований было посвящено физическим свойствам халькогенидов $A^V B^{VI}$ благодаря их широкому применению в оптоэлектронных устройствах. Среди доступных халькогенидов чистые и легированные тонкие пленки Sb_2S_3 используются для преобразования солнечной энергии, в термоэлектриче-

ских технологиях охлаждения и в качестве фотопроводящей мишени для телевидения [9–19].

Для разработки физико-химических основ получения новых сложных халькогенидных фаз исследованы фазовые равновесия $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$.

Соединение Sb_2S_3 плавится конгруэнтно при 820 К и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,20$, $b = 11,28$, $c = 2,83 \text{ \AA}$ [20–25].

Фазовая диаграмма системы Ag_2S-GeS_2 изучена в работах [4, 6, 7, 19, 24–31]. Методами дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализа установлено, что в этой системе образуются три кристаллические фазы: Ag_8GeS_6 , Ag_4GeS_4 (ромбическая сингония Пр.г $Pna2_1$, $a = 5,137$, $b = 7,483$, $c = 5,90 \text{ \AA}$; триклинная сингония $a = 9,072$, $b = 4,12$, $c = 3,346 \text{ \AA}$, $\alpha = 95,90^\circ$, $\beta = 92,63^\circ$, $\gamma = 74,96^\circ$) и Ag_2GeS_3 (ромбическая сингония, Пр.г $Cmc2_1$, $a = 11,79$, $b = 7,064$, $c = 6,338 \text{ \AA}$) [19]. Ag_2GeS_3 и Ag_8GeS_6 , плавящиеся конгруэнтно при (921 ± 5) , $(1\ 223 \pm 5)$ К, являются диморфными с температурами фазовых превращений 579 и 500 К соответственно. Количество формульных единиц 4, а количество атомов в элементарной ячейке равно 12. Рассчитанная плотность $\rho = 4,82 \text{ г/см}^3$. Соединение Ag_4GeS_4 образуется по перитектической реакции $Ж + Ag_8GeS_6 \leftrightarrow Ag_4GeS_4$ при $(1\ 013 \pm 5)$ К. В работах [4, 30, 31] при изучении фазовой диаграммы квазибинарного разреза GeS_2-Ag_2S подтверждено существование в этой системе двух тройных соединений Ag_2GeS_3 , Ag_8GeS_6 .

При исследовании тройной системы $Ag-Ge-S$ обнаружено два соединения – Ag_8GeS_6 и $Ag_{10}Ge_3S_{11}$ [25]. $Ag_{10}Ge_3S_{11}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии Пр.г Cc или $C2/c$, аналогично по составу соединению с кремнием $Ag_{10}Si_3S_{11}$. Дальнейшее исследование монокристалла показало, что параметры решетки: Пр.г Cc , $a = 26,244$, $b = 6,5020$, $c = 25,083 \text{ \AA}$, $\beta = 109,91^\circ$ [29].

В данной работе представлены результаты исследования взаимодействия в системе $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ и построена фазовая диаграмма состояния.

Методика эксперимента

Сплавы для исследования системы $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ синтезировали из лигатур. Лигатуры Ag_2GeS_3 и Sb_2S_3 синтезированы из элементарных компонентов чистотой не менее 99,999% в откачанных кварцевых ампулах в односторонней печи при температурах 1 100 и 825 К. Поликристаллические образцы сплавов системы $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ получали расплавлением исходных сульфидов в откачанных кварцевых ампулах при температуре 825–1 100 К в течение 3 ч. После окончания синтеза образцы отжигали в течение 270 ч при температуре 500 К.

Сплавы исследовали методами физико-химического анализа. Дифрактограммы снимали на установке D2 Phaser фирмы Bruker (CuK_α -излучение, Ni-фильтр), ДТА выполняли на низкочастотном термографе НТР-70 в температурном интервале 25–900°C. Скорость нагрева 10 град./мин. Термопа-

ра хромель-алюмелевая, в качестве стандарта использовали оксид алюминия. Микроструктурный анализ (МСА) проводили на микроскопе МИМ-7, а микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате измерения микротвердости каждой фазы.

Результаты их обсуждения

Для исследования системы $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ синтезировали 12 сплавов. ДТА проводили на отожженных образцах сплавов системы $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$. Результаты термического анализа свидетельствуют о наличии остановок на кривых нагревания при 820–925 К. Термические эффекты на кривых нагревания эндотермические, обратимые (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Состав, результаты ДТА, плотности
и микроструктура сплавов разреза $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$

Состав, мол. %		Термические эффекты		Плотность, г/см ³	Фазовый состав
Ag_2GeS_3	Sb_2S_3	солидус	ликвидус		
100	0,0	–	325	4,820	τ
98	2,0	–	–	4,817	τ
95	8,0	550, 750	000	4,816	$\tau + \epsilon$
90	10	550, 750	885	4,80	$\tau + \epsilon$
80	20	550, 750	845	4,78	$\tau + \epsilon$
70	30	550, 750	800	4,76	$\tau + \epsilon$
60	40	550, 750	(евт)	4,74	$\tau + \epsilon$
50	50	550, 750	770	4,73	$\tau + \epsilon$
40	60	550, 750	785	4,75	$\tau + \epsilon$
30	70	550, 750	800	4,09	$\tau + \epsilon$
20	80	550, 750	810	4,67	$\tau + \epsilon$
10	90	–	775, 225	4,66	τ
5,0	95	–	800, 820	4,65	τ
0,0	100	–	820	4,64	τ

Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными микроструктурного анализа и подтверждают образование в системе $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ области твердых растворов на основе исходных компонентов. Дифракционные рефлексы сплавов, содержащие 100–97 и 0–10 мол. % Ag_2GeS_3 идентичны с дифрактограммами Ag_2GeS_3 и Sb_2S_3 . Изучение микроструктуры показало, что сплавы, содержащие 0–10 и 97–100 мол. % Ag_2GeS_3 однофазные, 10–97 мол. % Ag_2GeS_3 – двухфазные.

С увеличением температуры образование твердых растворов на основе Sb_2S_3 достигает 12 мол. % Ag_2GeS_3 при эвтектической температуре. Установлено, что сплавы составов 0–10 и 97–100 мол. % Ag_2GeS_3 являются твердыми растворами. Твердые растворы на основе Sb_2S_3 кристаллизуются в ромбической сингонии. С увеличением содержания Ag_2GeS_3 параметр ромбической решетки увеличивается по сравнению с чистым Sb_2S_3 (табл. 2).

Металлографические и некоторые физико-химические свойства твердых растворов $(Sb_2S_3)_{1-x}(Ag_2GeS_3)_x$

Состав, Ag_2GeS_3 мол. %	Параметры решетки, Å			V, Å ³	Сингония
	a	b	c		
0,0	11,20	11,28	3,83	483,87	ромбическая
2,0	11,25	11,31	3,90	496,22	ромбическая
4,0	11,29	11,33	3,92	501,48	ромбическая
6,0	11,34	11,36	3,93	506,27	ромбическая
8,0	11,41	11,40	3,95	513,79	ромбическая
10	11,46	11,43	3,97	519,57	ромбическая

Образование областей растворимости на основе Ag_2GeS_3 и Sb_2S_3 подтверждается данными измерения микротвердости (рис. 1). Для сплавов получено два ряда значения (425÷430; 720÷670 мПа).

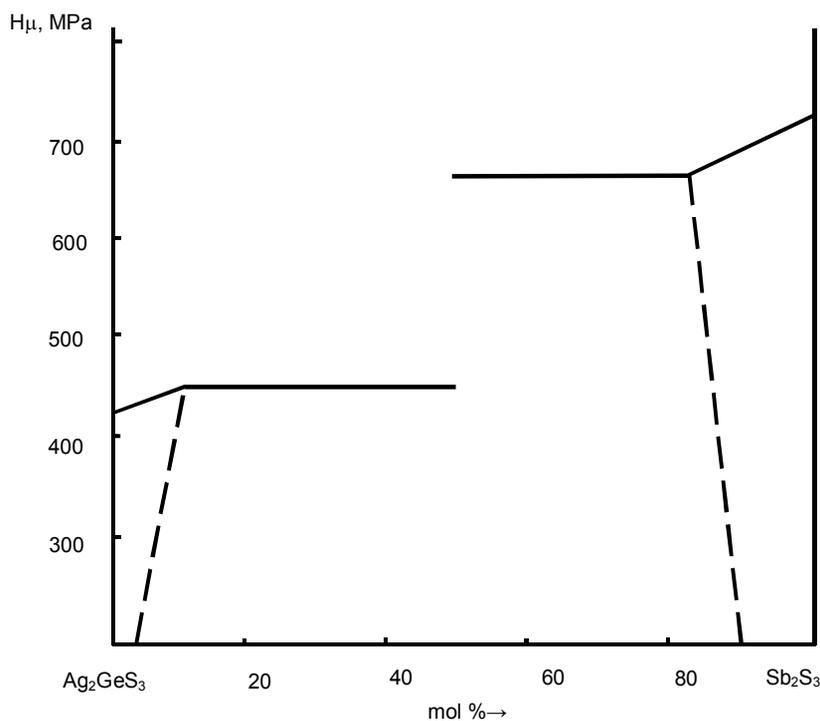


Рис. 1. Зависимость микротвердости от состава сплавов системы $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$

На основе полученных результатов физико-химического анализа построена фазовая диаграмма разреза $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ квазитройной системы $Ag_2S-GeS_2-Sb_2S_3$ (рис. 2).

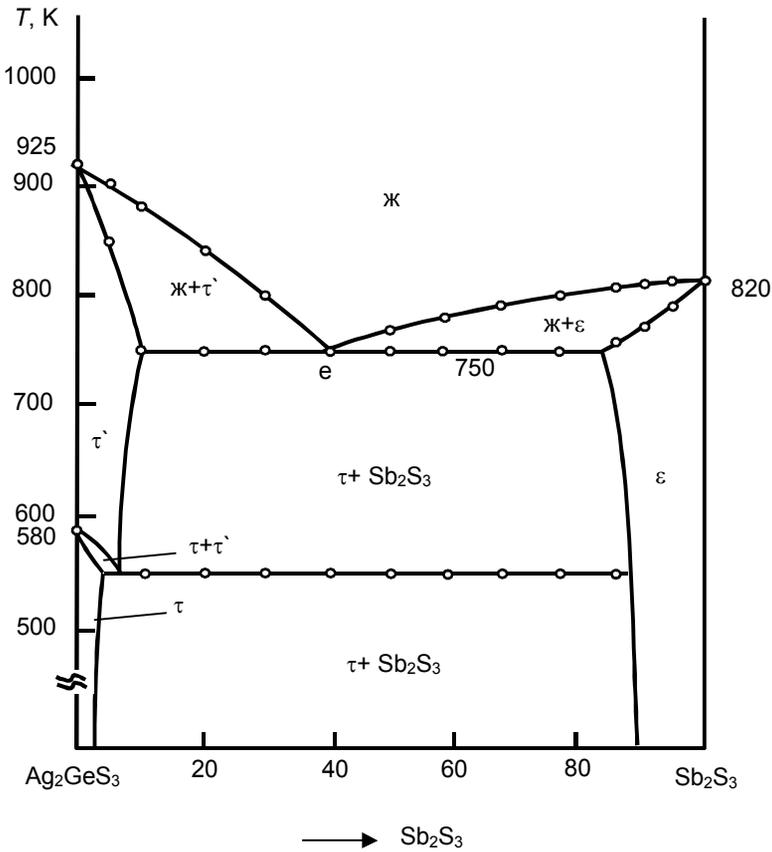


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$

Как видно из рис. 2, система $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ является квазибинарным сечением тройной системы $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ и относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 60 мол. % Ag_2GeS_3 при 750 К. Состав эвтектической смеси определен построением треугольника Таммана.

Ликвидус системы состоит из двух ветвей первичной кристаллизации: ϵ и τ , которые пересекаются в эвтектической точке.

Монокристаллы твердых растворов $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{GeS}_3)_x$ были получены методом Бриджман-Стокбаргера (табл. 3).

Таблица 3

Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов на основе Sb_2S_3

Состав	$T_1\text{-}T_2, \text{K}$	Масса монокристаллов, г
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,997}\text{-}(\text{Ag}_2\text{GeS}_3)_{0,003}$	700–800	6,5
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,995}\text{-}(\text{Ag}_2\text{GeS}_3)_{0,005}$	700–800	6,6
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,993}\text{-}(\text{Ag}_2\text{GeS}_3)_{0,007}$	700–800	6,7

Для выращивания монокристалла $(Sb_2S_3)_{1-x}(Ag_2GeS_3)_x$ предварительно синтезировали поликристаллические сплавы 3–5 г, затем измельчали и переносили в ампулу. Скорость перемещения фронта кристаллизации составила 3–5 мм/ч, в зоне кристаллизации градиент температуры 0,1–0,4 мм/ч. Таким образом, были получены однородные монокристаллические образцы $(Sb_2S_3)_{1-x}(Ag_2GeS_3)_x$ длиной 20–30 мм и диаметром 15–20 мм, пригодные для дальнейших исследований.

