

УДК 661.832.2:544.723

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ КОРЫ СОСНЫ

© *И.П. Иванов, Е.В. Веприкова**

*Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036, Россия, veprikova2@mail.ru*

Приведены результаты изучения термохимических превращений в процессе карбонизации коры сосны. Показано, что термощелочная активация карбонизата, полученного при 400 °С, позволяет синтезировать активированные угли с удельной поверхностью 1511–1761 м²/г. Приведены результаты исследования влияния количества КОН, применяемого в процессе активации карбонизата коры сосны, на развитие пористой структуры и сорбционные свойства активированных углей. Установлено, что увеличение количества КОН от 1 : 2 до 1 : 5 в процессе активации предварительно карбонизованной при 400 °С коры сосны сопровождается снижением выхода активированных углей от 20.6 до 12.1 мас.%. Показана возможность получения микропористых или мезопористых активированных углей при соотношении карбонизат коры сосны : КОН 1 : 2 – 1 : 3 и 1 : 4 – 1 : 5 соответственно. Установлено, что по способности сорбировать среднемолекулярные токсины мезопористые активированные угли превосходят микропористые образцы в 3.5–11.7 раза. Показано, что активированный уголь, полученный при соотношении карбонизат коры сосны : КОН 1 : 5, по способности сорбировать низко- и среднемолекулярные токсины превосходит промышленный энтеросорбент УА-Н из древесины березы. Следовательно, кора сосны может служить альтернативным сырьем для получения активированных углей медицинского и ветеринарного назначения.

Ключевые слова: кора сосны, карбонизат, термощелочная активация, КОН, пористая структура, сорбция, йод, метиленовый синий, витамин В₁₂.

Для цитирования: Иванов И.П., Веприкова Е.В. Влияние условий получения на структуру и сорбционные свойства активированных углей из коры сосны // Химия растительного сырья. 2024. №3. С. 337–344. DOI: 10.14258/jcprn.20240314094.

Введение

Отходы биомассы, в частности коры деревьев разных пород, являются перспективным сырьем для получения активированных углей (АУ), потребность в которых постоянно возрастает вследствие развития различных адсорбционных технологий по очистке газовых и жидких сред [1, 2]. Актуально, например, применение активированных углей в медицине и ветеринарии в качестве энтеросорбента для детоксикации от токсинов различного генеза [3, 4]. В настоящее время единственным отечественным углеродным энтеросорбентом, разрешенным для применения в медицине и доказавшим свою эффективность, является активированный уголь, получаемый из древесины березы [5, 6]. Однако в качестве альтернативного сырья для получения активированных углей могут использоваться отходы коры, образующиеся в процессе деревообработки. В работах [7–10] приведены результаты исследования структуры и сорбционных свойств АУ, полученных методом термощелочной активации в присутствии КОН предварительно карбонизованной коры осины, пихты, сосны и кедра. Показано, например [7, 8], что выбор оптимальной температуры карбонизации коры пихты и осины позволяет получать АУ, превосходящие промышленно выпускаемый АУ медицинского назначения из древесины березы по сорбции веществ, моделирующих низко- и среднемолекулярные токсины в 1.5 и 1.7 раза, а по скорости сорбции – в 13 и 58 раз соответственно. Активированные угли, полученные на основе карбонизатов коры сосны, также характеризуются высокой сорбционной активностью в отношении низкомолекулярных токсинов, но низкой при сорбции среднемолекулярных токсинов (не более 13.3 мг/г), что делает их недостаточно эффективными для удаления среднемолекулярных токсинов [9]. По-

* Автор, с которым следует вести переписку.

этому исследования по определению условий получения активированных углей из коры сосны, обеспечивающих повышение сорбции данного модельного вещества, имеют научное и практическое значение. Следует отметить, что кора сосны по масштабам производства и доступности является более перспективным сырьем в сравнении с корой осины, кедра и пихты. Актуальность исследований в данной области основывается также на необходимости увеличения ассортимента и доли отечественных эффективных углеродных энтеросорбентов в условиях импортозамещения.

Цель работы – изучение влияния вариации количества КОН, применяемого при термощелочной активации коры сосны, карбонизованной при 400 °С, на формирование пористой структуры и сорбционные свойства активированных углей.

