

УДК 661.832.2:544.723

СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗАТОВ КОРЫ СОСНЫ

© *Е.В. Веприкова, И.П. Иванов**

Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр Красноярского научного центра СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: ivanov@icct.ru

Приведены данные о влиянии температуры получения карбонизатов из коры сосны на развитие пористой структуры и сорбционных свойств активированных углей, синтезированных методом термощелочной активации в присутствии КОН. Установлено, что для получения активированных углей с наибольшей удельной поверхностью (1421 и 1655 м²/г) и объемом микропор (0.58 и 0.71 см³/г) карбонизаты коры сосны целесообразно получать при температуре 300 и 400 °С соответственно. Установлена корреляция сорбции йода с объемом микропор шириной 0.73–3.0 нм (R²=0.964) и метиленового синего с объемом микропор шириной 0.84–2.0 нм (R²=0.995), присутствующих в структуре активированных углей. Выявлено, что низкая емкость активных углей из коры сосны при сорбции В₁₂ определяется низким объемом мезопор пор шириной ≥5 нм (не более 0.0014 см³/г). Показано, что максимальную сорбционную емкость по йоду и метиленовому синему (1.57 г/г и 697.1 мг/г соответственно) демонстрирует активированный уголь на основе карбонизата, полученного при 400 °С, что в 1.4 и 2.7 раза превышает показатели промышленного активного угля медицинского назначения.

Ключевые слова: кора сосны, карбонизация, термощелочная активация, активированный уголь, пористая структура, сорбция, йод, метиленовый синий, витамин В₁₂.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН АААА-А17-117021310219-4.

Введение

Сосна относится к основным лесообразующим хвойным породам на территории России. При ее промышленной переработке образуются значительные количества отходов коры – доступного воспроизводимого сырья для получения различных материалов с практически важными свойствами, в том числе и активных углей (АУ) [1, 2]. Известно, что АУ на основе отходов биомассы сосны обладают высокой эффективностью в процессах сорбционного концентрирования различных токсичных органических веществ (фенола, хлороформа, пиридина и др.) и тяжелых металлов из водных растворов [3]. Важным направлением применения АУ являются адсорбционные технологии – например, медицина и ветеринария, где эти материалы применяют в качестве энтеросорбентов для удаления токсинов [4, 5]. Важным фактором, определяющим сорбционную емкость АУ, является тип и характер распределения пор по размерам в их структуре. На основании этих данных можно научно обоснованно синтезировать структуру АУ в соответствии с требованиями выбранной сорбционной задачи [6–8].

Одним из способов получения активных углей с развитой пористой структурой на основе растительной биомассы является термохимическая активация в присутствии гидроксидов щелочных металлов. Обзор литературы и проведенные ранее исследования показали, что для получения энтеросорбентов при активации

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

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

щелочью целесообразно применять предварительно карбонизованное сырье. Так, в результате термощелочной активации карбонизата древесины сосны был получен АУ, площадь поверхности которого составила 1124 м²/г, общий объем пор –

* Автор, с которым следует вести переписку.

0.723 см³/г, а объем микропор – 0.485 см³/г [9]. Активация гидроксидом калия карбонизованного бамбука позволила получить АУ с площадью поверхности 1767–3208 м²/г и общим объемом пор 0.90–1.85 см³/г [10]. В работах [11, 12] изучено влияние температуры предварительной карбонизации коры осины и пихты на характер распределения пор в углеродных сорбентах, полученных при активации карбонизатов КОН. Было выявлено, что АУ, полученные на основе карбонизатов коры, характеризуются существенно более развитой пористой структурой (удельная поверхность 1892–2432 м²/г, объем микропор 0.84–1.05 см³/г и мезопор 0.08–0.18 см³/г) по сравнению с АУ, полученных из исходной коры. Изучение взаимосвязи характера распределения пор по размерам при сорбции активированными углями веществ, моделирующих низко- и среднемолекулярные токсины (йод, метиленовый синий, витамин В₁₂), показало, что сорбционная емкость АУ определяется для йода совокупностью пор шириной 0.73–1.86 нм, а метиленового синего – порами шириной 0.86–2.95 нм. Для витамина В₁₂ было установлено влияние природы коры на сорбционную емкость АУ. Так, для коры пихты емкость АУ определяется объемом пор с шириной ≥ 9.31 нм, а для АУ из коры осины – совокупностью пор шириной 3.18–6.89 нм.