Заключение

1. Методами физико-химического анализа (РФА, ДТА, МСА) впервые изучена и построена фазовая диаграмма системы $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$. Установлено, что система является квазибинарным сечением квазитройной системы $Ag_2S-GeS_2-Sb_2S_3$ и относится к эвтектическому типу.

2. В системе $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ обнаружено образование твердых растворов на основе исходных компонентов. Растворимость на основе тиигерманата серебра при комнатной температуре достигает 3 мол. % Sb_2S_3 , а на основе Sb_2S_3 – 10 мол. % Ag_2GeS_3 .

Литература

1. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку : Изд-во БГУ, 1993. 342 с.
2. Berger L.I. Semiconductor materials. CRC Press, 1996. 493 p.
3. Jin X., Zhang L., Jiang G., Liu W., Zhu C. High open-circuit voltage of ternary Cu_2GeS_3 thin film solar cells from combustion synthesized Cu-Ge alloy // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. Vol. 160. P. 319–327
4. Nagel A., Range K.J. Verbindungsbildung im System Ag_2S-GeS_2-AgI // *Z. Naturforsch.* 1978. Bd. 33. P. 1461–1464.
5. Parasyuk O.V., Piskach L.V., Romanyuk Y.E., Olekseyuk I.D., Zaremba V.I., Pekhnyo V.I. Phase Relations in the Quasi-Binary Cu_2GeS_3-ZnS and Quasi-Ternary $Cu_2S-Zn(Cd)S-GeS_2$ Systems and Crystal Structure of Cu_2ZnGeS_4 // *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 397. P. 85–94.
6. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V., Galalovska O.P. The $Ag_2S-HgS-GeS_2$ System at 670 K and the Crystal Structure of the Ag_2HgGeS_4 Compound // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 336. P. 213–217.
7. Parasyuk O.V., Fedorchuk A.O., Kogut Y.M., Piskach L.V., Olekseyuk I.D. The $Ag_2S-ZnS-GeS_2$ System: Phase Diagram, Glass-Formation Region and Crystal Structure of Ag_2ZnGeS_4 // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 500. P. 26–29.
8. Kogut Y., Fedorchuk A., Zhbakov O., Romanyuk Y., Kityk I., Piskach L., Parasyuk O. Isothermal section of the $Ag_2S-PbS-GeS_2$ system at 300 K and the crystal structure of Ag_2PbGeS_4 // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 4264–4267.
9. Petkov K., Todorov R., Kozhuharova D., Tichy L., Cernoskova E., Ewen P.J.S. Changes in the physicochemical and optical properties of chalcogenide thin films from the system As-S and As-S-Te // *J. Mat. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 961–968.
10. Al-Ghamdi A.A. Optical band gap and optical constant in amorphous $Se_{96-x}Te_4Ag_x$ thin films // *Vacuum*. 2006. Vol. 80 (5). P. 400–405.
11. Bindu K., Campos J., Nair M.T.S., Sanchez A., Nair P.K. Semiconducting $AgSbSe_2$ thin film and its application in a photovoltaic structure // *Semicond. Sci. Technol.* 2005. Vol. 20 (6). P. 496–504.

12. Caricato A.P., De Sario M., Fernandez M., Ferrari M., Leggieri G., Luches A., Martino M., Montagna M., Prudeniano F., Jha A. Chalcogenide glass thin film waveguides deposited by excimer laser ablation // *Appl. Surf. Sci.* 2001. Vol. 632. P. 208–209.
13. Marquez E., Bernal-Oliva A.M., Gonzales-Leal J.M., Pietro-Alcon R., Wagner T. Optical properties and structure of amorphous (As_{0.33}S_{0.67})_{100-x}Tex and GexSb_{40-x}Sx₀ chalcogenide semiconducting alloy films deposited by vacuum thermal evaporation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. Vol. 39. P. 1793.
14. El Mandouh Z.S., Salama S.N. Some physical properties of evaporated thin films of antimony trisulfide // *J. Mat. Sci.* 1990. Vol. 25. P. 1715.
15. Lu Q., Zeng H., Wang Z., Cao X., Zhang L. Design of Sb₂S₃ nanorod-bundles: imperfect oriented attachment // *Nanotechnology.* 2006. Vol. 17. P. 2098.
16. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М. : Металлургия, 1972. 304 с.
17. Bakhtiyarly I.B., Azhdarova D.S., Mamedov Sh.G. Pb–Sb–S ternary system // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2013. Vol. 58 (6). P. 728–733.
18. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. М. : Высшая школа, 1975. 302 с.
19. Кохан О.П. Взаємодія в системах Ag₂X–B^{IV}X₂ (B^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) і властивості сполук : автореф. дис. ... канд. хім. наук. Ужгород, 1996. 21 с.
20. Bayliss P., Nowaski W. Refinement of the structure of stibnite Sb₂S₃ // *Z. Kristallogr.* 1972. Vol. 135 (2). P. 308–315.
21. Пополитов В.И. Кристаллизация Sb₂S₃ в гидротермальных условиях // *Кристаллография.* 1968. Т. 14, № 2. С. 545–548.
22. Aliev O.M., Asadov M.M., Azhdarova D.S., Mamedov Sh.G., Ragimova V.M. Polythermal Section FeSb₂S₄–FeSm₂S₄ of the FeS–Sb₂S₃–Sm₂S₃ System // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2018. Vol. 63 (6). P. 833–836.
23. Aliyev O.M., Ajdarova D.S., Agayeva R.M., Maksudova T.F., Mamedov Sh.H. Phase Relations along the Cu₂S (Sb₂S₃, PbSb₂S₄, Pb₃Sb₄S₁₁)–PbCuSbS₃ Joins in the Pseudoternary System Cu₂S–PbS–Sb₂S₃ and Physical Properties of (Sb₂S₃)_{1-x}(PbCuSbS₃)_x Solid Solution s// *Inorganic Materials.* 2018. Vol. 54 (12). P. 1199–1204.
24. Жбанков О., Парасюк О., Федорчук А., Парасюк О., Федорчук А. Кристалічні структури сполук Ag₂SiS₃, Ag₁₀Ge₃S₁₁ та Ag₂SnS₃ // *Львівські хімічні читання : тезис доп. Л., 2007.*
25. Parasyuk O.V., Piskach L.V., Olekseyuk I.D., Pekhnyo V.I. The quasi-ternary system Ag₂S–CdS–GeS₂ and the crystal structure of Ag₂CdGeS₄ // *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 397 (1-2). P. 95–98.
26. Kawaguchi T. Photoinduced surface deposition of Ag on Ag-rich Ag-Ge-S films: Optimal Ag content and film thickness for applications in optical recording devices // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 72. P. 161–163.
27. Олексеюк И.Д., Когут Ю.М., Федорчук А.О. Система Ag₂S–GeS₂ та кристалічна структура Ag₂GeS₃ // *Наук. вісник Волинського нац. ун-ту ім. Лесі Українки.* 2010. Т. 16. С. 25–33.
28. Moh G. Ore syntheses, phase equilibria studies and applications // *N. Jb. Miner. Abh.* 1980. Vol. 139. P. 113–154.
29. Салаева З.Ю., Мовсум-заде А.А., Багиров А.И., Скоропанов А.С. Тройная система Ag₂S–GeS₂–S // *Известия АН СССР. Неорганические материалы.* 1988. Т. 33, № 5. С. 1262–1267.
30. Мовсумзаде А.А., Салаева З.Ю., Аллазов М.Р. Тройная система Ag–Ge–S // *Журнал неорганической химии.* 1989. Т. 34, № 9. С. 2324–2330.
31. Chbani N., Cai X., Loireau-Lozac'h A. M., Guittard M. Ternaire argent-germanium-sulfure. Quasibinaire disulfure de germanium – sulfure d'argent. Conductivite electrique du verre le plus riche en argent // *Mater. Res. Bul.* 1992. Vol. 27, № 11. P. 1355–1361.

Информация об авторах:

Мамедов Шарафат Гаджиага оглы, доктор PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева Национальной Академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан). E-mail: azxim@mail.ru

Исмаилова Рена Авазага, кандидат химических наук, Азербайджанская государственная нефтяная академия (Баку, Азербайджан).

Аждарова Дильбар Самед, доктор химических наук, Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева Национальной Академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан). E-mail: azxim@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 23, 30–39. DOI: 10.17223/24135542/23/3

Sh.H. Mammadov¹, R.A. Ismailova², D.S. Azhdarova¹

¹ *Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of NAS of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan)*

² *Azerbaijan State University of Oil and Industry (Baku, Azerbaijan)*

Study of alloys of the $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ system

Sulfides of copper and silver with the element germanium attract the attention of researchers in connection with the possibility of their use as functional materials. In recent years, a large number of studies have been devoted to the physical properties of $A^VI B^{VI}$ chalcogenides, due to their widespread use in optoelectronic devices. Therefore, our study is devoted to the study of the chemical interaction in the $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ system and the construction of the phase diagram.

Alloys for studying the $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ system were synthesized from master alloys. The Ag_2GeS_3 and Sb_2S_3 ligatures were synthesized from elementary components with a purity of at least 99.999% in evacuated quartz ampoules in a single-zone furnace at temperatures of 1100 and 825 K. 3 hours. Using the methods of differential thermal (DTA), X-ray phase (XRD), microstructural analysis (MSA), as well as measurements of microhardness and density, phase equilibria in the $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ system were studied.

Based on the results of the study, a state diagram of the $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ system was constructed. It was found that the $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$ system is a quasi-binary section of the $Ag_2S-GeS_2-Sb_2S_3$ quasi-ternary system and belongs to the eutectic type. Solubility based on Sb_2S_3 at room temperature reaches 10 mol.% Ag_2GeS_3 (β -phase), and on the basis of silver thiogermanate Ag_2GeS_3 - 3 mol.%. Sb_2S_3 . Solid solutions based on Sb_2S_3 crystallize in the rhombic system and with an increase in the concentration of silver thiogermanate, the parameters of the crystal lattice increase.

Keywords: $Ag_2GeS_3-Sb_2S_3$, phase diagram, system, eutectic, solid solution, X-ray analysis

References

1. Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Abishev V.T. Three-component chalcogenides based on copper and silver. Baku : Publishing House of BSU, 1993. 342 p.
2. Berger L.I. Semiconductor materials. CRC Press, 1996. 493 p.
3. Jin X., Zhang L., Jiang G., Liu W., Zhu C. High open-circuit voltage of ternary Cu_2GeS_3 thin film solar cells from combustion synthesized Cu-Ge alloy // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. V. 160. P. 319–327.

