

УДК 661.832.2:544.723

## СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ КОРЫ ОСИНЫ\*

© *Е.В. Веприкова<sup>1\*\*</sup>, И.П. Иванов<sup>1</sup>, Н.В. Чесноков<sup>1</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр Красноярского научного центра СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск 660036 (Россия), e-mail: [veprikova2@mail.ru](mailto:veprikova2@mail.ru)*

*<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)*

Изучено влияние температуры предварительной карбонизации коры осины на развитие пористой структуры и сорбционные свойства углеродных сорбентов, полученных в результате термощелочной активации карбонизатов в присутствии гидроксида калия. Установлена зависимость сорбции метиленового синего и витамина В12 сорбентами из коры осины от объема и размера пор. Показано, что емкость углеродных сорбентов по метиленовому синему определяется порами шириной 0.86–2.95 нм, а по витамину В12 – 3.18–6.89 нм. Проведено сопоставление параметров пористых структур и сорбционных свойств углеродных сорбентов из коры осины и промышленного активированного угля медицинского назначения. Изучена кинетика сорбции маркерных веществ на сорбентах с различной пористой структурой и рассчитаны соответствующие константы скорости. Показана возможность получения из коры осины углеродного сорбента, обладающего высокой скоростью сорбции витамина В12 (константа скорости 3.953 мин<sup>-1</sup>). Проведены определения сорбционной емкости сорбентов в условиях, принятых при испытании энтеросорбентов. Установлено, что сорбенты, полученные из коры осины, превосходят образец промышленного активированного угля медицинского назначения по сорбционной емкости метиленового синего и витамина В12 в 1.7 и 1.5 раза соответственно.

*Ключевые слова:* кора осины, карбонизация, щелочная активация, углеродный сорбент, микропоры, мезопоры, метиленовый синий, витамин В12.

### *Введение*

Крупнотоннажными отходами переработки древесины являются кора, на долю которой может приходиться 10–15% от объема ствола. В рамках политики рационального природопользования необходимо привлекать такие отходы для получения различных продуктов с востребованными свойствами. Известно, что отходы древесной коры являются перспективным сырьем для получения пористых углеродных материалов (активных углей), применяемых в процессах разделения и очистки жидких и газообразных сред [1, 2].

Активные угли широко применяются в медицине и ветеринарии в качестве энтеросорбентов для удаления токсинов различной природы. Следует отметить, что, несмотря на разнообразие промышленно выпускаемых энтеросорбентов, активные угли подтвердили свою эффективность при острых отравлениях и патологиях, осложненных интоксикациями [3, 4]. Эффективность энтеросорбционного действия активных углей определя-

*Веприкова Евгения Владимировна – старший научный сотрудник, кандидат технических наук, e-mail: [veprikova2@mail.ru](mailto:veprikova2@mail.ru)*

*Иванов Иван Петрович – старший научный сотрудник, e-mail: [ivanov@icct.ru](mailto:ivanov@icct.ru)*

*Чесноков Николай Васильевич – директор, доктор химических наук, профессор, e-mail: [cnv@icct.ru](mailto:cnv@icct.ru)*

*Кузнецов Борис Николаевич – доктор химических наук, профессор, заместитель директора, заведующий лабораторией, заведующий кафедрой, e-mail: [bnk@icct.ru](mailto:bnk@icct.ru)*

ется развитой поверхностью и зависит от параметров пористой структуры. Поэтому весьма актуальны разработки способов получения активных углей, содержащих поры разного размера [5–7]. Представленные в этих работах исследования по определению соответствия размеров пор размерам молекул, моделирующим токсины с разной молекулярной массой (метиленового синего, витамин В12

\*Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcrpm.2019035180s.

\*\* Автор, с которым следует вести переписку.

и др.), и влияния количества пор разного размера на сорбционную емкость активных углей имеют важное практическое значение. Такой подход позволяет научно обоснованно подходить к выбору условий получения активных углей и обеспечивать оптимальное соответствие параметров их пористой структуры конкретным задачам энтеросорбции. Также возможность целенаправленного варьирования размера и количества пор позволяет создавать селективные энтеросорбенты.

Следует отметить, что исследования распределения пор по размерам в активных углях необходимы при получении, например, эффективных электродных материалов и сорбентов для очистки воды от металлов [8, 9].

Перспективным способом получения углеродных сорбентов из древесных отходов с заданными характеристиками пористой структуры является термохимическая активация в присутствии гидроксида калия, позволяющая регулировать размеры и объемы микро и мезопор в широких пределах [7, 10, 11]. Известно, что пористая структура углеродных сорбентов зависит от природы используемого сырья, что должно учитываться при выборе условий получения [11]. Поэтому при создании углеродных сорбентов, которые возможно использовать в медицине и ветеринарии, на основе новых видов древесного сырья, необходимо проводить комплексное изучение взаимосвязи условий получения, характера распределения пор по размерам и сорбционных свойств получаемых пористых материалов.