Экспериментальная часть

Сырьем для получения активированных углей (АУ) служила воздушно-сухая измельченная кора сосны с размером частиц менее 2.5 мм. АУ получали в две стадии: 1) кору карбонизовали в токе аргона со скоростью подачи 100 мл/мин при температуре 400 °С (скорость подъема температуры от комнатной до заданной – 10 °С/мин; время выдержки при заданной температуре – 30 мин); 2) карбонизат из коры сосны (ККС) охлаждали в атмосфере аргона до комнатной температуры и активировали с применением КОН. Весовое соотношение карбонизата и КОН (ККС : КОН) варьировали от 1 : 2 до 1 : 5. Активацию проводили при следующих условиях – скоростью нагрева 10 °С/мин до 800 С в токе аргона согласно методике, приведенной в работе [11]. По аналогии с данной методикой проводили последующую обработку полученных АУ. Образцы АУ, полученные на основе карбонизата коры сосны соотношении ККС : КОН 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 и 1 : 5, обозначены как АУ-1, АУ-2, АУ-3 и АУ-4.

Выход карбонизата при заданных условиях карбонизации составил 67.8 мас.%. Выходы АУ, полученных при различных условиях, были рассчитаны относительно массы карбонизата, используемой в процессе термощелочной активации.

Термогравиметрический анализ был выполнен с использованием анализатора STA 449F1 (Netzsch, Германия) (скорость нагрева 10 град·мин⁻¹ в атмосфере аргона, температурный интервал 30–900 °С).

Регистрацию ИК-спектров исследуемых образцов осуществляли на ИК-Фурье спектрометре IRTraser-100 (Shimadzu, Япония) в области 4000–400 см⁻¹. Полученная спектральная информация была обработана с помощью пакета программ LabSolution IR. Образцы (2 мг вещества/1000 мг KBr) готовили в виде таблеток в матрице бромистого калия.

Пористую структуру образцов карбонизата и АУ из коры сосны изучали методом низкотемпературной адсорбции азота (чистотой 99.999%) при 77К в интервале относительных давлений P/P₀ 5·10⁻⁶–0.98 с использованием сорбционного анализатора ASAP 2020MP-C (Micromeritics, США). Площадь удельной поверхности (S_{ВЕТ}), общий объем пор (V_{tot}) и размер пор рассчитывали по методу ВЕТ [12]. Объем микропор (V_{mi}) рассчитывали по t-plot методу. Распределение пор по размерам было рассчитано с применением метода DFT (density functional theory) [13].

Сорбционные свойства активированных углей из коры сосны определяли по поглощению веществ, моделирующих низко- и среднемолекулярные токсины: йода (из 0.1 N раствора), метиленового синего (МС) (из 0.15% раствора) и витамина В12 (из 0.03% раствора) по аналогии с работой [7]. Образцом сравнения служил промышленный активированный уголь медицинского назначения УА-Н (ЗАО «Производственная фармацевтическая компания Обновление», Новосибирск, ЛПН-000178). Для исследования свойств образцы АУ измельчали и просеивали до размера частиц менее 0.25 м.

Результаты и обсуждение

Известным способом регулирования пористой структуры активированных углей, полученных методом термощелочной активации, является вариация количества щелочи (активатора) в составе смеси с исходным материалом. Отмечено, что увеличение количества активатора приводит к росту удельной площади поверхности и общего объема пор в структуре пористых материалов [14, 15]. Однако для оценки соответствия полученных активированных углей целям конкретной сорбционной задачи наиболее значимы достигаемые изменения распределения пор по размерам в их структуре. Такие данные позволяют обосновать целесообразность выбора условий получения активированных углей с оптимальными сорбционными свойствами, учитывая при этом особенности природы исходного сырья.

В ранее проведенных исследованиях было установлено, что АУ на основе коры сосны, предварительно карбонизованной при 400 °С, характеризуются наибольшей удельной поверхностью, объемом микропор и сорбционной емкостью по йоду и метиленовому синему [9]. По этой причине карбонизат из коры сосны, полученный при данной температуре, был выбран для сравнительного изучения влияния вариации количества КОН при последующей активации на формирование пористой структуры и сорбционные свойства АУ.

Термохимические превращения при карбонизации лигноцеллюлозного сырья приводят к формированию структуры углеродного материала и к изменениям функционального состава поверхностных групп, что влияет на эффективность последующей активации в присутствии КОН [14, 15].