- Nagel A., Range K.J. Verbindungsbildung im System $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{AgI}$ // *Z. Naturforsch.* 1978. Bd. 33. P. 1461–1464.
- Parasyuk O.V., Piskach L.V., Romanyuk Y.E., Olekseyuk I.D., Zaremba V.I., Pekhnyo V.I. Phase Relations in the Quasi-Binary $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{ZnS}$ and Quasi-Ternary $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Zn}(\text{Cd})\text{S}-\text{GeS}_2$ Systems and Crystal Structure of $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 397. P. 85–94.
- Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V., Galgalovska O.P. The $\text{Ag}_2\text{S}-\text{HgS}-\text{GeS}_2$ System at 670 K and the Crystal Structure of the $\text{Ag}_2\text{HgGeS}_4$ Compound // *J. Alloys Compd.* 2002. V. 336. P. 213–217.
- Parasyuk O.V., Fedorchuk A.O., Kogut Y.M., Piskach L.V., Olekseyuk I.D. The $\text{Ag}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{GeS}_2$ System: Phase Diagram, Glass-Formation Region and Crystal Structure of $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 500. P. 26–29.
- Kogut Y., Fedorchuk A., Zhbakov O., Romanyuk Y., Kityk I., Piskach L., Parasyuk O. Isothermal section of the $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{GeS}_2$ system at 300 K and the crystal structure of $\text{Ag}_2\text{PbGeS}_4$ // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 4264–4267.
- Petkov K., Todorov R., Kozhuharova D., Tichy L., Cernokova E., Ewen P.J.S. Changes in the physicochemical and optical properties of chalcogenide thin films from the system $\text{As}-\text{S}$ and $\text{As}-\text{S}-\text{Te}$ // *J. Mat. Sci.* 2004. V. 39. P. 961–968.
- Al-Ghamdi A.A. Optical band gap and optical constant in amorphous $\text{Se}_{96-x}\text{Te}_4\text{Ag}_x$ thin films // *Vacuum.* 2006. V. 80 (5). P. 400–405.
- Bindu K., Campos J., Nair M.T.S., Sanchez A., Nair P.K. Semiconducting AgSbSe_2 thin film and its application in a photovoltaic structure // *Semicond. Sci. Technol.* 2005. V. 20 (6). P. 496–504.
- A.P. Caricato, M. De Sario, M. Fernandez, M. Ferrari, G. Leggieri, A. Luches, M. Martino, M. Montagna, F. Prudeniano, A. Jha. Chalcogenide glass thin film waveguides deposited by excimer laser ablation // *Appl. Surf. Sci.* 2001. 632. P.208-209.
- E. Marquez., A.M. Bernal-Oliva., J.M. Gonzales-Leal., R. Pietro-Alcon., T. Wagner. Optical properties and structure of amorphous $(\text{As}_{0.33}\text{S}_{0.67})_{100-x}\text{Te}_x$ and $\text{Ge}_x\text{Sb}_{40-x}\text{S}_x$ chalcogenide semiconducting alloy films deposited by vacuum thermal evaporation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. 39. P.1793.
- Z.S. El Mandouh, S.N. Salama. Some physical properties of evaporated thin films of antimony trisulfide // *J. Mat. Sci.* 1990. 25. P.1715.
- Q. Lu., H. Zeng., Z. Wang., X. Cao., L. Zhang. Design of Sb_2S_3 nanorod-bundles: imperfect oriented attachment // *Nanotechnology.* 2006. 17. P.2098
- Samsonov G.V., Drozdova S.V. Sulfides. M. : Metallurgy, 1972. 304 p.
- Bakhtiyar'y I.B., Azhdarova D.S., Mamedov Sh.G. $\text{Pb}-\text{Sb}-\text{S}$ ternary system // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2013. V. 58 (6). P. 728–733.
- Ugai Ya.A. Introduction to Semiconductor Chemistry. M. : Higher school, 1975. 302 p.
- Kohan O.P. Interaction in the systems $\text{Ag}_2\text{X}-\text{BiVX}_2$ ($\text{BiV} - \text{Si, Ge, Sn; X} - \text{S, Se}$) and power spoluks : author. dis. ... cand. him. Sciences : 02.00.01. Uzhgorod, 1996. 21 p.
- Bayliss P., Nowaski W. Refinement of the structure of stibnite Sb_2S_3 // *Z. Kristallogr.* 1972. V. 135 (2). P. 308–315.
- Popolitov V.I. Hydrothermal crystallization of Sb_2S_3 // *Kristallografiya.* 1968. V. 14 (2). P. 545–548.
- Aliev O M., Asadov M M., Azhdarova D S., Mamedov Sh G., Ragimova V M. Polythermal Section $\text{FeSb}_3\text{S}_4-\text{FeSm}_2\text{S}_4$ of the $\text{FeS}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Sm}_2\text{S}_3$ System // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2018. V. 63 (6). P. 833–836.
- Aliyev O.M., Ajdarova D.S., Agayeva R.M., Maksudova T.F., Mamedov Sh.H. Phase Relations along the $\text{Cu}_2\text{S} (\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{PbSb}_2\text{S}_4, \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11})-\text{PbCuSbS}_3$ Joins in the Pseudoternary System $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ and Physical Properties of $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbCuSbS}_3)_x$ Solid Solution // *Inorganic Materials.* 2018. V. 54 (12). P. 1199–1204.
- Zhbakov O., Parasyuk O., Fedorchuk A., Parasyuk O., Fedorchuk A. Crystalline structures with Ag_2SiS_3 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ and Ag_2SnS_3 // *Lviv Chemistry Reading.* 2007. Thesis add. L. 2007.H43.

25. Parasyuk O.V., Piskach L.V., Olekseyuk I.D., Pekhnyo V.I. The quasi-ternary system $Ag_2S-CdS-GeS_2$ and the crystal structure of Ag_2CdGeS_4 // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 397 (1-2). P. 95–98.
26. Kawaguchi T. Photoinduced surface deposition of Ag on Ag-rich Ag-Ge-S films: Optimal Ag content and film thickness for applications in optical recording devices // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. P. 161–163.
27. Olekseyuk I.D., Kogut Yu.M., Fedorchuk A.O. Ag_2S-GeS_2 system and crystal structure Ag_2GeS_3 // *Nauk. visnik of Volinsky nat. un-tu im. Lesi Ukrainka.* 2010. V. 16. P. 25–33.
28. Moh G. Ore syntheses, phase equilibria studies and applications // *N. Jb. Miner. Abh.* 1980. V. 139. P. 113–154.
29. Salaeva Z.Yu., Movsum-zade A.A., Bagirov A.I., Skoroparov A.S. Ternary system Ag_2S-GeS_2-S // *Izv. Academy of Sciences of the USSR. Inorgan. materials.* 1988. V. 33, № 5. P. 1262–1267.
30. Movsumzade A.A., Salaeva Z.Yu., Allazov M.R. Ternary system Ag–Ge–S // *Zh. inorgan. Chemistry.* 1989. V. 34, № 9. P. 2324–2330.
31. Chbani N., Cai X., Loireau-Lozac'h A.M., Guittard M. Ternaire argent-germanium-sulfure. Quasibinaire disulfure de germanium – sulfure d'argent. Conductivite electrique du verre le plus riche en argent // *Mater. Res. Bul.* 1992. V. 27, № 11. P. 1355–1361.

Information about the authors:

Mammadov Sharafat Gadzhiaga, PhD in Chemistry, Associate Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry Academician M.F. Nagiyev National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan). E-mail: azxim@mail.ru

Ismailova Rena Avazaga, PhD in Chemistry, Azerbaijan State Oil Academy (Baku, Azerbaijan).
Azhdarova Dilbar Samed, Doctor of Chemical Sciences, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Academician M. Nagiyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan). E-mail: azxim@mail.ru

УДК 547.458.8

DOI: 10.17223/24135542/23/4

Н.В. Гарынцева, С.А. Воробьев, А.А. Карачаров

*Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН
(г. Красноярск, Россия)*

Использование процесса пероксидной делигнификации древесины осины в среде «муравьиная кислота – вода» для получения нанофибриллированной целлюлозы¹

Исследовано влияние различных катализаторов (TiO_2 , H_2SO_4 , $MnSO_4$, $C_2H_2O_4$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) на выход и состав целлюлоз, полученных пероксидной делигнификацией в среде «муравьиная кислота – вода» древесины осины, из которой удалены гемицеллюлозы водно-щелочной экстракцией. Установлено, что при температуре процесса 90°C все катализаторы проявляют высокую делигнифицирующую способность, содержание остаточного лигнина в полученных целлюлозах варьирует от 0,6 до 2,8 мас. %. Путем контролируемого гидролиза серной кислотой и обработки ультразвуком целлюлозы с низким содержанием остаточного лигнина (0,6 мас. %) получена нанофибриллированная целлюлоза со средним гидродинамическим диаметром частиц 29,2 нм. Согласно данным АСМ, поверхность пленки нанофибриллированной целлюлозы сформирована частицами диаметром около 63 нм и не содержит посторонних включений.

Ключевые слова: *древесина осины, пероксидная делигнификация, муравьиная кислота, катализаторы, нанофибриллированная целлюлоза*

Введение

Получение целлюлозы из растительного сырья является наиболее крупнотоннажным промышленным процессом химической переработки древесины. Разрабатываемые новые процессы получения целлюлозы из растительного сырья направлены на уменьшение вреда, наносимого окружающей среде в процессе ее производства, за счет использования экологически безопасных реагентов и эффективных катализаторов, применение которых также позволяет использовать более мягкие условия процесса делигнификации [1–3].

Ранее нами было показано, что использование в качестве катализаторов процесса пероксидной делигнификации в среде «уксусная кислота – вода» таких соединений, как TiO_2 [4], $MnSO_4$ [5], $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ [6], способствует глубокой делигнификации различных пород древесины с получением микрокристаллической целлюлозы. Установлена возможность эффективной

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287-2021-0017) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии катализатора TiO_2 [7].

Одним из актуальных направлений использования целлюлозы является получение на ее основе наноцеллюлозных материалов [8, 9].

Благодаря своим уникальным свойствам – легкости, большой площади удельной поверхности, высокой пористости, нетоксичности, биосовместимости и биоразлагаемости, наноцеллюлозы востребованы в производстве аэрогелей, биокомпозитов, биоразлагаемых материалов, медицинских имплантов, создании композиционных армированных материалов на основе полимеров [9].

В работах [6, 10] продемонстрирована возможность получения нанокристаллической и микрофибриллированной целлюлозы с использованием процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины лиственницы и ели в среде «уксусная кислота – вода».

В настоящей работе описан метод получения нанофибриллированной целлюлозы с использованием процесса пероксидной делигнификации древесины осины, из которой удалены гемицеллюлозы, водно-щелочной экстракцией в среде «муравьиная кислота – вода – катализатор $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ».

Материалы и методы исследования

Исходное сырье. В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухие опилки (фракция 0,5–1мм) древесины осины (*Populus tremula* L.), заготовленной в лесной зоне г. Красноярска. Химический состав древесины осины, мас. %: целлюлоза – 47,3; лигнин – 22,9; гемицеллюлозы – 23,7; экстрактивные вещества – 3,7; зола – 0,5.

Экстракция гемицеллюлоз из древесины осины. Экстракцию гемицеллюлоз из древесины осины проводили по методике [11]. Перед извлечением гемицеллюлоз древесные опилки освобождали от жира-восковых веществ путем экстракции водно-спиртовым раствором в соотношении 1:1 при гидромодуле 1:40 г/мл при кипячении в течение 1 ч. Стружки промывали водой и сушили до воздушно-сухого состояния. Экстракцию гемицеллюлоз 4%-ным раствором гидроксида натрия проводили при жидкостном модуле 1:40 г/мл в течение 6 ч.

Опилки отделяли фильтрованием, промывали до нейтральной pH и использовали в процессах делигнификации.

Раствор нейтрализовали уксусной кислотой до выпадения хлопьевидного осадка. Для ускорения формирования осадка добавляли 96%-ный этиловый спирт в объемном соотношении 1:1. Осадок гемицеллюлоз отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали в лиофильной сушке.

Делигнификация экстрагированной древесины осины. Делигнификацию экстрагированной древесины осины осуществляли в стеклянном реакторе объемом 250 см^3 , снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Навеску экстрагированной древесины массой 10,0 г помещали в реактор и приливали ранее приготовленный реакционный рас-

твор, содержащий 4,0 мас. % H_2O_2 , 30 мас. % HCOOH и 0,01 г катализатора. Реакцию проводили при температуре 90°C в течение 4 ч при гидромодуле 15.

После делигнификации целлюлозный продукт отделяли от реакционного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали при 103°C .

Катализаторы. В качестве катализаторов процесса делигнификации использовали соединения TiO_2 , H_2SO_4 , MnSO_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Во всех экспериментах катализаторы использовали в количестве 1% от массы навески с учетом содержания в них связанной воды.

Получение нанопибриллированной целлюлозы. Наноцеллюлозу получали методом контролируемого гидролиза концентрированной серной кислотой с последующей обработкой ультразвуком по методике, описанной в [6].

Химические и физико-химические методы анализа исходного сырья и продуктов. Содержание остаточного лигнина в исходном сырье и целлюлозных продуктах определяли по методу Классона с использованием 72%-ного раствора H_2SO_4 . Определение содержания целлюлозы проводили по методу Кюршнера и Хофферас с помощью азотно-спиртовой смеси [12].

Регистрация ИК-спектров выполнена на ИК-Фурье-спектрометре BrukerTensor 27. Съемку осуществляли в области $4\,000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров поглощения готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 5 мг образца целлюлозы в матрице бромистого калия.

Рентгенограммы образцов целлюлозы снимали на дифрактометре PANalytical X'Pert Pro (PANalytical, Нидерланды) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 0,54\text{ нм}$). Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 5\text{--}70^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ на порошковых образцах в кювете диаметром 2,5 см. Индекс кристалличности (ИК) целлюлозы рассчитывали по формуле [13]:

$$\text{ИК} = \frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}},$$

где I_{200} – максимальная интенсивность дифракции от 200 при $2\theta \approx 22^\circ$, I_{AM} – высота минимума между пиками 200 и 110 при $2\theta \approx 18\text{--}19^\circ$.

Гидродинамический диаметр частиц нанопибриллированной целлюлозы измеряли методом динамического рассеяния света с использованием спектрометра Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Предел допускаемой относительной погрешности измерений размеров частиц составляет 10%. Объемные доли частицы рассчитывали на основании частотного распределения, предполагающего сферическую форму частиц, используя программное обеспечение, установленное в анализаторах. Z-потенциалы взвешенных частиц измеряли также на приборе Zetasizer Nano ZS по электрофоретической подвижности в поликарбонатных кюветах с Pd электродами при 20°C без добавления фонового электролита или корректировки pH.

Исследования пленки нанофибриллированной целлюлозы проводились методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактной моде с использованием мультимодового сканирующего зондового микроскопа Solver P47 (НТ-МДТ, Москва), оснащенного 14 мкм сканером. Сканирование производилось не менее чем в 3–4 точках на нескольких параллельно обработанных образцах. Скорость сканирования составляла 40–55 мкм/с, число точек на сканируемой площадке было 256×256 . Шероховатость поверхности рассчитывали по профилю поперечного сечения с использованием программного пакета Nova 926 в соответствии с [14].