Цель данной работы – изучение влияния параметров пористой структуры сорбентов, полученных термощелочной активацией коры осины при различных условиях, на сорбцию метиленового синего и витамина В<sub>12</sub>.

### *Экспериментальная часть*

В качестве сырья для получения углеродных сорбентов использовали воздушно-сухую измельченную кору осины фракции менее 2.5 мм. Кора имела влажность 7.5 мас. %, зольность – 2.7 мас. %. Содержание основных элементов в коре осины составляло (мас. % в пересчете на абсолютно сухую массу): углерода – 50.35; водорода – 6.39; азота – 0.29; кислорода – 42.97.

Получение углеродных сорбентов включало две стадии: предварительную карбонизацию коры осины и последующую термощелочную активацию карбонизованных образцов (карбонизатов). Термообработку проводили в реакторе из нержавеющей стали объемом 0.9 л, который помещали в трубчатую электрическую печь. При проведении карбонизации нагрев осуществляли со скоростью подъема температуры 10 °С/мин от комнатной до заданной температуры, которую варьировали от 300 до 800 °С. Процесс проводили в токе аргона, подаваемого в реактор со скоростью 100 мл/мин. Выдержка при заданной температуре составляла 30 мин. Затем карбонизаты охлаждали в атмосфере аргона до комнатной температуры.

Полученные карбонизаты, измельченные до фракции менее 1.0 мм, смешивали с твердым гидроксидом калия, предварительно измельченным до размера менее 3.0 мм, в соотношении 1 : 3. Термощелочную активацию проводили со скоростью нагрева 10 °С/мин до 800 °С в токе аргона согласно методике [12]. В соответствии с данной методикой проводили промывку полученных углеродных сорбентов. Для исследования сорбционных свойств образцы углеродных сорбентов измельчали до размера частиц менее 0.25 мм.

Уголь активированный (УА–Н), выпускаемый ЗАО «Производственная фармацевтическая компания Обновление» (Новосибирск, ЛПП–000178) для применения в медицине, был выбран в качестве образца сравнения. УА–Н измельчали до размера частиц менее 0.25 мм и промывали горячей водой от вспомогательных веществ.

Изучение пористой структуры сорбентов проводили на сорбционном анализаторе ASAP 2029MP–С (Micromeritics, США) методом определения изотерм низкотемпературной адсорбции азота (чистотой 99.999%) при температуре 77К в интервале  $P/P_0 = 5 \cdot 10^{-6} - 0,998$  с высокой степенью разрешения в области объемного заполнения микропор  $P/P_0 \leq 0.01$  (с инкрементным приростом количества адсорбированного азота – 0.015 см<sup>3</sup>/г СТД). Расчет площади удельной поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) проводили с корректировкой интервала  $P/P_0$  для учета микропор [13–15]. Расчеты объемов микро- и мезопор и их инкрементального распределения по размеру были выполнены с помощью метода DFT (density functional theory) [16].

Определение сорбционной емкости сорбентов проводили по маркерным веществам с разной молекулярной массой: метиленовому синему (МС), моделирующему органические вещества с массой до 500 Д; витамину В<sub>12</sub>, моделирующему вещества массой 500–1500 Д. Значения максимальной сорбции маркеров ( $A^{\text{max}}$ ) были получены при использовании навески сорбента равной 10 мг и объема растворов МС и витамина В<sub>12</sub> – 10 мл. Сорбцию проводили из 0.15% раствора МС и 0.03% раствора витамина В<sub>12</sub> (рН растворов маркеров составлял 5.4). Продолжительность сорбции составляла 1 ч. Процесс проводили при перемешивании на лабораторном приборе марки LS-120.

Кинетику сорбции МС и витамина В<sub>12</sub> изучали, варьируя продолжительность процесса от 5 с до 24 ч. Навеска сорбентов, согласно методике [17], составляла 80 мг, объем раствора маркера – 10 мл. Для изучения кинетики применяли 0.01% раствор витамина В<sub>12</sub> и 0.15% раствор МС [17]. Концентрацию МС и витамина В<sub>12</sub> измеряли спектрометрическим методом при длине волны 664 и 548 нм соответственно и толщине поглощающего слоя 1 см. Результаты определения сорбционной емкости по выбранным маркерам приведены в виде  $(x \pm \Delta x)$ , где  $x$  – среднее трех определений, а  $\Delta x$  – доверительный интервал, рассчитанный общепринятым в статистическом анализе методом при уровне значимости 0.05.

Для обработки данных по кинетике сорбции МС и витамина В<sub>12</sub> и расчета констант скорости процессов применяли модель псевдопервого порядка [18]:

$$A_t = A_p (1 - e^{-k_1 t}), \quad (1)$$

где  $A_t$  – сорбция в момент времени  $t$ , мг/г;  $A_p$  – равновесная сорбция, мг/г;  $t$  – время, мин;  $k_1$  – константы скорости сорбции ( $\text{мин}^{-1}$ ).