Процесс термической деструкции коры сосны был изучен методом термогравиметрии, результаты которого приведены на рисунке 1. При повышении температуры до 200 °С потеря массы (~5%) происходит в основном за счет удаления влаги и адсорбированных газов. Основная потеря массы происходит в интервале 200–490 °С в результате терморазложения лигноцеллюлозных макромолекул, полисахаридов и конверсии С-С связей.

Наибольшая скорость потери массы коры сосны за счет разложения ее основных компонентов наблюдается в интервале температур 290–370 °С с максимумом при 348.9 °С (3.18%/мин⁻¹). При повышении температуры до 400 °С скорость терморазложения уменьшается до 0.68%/мин⁻¹, а при более высоких температурах – снижается до 0.02%/мин⁻¹ (рис. 1, кривая 2). По результатам термического анализа установлено, что при достижении заданной температуры карбонизации потеря массы коры сосны составила 51.3%. С учетом остаточной массой коры сосны при 900 °С (33.4%), это указывает на присутствие достаточно большого количества органических компонентов в составе карбонизата.

Изменение функционального состава поверхностных групп коры сосны в результате термической обработки при 400 °С было изучено методом ИК спектроскопии (рис. 2). Для полученного карбонизата характерно снижение интенсивности большинства полос поглощения (п.п.) по сравнению с исходной корой: п.п. при 3415 см⁻¹ (валентные колебания ОН-групп разной природы); п.п. в области 3000–2800 см⁻¹ (валентные колебания алифатических СН₂ и СН₃ групп); п.п. в области 1200–820 см⁻¹ (например, валентные колебания С-О связей спиртовых групп, С-О-С связей эфирных групп, фенольных гидроксидов, деформационные колебания СН₂ и СН₃ групп [16]).

Сравнительный анализ выявил сдвиг п.п. при 1725 см⁻¹, характеризующей валентные колебания С=О связей в карбонилах, кетонах, альдегидах и сложноэфирных группировках, в спектре исходной коры сосны в сторону понижения волновых чисел в спектре карбонизата (до 1697 см⁻¹ при одинаковой интенсивности этих п.п. (рис. 2, кривые 1 и 2). Возможно, это следствие изменения характера принадлежности С=О-групп – предположительно, к димерам ароматических кислот, хинонам, фенолкарбоновым кислотам и др. [16]. В спектре карбонизата наблюдается увеличение интенсивности п.п. с максимумом при 1598 и 1440 см⁻¹, которые обусловлены колебаниями С=C-связей в конденсированных ароматических структурах [15, 17].