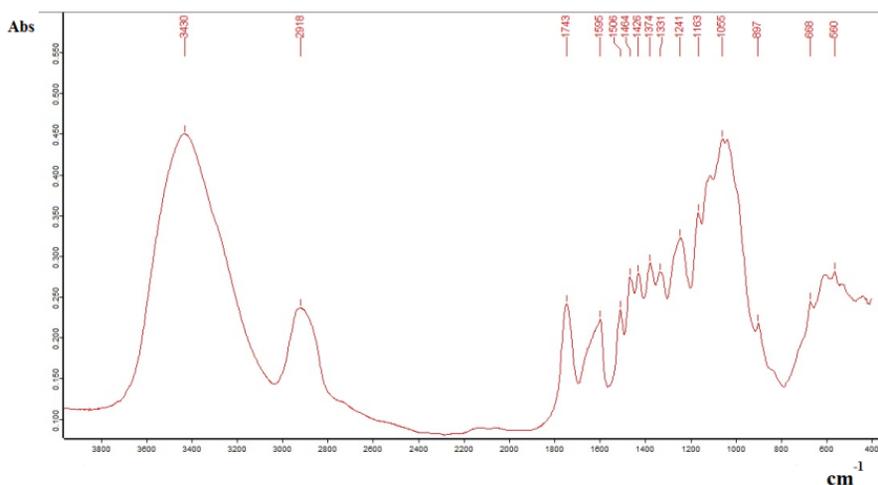
Результаты и обсуждение

Экстракция гемицеллюлоз. Используемая в данной работе древесина осины содержит 23,7 мас. % гемицеллюлоз, которые на 75–80 % состоят из моносахарида ксилозы. Ксилоза является сырьем для получения ценных химических веществ, таких как ксилит, фурфурол, этанол [15]. Предварительная экстракция гемицеллюлоз позволяет комплексно использовать древесное сырье и расширяет ассортимент получаемых продуктов. Кроме того, при щелочной обработке происходит частичное удаление лигнина, что способствует проведению дальнейшего процесса делигнификации в более мягких условиях.

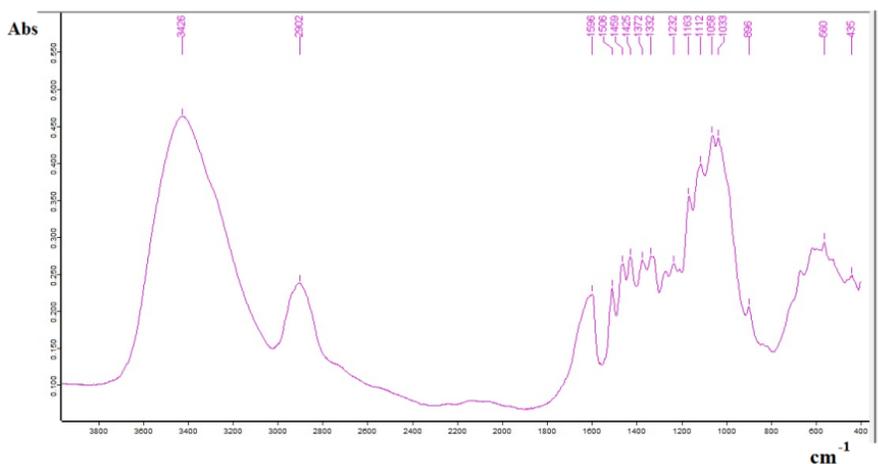
Предварительное удаление жиро-восковой фракции водно-спиртовым раствором и последующая обработка опилок осины 4%-ным раствором NaOH [11] позволяет практически полностью извлечь гемицеллюлозы, содержащиеся в древесине осины. Из 10,0 г исходной древесины осины было получено 1,9 г гемицеллюлоз, что составляет 82 мас. % от их содержания в древесине.

На рис. 1 представлены ИК-спектры исходной (а) и экстрагированной (б) древесины осины. Отнесение характеристических полос поглощения колебаниям соответствующих функциональных групп и связей выполнено на основе данных [16, 17]. Широкая полоса поглощения при $3430/3426 \text{ см}^{-1}$ соответствует O–H-валентным колебаниям в гидроксильных группах, вовлеченных в водородную связь. C–H-валентные колебания в метильных и метиленовых группах четко выражены полосой около $2918/2902 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, имеется много хорошо выраженных пиков в области «отпечатков пальцев» между 1800 и 600 см^{-1} . Полоса при 1743 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи C=O в неконъюгированных карбонильных группах гемицеллюлоз, при $1595/1596 \text{ см}^{-1}$ и $1506/1506 \text{ см}^{-1}$ – скелетным колебаниям ароматического кольца в лигнине, при $1464/1459 \text{ см}^{-1}$ и $1426/1425 \text{ см}^{-1}$ – деформационным колебаниям связи C–H в лигнине и углеводах, при $1374/1372 \text{ см}^{-1}$ – деформационным колебаниям связи C–H в целлюлозе и гемицеллюлозах, при $1331/1332 \text{ см}^{-1}$ – валентным колебаниям C–H в целлюлозе и скелетным колебаниям сиригильного кольца, при $1241/1232 \text{ см}^{-1}$ – скелетным колебаниям сиригильного кольца и валентным колебаниям C–O в лигнине и

ксилане, при $1\ 633/1\ 633\ \text{см}^{-1}$ – колебаниям С–О–С в целлюлозе и гемицеллюлозах, при $1\ 112/1\ 112\ \text{см}^{-1}$ – валентным колебаниям глюкозного кольца [17], при $1\ 055/1\ 058\ \text{см}^{-1}$ – валентным колебаниям С–О связи третичной спиртовой группы целлюлозы, при $1\ 033/1\ 033\ \text{см}^{-1}$ – валентными колебаниями С–О связи первичной спиртовой группы целлюлозы; $897/896\ \text{см}^{-1}$ – полоса аморфности, характеризует ассиметричное колебание образца в противофазе.



a



б

Рис. 1. ИК-спектры исходной (а) и экстрагированной (б) древесины осины

В ИК-спектре образца экстрагированной древесины осины полностью отсутствует полоса поглощения при $1\ 743\ \text{см}^{-1}$, соответствующая С=О валентным колебаниям в карбонильных группах гемицеллюлоз, а интенсивность

полосы при $1\ 241\ \text{см}^{-1}$, принадлежащая С–О валентным колебаниям ксилана, значительно уменьшается. При этом четко проявляются полосы, соответствующие колебаниям функциональных групп лигнина и целлюлозы.

Согласно данным химического анализа количество остаточных гемицеллюлоз в экстрагированной древесине осины составляет 3,9 мас. % (табл. 1). Увеличение содержания лигнина и целлюлозы происходит за счет перераспределения доли этих компонентов в анализируемых образцах.

Таблица 1

Компонентный состав исходной и экстрагированной древесины осины

Образец	Целлюлоза, мас. %	Лигнин, мас. %	Гемицеллюлозы, мас. %	Экстрактивные вещества, мас. %
Исходная древесина осины	47,3	22,9	23,7	3,7
Экстрагированная древесина осины	65,8	28,3	3,9	-

Пероксидная делигнификация экстрагированной древесины осины в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии различных катализаторов. Известно, что некоторые соединения на основе металлов переходной валентности (оксиды, соли), а также неорганические кислоты используются в качестве катализаторов процесса пероксидной делигнификации в среде органических кислот. Нами были успешно применены такие из них, как TiO_2 , MnSO_4 и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ [4–6], для делигнификации различных пород древесины в среде уксусной кислоты.

Установлено, что процессы делигнификации в среде уксусной и муравьиной кислот несколько отличаются: в частности, из-за большей кислотности муравьиной кислоты в ее среде преобладают процессы конденсации лигнина [7, 18].

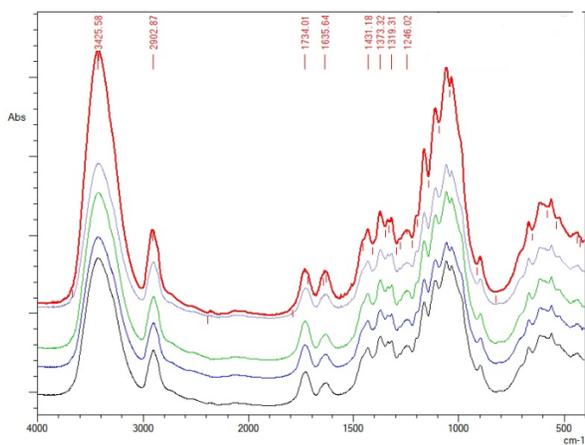
Изучено влияние различных катализаторов (TiO_2 , H_2SO_4 , MnSO_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) на состав целлюлоз, полученных в процессе пероксидной делигнификации древесины осины в среде муравьиной кислоты.

В табл. 2 представлены данные о выходе и химическом составе, а на рис. 2, а, б приведены ИК-спектры и дифрактограммы целлюлоз, полученных из экстрагированной древесины осины.

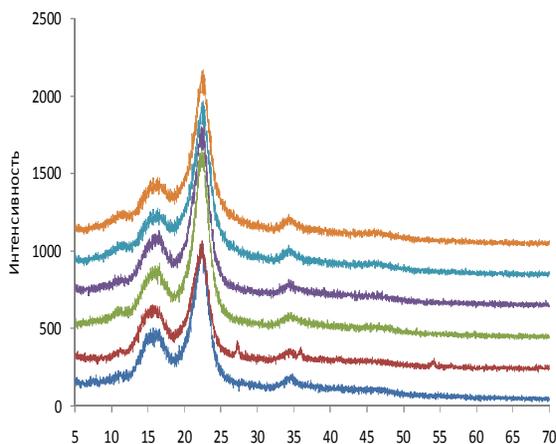
Таблица 2

Химический состав целлюлоз, полученных пероксидной делигнификацией экстрагированной древесины осины в присутствии различных катализаторов

Катализатор	Состав целлюлозного продукта, мас. %			
	Выход	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы
Без катализатора	69,8	90,6	4,2	3,0
TiO_2	69,3	91,7	2,8	3,5
H_2SO_4	63,8	90,1	2,6	3,3
MnSO_4	67,9	93,8	2,2	3,2
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	67,5	94,3	1,5	3,3
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	67,6	95,2	0,6	2,9



a



b ^{2θ}

Рис. 2 ИК-спектры (*a*) и дифрактограммы (*b*) целлюлоз, полученных пероксидной делигнификацией экстрагированной древесины осины в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии катализаторов (снизу вверх): без катализатора, TiO_2 , H_2SO_4 , MnSO_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$

За счет предварительного удаления гемицеллюлоз наблюдается достаточно высокий выход целлюлозных продуктов, в среднем около 68 мас. %. Наименьшее значение выхода – 63,8 мас. % – принадлежит целлюлозному продукту, полученному с использованием в качестве катализатора H_2SO_4 . По-видимому, это связано с частичным гидролизом целлюлозы, что также отражается на несколько меньшем содержании целлюлозы в данном продукте.

Лучшую активность в процессе делигнификации экстрагированной древесины осины проявил катализатор $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$: в целлюлозном продукте содержится менее 1 мас. % остаточного лигнина. Остальные катали-

заторы также проявили хорошую каталитическую активность, содержание остаточного лигнина в полученных целлюлозных продуктах варьирует в пределах 1,5–2,8 мас. %.

На ИК-спектрах целлюлоз, полученных в присутствии различных катализаторов, принципиальных отличий не наблюдается. На всех спектрах присутствуют характеристические полосы поглощения, соответствующие функциональным группам и связям целлюлозы. На спектрах отсутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям функциональных групп и связей лигнина (1 605–1 593, 1 515–1 495 и 1 470–1 460 см^{-1}) [19], что свидетельствует о практически полном его удалении в процессе каталитической пероксидной делигнификации экстрагированной древесины осины.

Дифрактограммы образцов целлюлоз, полученных из экстрагированной древесины осины в присутствии различных катализаторов, схожи (см. рис. 2, б). На них наблюдаются максимумы в области углов 2θ 14–16°, 22,6°, 34–35°, относящиеся к отражению от плоскостей 101, 101-, 002, 040 кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы I [13].

Все полученные целлюлозы имеют практически одинаковый и достаточно высокий индекс кристалличности (табл. 3).

Таблица 3

Индекс кристалличности целлюлоз, полученных пероксидной делигнификацией экстрагированной древесины осины в присутствии различных катализаторов

Катализатор	Индекс кристалличности
Без катализатора	71,0
TiO ₂	75,6
H ₂ SO ₄	75,5
MnSO ₄	74,3
C ₂ H ₂ O ₄	76,1
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	75,8

Получение нанофибриллированной целлюлозы. Целлюлоза, полученная при пероксидной делигнификации экстрагированной древесины осины в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии катализатора (NH₄)₆Mo₇O₂₄, была использована для получения нанофибриллированной целлюлозы.

В результате контролируемого кислотного гидролиза и последующей ультразвуковой обработки был получен гель нанофибриллированной целлюлозы, устойчивый на протяжении длительного времени (более 30 суток) (рис. 3).