Элементный анализ исходной коры осины проводили на анализаторе FLASHEA™-1112 (Италия). Содержание кислорода рассчитано следующим образом:

$$C_o = (100 - \sum C_{C,H,N}), \quad (2)$$

где  $\sum C_{C,H,N}$  – суммарное количество углерода, водорода и азота (мас. % в пересчете на абсолютно сухую массу образца).

Определение влажности и зольности выполняли по общепринятым в химии древесины методиками.

### Результаты и обсуждение

Углеродные сорбенты из коры осины характеризуются развитой удельной поверхностью и по этому показателю превосходят образец сравнения минимум в 1.9 раза. Их пористая структура представлена в основном микропорами, на долю которых приходится от 74.2 до 84.0% от общего объема микропор (табл. 1). На долю мезопор в сорбентах приходится от 16.0 до 25.8% от общего объема пор, в зависимости от температуры получения карбонизата, применяемого для последующей термощелочной активации.

Данные таблицы 1 показывают, что значения сорбции МС сорбентами из коры осины хорошо согласуются со значениями их объемов микро- и мезопор. Максимальную сорбцию данного маркерного вещества демонстрирует сорбент СКО-3, характеризующийся максимальными объемами этих пор. Вследствие более развитой пористой структуры углеродные сорбенты из коры осины по сорбции МС превосходят образец сравнения УА-Н в 1.3–1.8 раза. Однако по сорбции витамина В<sub>12</sub> они уступают образцу сравнения. Наибольшим значением сорбции данного вещества характеризуется сорбент СКО-1, хотя по содержанию микро- и мезопор он уступает СКО-3. Последний обладает более развитой пористой структурой в сравнении УА-Н, но уступает ему по сорбции витамина В<sub>12</sub> в 1.4 раза (табл. 1). Уменьшение сорбции витамина В<sub>12</sub> сорбентами на основе карбонизатов из коры осины, полученных при 600, 700 и 800 °С, по сравнению с другими сорбентами может быть обусловлено не только уменьшением объемов микро и мезопор, но и различиями их размеров.

Таблица 1. Параметры пористой структуры и сорбционные свойства углеродных сорбентов из коры осины (СКО)

Сорбент	Температура получения карбонизата, °С	S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>ми</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>ме</sub> , см <sup>3</sup> /г	Сорбция, A <sup>max</sup> , мг/г	
					МС	Витамин В <sub>12</sub>
СКО-1	300	1448	0.46	0.16	395.9±8.5	55,4 ± 1,4
СКО-2	400	1788	0.56	0.17	422.6±9.1	45,8 ± 1,1
СКО-3	500	1882	0.58	0.18	457.3±9.4	44,3 ± 0,9
СКО-4	600	1476	0.46	0.09	369.6±8.4	37,7 ± 0,7
СКО-5	700	1386	0.41	0.08	349.1±8.2	36,6 ± 0,7
СКО-6	800	1266	0.42	0.08	332.1±7.7	35,8 ± 0,7
УА-Н*		638	0,24	0.06	256.9 ± 7.7	61.4±1.4

Примечание. V<sub>ми</sub>, V<sub>ме</sub> – объемы микро и мезопор, A<sup>max</sup> – максимальная сорбция маркеров, УА-Н\* – образец сравнения.

Из сопоставления свойств сорбентов из коры осины и УА-Н следует, что при рассмотрении сорбции витамина В<sub>12</sub> сорбентами с различной пористой структурой следует учитывать особенности распределения пор по размерам и их количества. Поэтому в работе был сделан сравнительный анализ влияния размера и объема пор на сорбцию витамина В<sub>12</sub> и МС сорбентами из коры осины и УА-Н. Это может позволить определить размер пор в исследованных сорбентах, которые доступны молекулам исследованных маркерных вещества.

Было установлено, что наиболее существенные изменения пористой структуры сорбентов происходят при повышении температуры получения карбонизатов от 300 до 400 °С (рис. 1а). Наблюдается уменьшение максимума объема микропор с шириной 0.50 нм, а максимумы для более крупных микропор (0.80, 1.18 и 1.59 нм) увеличиваются. Причем для пор 1.18 и 1.59 нм увеличение их объема составляет 1.3 и 2.3 раза.

Также в сорбенте на основе карбонизата, полученного при 400 °С, значительно увеличивается объем мезопор шириной 2,0 нм – в 2.7 раза. С повышением температуры получения карбонизата до 500 °С тенденция увеличения количества пор с размером 0.80 нм сохраняется, а наибольший прирост наблюдается для пор шириной 2.0 нм. Для сорбентов на основе карбонизатов, полученных при 300–500 °С, характерно также увеличение объема мезопор шириной 2.0–2.95 и уменьшение объема пор  $\geq 3.18$  нм (табл. 2) Применение более высоких температур предварительной карбонизации коры осины (от 600 до 800 °С) не оказывает существенного влияния на объем микро и мезопор и сопровождается их уменьшением в структуре соответствующих сорбентов по сравнению с образцами, полученными при меньших температурах карбонизации (рис. 1б).