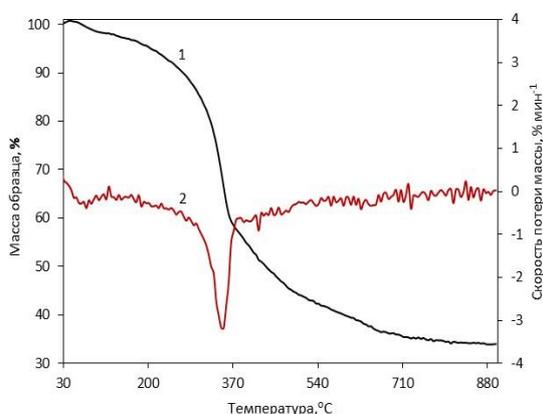


Рис. 1. Термограммы образца коры сосны: 1 – ТГ; 2 – ДТГ

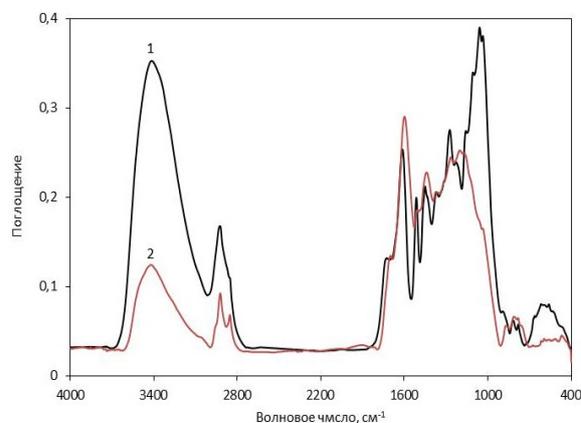


Рис. 2. ИК спектры исходной (1) и карбонизованной при 400 °С (2) коры сосны

Данные ИК-спектроскопии показали, что термообработка коры сосны при 400 °С позволяет сохранить в составе карбонизата кислородсодержащие органические вещества, что определяет его реакционную способность в процессе последующей термощелочной активации. Известно, что функциональные группы способны реагировать с КОН с образованием карбоксилатов и фенолятов калия. Также возможно и расщепление сложноэфирных групп. Эти реакции являются движущей силой внедрения ионов K^+ и OH^- , молекул КОН и их закрепления в пространственной структуре материала, выбранного для получения сорбента. Внутримолекулярные пространства, занятые агрегатами молекул и ионов щелочи, являются стерическим препятствием образования С-С связей жесткого углеродного каркаса сорбента, который формируется в условиях последующего термолитиза. Предполагается, что объем щелочного кластера определяет объем образующейся поры и, следовательно, удельную поверхность получаемого пористого материала [18]. Очевидно, такое взаимодействие функциональных групп со щелочью, в сочетании с другими известными механизмами взаимодействия КОН и углеродной матрицы в процессе активации [19], способствует более эффективному развитию пористой структуры получаемых активированных углей.

Карбонизат из коры сосны, полученный при 400 °С, характеризуется низкими значениями удельной поверхности – менее 1 м²/г. Однако его термощелочная активация позволила получить АУ с удельной поверхностью 1511–1761 м²/г (табл. 1).

Увеличение количества КОН от 1 : 2 до 1 : 5, используемого в процессе термощелочной активации, приводит к снижению выхода активированных углей от 20.6 до 12.1 мас.% и сопровождается увеличением удельной поверхности АУ, структура которых отличается существенно. При соотношениях ККС : КОН 1 : 2 и 1 : 3 структура АУ характеризуется большим объемом микропор по сравнению с АУ, полученными при соотношениях 1 : 4 и 1 : 5 (в 2.0 и 2.4 раза по сравнению с АУ-2). Наблюдаемое увеличение значений $S_{БЭТ}$ для этих АУ достигается за счет повышения объема тонких мезопор (2–5 нм) в их структуре, что следует из сопоставления значений общего объема пор и объема микропор (табл. 1, рис. 3).

Особенности формирования пористой структуры АУ в зависимости от вариации количества КОН, использованного при их получении, иллюстрируют кривые распределения пор по размерам, полученные методом DFT (рис. 3).

Таблица 1. Параметры пористой структуры карбонизата из коры сосны (ККС) и активированных углей (АУ) на его основе, полученных при различном содержании КОН

Образец	Выход, мас.% *	Соотношение ККС : КОН	Удельная поверхность, $S_{БЭТ}$, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	
				общий	микропор
АУ-1	20.6	1 : 2	1511	0.88	0.62
АУ-2	18.4	1 : 3	1655	0.76	0.71
АУ-3	15.3	1 : 4	1671	1.32	0.35
АУ-4	12.1	1 : 5	1761	1.45	0.29

Примечание. * Выход АУ рассчитан от массы карбонизата.

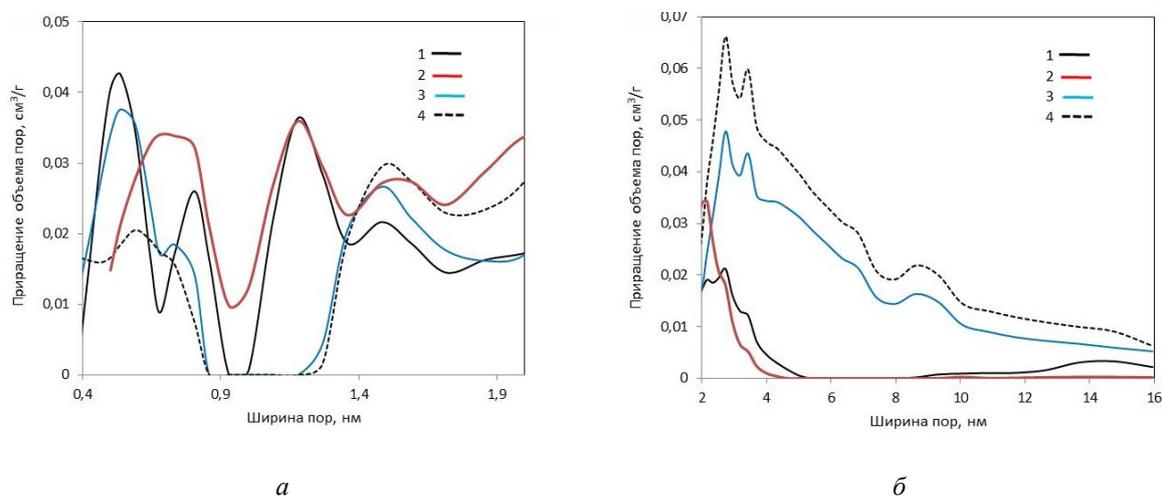


Рис. 3. Распределение объема микропор (а) и мезопор (б) по размерам в активированных углях: 1 – АУ-1; 2 – АУ-2; 3 – АУ-3; 4 – АУ-4