Данные исследования динамического рассеяния света показали, что средний диаметр частиц нанофибриллированной целлюлозы из экстрагированной древесины осины составляет 29,2 нм (рис. 4). Водная суспензия нанофибриллированной целлюлозы (0,1 мг/мл) также показала высокую коллоидную устойчивость в течение длительного времени, что обусловлено достаточно высоким поверхностным зарядом частиц нанофибриллированной целлюлозы [20]. По результатам измерений значение ζ -потенциала

водной суспензии наночибриллированной целлюлозы из экстрагированной древесины осины составило $-24,8$ мВ.

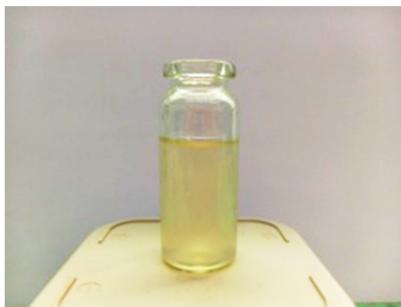


Рис. 3. Фотография геля наночибриллированной целлюлозы экстрагированной древесины осины

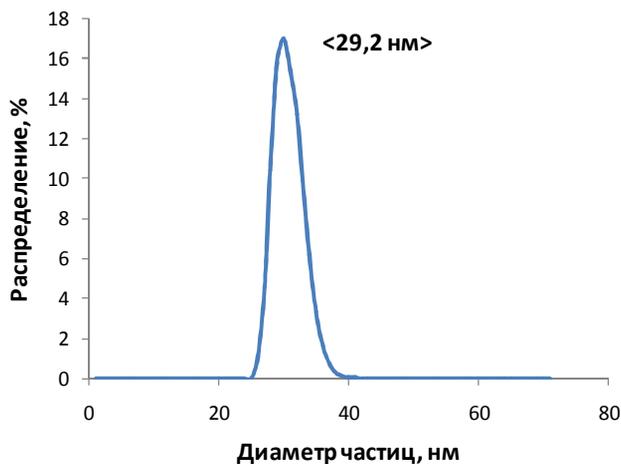


Рис. 4. Гидродинамический диаметр частиц наночибриллированной целлюлозы, выделенной из экстрагированной древесины осины

Изображение рельефа пленки наночибриллированной целлюлозы получено с помощью метода АСМ (рис. 5). Этот метод позволяет измерять латеральные размеры нанообъектов, их высоту с высокой точностью, вплоть до $0,1$ нм.

Образец пленки для АСМ-исследования готовили путем нанесения капли раствора ($0,1$ мг/мл) на поверхность высокоориентированного пиролитического графита, высушивали на воздухе и аккуратно промывали бидистиллированной водой. Из полученных изображений рельефа пленки МФЦ (см. рис. 5, а) следует, что она сформирована достаточно однородными частицами со средним поперечным диаметром 63 нм. Изображение фазового контраста свидетельствует о том, что поверхность пленки МФЦ не

содержит посторонних включений (см. рис. 5, б). Белые области на изображениях фазового контраста принадлежат поверхности подложки (высокоориентированный пиролитический графит).

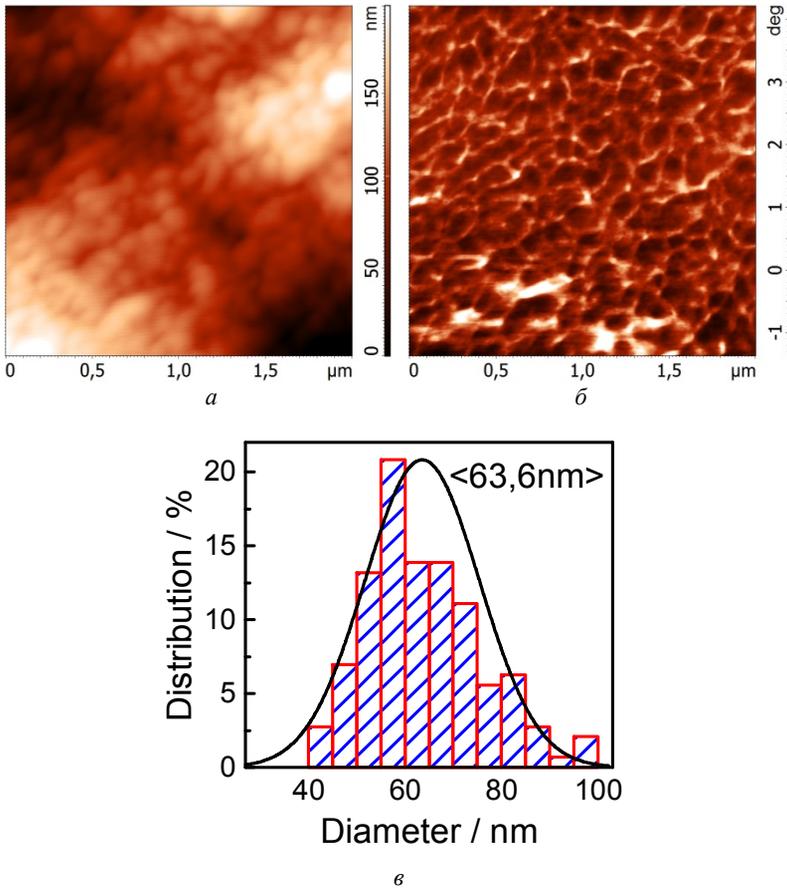


Рис. 5. АСМ-изображение пленки нанофибриллированной целлюлозы из экстрагированной древесины осины: *a* – рельеф; *б* – контраст; *с* – распределение частиц по размерам

Заключение

В результате выполненного исследования была установлена возможность использования соединений TiO_2 , H_2SO_4 , MnSO_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ в качестве катализаторов процесса пероксидной делигнификации древесины осины в среде «муравьиная кислота – вода». С использованием данных катализаторов из предварительно экстрагированной древесины осины получены целлюлозы с содержанием остаточного лигнина 0,6–2,8 мас. %.

Целлюлоза, полученная из экстрагированной древесины осины в присутствии катализатора $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, имеет низкое содержание лигнина (0,6 мас. %) и гемицеллюлоз (2,9 мас. %), может быть использована для синтеза нанофибриллированной целлюлозы.

Методами АСМ и динамического рассеяния света изучено строение полученной нанофибриллированной целлюлозы древесины осины. Установлено, что частицы нанофибриллированной целлюлозы характеризуются достаточно высоким поверхностным зарядом ($-24,8$ мВ), и низким гидродинамическим радиусом частиц (29 нм). Согласно данным АСМ, поверхность пленки нанофибриллированной целлюлозы сформирована однородными частицами и не содержит посторонних включений.

Литература

1. Li J., Chen C., Zhu J.Y., Ragauskas A.J., Hu L. In Situ Wood Delignification toward Sustainable Applications // *Acc. Mater. Res.* 2021. Vol. 2. P. 606–620.
2. Besson M., Gallezot P., Pinel C. Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts // *Chemical Reviews*. 2014. Vol. 114 (3). P. 1827–1870.
3. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Pestunov A.V., Djakovitch L., Pinel C. Kinetic study and optimization of catalytic peroxide delignification of aspen wood // *Kinetics and Catalysis*. 2018. Vol. 59 (1). P. 48–57.
4. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Chesnokov N.V., Djakovitch L., Rataboul F. Kinetic Studies and Optimization of Heterogeneous Catalytic Oxidation Processes for the Green Biorefinery of Wood // *Topics in Catalysis*. 2020. Vol. 63. P. 229–242.
5. Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Чудина А.И., Кузнецов Б.Н. Экспериментальная и математическая оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализатора MnSO_4 // *Катализ в промышленности*. 2020. № 20 (1). С. 65–75.
6. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Tarabanko V.E., Yatsenkova O.V., Djakovitch L., Rataboul F. Processes of catalytic oxidation for the production of chemicals from softwood biomass // *Catalysis Today*. 2021. Vol. 375. P. 32–144.
7. Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Chudina A.I., Malyar Yu.N., Kuznetsov B.N. Optimization of the process of abieswood peroxide delignification in the medium “formic acid-water” in the presence of TiO_2 catalyst // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2019. Vol. 12 (4). P. 522–535.
8. Jiang J., Zhu Y., Jiang F. Sustainable isolation of nanocellulose from cellulose and lignocellulosic feedstocks: Recent progress and perspectives // *Carbohydrate Polymers*. 2021. Vol. 267. Art. 118188.
9. Marakana P.G., Dey A., Saini B. Isolation of nanocellulose from lignocellulosic biomass: synthesis, characterization, modification and potential application // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9. Art. 106606.
10. Яценкова О.В., Скрипников А.М., Карачаров А.А., Мазурова Е.В., Воробьев С.А., Кузнецов Б.Н. Новый метод получения микрофибриллированной целлюлозы из древесины ели // *Химия растительного сырья*. 2020. № 1. С. 303–314.
11. Торгашов В.И., Соловьева Л.В., Зубец О.В., Капуцкий Ф.Н. Получение ксилана фармацевтического качества из древесины березы // *Вестник БГУ. Сер. 2*. 2014. № 1. С. 21–26.
12. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М. : Экология, 1991. 321 с.

13. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Jonson D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance // *Biotechnol. Biofuels*. 2010. Vol. 3. DOI: 10.1186/1754-6834-3-10
14. ГОСТ 2789–73 (Рекомендация ИСО Р 286). Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. М. : Стандартинформ, 2006. 7 с.
15. Shrotri A., Kobayashi H., Fukuoka A. Chapter two – Catalytic conversion of structural carbohydrates and lignin to chemicals // *Advances in Catalysis*. 2017. Vol. 60. P. 59–123.
16. Pandey K.K., Pitman A.J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi // *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2003. Vol. 52. P. 151–160.
17. Cheng Sh., Huang A., Wang Sh., Zhang Q. Effect of Different Heat Treatment Temperatures on the Chemical Composition and Structure of Chinese Fir Wood // *BioResources*. 2016. Vol. 11 (2). P. 4006–4016.
18. Гермер Э.И. Химизм делигнификации при органосольventных варках // *Известия вузов. Лесной журнал*. 2003. № 4. С. 99–108.
19. Ghaffar S.H., Fan M. Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw // *Biomass and Bioenergy*. 2013. Vol. 57. P. 264–279.
20. Niu F., Li M., Huang Q., Zhang X., Pan W., Yang J., Li J. The characteristic and dispersion stability of nanocellulose produced by mixed acid hydrolysis and ultrasonic assistance // *Carbohydrate Polymers*. 2017. Vol. 165. P. 197–204.

Информация об авторах:

Гарынцева Наталья Викторовна, кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: garyntseva@icct.ru

Воробьев Сергей Александрович, кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: yekspatz@yandex.ru

Карачаров Антон Александрович, кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: karacharov@icct.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 23, 40–53. DOI: 10.17223/24135542/23/4

N.V. Garyntseva, S.A. Vorob'yev, A.A. Karacharov

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia)*

**The process of peroxide delignification of aspen wood in the medium
“formic acid – water” for nanofibrillated cellulose obtaining**

The influence of various catalysts (TiO_2 , H_2SO_4 , $MnSO_4$, $C_2H_2O_4$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) on the yield and composition of celluloses obtained by peroxide delignification in the medium "formic acid - water" of aspen wood, from which hemicelluloses were removed by water-alkaline extraction, was investigated. It was found that at a process temperature of 90 °C all catalysts have high delignification ability. The content of residual lignin in the celluloses varies from 0.6 to 2.8 wt. %. By controlled hydrolysis with sulfuric acid and sonication treatment of cellulose with a low residual lignin con-

tent (0.6 wt.%), Nanofibrillated cellulose with an average hydrodynamic particle diameter of 29.2 nm was obtained. According to AFM data, the surface of the nanofibrillated cellulose film is formed by particles with a diameter about 63 nm and does not contain external inclusions.

Keywords: aspen wood, peroxide delignification, formic acid, catalysts, nanofibrillated cellulose.