На основе полученных методом DFT данных о распределении пор по размерам исследуемых сорбентов из коры осины и образца сравнения были определены размеры микропор, доступных для молекул МС и витамина В<sub>12</sub>, – это поры шириной  $\geq 0.86$  нм и  $\geq 1.48$  нм соответственно (табл. 2).

Минимальный размер пор, доступных для сорбции применяемых маркеров, был определен с учетом размеров молекул МС (0.47×0.84×1.60 нм [19]) и витамина В<sub>12</sub> (1.41×1.83×1.14 нм [20]).

Сравнение свойств сорбентов из коры осины показало, что значения сорбции МС хорошо коррелируют с объемами микропор размером 0.86–1.86 нм и мезопор размером 2.0–2.95 нм (табл. 1 и 2). Различия в сорбции этого маркера сорбентами СКО-1 и СКО-5 может быть обусловлено разницей объемов мезопор 3.18–6.89 нм.

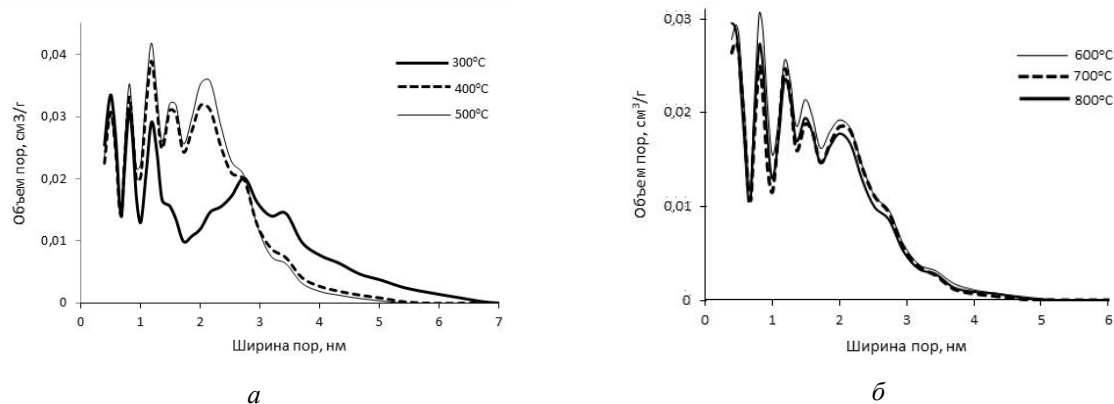


Рис. 1. Распределение пор по размерам в углеродных сорбентах из коры осины в зависимости от температуры получения исходных карбонизатов: а – температуры 300, 400 и 500 °С; б – температуры 600, 700 и 800 °С

Таблица 2. Содержание микро и мезопор разного размера в углеродных сорбентах из коры осины в зависимости от температуры карбонизации (СКО)

Сорбент	Температура получения карбонизата, °С	Объем пор различного размера (нм), см <sup>3</sup> /г			
		0.86–1.86	1.48–1.86	2.0–2.95	3,18–6,89
СКО-1	300	0.19	0.05	0.09	0,07
СКО-2	400	0.31	0.11	0.14	0,03
СКО-3	500	0.33	0.12	0.16	0,02
СКО-4	600	0.23	0.08	0.08	0,01
СКО-5	700	0.19	0.07	0.07	0,01
СКО-6	800	0.20	0.07	0.07	0,01
УА-Н*		0,06	0.01	0	0.05

Примечание. \* образец сравнения.

Данные таблицы 2 показывают, что углеродные сорбенты из коры осины содержат существенно меньше микропор, доступных по размерам молекулам витамина В<sub>12</sub>, по сравнению с микропорами, доступными для молекул МС. Сравнительный анализ данных таблиц 1 и 2 показывает, что снижение сорбции этого маркера сорбентами, полученными при повышении температуры карбонизации коры от 300 до 800 °С, является следствием уменьшения в их структуре мезопор шириной 3.18–6.89 нм. Сорбент СКО-1 содержит в своей структуре максимальное количество пор этого размера, что обуславливает и наибольшее значение сорбцию витамина В<sub>12</sub> в сравнении с другими сорбентами из коры осины. Очевидно, что сорбция витамина В<sub>12</sub> для данных сорбентов определяется в основном мезопорами  $\geq 3.18$  нм. В пользу этого свидетельствуют приведенные в таблицах 1 и 2 данные по сорбции витамина В<sub>12</sub> активированным углем УА-Н.

Представленные на рисунке 2 данные, полученные методом DFT, иллюстрируют различия в распределении мезопор по размерам для сорбентов из коры осины и активированного угля УА-Н. Видно, что в отличие от сорбентов из коры осины в структуре УА-Н присутствуют поры шириной  $\geq 5.00$  нм (например, 5.09, 5.87 и 7.47 нм и более), объем которых составляет 0.04 см<sup>3</sup>/г.

Очевидно, что более высокая сорбция витамина В<sub>12</sub> этим сорбентом обусловлена наличием пор такого размера, которые компенсируют незначительный объем микропор, по размерам доступных молекулам маркера (табл. 1 и 2).