Для АУ-1 распределение объема микропор по размерам характеризуется наличием 3 выраженных максимумов, соответствующих объему пор шириной 0.54, 0.80 и 1.18 нм. Повышение соотношения ККС : КОН до 1 : 4 – 1 : 5 приводит к деградации микропор вышеуказанных размеров в структуре АУ-3 и в наибольшей степени в структуре АУ-4. Максимальная деградация отмечена для пор с размером 0.86–1.18 нм. Отличительной особенностью АУ-3 и АУ-4 является большее содержание в их структуре микропор размером >1.48 нм, особенно в структуре АУ-4. (рис. 3а, кривые 1, 3 и 4).

Сравнение данных рисунка 3а показывает, что микропористая структура АУ-2 кардинально отличается от структуры остальных образцов активированных углей – для него характерно наименьшее содержание пор шириной 0.54 нм, появление с высоким содержанием пор шириной 0.68 нм и большее содержание пор с размером 0.80 и ≥ 1.72 нм.

Отмечено, что мезопористая структура АУ-2 отлична от других образцов АУ – распределение объема мезопор по размерам характеризуется наличием одного максимума, соответствующего объему пор шириной 2.16 нм и меньшим содержанием пор ≥ 2.73 нм. Повышение соотношения ККС : КОН до 1 : 4 – 1 : 5 приводит к существенному увеличению объема мезопор разного размера, особенно пор шириной 2.73 и 3.43 нм (рис. 3б). Можно предположить, что для АУ-3 и АУ-4 генерация таких мезопор реализуется за счет деградации микропор в интервале 0.54–1.18 нм. Сопоставление данных рисунка 3 и таблицы 1 показывает, что увеличение содержания мезопор в структуре АУ-3 и АУ-4 обеспечивает рост значений удельной поверхности по сравнению с другими образцами.

Выявленные различия в формировании пористой структуры активированных углей из коры сосны в зависимости от количества применяемого КОН обуславливают их различную сорбционную емкость в отношении йода, метиленового синего и витамина В₁₂. Эти вещества, моделирующие низко- и среднемолекулярные токсины с массой ≤ 500 и ≤ 1500 Д, традиционно применяются для оценки возможности применения сорбентов в энтеросорбции [20, 21]. В таблице 2, кроме данных по сорбции, приведены объемы микропор, доступных для молекул исследованных маркерных веществ. Эти объемы были рассчитаны методом DFT на основании данных о распределении пор по размерам для АУ и с учетом размеров молекул йода, МС, витамина В₁₂ (микропоры шириной ≥ 0.73 нм, ≥ 0.84 нм и ≥ 1.41 нм соответственно [20, 22]).

Анализ данных таблицы 2 показывает, что сорбция йода и МС согласуется с изменением объема микропор в структуре АУ, доступных для их молекул. Степень развития мезопористой структуры АУ не оказывает существенного влияния на сорбцию этих маркерных веществ, поскольку АУ-3 и АУ-4, характеризующиеся большим содержанием мезопор, меньше сорбируют йод и МС в сравнении с АУ-1 и АУ-2 (табл. 2 и рис. 3б). Сорбция витамина В₁₂ в основном определяется содержанием мезопор в структуре активированных углей – АУ-3 и АУ-4 по сорбции данного вещества значительно превосходят другие образцы с преимущественно микропористой структурой. Этот факт подтверждается также сравнением свойств АУ-2 и АУ-4. Данные образцы сравнимы по объему микропор, доступных для молекул витамина В₁₂, но по сорбции отличаются в 7.7 раза из-за разного объема мезопор (табл. 2 и рис. 3б). Следует отметить, что АУ-4 по своей способности сорбировать йод, МС и витамин В₁₂ превосходит промышленный энтеросорбент УА-Н, выбранный для сравнения.