References

1. Li J., Chen C., Zhu J. Y., Ragauskas A.J., Hu L. In Situ Wood Delignification toward Sustainable Applications. *Acc. Mater. Res.* 2021, 2, 606–620.
2. Besson M, Gallezot P, Pinel C. (2014) Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts. *Chemical Reviews.* 2014, 114 (3), 1827-1870.
3. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Pestunov A.V., Djakovitch L., Pinel C. Kinetic study and optimization of catalytic peroxide delignification of aspen wood. *Kinetics and Catalysis.* 2018, 59(1),48–57.
4. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Chesnokov N.V., Djakovitch L., Rataboul F. Kinetic Studies and Optimization of Heterogeneous Catalytic Oxidation Processes for the Green Biorefinery of Wood. *Topics in Catalysis.* 2020, 63, 229-242.
5. Sudakova I.G., Garynceva N.V., Chudina A.I., Kuznecov B.N. Eksperimentalnaya i matematicheskaya optimizaciya processa peroksidnoj delignifikacii drevesiny listvennicy v prisutstvii katalizatora MnSO₄ [Experimental and mathematical optimization of the peroxide delignification of larch wood in the presence of MnSO₄ catalyst]. *Kataliz v promyshlennosti.* 2020, 20(1), 65-75. (in Russian)
6. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Tarabanko V.E., Yatsenkova O.V., Djakovitch L., Rataboul F. Processes of catalytic oxidation for the production of chemicals from softwood biomass. *Catalysis Today.* 2021, 375, 32-144.
7. Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Chudina A.I., MalyarYu.N., Kuznetsov B.N. Optimization of the process of abieswood peroxide delignification in the medium “formic acid-water” in the presence of TiO₂ catalyst. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2019, 12(4), 522-535.
8. Jiang J., Zhu Y., Jiang F. Sustainable isolation of nanocellulose from cellulose and lignocellulosic feedstocks: Recent progress and perspectives. *Carbohydrate Polymers.* 2021, 267, 118188.
9. Marakana P.G., Dey A., Saini B. Isolation of nanocellulose from lignocellulosic biomass: synthesis, characterization, modification and potential application. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2021, 9, 106606.
10. O.V. YAcenkova, A.M. Skripnikov, A.A. Karacharov, E.V. Mazurova, S.A. Vorobev, B.N. Kuznecov. Novyj metod polucheniya mikrofiltrirovannoj cellyulozy iz drevesiny eli [The new method of obtaining microfibrillated cellulose from spruce wood]. *Himiya rastitelnogo syrya.* 2020, 1, 303–314. (in Russian)
11. Torgashov V.I., Soloveva L.V., Zubec O.V., Kapuckij F.N. Poluchenie ksilana farmaceuticheskogo kachestva iz drevesiny berezy [Preparation of pharmaceutical grade xylan from birch wood]. *Vestnik BGU. Ser. 2.* 2014, 1, 21-26. (in Russian)
12. Obolenskaya A.V., Elnickaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratornye raboty po hi-mii drevesiny i cellyulozy [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. M.: Ekologiya, 1991. 321 p. (in Russian)
13. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Jonson D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnol. Biofuels.* 2010, 3, 10.
14. GOST 2789-73 (Rekomendaciya ISO R 286). SHerohovatost poverhnosti. Para-metry i harakteristiki [Surface roughness. Parameters and characteristics]. M., 2006. 7 p. (in Russian)

15. Shrotri A., Kobayashi H., Fukuoka A. Chapter two – Catalytic conversion of structural carbohydrates and lignin to chemicals. *Advances in Catalysis*. 2017, 60, 59-123.
16. Pandey K.K., Pitman A.J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2003, 52, 151 – 160.
17. Cheng Sh., Huang A., Wang Sh., Zhang Q. Effect of Different Heat Treatment Temperatures on the Chemical Composition and Structure of Chinese Fir Wood. *BioResources*. 2016, 11(2), 4006-4016.
18. Germer E.I. Himizm delignifikacii pri organosolventnyh varkah [The chemistry of delignification under organosolvent cooking]. *IVUZ Lesnoj zhurnal*. 2003, 4, 99-108. (in Russian)
19. Ghaffar S.H., Fan M. Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw. *Biomass and Bioenergy*. 2013, 57, 264–279.
20. Niu F., Li M., Huang Q., Zhang X., Pan W., Yang J., Li J. The characteristic and dispersion stability of nanocellulose produced by mixed acid hydrolysis and ultrasonic assistance. *Carbohydrate Polymers*. 2017, 165, 197–204.

Information about the authors:

Garyntseva Natalya Viktorovna, PhD in Chemistry, researcher, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: garyntseva@icct.ru

Vorobiev Sergey Alexandrovich, PhD in Chemistry, researcher, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: yek-spatz@yandex.ru

Karacharov Anton Alexandrovich, PhD in Chemistry, researcher, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: karacharov@icct.ru

УДК 519.242/54.05

DOI: 10.17223/24135542/23/5

В.А. Ионин^{1,2}, А.С. Казаченко^{1,2}, Е.В. Елсуфьев¹

¹ *Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН
(г. Красноярск, Россия)*

² *Сибирский федеральный университет (г. Красноярск, Россия)*

Переработка коры кедр сибирского (*Pinus sibirica*) с экспериментальной и математической оптимизацией выделения танинов и этаноллигнинов¹

Предложен метод интегрированной переработки коры кедр сибирского с математической оптимизацией для выделения танинов и этаноллигнинов. Установлено влияние времени экстракции и концентрации этилового спирта на выход танинов, а также влияние температуры и времени обработки на выход этаноллигнина из коры кедр сибирского. Методом экспериментальной оптимизации обнаружено, что при высокой концентрации этилового спирта, используемого в процессе экстракции, выделение танинов со временем резко снижается, а при использовании более разбавленных растворов извлечение интенсифицируется. Методом математической оптимизации показано, что максимальный выход танинов – до 15,5% – достигается при концентрации водного раствора этилового спирта 70,1% и продолжительности экстракции 11,2 ч. Установлено, что оптимальными условиями получения этаноллигнина коры кедр с выходом 19,4% являются концентрация этилового спирта 61,1% и температура процесса 232,2°C. Выделенные танины и этаноллигнины коры кедр охарактеризованы методом ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: *кора кедр, танины, этаноллигнин, оптимизация, ИК-спектроскопия*

Введение

Кордревесные отходы, составляющие 13–21 мас. % от древесной биомассы [1, 2], являются основными твердыми углеродсодержащими отходами современных деревообрабатывающих, целлюлозно-бумажных производств [3].

В настоящее время более половины отходов коры складировается, а оставшаяся часть используется как дешевый источник энергии на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности или компостируется для применения в сельском хозяйстве. Однако кора характеризуется высоким содержанием золы, низкой точкой спекания и низкой теплотворной

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287-2021-0017) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

способностью по сравнению с древесиной. Следовательно, она не является лучшим сырьем для прямого производства энергии. Тем не менее кора содержит высокие концентрации экстрактивных веществ (полифенольных веществ, танинов, урсонических кислот, БАВ и др.), а также лигнина [4, 5], применение которых активно развивается в химической промышленности. Таким образом, полная переработка коры в химические продукты и материалы имеет большие технологические и экономические преимущества перед ее утилизацией.

Кора кедрa сибирского, широко распространенного на территории Западной и Восточной Сибири, Северной Монголии и Китая [6–8], помимо основных компонентов содержит гемицеллюлозы с преимущественным содержанием глюкозы и арабинозы, органические кислоты – протокатеховую, эпигаллокатехиновую, сириноголовую, ванилиновую и др. [9], флавоноиды – кверцетин, дигидрокверцетин, таксифолин, пиносильбин [9], а значит, служит перспективным сырьем для получения веществ с высокой добавленной стоимостью и может использоваться при получении функциональных материалов.

Цель данной работы – численная оптимизация процессов выделения из коры кедрa сибирского максимального количества танинов и этанолигнинов, которые имеют наиболее широкое применение среди вторичных компонентов кородревесных отходов.

Материалы и методы

Подготовка коры кедрa сибирского. В качестве сырья для проведения экспериментов использовали кору кедрa, предварительно измельченную на роторной ножевой мельнице марки РМ-120 (Вибротехник, г. Санкт-Петербург) с отверстиями разгрузочного полотна 3 мм. Из измельченной коры удаляли влагу до содержания не более 1% выдержкой в сушильном шкафу при температуре 100–105°C.

Выделение экстрактивных веществ коры кедрa. Навески образцов коры кедрa экстрагировали гексаном до полного удаления смолистых веществ в аппарате Сокслета объемом 250 мл при 60–65°C в течение 16 ч.

Обессмоленную кору кедрa сибирского экстрагировали в аппарате Сокслета кипящими растворами этилового спирта концентрацией, достигающей до 90%, в течение 12 ч. Твердый остаток после экстракции промывали дистиллированной водой при гидромодуле 1:20, температуре 65–70°C, отфильтровывали на воронке Бюхнера, фильтрат концентрировали на ротационном испарителе. Выход дубильных веществ определяли по изменению массы твердого остатка коры кедрa с учетом равновесной влажности.

Во избежание случайных ошибок одновременно проводили по три опыта и усредняли результаты. Полученные экстракты дубильных веществ анализировали методом ИК-спектроскопии.

Получение этанолигнина коры кедрa сибирского. Процесс получения этанолигнина коры кедрa сибирского проводили в автоклавном реакторе

ChemRe SYStem R-201 (Корея) объемом 300 мл. В реактор загружали 10,0 г коры кедр сибирского после выделения танинов, а также 100 мл раствора этилового спирта (60, 78 или 96% в зависимости от условий проведения процесса). Автоклав герметизировали, троекратно продували аргоном, после чего нагревали до необходимой температуры (190, 220 или 250°C). Процесс проводили в течение 3 ч, после чего автоклав остужали до комнатной температуры, реакционную смесь фильтровали на бумажном фильтре и промывали этиловым спиртом до прозрачных промывных вод. Твердый остаток сушили на воздухе.

Фильтрат упаривали на ротационном испарителе до объема 30 мл, охлаждали до температуры 5°C, после чего добавляли охлажденную до 4°C дистиллированную воду в объеме 270 мл. Выпавший осадок оставляли в холодильнике (при температуре не выше 10°C) на 12 ч, после чего фильтровали на воронке Бюхнера и сушили при температуре 50°C до постоянной массы. Выход этанолигнина определяли отношением массы выделенного этанолигнина к массе навески коры кедр.

Математическая оптимизация. Математическую оптимизацию процесса выделения дубильных веществ и этанолигнина коры кедр проводили с использованием программного обеспечения Statgraphics Centurion XVI, DOE block (Design of Experiment) согласно методике [10, 11].

Физико-химический анализ полученных веществ. Регистрацию ИК-спектров дубильных веществ и этанолигнинов проводили на ИК-Фурье спектрометре IR Tracer-100 (Shimadzu, Япония) в области 4 000–400 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток в матрице бромистого калия при одинаковых условиях (2 мг на 1 000 мг бромида калия).

Определение элементного состава исходной и проэкстрагированной коры кедр было проведено на CHNSO элементном анализаторе Vario EL cube (ELEMENTAR, Германия).

Обсуждение результатов

Экстракционная обработка коры кедр сибирского. Согласно работам [12, 13], измельчение и последовательная экстракция коры растворителями с возрастающей полярностью позволяет интенсифицировать процессы экстракции и получить экстракты более узкого фракционного состава. В результате проведения предварительного обессмоливания повышается доступность и извлекаемость получаемых веществ, что, однако, сказывается на их идентификации физико-химическими методами ввиду наложения некоторых фракций.

Оптимизация процесса выделения танинов этиловым спиртом. В исследование включены в качестве независимых переменных два фактора. Экспериментальные данные, интервалы варьирования факторов (X_1 – концентрация раствора этилового спирта, %; X_2 – время экстракции, ч) и выходной параметр (Y_1 – выход экстрактивных дубильных веществ, %) приведены в табл. 1.

Выход танинов в результате обработки растворами этилового спирта

Концентрация водного раствора этилового спирта, % (X_1)	Время экстракции, ч (X_2)	Выход экстрактивных дубильных веществ, % (Y_1)
70	4	6,911
70	8	13,101
70	12	14,982
80	4	7,345
80	8	10,761
80	12	12,666
90	4	8,111
90	8	8,995
90	12	9,004

Согласно табл. 1, после 4 ч экстракции в присутствии 90%-ного раствора этилового спирта выделяется большее количество танинов, чем в случае использования более разбавленных растворов этилового спирта, однако при увеличении времени экстракции наибольшее количество танинов выделяется в присутствии 70%-ного раствора этилового спирта. Такое явление может быть связано со способностью высококонцентрированных растворов этилового спирта образовывать пленку на поверхности волокон целлюлозы, затрудняя проникновение растворителя, применяемого в экстракции, вглубь коры, а, следовательно, и извлечение экстрактивных веществ.

Зависимость выхода экстрактивных танинов от переменных факторов – концентрации водного раствора этилового спирта и времени экстракции – аппроксимированы уравнением регрессии:

$$Y_1 = -19,7838 + 0,328167X_1 + 5,30004X_2 - 0,000733333X_1^2 - 0,0448625X_1X_2 - 0,0697396X_2^2. \quad (1)$$

Дисперсионный анализ показал, что в границах принятых условий эксперимента наибольший вклад в суммарную дисперсию вносит фактор X_2 – время экстракции (табл. 2). Влияние источника дисперсии на выходной параметр считается статистически значимым, если уровень значимости $P < 0,05$, соответствующий доверительной вероятности 95%.

На рис. 1 представлены результаты сравнения значений выходного параметра Y_1 , полученных в эксперименте, со значениями, прогнозируемыми по уравнению (1). Близость большинства экспериментальных точек к прямой указывает на хорошие прогностические свойства уравнения регрессии.

Графическое представление влияния переменных факторов процесса – концентрации водного раствора этилового спирта и времени экстракции – на выход танинов в виде поверхности отклика показано на рис. 2.

Согласно построенной по уравнению (1) модели, оптимальными условиями получения танинов с выходом 15,5% являются концентрация водного раствора этилового спирта 70,1% и продолжительность экстракции 11,2 ч.