Меньшее содержание в структуре сорбента из коры осины СКО-1 пор шириной  $\geq 5.00$  нм в сравнении с УА-Н восполняется наличием пор с шириной 2.73 и 3.43 нм. В результате сорбционная емкость этого сорбента в отношении витамина В<sub>12</sub> сравнима со значением его сорбции для УА-Н. Уменьшение сорбции маркера сорбентом СКО-3 по сравнению с СКО-1 и УА-Н может быть вызвано как отсутствием в нем пор  $\geq 5.00$  нм, так и меньшим объемом мезопор  $\geq 3.18$  нм (рис. 2, табл. 1).

Выявленные различия в пористой структуре сорбентов СКО-1, СКО-3 и УА-Н существенно влияют на кинетику сорбции витамина В<sub>12</sub> (рис. 3а, б). Следует отметить, что изучение кинетики сорбции В<sub>12</sub> проводили на модельном растворе с концентрацией 0.01%, которая применяется для оценки сорбционной емкости энтеросорбентов [17].

Приведенные на рисунке 3а данные показывают, что сорбция витамина В<sub>12</sub> сорбентом СКО-1 протекает наиболее интенсивно – сорбционное равновесие устанавливается в течение 60 с. Достижимое при этом значение сорбции (12.5 мг/г) составляет максимальное значение при выбранной концентрации модельного раствора. Константа скорости сорбции, рассчитанная на основании модели псевдопервого порядка (уравнение 1), равна 3.953 мин<sup>-1</sup>. Очевидно, высокая скорость сорбции витамина В<sub>12</sub> сорбентом СКО-1 обусловлена присутствием в его структуре мезопор размером 3.18–6.89 нм.

Для достижения сорбционного равновесия в случае сорбентов СКО-3 и УА-Н (рис. 3б) требуется значительно больше времени (90 и 60 мин соответственно). Рассчитанные значения констант скорости сорбции для СКО-3 и УА-Н оказались существенно ниже и составили 0.042 и 0.068 мин<sup>-1</sup>. Более медленная сорбция витамина В<sub>12</sub> этими сорбентами может быть результатом меньшего количества мезопор размером  $\geq 3.18$  нм по сравнению с СКО-1 (рис. 2). Важно отметить, что мезопоры, помимо сорбции, способны обеспечивать доставку молекул маркера к более мелким сорбирующим порам. Несколько большее значение константы скорости сорбции для УА-Н в сравнении с СКО-3 обусловлено, очевидно, наличием в его структуре мезопор размером  $\geq 5.00$  нм. Вероятно, за счет пор такого размера лимитирующее влияние диффузии на сорбцию маркера выражено в меньшей степени и, в результате, сорбционное равновесие достигается в 1.5 раза быстрее.

Вместе с тем следует отметить, что значение равновесной сорбции витамина В<sub>12</sub> (11.8 мг/г) сорбентом СКО-3 существенно превышает сорбцию показанную образцом сравнения УА-Н (рис. 3б). Полученные данные позволяют сделать предположение о том, что наличие и количество мезопор размером 3.18–6.89 нм определяет интенсивность процесса сорбции, а их сочетание с порами размером 1.48–2.95 нм определяет значение равновесной сорбции маркерного вещества исследованными сорбентами.

Сравнительное исследование кинетики сорбции МС сорбентами из коры осины СКО-1 и СКО-3 (рис. 4) показало, что их различия незначительны, в отличие от сорбции витамина В<sub>12</sub>.

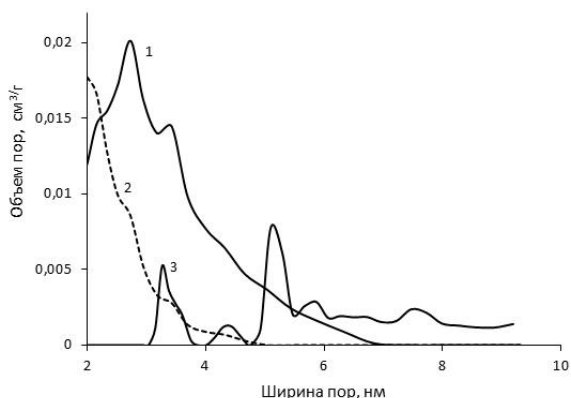
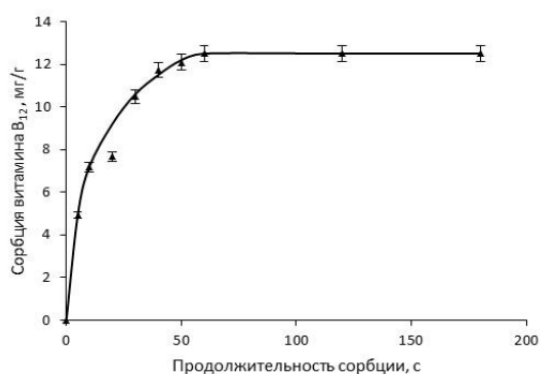
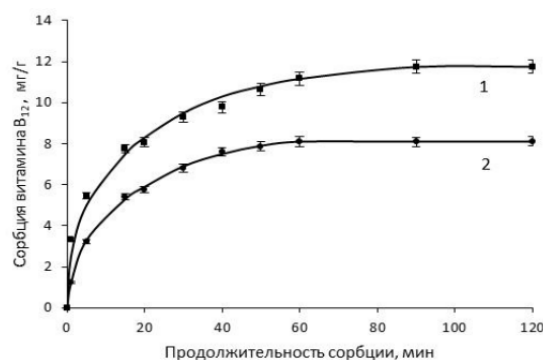