Таблица 2. Содержание микропор разного размера в активированных углях (АУ), полученных на основе карбонизата коры сосны (ККС) при различном содержании КОН и их сорбционные свойства

Активированный уголь	Соотношение ККС : КОН	Объем пор различного размера в АУ, см ³ /г			Сорбция, мг/г		
		0.73–1.86 нм	0.85–1.86 нм	1.48–1.86 нм	J ₂	МС	В ₁₂
АУ-1	1 : 2	0.236	0.193	0.071	1310.2±0.8	341.1±7.5	7.6±1.5
АУ-2	1 : 3	0.332	0.266	0.108	1520.1±0.6	691.1±8.2	11.5±1.2
АУ-3	1 : 4	0.141	0.108	0.083	1250.3±0.4	258.4±6.6	40.4±1.5
АУ-4	1 : 5	0.146	0.123	0.103	1280.4±0.5	276.6±6.9	89.1±1.7
УА-Н образец сравнения*		0.070	0.06	0.010	1130.2±0.6	256.9±7.7	61.4±1.4

Примечание. J₂, МС, В₁₂ – сорбция йода, метиленового синего, витамина В₁₂, * данные работы [9].

Заключение

Установлено, что увеличение количества гидроксида калия от 1 : 2 до 1 : 5 в процессе активации термообработанной при 400 °С коры сосны сопровождается снижением выхода активированных углей от 20.6 до 12.1 мас. %.

Определено, что активированные угли, синтезированные на основе карбонизованной при 400 °С коры сосны методом термощелочной активации и вариации соотношения ККС:КОН, имеют удельную поверхность 1511–1761 м²/г и объем пор 0.76–1.45 см³/г. Экспериментально доказано, что варьирование количества КОН в реакционной смеси, позволяет получать микропористые (при соотношении ККС : КОН 1 : 2 – 1 : 3) и мезопористые активированные угли (при соотношении ККС : КОН 1 : 4 – 1 : 5).

Определено, что образец АУ, полученный при соотношении ККС : КОН 1 : 5, по способности сорбировать витамин В₁₂ превосходит промышленный энтеросорбент (УА-Н) в 1.46 раза. Таким образом, кора сосны может служить альтернативным сырьем для получения активированных углей медицинского и ветеринарного назначения.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Юрьев Ю.Л. Тенденции развития производства активных углей // Леса России и хозяйство в них. 2016. Т. 57, №2. С. 77–82.
2. Pasztory Z., Mohacsine I.R., Gorbacheva G., Borcsok Z. The utilization of tree bark // BioResources. 2016. Vol. 11, no. 3. Pp. 7859–7888. DOI: 10.15376/biores.11.3.Pasztory.
3. Токарева С.В., Хадарцев А.А. Энтеросорбция как метод лечения интоксикации и серотониновой недостаточности (краткий обзор отечественной литературы) // Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. 2021. №3. С. 52–57. DOI: 10.24412/2075-4094-2021-3-3-1.
4. Рябинина Е.И., Зотова Е.Е. Сравнительная оценка детоксикационной эффективности природных органических энтеросорбентов // Прикладные информационные аспекты медицины. 2021. Т. 24, №2. С. 46–50.
5. Морозов А.С., Бессонов И.В., Нуждина А.И., Писарев В.М. Сорбенты для экстракорпорального удаления токсических веществ и молекул с нежелательной биологической активностью (обзор) // Общая реаниматология. 2016. Т. 12, №6. С. 82–107. DOI: 10.15360/1813-9779-2016-6-82-107.
6. Zellner T., Prasa D., Farber E., Hoffmann-Walbeck P., Genser D., Eyer F. The use of activated charcoal to treat intoxication // Deutsches Arzteblatt Int. 2019. Vol. 116, no. 18. Pp. 311–317. DOI: 10.3238/arztebl.2019.0311.
7. Веприкова Е.В., Иванов И.П., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Структура и сорбционные свойства пористых углеродных сорбентов из коры осины // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 325–333. DOI: 10.14258/jcrpm2019035180.
8. Иванов И.П., Веприкова Е.В., Чесноков Н.В. Влияние условий получения углеродных сорбентов из коры пихты на их структуру и сорбционные свойства // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2019. Т. 12, №3. С. 423–433. DOI: 10.17516/1998-2839-0139.
9. Веприкова Е.В., Иванов И.П. Структура и сорбционные свойства активированных углей на основе карбонизатов коры сосны // Химия растительного сырья. 2020. №4. С. 289–296. DOI: 10.14258/jcrpm2020047378.
10. Иванов И.П., Веприкова Е.В., Чесноков Н.В. Строение и сорбционные свойства активированных углей, полученных из предварительно карбонизованной коры кедрового дерева // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2022. Т. 15, №2. С. 265–274. DOI: 10.17516/1998-2836-0291.
11. Иванов И.П., Микова Н.М., Лутошкин М.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Изучение строения и свойств нанопористых углеродных материалов, полученных термощелочной активацией лигнинов древесины пихты // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2017. Т. 10, №3. С. 390–400. DOI: 10.17516/1998-2836-0035.
12. ISO 9277:2010-09 (E). Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method. Geneva, 2010. 24 p.