Дисперсионный анализ для Y_1 (выход танинов, %), зависящего от переменных факторов – X_1 (концентрация этилового спирта, %) и X_2 (время экстракции, ч)

Влияние фактора (Source)	Эффективность влияния (F-ratio)	Уровень значимости (P-value)
X_1	29,29	0,0124
X_2	75,74	0,0032
X_1^2	0,02	0,8868
X_1X_2	28,68	0,0127
X_2^2	5,55	0,0999
R^2	97,9	
R_{ADJ}^2	94,4	

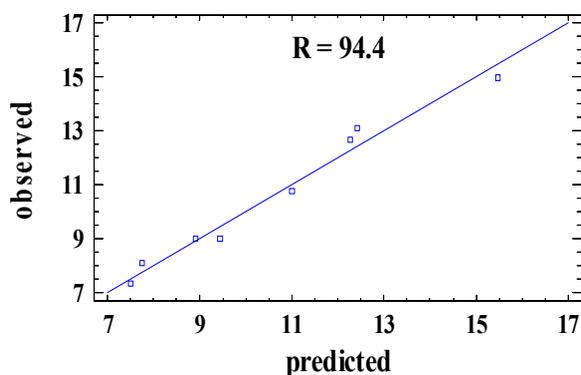


Рис. 1. График прогнозируемых по модели (сплошная линия) и наблюдавшихся в эксперименте (точки) значений выходного параметра (выход танинов, %)

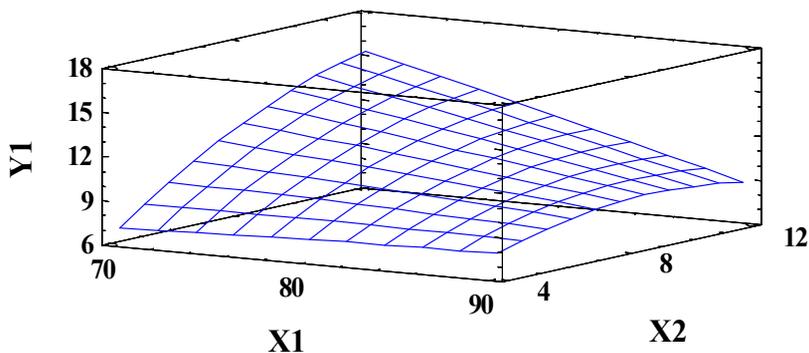


Рис. 2. Поверхность отклика выходного параметра Y_1 (выход танинов, %), зависящего от переменных факторов – X_1 (концентрация этилового спирта, %) и X_2 (время экстракции, ч)

На рис. 3 приведены ИК-спектры танинов, выделенных из коры кедра при помощи растворов этилового спирта различной концентрации. Все

ИК-спектры полученных веществ обладают схожим профилем. Первый отличительный пик в области полосы поглощения $3\,415\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о высокой степени вовлеченности ОН-групп в образование водородных связей [14], в то время как раздвоенный пик в областях $2\,922$ и $2\,851\text{ см}^{-1}$ связан с колебаниями связи С–Н в CH_3 и CH_2 -группах [15, 16].

Пик в области $1\,701\text{ см}^{-1}$ говорит о колебании групп С=О карбоновых кислот, альдегидов и др., $1\,616\text{ см}^{-1}$ – о высоких значениях колебаний ароматического кольца [17], характерных для танинов. В зарегистрированных ИК-спектрах отмечаются полосы поглощения при $1\,516\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных связей С–С неконденсированных ароматических соединений. Интенсивность полос поглощения при $1\,280\text{ см}^{-1}$ позволяет судить о колебании симметричных связей С–О–С, а также о колебании связей С–О кольцевой структуры флавоноидосоединений танинов и С–CHR–С-преобразованиях. Интенсивная полоса поглощения при $1\,315\text{ см}^{-1}$ характерна для валентных колебаний связи С–N [14], в то время как пик в области полосы поглощения 779 см^{-1} позволяет предположить наличие незначительного количества групп NH_2 .

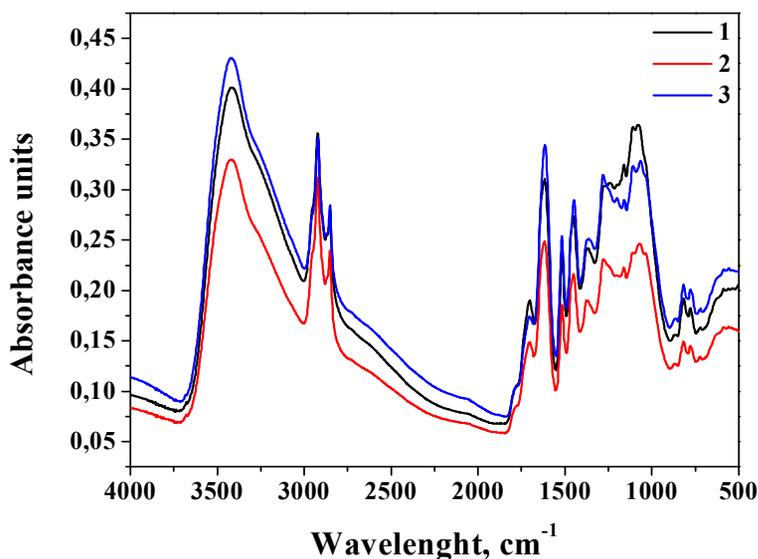


Рис. 3. ИК-спектры танинов, выделенных из коры кедр после 8 ч экстракции:
1 – 90%-ным раствором этилового спирта; 2 – 80%-ным раствором этилового спирта;
3 – 70%-ным раствором этилового спирта

Для оценки изменения химического состава после извлечения экстрактивных компонентов, образцы коры сосны были изучены методами элементного анализа (табл. 3).

**Результаты элементного анализа (CHNSO) образцов коры
кедра сибирского до и после переработки**

Образец	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %
До экстракции	50,51	5,92	0,45	0	41,09
После экстракции	48,44	5,58	0,38	0	44,08
Целлюлоза	44,4	6,20	0	0	49,40

Согласно полученным данным, в результате переработки отмечается снижение доли углерода и повышение доли кислорода, что вызвано сольватационными взаимодействиями экстрактивных веществ с кислородосодержащими функциональными группами в процессе переработки коры кедрa. Содержание азота в образцах незначительно и колеблется за счет реакций конденсации органических веществ.

**Оптимизация процесса получения этаноллигнинов коры
кедра сибирского**

Для получения этаноллигнина коры кедрa был взят образец после экстракции танинов с максимальным выходом. В расчет численной оптимизации процесса получения этаноллигнинов коры кедрa включены в качестве независимых переменных два фактора (в скобках – уровни их варьирования): X_3 – концентрация водного раствора этилового спирта (60, 78, 96%); X_4 – температура процесса (190, 220, 250°C). Результат процесса получения этаноллигнина коры кедрa характеризовали выходным параметром: Y_2 – выход этаноллигнина коры кедрa, мас. %.

**Влияние концентрации водного раствора этилового спирта и температуры
процесса на выход этаноллигнина коры кедрa**

Концентрация водного раствора этилового спирта (X_3), %	Температура процесса (X_4), °C	Выход этаноллигнина коры кедрa (Y_2), %
60	190	16,3
78	190	11,5
96	190	7,3
60	220	17,9
78	220	16,2
96	220	9,4
60	250	19,3
78	250	13,5
96	250	7,9

Согласно данным, представленным в табл. 4, при увеличении концентрации этилового спирта в процессе идет уменьшение выхода этаноллигнина. При использовании 96%-ного этилового спирта, при переходе от 190 к 220°C происходит увеличение выхода этаноллигнина коры кедрa на 2,1%.

При переходе от докритических условий (220°C) к сверхкритическим (250°C) при использовании 96%-ного этилового спирта выход уменьшается с 9,4 до 7,9 мас. %, что может быть связано с деструкцией этанолигина в сверхкритических условиях.

При использовании 60%-ного водного растворов этилового спирта в сверхкритических условиях достигается максимальный выход этанолигина коры кедрa (19,3 мас. %).

Зависимость выхода этанолигина коры кедрa от переменных факторов – концентрации водного раствора этилового спирта и температуры процесса – аппроксимирована уравнением регрессии:

$$Y_2 = -103,904 + 0,321914X_3 + 1,0304X_4 - 0,0022119X_3^2 - 0,001111X_3X_4 - 0,0020741X_4^2. \quad (2)$$

Дисперсионный анализ показал, что в границах принятых условий эксперимента наибольший вклад в суммарную дисперсию вносит фактор концентрации водного раствора этилового спирта – X_3 (табл. 5). На это указывают высокие значения дисперсионных отношений F , а также низкие значения коэффициента P .

Т а б л и ц а 5

Дисперсионный анализ для Y_2 (выход этанолигина, %), зависящего от переменных факторов – X_3 (концентрация этилового спирта, %) и X_4 (температура процесса, °C)

Влияние фактора (Source)	Эффективность влияния (F-Ratio)	Уровень значимости (P-Value)
X_3	96,27	0,0023
X_4	3,61	0,1534
X_3^2	0,71	0,4612
X_3X_4	1,00	0,3919
X_4^2	4,82	0,1157
R^2		97,3
R_{adj}^2		92,7

Результаты сравнения значений выходного параметра Y_2 , полученных в эксперименте, со значениями, прогнозируемыми по уравнению (2), приведены на рис. 4. Прямая линия соответствует расчетным (прогнозируемым) значениям Y_2 , точки – экспериментальные значения.

Графическое представление влияния переменных факторов процесса – концентрации водного раствора этилового спирта X_3 и температуры процесса X_4 – на выход этанолигина коры кедрa в виде поверхности отклика приведено на рис. 5.

Согласно построенной по уравнению (2) модели, оптимальными условиями получения этанолигина коры кедрa с выходом 19,4% является концентрация водного раствора этилового спирта 61,1% и температура процесса 232,2°C.

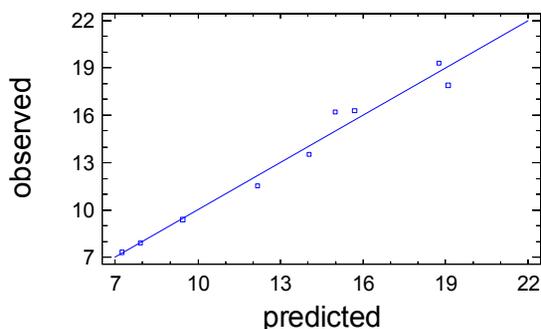


Рис. 4. График прогнозируемых по модели (сплошная линия) и наблюдавшихся в эксперименте (точки) значений выходного параметра (выход этанолигнина, %)

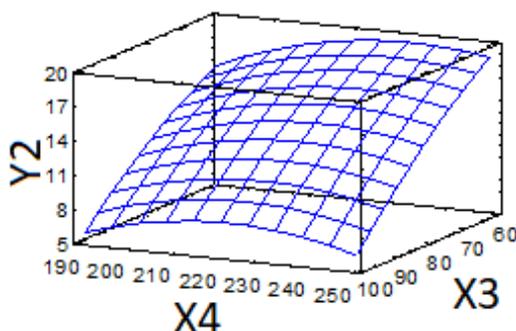


Рис. 5. Поверхность отклика выходного параметра Y_2 (выход этанолигнина, %), зависящего от переменных факторов – X_3 (концентрация этилового спирта, %) и X_4 (температура процесса, °C)

В ИК-спектре образцов этанолигнина (рис. 6), полученного в среде до- и сверхкритического этанола, наблюдаются интенсивные полосы поглощения $3\ 000\text{--}2\ 800$ и $1\ 467, 1\ 462, 1\ 452\ \text{см}^{-1}$, обусловленные валентными и деформационными колебаниями алифатических CH_3 - и CH_2 -групп [15, 16], полосы при $1\ 367$ и $1\ 379\ \text{см}^{-1}$ соответствуют колебаниям групп $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $761\ \text{см}^{-1}$ – колебаниям скелета $(\text{CH}_2)_4$.

Триплет полос с максимумами $\approx 1\ 600, \approx 1\ 510$ и $\approx 1\ 455\ \text{см}^{-1}$ обусловлен колебаниями связей $\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца [17].

Наблюдается увеличение интегрального значения полос поглощения при $1\ 706\ \text{см}^{-1}$, описывающих колебание карбоксильной группы (для этанолигнина коры кедра сибирского, полученного в сверхкритическом этаноле (96% -ный этиловый спирт, 250°C)), по сравнению с полосой поглощения $1\ 605\ \text{см}^{-1}$ (для этанолигнина коры кедра сибирского, полученного в докритическом этаноле (60%-ный этиловый спирт, 190°C)), описывающей колебание бензольного кольца, что может быть связано с увеличением количества карбоксильных групп вследствие окисления части бензольных групп.