Рис. 2. Распределение мезопор по размерам для углеродных сорбентов из коры осины (1, 2) и УА-Н (3): 1 – сорбент из коры осины СКО-1; 2 – сорбент из коры осины СКО-3



*a*



*б*

Рис. 3. Кинетика сорбции витамина  $B_{12}$  на углеродных сорбентах из коры осины и активированном угле УА-Н: *a* – сорбент из коры осины СКО-1; *б* – сорбент из коры осины СКО-3 (1) и активированный уголь УА-Н (2)

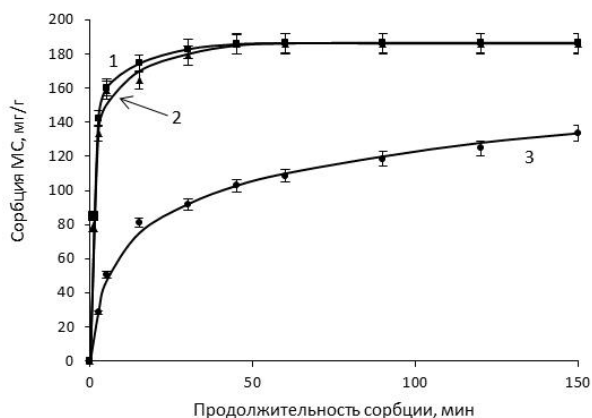


Рис. 4. Кинетика сорбции метиленового синего (МС) на углеродных сорбентах из коры осины и активном угле УА-Н. 1 – сорбент из коры осины СКО-1; 2 – сорбент из коры осины СКО-3; 3 – УА-Н

Различие в содержании мезопор размером  $\geq 3.18$  нм в структуре этих сорбентов определяет, очевидно, различное время достижения сорбционного равновесия – 60 мин для СКО-1 и 90 мин для СКО-3. Соответствующие значения констант скорости сорбции маркера отличаются мало и равны  $0.101$  и  $0.117$   $\text{мин}^{-1}$ . В отличие от сорбентов из коры осины, образец сравнения УА-Н сорбирует МС существенно медленнее – константа скорости в этом случае составляет  $0.009$   $\text{мин}^{-1}$ , а равновесие достигается только через 10 ч. Вероятно, влияние диффузионных процессов на сорбцию маркера в этом случае выражено в большей степени по срав-

нению с сорбентами из коры осины. Можно предположить, что высокие значения констант скорости и равновесной сорбции МС сорбентами СКО-1 и СКО-3 по сравнению с образцом сравнения обусловлены наличием и количеством микро и мезопор шириной 0.86–1.86 и 2.0–2.95 нм.

Следует отметить, что сорбция МС и витамина В<sub>12</sub> была изучена в условиях, применяемых для определения емкости энтеросорбентов. Критерием для оценки свойств энтеросорбентов является количество маркерного вещества, сорбированного в течение 1 ч [17]. Сравнение данных рисунков 3 и 4 показывает, что сорбенты из коры осины по сорбции МС и витамина В<sub>12</sub> превосходят образец сравнения УА-Н в среднем в 1.7 и 1.5 раза, соответственно. При этом сорбент СКО-1 на основе карбонизата из коры осины, полученного при 300 °С, характеризуется максимальной скоростью сорбции витамина В<sub>12</sub>, который моделирует среднемолекулярные токсины. Сочетание высокой сорбционной емкости и скорости сорбции определяет перспективность применения углеродных сорбентов из коры осины для удаления токсинов различной природы в медицине и ветеринарии.

### **Заключение**

Изучено влияние температуры предварительной карбонизации коры осины на формирование пористой структуры и сорбционных свойств углеродных сорбентов, полученных термощелочной активацией в присутствии КОН. Выявлена зависимость сорбции метиленового синего и витамина В<sub>12</sub> сорбентами из коры осины от объема и размера пор. Установлено, что емкость исследованных сорбентов по метиленовому синему коррелирует с содержанием в структуре микро- и мезопор шириной 0.86–1.86 и 2.0–2.95 нм, а по витамину В<sub>12</sub> – с содержанием мезопор шириной 3.18–6.89 нм.

Определено влияние параметров пористой структуры сорбентов из коры осины на кинетику сорбции метиленового синего и витамина В<sub>12</sub>. Показано, что скорость сорбции витамина В<sub>12</sub> углеродным сорбентом СКО-1 (константа скорости равна 3.953 мин<sup>-1</sup>) и метиленового синего сорбентом СКО-3 (константа скорости равна 0.117 мин<sup>-1</sup>), полученных из отходов коры осины, значительно превосходят аналогичный показатель промышленного активированного угля УА-Н (0.068 и 0.009 мин<sup>-1</sup> соответственно), полученного из деловой древесины березы.