13. Landers J., Gor G.Yu., Neimark A.V. Density functional theory methods for characterization of porous materials // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013. Vol. 437. Pp. 3–32. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.01.007.
14. Микова Н.М., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Жижасев А.М. Влияние способов термической и щелочной модификации древесины березы на свойства получаемых пористых углеродных материалов // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86, №10. С. 1571–1582.
15. Микова Н.М., Иванов И.П., Фетисова О.Ю., Кузнецов Б.Н. Изучение термохимических превращений луба коры березы, строения и свойств полученных пористых углеродных материалов // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93, №9. С. 1301–1310. DOI: 10.31857/S0044461820090066.
16. Sokrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts*. West Sussex, 2001. 347 p.
17. El-Hendawy A.-N.A. Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2006. Vol. 75. Pp. 159–166. DOI: 10.1016/j.jaap.2005.05.004.
18. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Щендрик Т.Г. Развитие удельной поверхности природного угля при термоллизе в присутствии гидроксида калия // *Журнал прикладной химии*. 2004. Т. 77, №9. С. 1452–1455.
19. Lillo-Rodenas M.A., Cazorlo-Amoros D., Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH // *Carbon*. 2003. Vol. 41, no. 2. Pp. 267–275. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00279-8.
20. Морозова А.А., Лыга Л.К., Ермоленко И.Н. О роли микро- и мезопор волокнистых активных углей в сорбции веществ маркеров из водных сред // *Журнал прикладной химии*. 1989. №12. С. 2777–2781.
21. Markelov D.A., Nitsak O.V., Gerashenko T.T. Comparative Study of the Adsorption Activity of Medicinal Sorbents // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2008. Vol. 42, no. 7. Pp. 405–408.
22. Chen Y. Synthesis, characterization and mechanistic studies of Biomolecules@mesoMOFs: Diss. ... PhD Chemistry. University of South Florida, 2014. 149 p.

Поступила в редакцию 22 ноября 2023 г.

После переработки 27 декабря 2023 г.

Принята к публикации 14 февраля 2024 г.

*Ivanov I.P., Veprikova E.V.** THE EFFECT OF OBTAINING CONDITIONS ON STRUCTURE AND SORPTION PROPERTIES OF ACTIVATED CARBONS FROM PINE BARK

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC "Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS",
Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036, Russia, veprikova2@mail.ru*

The study results of the thermo-chemical transformations in pine bark carbonization process were presented. It was shown that thermo-alkaline activation of a carbonizat, obtained at 300 °C, allow synthesise active carbons with a specific surface 1511–1761 m²/g. The study results of influence KOH amount, using in an activation process of pine bark carbonizat, on the development of a porous structure and sorption properties of the active carbons are presented. Possibility of obtaining microporous or mezoporous active carbons at pine bark carbonizat to KOH ratio equal 1 : 2 – 1 : 3 and 1 : 4 – 1 : 5 respectively was shown. It was determined that mezoporous active carbons exceed microporous sfmpls at sorption capacity to middle molecular toxins in 3.5–11.7 times. It was shown that active carbon obtained at pine bark carbonizat to KOH ratio equal 1 : 5 exceed commercial enterosorbent CA – N from birch wood at sorption capacity to low- and middle molecular toxins. Therefore, the pine bark can be alternative raw material for production of active carbons for medical and veterinary purposes.

Keywords: pine bark, carbonizat, thermo-alkaline activation, KOH, porous structure, sorption, iodine, methylene blue, vitamin B₁₂.

For citing: Ivanov I.P., Veprikova E.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 3, pp. 337–344. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240314094.