Известно, что АУ, в структуре которых преобладают микропоры, малоэффективны при сорбции микотоксинов вследствие внутридиффузионных затруднений [13]. Тогда как необходимым условием сорбции токсинов протеиновой природы является наличие в структуре сорбента мезопор [14, 15]. В работе [16] на примере сорбции витаминов А, Е, D и В₁ показана зависимость поглощения этих веществ от площади поверхности пор шириной 3–50 нм.

Анализ литературы показал, что пористая структура активированных углей и их сорбционные свойства во многом зависят от природы исходного сырья [13–17]. Поэтому привлечение новых видов возобновляемого растительного сырья, в частности коры сосны, для синтеза углеродных энтеросорбентов, требует подбора условий получения АУ и изучения влияния их пористой структуры на сорбционные свойства.

Цель данной работы – изучение влияния температуры предварительной карбонизации коры сосны на структуру и сорбционные свойства активированных углей, полученных термощелочной активацией карбонизатов коры в присутствии гидроксида калия.

Экспериментальная часть

Сырьем для получения активированных углей служила воздушно-сухая измельченная кора сосны. Кору измельчали на роторно-ножевой мельнице РМ-120 и отбирали фракцию менее 2.5 мм.

Активированные угли получали двухстадийным способом: кору карбонизовали и затем карбонизаты активировали в присутствии гидроксида калия. Карбонизацию коры проводили в токе аргона со скоростью подачи 100 мл/мин при следующих условиях: температура карбонизации варьировалась от 300 до 800 °С; скорость подъема температуры от комнатной до заданной температуры – 10 °С/мин; время выдержки при заданной температуре – 30 мин. Полученные карбонизаты охлаждали в атмосфере аргона до комнатной температуры. Для активации карбонизаты смешивали со КОН в соотношении 1 : 3. Термощелочную активацию проводили со скоростью нагрева 10 °С/мин до 800 °С в токе аргона согласно методике [18]. По аналогии с данной методикой проводили отмывку полученных активированных углей. Для исследования свойств образцы измельчали и просеивали до размера частиц менее 0.25 мм.

Пористую структуру активированных углей из коры сосны изучали методом низкотемпературной адсорбции азота (чистотой 99.999%) при температуре 77К в интервале $P/P_0=5 \cdot 10^{-6} \div 0.998$ на сорбционном анализаторе ASAP 2029MP-C (Micromeritics, США). Площадь удельной поверхности ($S_{\text{вст}}$), объемы микро- ($V_{\text{ми}}$) и мезопор ($V_{\text{ме}}$), рассчитывали по методу БЭТ. Инкрементальное распределение пор по размерам было рассчитано с применением метода DFT (density functional theory) [19].

Для определения сорбционной емкости активированных углей применяли йод, метиленовый синий (МС) и витамин В₁₂. Сорбцию проводили из 0.1 N раствора йода, 0.15% раствора МС и 0.03% раствора витамина (рН растворов маркеров составлял 5.4) по аналогии с работой [12]. Графический анализ зависимостей сорбции активированными углями йода и МС проводили с применением программы Origin Pro 8.

Результаты и обсуждение

Данные, приведенные в таблице 1, показывают, что в результате активации КОН образцов карбонизатов, полученных при температурах 300 и 400 °С, достигается наибольшее развитие пористой структуры активированных углей из коры сосны (АУС300 и АУС400). При повышении температуры карбонизации

коры до 500 °С происходит существенное уменьшение значений удельной поверхности, объемов микро- и мезо- пор в структуре активированного угля АУС500. Дальнейшее повышение температуры до 800 °С сопровождается некоторым увеличением значений вышеуказанных параметров для соответствующих АУ. Однако достигаемые значения удельной поверхности и объема микро- и мезо- пор существенно меньше по сравнению с АУС300 и АУС400.