Тестирование в стандартных условиях, принятых при испытании энтеросорбентов, показало, что углеродные сорбенты из коры осины, превосходят промышленный активированный уголь медицинского назначения по сорбционной емкости в отношении метиленового синего в среднем в 1.7 и витамина В<sub>12</sub> в 1.5 раза.

### **Электронный дополнительный материал**

В дополнительном материале к статье представлен статистический анализ результатов определения сорбции метиленового синего и витамина В<sub>12</sub> сорбентами из коры осины.

### **Список литературы**

1. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Веприкова Е.В., Иванченко Н.М. Методы получения пористых материалов из лигнина и древесной коры (обзор) // Журнал сибирского федерального университета. Химия. 2015. Т. 8, №2. С. 232–255. DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-2-232-255.
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. 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.
4. Исмаилова М.Г., Гутникова А.Р., Исмаилова П.Л. Энтеросорбент АУ-К и изучение его фармакологической активности // Вестник фармации. 2010. Т. 48, №2. С. 1–6.
5. Патент РФ 2377179. Углеродный адсорбент, способ получения и установка для его осуществления / Мухин В.М., Жуков Д.С., Зубова И.Д., Чебыкин В.В., Чумаков Д.С., Соловьев С.М., Курганов Р.П. 27.12.2009.
6. Фарберова Е.А., Олонцев В.Ф., Тингаева Е.А. Исследование условий получения активных углей медицинского назначения из косточек плодов // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47, №8. С. 73–79.
7. Веприкова Е.В., Иванов И.П., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Влияние пористой структуры углеродных сорбентов из лигнина древесины пихты на сорбцию органических веществ различной природы // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2018. Т. 11, №4. С. 488–499. DOI: 10.17516/1998-2836-0093.

8. Сименюк Г.Ю., Манина Т.С., Пузынин А.В., Барнаков Ч.Н., Захаров Ю.А., Козлов А.П., Исмагилов З.Р. Синтез и свойства электродов суперконденсаторов на основе пористого углеродного материала, содержащего наночастицы золота // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015. Т. 23, №2. С. 157–162. DOI: 10.15372/KhUR20150209.
9. Jiahui Zhang, Wenbo Zhang, Yue Zhang. Pore structure characteristics of activated carbon fibers derived from Poplar bark liquefaction and their use for adsorption of Cu (II) // *BioResources*. 2018. Vol. 10, no. 1. Pp. 566–574.
10. Danish M., Hashim R., Ibrahim M.N.M., Rafatullah M., Ahmad T., Sulaiman O. Characterization of Acacia Mangium wood based activated carbons prepared in presence of basic activating agents // *BioResources*. 2011. Vol. 6, no. 3. Pp. 3019–3033.
11. Siipola V., Tamminen T., Kalli A., Lahti R., Romar H., Rasa K., Keskinen R., Hyvaluoma J., Hannuba M., Wikberg H. Effects of biomass type, carbonization process, and activation method on the properties of bio-based activated carbons // *BioResources*. 2018. Vol. 13, no. 3. Pp. 5976–6002. DOI: 10.15376/biores.13.3.5976-6002.
12. 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.
13. Scherdel C., Reichenauer G., Wiener M. Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of N<sub>2</sub>-sorption data by DR-, BET- and t-plot // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. Vol. 132, no. 3. Pp. 572–575. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.03.034.
14. Lozano–Castello D., Suarez–Garsia F., Cazorla–Amoroz D., Linares–Solano A. Porous texture of carbons, in *Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems*. CRC Press – Taylor and Francis Group, Boca Raton–New York, 2002. Pp. 115–162.
15. ISO 9277:2010–09 (E). Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method.
16. 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.
17. 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.
18. Lijuan Wang, Jian Li. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Crofton Weed Stalk // *BioResources*. 2013. Vol. 8, no. 2. Pp. 2521–2536.
19. Морозова А.А., Лыга Л.К., Ермоленко И.Н. О роли микро–имезопор волокнистых активных углей в сорбции веществ маркеров из водных сред // *Журнал прикладной химии*. 1989. №12. С. 2777–2781.
20. Yao Chen. Synthesis, characterization and mechanistic studies of Biomolecules @ mesoMOFs. URL: <http://scholarcommons.ust.edu/etd/5199> (22.05.2018).