References

1. Yur'yev Yu.L. *Lesa Rossii i khozyaystvo v nikh*, 2016, vol. 57, no. 2, pp. 77–82. (in Russ.).
2. Pasztory Z., Mohacsine I.R., Gorbacheva G., Borsok Z. *BioResources*, 2016, vol. 11, no. 3, pp. 7859–7888. DOI: 10.15376/biores.11.3.Pasztory.
3. Tokareva S.V., Khadartsev A.A. *Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy. Elektronnoye izdaniye*, 2021, no. 3, pp. 52–57. DOI: 10.24412/2075-4094-2021-3-3-1. (in Russ.).
4. Ryabinina Ye.I., Zotova Ye.Ye. *Prikladnyye informatsionnyye aspekty meditsiny*, 2021, vol. 24, no. 2, pp. 46–50. (in Russ.).

* Corresponding author.

5. Morozov A.S., Bessonov I.V., Nuzhdina A.I., Pisarev V.M. *Obshchaya reanimatologiya*, 2016, vol. 12, no. 6, pp. 82–107. DOI: 10.15360/1813-9779-2016-6-82-107. (in Russ.).
6. Zellner T., Prasa D., Farber E., Hoffmann-Walbeck P., Genser D., Eyer F. *Deutsches Arzteblatt Int.*, 2019, vol. 116, no. 18, pp. 311–317. DOI: 10.3238/arztebl.2019.0311.
7. Veprikova Ye.V., Ivanov I.P., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 325–333. DOI: 10.14258/jcprm2019035180. (in Russ.).
8. Ivanov I.P., Veprikova Ye.V., Chesnokov N.V. *Zhurnal sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2019, vol. 12, no. 3, pp. 423–433. DOI: 10.17516/1998-2839-0139. (in Russ.).
9. Veprikova Ye.V., Ivanov I.P. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, no. 4, pp. 289–296. DOI: 10.14258/jcprm2020047378. (in Russ.).
10. Ivanov I.P., Veprikova Ye.V., Chesnokov N.V. *Zhurnal sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2022, vol. 15, no. 2, pp. 265–274. DOI: 10.17516/1998-2836-0291. (in Russ.).
11. Ivanov I.P., Mikova N.M., Lutoshkin M.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2017, vol. 10, no. 3, pp. 390–400. DOI: 10.17516/1998-2836-0035. (in Russ.).
12. *ISO 9277:2010-09 (E). Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method*. Geneva, 2010, 24 p.
13. Landers J., Gor G.Yu., Neimark A.V. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, vol. 437, pp. 3–32. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.01.007.
14. Mikova N.M., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Zhizhayev A.M. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2013, vol. 86, no. 10, pp. 1571–1582. (in Russ.).
15. Mikova N.M., Ivanov I.P., Fetisova O.YU., Kuznetsov B.N. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2020, vol. 93, no. 9, pp. 1301–1310. DOI: 10.31857/S0044461820090066. (in Russ.).
16. Sokrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts*. West Sussex, 2001, 347 p.
17. El-Hendawy A.-N.A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, vol. 75, pp. 159–166. DOI: 10.1016/j.jaap.2005.05.004.
18. Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A., Shchendrik T.G. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2004, vol. 77, no. 9, pp. 1452–1455. (in Russ.).
19. Lillo-Rodenas M.A., Cazorlo-Amoros D., Linares-Solano A. *Carbon*, 2003, vol. 41, no. 2, pp. 267–275. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00279-8.
20. Morozova A.A., Lyga L.K., Yermolenko I.N. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1989, no. 12, pp. 2777–2781. (in Russ.).
21. Markelov D.A., Nitsak O.V., Gerashenko T.T. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2008, vol. 42, no. 7, pp. 405–408.
22. Chen Y. *Synthesis, characterization and mechanistic studies of Biomolecules@mesoMOFs: Diss. ... PhD Chemistry*. University of South Florida, 2014, 149 p.

Received November 22, 2023

Revised December 27, 2023

Accepted February 14, 2024

Сведения об авторах

Иванов Иван Петрович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ivanov@icct.ru

Веприкова Евгения Владимировна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, veprikova2@mail.ru

Information about authors

Ivanov Ivan Petrovich – candidate of technical sciences, senior researcher, ivanov@icct.ru

Veprikova Evgeniya Vladimirovna – candidate of technical sciences, senior researcher, veprikova2@mail.ru