В структуре активированных углей из коры сосны, независимо от условий получения, преобладают микропоры, которые определяют низкие значения средних размеров пор (менее 1 нм) в изученных образцах (табл. 1). Тогда как изучение пористой структуры полученных АУ с использованием метода DFT (рис. 1) показало, что они имеют существенные различия распределения пор по размерам в зависимости от температуры предварительной карбонизации коры сосны.

Для полученных АУ распределение объема пор по размерам характеризуется наличием основных пиков в диапазоне от 0.42 до 4.5 нм, максимумы которых зависят от условий их получения (температуры карбонизации коры). Так, пористая структура АУ, полученных из коры сосны при температурах карбонизации 300 и 400 °С (рис. 1а, кривые 1 и 2), имеет 4 максимума, соответствующих объему микропор шириной 0.73, 1.18 и 1.59 нм и мезопор (2.1 нм).

Повышение температуры карбонизации коры сосны от 500 до 800 °С сопровождается существенными изменениями в структуре АУ. Из данных рисунка 1 видно, что при температуре 500 °С (рис. 1а, кривая 3) происходит максимальная деградация пор с размером от 0.7 до 4.0 нм. При этом следует отметить образование микропор шириной менее 0.7 нм. Повышение температуры карбонизации коры сосны от 600 до 800 °С (рис. 1б) приводит к незначительному повышению объемов пор с шириной более 1.0 нм и существенному увеличению количества пор шириной менее 0.7 нм. Из анализа данных рисунка 1 можно предположить, что генерация микропор с максимумами в интервале 0.52–0.58 нм реализуется за счет более крупных микропор (с максимумом 0.7 нм). Особенностью активированных углей, синтезированных из карбонизатов коры сосны, являются низкие значения объемов пор шириной >4.00 нм (0.002–0.004 см³/г).

Таблица 1. Параметры пористой структуры активированных углей, полученных на основе карбонизатов коры сосны

Активированный уголь	Удельная поверхность, $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Объем пор, см ³ /г		Доля микропор, %	Средний размер пор, нм
		микропор	мезопор		
АУС300	1421	0.58	0.10	86.6	0.94
АУС400	1655	0.71	0.05	93.4	0.91
АУС500	846	0.34	0.03	91.8	0.86
АУС600	923	0.39	0.03	92.8	0.90
АУС700	940	0.39	0.04	91.0	0.90
АУС800	1001	0.41	0.06	87.1	0.95

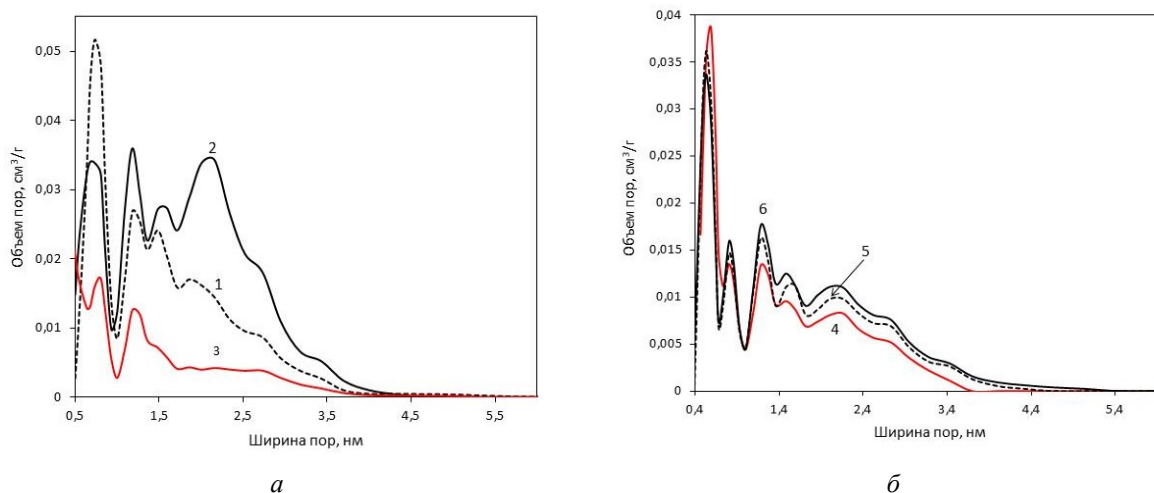


Рис. 1. Распределение объема пор по размерам (получены методом DFT) в активированных углях из коры сосны в зависимости от температуры получения карбонизатов: а) 1 – 300 °С; 2 – 400 °С; 3 – 500 °С; б) 4 – 600 °С; 5 – 700 °С; 6 – 800 °С