*Поступила в редакцию 15 февраля 2019 г.*

*После переработки 14 марта 2019 г.*

*Принята к публикации 1 апреля 2019 г.*

**Для цитирования:** 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/jcrpm.2019035180.



Veprikova E.V.<sup>1\*</sup>, Ivanov I.P.<sup>1</sup>, Chesnokov I.P.<sup>1</sup>, Kuznetsov B.N.<sup>1,2</sup> STRUCTURE AND SORPTION PROPERTIES OF POROUS CARBON SORBENTS FROM ASPEN BARK<sup>1</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC "Krasnoyarsk Science Center" SB RAS, Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036 (Russia), e-mail: veprikova2@mail.ru<sup>2</sup>Siberian Federal University, pr. Svobodny, 79, Krasnoyarsk, 660041 (Russia)

The effect of temperature of aspen bark pre-carbonization on evolution of a porous structure and sorption properties of the carbon sorbents prepared in results of thermo alkaline activation of carbonizats with hydroxide potassium was studied. The relationship of a sorption of methylene blue and vitamin B<sub>12</sub> by the sorbents from aspen bark to a volume and size of pores was established. It was shown, that the carbon sorbents capacity at a methylene blue are defined by pores with width 0.86–2.95 nm, and at a vitamin B<sub>12</sub> – 3.18–6.89 nm. Comparison of the porous structures parameters and sorption properties of the carbon sorbents from aspen bark and commercial activated carbon for medical purposes was made. Kinetic of markers sorption onto sorbents with different porous structure was studied and the corresponding rate constants were calculated. The possibility preparation of a carbon sorbent have high rate of vitamin B<sub>12</sub> sorption (rate constant is 3.953 min<sup>-1</sup>) was shown. The determinations of a sorption capacity of sorbents in conditions assume at enterosorbents test were carry out. It was determined, that sorbents, prepped from aspen bark, exceeds the sample of industrial activated carbon for medical purposes at sorption capacity of methylene blue and vitamin B<sub>12</sub> in 1.7 and 1.5 time, correspondingly.

**Keywords:** aspen bark, carbonization, alkaline activation, carbon sorbent, micropores, mesopores, methylene blue, vitamin B<sub>12</sub>.

**References**

1. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Veprikova Ye.V., Ivanchenko N.M. *Zhurnal sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2015, vol. 8, no. 2, pp. 232–255. DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-2-232-255. (in Russ.).
2. Pasztory Z., Mohacsine I.R., Gorbacheva G., Borcsok Z. *BioResources*, 2016, vol. 11, no. 3, pp. 7859–7888. DOI: 10.15376/biores.11.3.Pasztory.
3. 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.).
4. Ismailova M.G., Gutnikova A.R., Ismailova P.L. *Vestnik farmatsii*, 2010, vol. 48, no. 2, pp. 1–6. (in Russ.).
5. Patent 2377179 (RU). 27.12.2009. (in Russ.).
6. Farberova Ye.A., Olontsev V.F., Tingayeva Ye.A. *Butlerovskiyee soobshcheniya*, 2016, vol. 47, no. 8, pp. 73–79. (in Russ.).
7. Veprikova Ye.V., Ivanov I.P., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. *Zhurnal sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2018, vol. 11, no. 4, pp. 488–499. DOI: 10.17516/1998-2836-0093. (in Russ.).
8. Simenok G.YU., Manina T.S., Puzynin A.V., Barnakov CH.N., Zakharov YU.A., Kozlov A.P., Ismagilov Z.R. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2015, vol. 23, no. 2, pp. 157–162. DOI: 10.15372/KhUR20150209. (in Russ.).
9. Jiahui Zhang, Wenbo Zhang, Yue Zhang. *BioResources*, 2018, vol. 10, no. 1, pp. 566–574.
10. Danish M., Hashim R., Ibrahim M.N.M., Rafatullah M., Ahmad T., Sulaiman O. *BioResources*, 2011, vol. 6, no. 3, pp. 3019–3033.
11. Siipola V., Tamminen T., Kalli A., Lahti R., Romar H., Rasa K., Keskinen R., Hyvaluoma J., Hannuba M., Wikberg H. *BioResources*, 2018, vol. 13, no. 3, pp. 5976–6002. DOI: 10.15376/biores.13.3.5976-6002.
12. 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.).
13. Scherdel C., Reichenauer G., Wiener M. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, vol. 132, no. 3, pp. 572–575. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.03.034.
14. Lozano–Castello D., Suarez–Garsia F., Cazorla–Amoroz D., Linares–Solano A. Porous texture of carbons, in *Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems*. CRC Press – Taylor and Francis Group, Boca Raton–New York, 2002. Pp. 115–162.
15. ISO 9277:2010–09 (E). Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method.
16. 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.
17. Markelov D.A., Nitsak O.V., Gerashenko T.T. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2008, vol. 42, no. 7, pp. 405–408.
18. Lijuan Wang, Jian Li. *BioResources*, 2013, vol. 8, no. 2, pp. 2521–2536.
19. Morozova A.A., Lyga L.K., Yermolenko I.N. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1989, no. 12, pp. 2777–2781.
20. Yao Chen. Synthesis, characterization and mechanistic studies of Biomolecules @ mesoMOFs. URL: <http://scholarcommons.ust.edu/etd/5199> (22.05.2018).

Received February 15, 2019

Revised March 14, 2019

Accepted April 1, 2019

**For citing:** Veprikova E.V., Ivanov I.P., Chesnokov I.P., Kuznetsov B.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 325–333. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019035180.

\* Corresponding author.