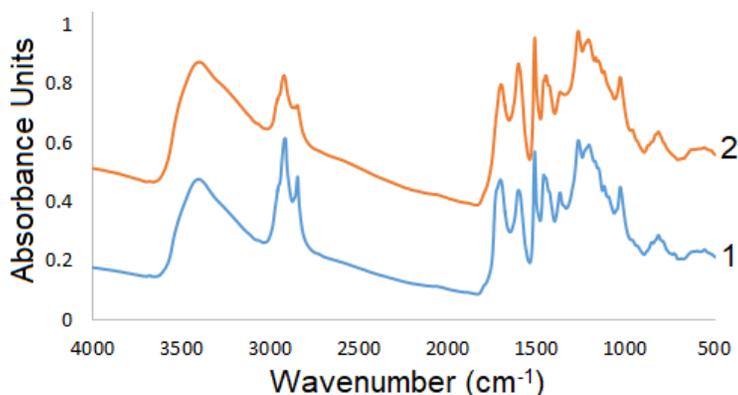


Рис. 6. ИК-спектры: 1 – этаноллигнин коры кедр сибирского, полученный в сверхкритическом этаноле (96%-ный этанол, 250°C); 2 – этаноллигнин коры кедр сибирского, полученный в докритическом этаноле (60%-ный этанол, 190°C)

Заключение

Проведена экстрактивная обработка растворами этилового спирта предварительно обессмоленных измельченных образцов коры кедр сибирского. Впервые методом экспериментальной и математической оптимизации определены условия экстракции на выход танинов с максимальным выходом 15,5 мас. %: концентрация водного раствора этилового спирта 70,1% и продолжительность процесса 11,2 ч.

Впервые методом экспериментальной и математической оптимизации установлены условия максимального выхода этаноллигнина из коры кедр сибирского. Установлено влияние концентрации водного раствора этилового спирта и температуры процесса на выход этаноллигнина коры кедр сибирского. Показано, что оптимальными условиями получения этаноллигнина коры кедр с выходом 19,4% является концентрация водного раствора этилового спирта 61,1% и температура процесса 232,2°C.

Полученные танины и этаноллигнины были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии.

Литература

1. Feng S., Cheng S., Yuan Z., Leitch M., Xu C. Valorization of bark for chemicals and materials : A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. Vol. 26. P. 560–578.
2. Miranda I., Gominho J., Mirra I., Pereira H. Chemical characterization of barks from *Picea abies* and *Pinus sylvestris* after fractioning into different particle sizes // Industrial Crops and Products. 2012. Vol. 36, № 1. P. 395–400.
3. Pratima Bajpai. Pulp and Paper Industry. Elsevier, 2016. 258 p.
4. Handbook of wood chemistry and wood composites / ed. by R.M. Rowell. Taylor Francis, 2005. 473 p.
5. Jablonsky M., Nosalova J., Sladkova A., Haz A., Kreps F., Valka J., Miertus S., Frecer V., Ondrejovic M., Sima J., Surina I. Valorisation of softwood bark through extraction of utilizable chemicals : A review // Biotechnology Advances. 2017. Vol. 35, № 6. P. 726–750.

6. Matveeva R.N., Bratilova N.P., Butorova O.F., Kolosovsky E.V., Svalova A.I. Siberian cedar in subordinate crops // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2020. Vol. 548 (5). Art. 052018.
7. Wang Qiu-yu, Jia Hong-bai, Shang Jie. Geographic variation and genetic performance of *Picea koraiensis* in growth and wood characteristics // J. Forest. Res. 2005. № 16 (2). P. 93–96.
8. Stashkevich N.Yu. Growth of *Pinus sibirica* Du Tour in crops and under the canopy of pinebirch forests in the sub taiga zone of the Western Sayan // Forestry Journal. 2015. № 3. P. 35–42.
9. Tiina A., Lantto H.J., Dorman D., Shikov A.N., Pozharitskaya O.N., Makarov V.G., Tikhonov V.P., Hiltunen R., Raasmaja A. Chemical composition, antioxidative activity and cell viability effects of a Siberian pine (*Pinus sibirica* Du Tour) extract // Food Chemistry. 2009. № 112 (4). P. 936–943.
10. Казаченко А.С., Васильева Н.Ю., Судакова И.Г., Левданский В.А., Лутошкин М.А., Кузнецов Б.Н. Численная оптимизация процесса сульфатирования этаноллигнина древесины пихты сульфаминовой кислотой в среде 1,4-диоксана в присутствии мочевины // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2020. № 13 (2). С. 232–246.
11. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics Centurion. Красноярск : СибГТУ, 2014. 291 с.
12. Ionin V.A., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Veprikova E.V., Belash M.Yu., Taran O.P. Experimental and mathematical optimization of the β - sitosterol extraction from mechanically activated pine bark // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2021. № 14 (3). P. 302–314.
13. Веприкова Е.В., Ионин В.А., Белаш М.Ю., Скрипников А.М., Левданский А.В., Таран О.П. Влияние различных способов механической активации на выход экстрактивных веществ из коры сосны // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2020. № 13 (3). С. 430–446.
14. Sokrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts. West Sussex : Wiley Sons, 2001. 347 p.
15. Watkins D., Nuruddin M., Hosur M., Tcherbi-Narteh A., Jeelani S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources // Journal of Materials Research and Technology. 2015. № 4 (1). P. 26–32. DOI: 10.1016/j.jmrt.2014.10.009
16. Sammons R.J., Harper D.P., Labbé N., Bozell J.J., Elder T., Rials T.G. Characterization of organosolv lignins using thermal and FT-IR spectroscopic analysis // BioRes. 2013. № 8 (2). P. 2752–2767.
17. Larkin P. Infrared and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation. Elsevier, 2018. 230 p.

Информация об авторах:

Владислав Александрович Ионин, младший научный сотрудник, Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (Красноярск, Россия); ассистент преподавателя кафедры органической и аналитической химии, Институт цветных металлов и материаловедения, Сибирский федеральный университет (Красноярск, Россия). E-mail: ionin.va@icct.krasn.ru

Александр Сергеевич Казаченко, кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (Красноярск, Россия); доцент кафедры органической и аналитической химии, Институт цветных металлов и материаловедения, Сибирский федеральный университет (Красноярск, Россия). E-mail: leo_lion_leo@mail.ru

Евгений Викторович Елсуфьев, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (Красноярск, Россия). E-mail: [yelsufyev@gmail.com](mailto:yelsufyev@yelsufyev@gmail.com)

V.A. Ionin^{1,2}, A.S. Kazachenko^{1,2}, E.V. Elsufov¹

¹ *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia)*

² *Siberian Federal University (Krasnoyarsk, Russia)*

Siberian cedar bark processing with mathematical optimization of tannin and ethanol-lignin extraction

A method for the Siberian cedar bark integrated processing with mathematical optimization for tannins and ethanol-lignins obtaining was proposed. The effect of the extraction time and the concentration of ethanol on the yield of tannins and the effect of the temperature and processing time on the yield of ethanol-lignin from the bark of Siberian cedar have been established. By the method of experimental optimization, it was found that high concentration of ethanol used in the extraction process, the release of tannins sharply decreases over time, and when more dilute solutions are used, the extraction is intensified. By the method of mathematical optimization, it is shown that the maximum yield of tannins up to 15.5% is achieved at a concentration of an aqueous solution of ethyl alcohol of 70.1% and an extraction duration of 11.2 hours. It has been established that the optimal conditions for obtaining ethanol-lignin of cedar bark with a yield of 19.4% are the concentration of ethyl alcohol 61.1% and the process temperature 232.2 C. The isolated tannins and ethanol-lignins of the cedar bark were characterized by FTIR spectroscopy.

Keywords: cedar bark, tannins, ethanol lignin, optimization, FTIR-spectroscopy.

References

1. Feng S.; Cheng S.; Yuan Z.; Leitch M.; Xu C. Valorization of bark for chemicals and materials: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. V. 26. P. 560–578.
2. Miranda I.; Gominho J.; Mirra I.; Pereira H. Chemical characterization of barks from Picea abies and Pinus sylvestris after fractioning into different particle sizes. *Industrial Crops and Products*. 2012. V. 36. N. 1. P. 395–400.
3. Pratima Bajpai. *Pulp and Paper Industry*. Elsevier. 2016. 258 p.
4. *Handbook of wood chemistry and wood composites* /edited by Rowell R.M. Taylor Francis, 2005.
5. Jablonsky M.; Nosalova J.; Sladkova A.; Haz A.; Kreps F.; Valka J.; Miertus S.; Frecer V.; Ondrejovic M.; Sima J.; Surina I. Valorisation of softwood bark through extraction of utilizable chemicals. A review. *Biotechnology Advances*. 2017. V. 35. N. 6. P. 726–750.
6. Matveeva R.N.; Bratilova N.P.; Butorova O.F.; Kolosovsky E.V.; Svalova A.I. Siberian cedar in subordinate crops. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 548 052018.
7. Wang Qiu-yu; Jia Hong-bai; Shang Jie. Geographic variation and genetic performance of Picea koraiensis in growth and wood characteristics J. *Forest. Res.* 2005 16(2) 93–96
8. Stashkevich N.Yu. Growth of Pinus sibirica Du Tour in crops and under the canopy of pinebirch forests in the sub taiga zone of the Western Sayan. *Forestry Journal* 2015 3 35–42
9. Tiina A.; Lantto H.J.; Dorman D.; Shikov A.N.; Pozharitskaya O.N.; Makarov V.G.; Tikhonov V.P.; Hiltunen R.; Raasmaja A. Chemical composition, antioxidative activity and cell viability effects of a Siberian pine (Pinus sibirica Du Tour) extract. *Food Chemistry*, 2009, 112(4), p 936–943

10. Kazachenko A.S.; Vasileva N.YU.; Sudakova I.G.; Levdanskij V.A.; Lutoshkin M.A.; Kuznecov B.N. CHislennaya optimizaciya processa sulfatirovaniya etanollignina drevesiny pihty sulfaminovoj kislotoj v srede 1,4-dioksana v prisutstvii mocheviny. ZHurn. Sib. feder. un-ta. Himiya, 2020. 13(2) [Kazachenko A.S.; Vasilyeva N.Y.; Sudakova I.G.; Levdansky V.A.; Lutoshkin M.A.; Kuznetsov B.N. Numerical Optimization of the Abies Ethanol Lignin Sulfation Process with Sulfamic Acid in 1,4-Dioxane Medium in the Presence of Urea. Journal of Siberian Federal University. Chemistry, 2020. 54(2): p. 232–246 (in Russian)].
11. Pen R.Z. Planirovanie eksperimenta v Statgraphics Centurion. Krasnoyarsk: SibGTU, 2014. 291 s. [Pen R.Z., Planning an experiment at Statgraphics Centurion. Krasnoyarsk: SibSTU, 2014. 291 p. (in Russian)].
12. Ionin V.A.; Kazachenko A.S.; Skripnikov A.M.; Veprikova E.V.; Belash M.Yu.; Taran O.P. Experimental and mathematical optimization of the β - sitosterol extraction from mechanically activated pine bark, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2021, 14(3), 302–314.
13. Veprikova E.V.; Ionin V.A.; Belash M.YU.; Skripnikov A.M.; Levdanskij A.V.; Taran O.P. / Vliyanie razlichnyh sposobov mekhanicheskoy aktivacii na vyhod ekstraktivnyh veshchestv iz kory sosny // ZHurn. Sib. feder. un-ta. Himiya, 2020. 13(3). S. 430–446. [Veprikova E.V.; Ionin V.A.; Belash M.Yu.; Skripnikov A.M.; Levdanskii A.V.; Taran O.P. Influence different methods of mechanical activation on yield extractive substances from pine bark, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2020, 13(3), 430–446. (in Russian)].
14. Sokrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts. *West Sussex: Wiley Sons*, 2001. 347 p
15. Watkins D.; Nuruddin M.; Hosur M.; Tcherbi-Narteh A.; Jeelani, S. (2015). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(1), 26–32. doi:10.1016/j.jmrt.2014.10.009
16. Sammons R.J.; Harper D.P.; Labbé N.; Bozell J. J.; Elder T.; Rials T. G. (2013). "Characterization of organosolv lignins using thermal and FT-IR spectroscopic analysis," *BioRes.* 8(2), 2752–2767.
17. Peter Larkin. Infrared and Raman Spectroscopy; *Principles and Spectral Interpretation. Elsevier.* ISBN978-0-12-386984-5.

Information about the authors:

Vladislav Aleksandrovich Ionin, corresponding author, junior researcher, Institute of Chemistry and Chemical Technology, SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center, SB RAS" (Krasnoyarsk, Russia); Lecturer assistant, Department of Organic and Analytical Chemistry, Institute of Non-Ferrous Metals and Materials Science, Siberian Federal University (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: ionin.va@icct.krasn.ru

Aleksandr Sergeevich Kazachenko, PhD in Chemistry, researcher, Institute of Chemistry and Chemical Technology, SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center, SB RAS" (Krasnoyarsk, Russia); Docent, Department of Organic and Analytical Chemistry, Institute of Non-Ferrous Metals and Materials Science, Siberian Federal University (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: leo_lion_leo@mail.ru

Evgeniy Viktorovich Elsufov, PhD in Chemistry, Senior researcher Institute of Chemistry and Chemical Technology, SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center, SB RAS" (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: yelsufyev@gmail.com