Изучение методом DFT характера распределения мезопор по размерам в интервале 2.0–16.0 нм для активированных углей, полученных при различных условиях, позволило выявить следующие различия. В структуре АУС300 установлено отсутствие пор с размером >5.88 нм. В структуре АУС400 и АУС500 отмечено отсутствие пор шириной в интервале 4.66–8.63 и 5.43–7.98 нм соответственно. При этом в их структуре появляются более крупные мезопоры объемом 0.0013 и 0.0036 см³/г соответственно. Выявлено отсутствие в структуре АУС600 пор шириной 3.69–9.31 нм, а объем более крупных пор составляет 0.0024 см³/г. Для АУС700 характерно отсутствие в его структуре пор шириной 4.66–7.99 нм, а объем более крупных пор уменьшается до 0.0019 см³/г по сравнению с АУС600. Образец АУС800 характеризуется крайне низким объемом мезопор с размером ≥ 5.43 нм – 0.0001 см³/г. Хотя объемы пор в исследованном интервале размеров для всех образцов малы, характер их распределения может влиять на сорбционную способность.

В таблице 2 приведены результаты определения емкости активированных углей из коры сосны при сорбции йода, МС и витамина В₁₂, а также значения объемов микропор, доступных по своим размерам молекулам маркерных веществ. Объемы таких микропор (для йода, МС и витамина В₁₂ – поры шириной ≥ 0.73 нм, ≥ 0.84 нм и ≥ 1.41 нм соответственно), рассчитаны методом DFT по данным о распределении пор по размерам в структуре АУ. Выбранные маркерные вещества моделируют низко- и среднемолекулярные токсины с массой ≤ 500 и ≤ 1500 Д и используются для определения эффективности применения сорбента в области энтеросорбции [20, 21]. Минимальный размер пор, доступных для молекул применяемых маркеров, был определен с учетом их размеров: йода (0.48 × 0.73 × 0.98 нм [22]), МС (0.47 × 0.84 × 1.60 нм [20]) и витамина В₁₂ (1.41 × 1.83 × 1.14 нм [22]).

Наибольшая сорбционная емкость по йоду и МС наблюдается для АКС400, в структуре которого объем микропор, доступных их молекулам, максимален по сравнению с другими активированными углями из коры сосны. По сорбции маркерных веществ этот образец в 1.4 и 2.7 раза превосходит образец сравнения – промышленный активный уголь медицинского назначения УА-Н (табл. 2)

Представленные на рисунке 2 данные показывают, что сорбция йода и МС активированными углями из коры сосны характеризуется полиномиальной зависимостью от объема микропор размером 0.73–2.0 нм со значениями величин коэффициентов аппроксимации (R^2) 0.962 и 0.995 соответственно.

Данные рисунка 3 иллюстрируют характер изменения величины R^2 в зависимости от объема микропор определенных размеров активированных углей. Расчеты показали, что поры размером ≤ 0.73 нм не оказывают влияния на сорбцию йода и МС ($R^2=0.177$ и 0.07 соответственно). Увеличение размера сорбирующих пор до ≤ 0.84 нм сопровождается резким повышением величины R^2 до 0.826 для йода и 0.873 для МС. Повышение значения величины R^2 продолжается до размера пор ≤ 2.00 нм, при котором она достигает для йода 0.964 и 0.995 для метиленового синего. Дальнейшее увеличение размера сорбирующих пор до 4.0 нм сопровождается снижением коэффициентов аппроксимации до 0.962 и 0.984 соответственно для йода и МС. Сравнение величин R^2 показывает, что влияние пор такого размера менее значимо для сорбции МС по сравнению с сорбцией йода.

Изучение зависимостей влияния удельной поверхности на сорбционные свойства АУ из коры сосны показало, что они носят более сложный характер по сравнению с объемом пор, о чем свидетельствует величина достоверной аппроксимации, которая оказалась ниже (максимальные значения R^2 для удельной поверхности пор размером 0.73–2.0 нм составили 0.892 для йода и 0.961 для МС).

Таблица 2. Содержание микропор разного размера в активированных углях (АУ), полученных из карбонизатов коры сосны и их сорбционные свойства

Активированный уголь	Объем пор различного размера в АУ, см ³ /г			Сорбция		
	0.73–1.86 нм	0.84–1.86 нм	1.41–1.86 нм	J ₂ , г/г	МС, мг/г	В ₁₂ , мг/г
АУС300	0.321	0.221	0.077	1.28±0.07	658.0±8.8	4.8±0.3
АУС400	0.332	0.266	0.108	1.57±0.08	697.1±9.7	12.0±0.6
АУС500	0.115	0.051	0.021	0.93±0.04	121.2±3.9	0.9±0.3
АУС600	0.123	0.098	0.033	1.07±0.06	247.2±6.4	1.3±0.3
АУС700	0.136	0.112	0.039	0.99±0.05	283.6±6.6	11.5±0.5
АУС800	0.149	0.123	0.043	0.97±0.04	294.74±6.8	13.3±0.6
УА-Н*	0.070	0.06	0.010	1.13±0.06	256.9±7.7	61.4±1.4

Примечание. J₂, МС, В₁₂ – сорбция йода, метиленового синего, витамина В₁₂, * образец сравнения, данные работы [10, 11].

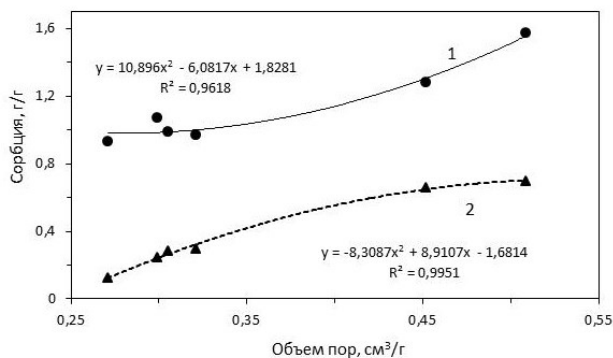


Рис. 2. Зависимость сорбции йода (1) и метиленового синего (2) от объема пор размером 0.73–2.0 нм

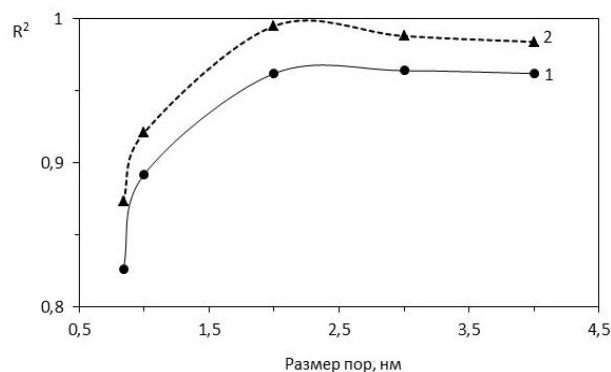


Рис. 3. Влияние объема пор разного размера на величину коэффициента аппроксимации R^2 для полиномиальной зависимости сорбции йода (1) и метиленового синего (2) активированными углями из коры сосны

Сорбция витамина B_{12} активированными углями из коры сосны имеет сложный характер и зависит не только от объема микропор, доступных по своим размерам его молекулам. Так, по объему пор 1.48–1.86 нм АУС300 уступает только АУС400, но по сорбции витамина B_{12} он уступает и АУС700 и АУС800 с меньшими объемами доступных маркеру пор (табл. 2). Как указывалось выше, особенностью структуры АУС300 является отсутствие мезопор >5.88 нм. Очевидно, это и определяет низкую сорбцию витамина B_{12} . АУС500 и АУС600 по объему мезопор, и особенно пор >2.95 нм, уступают другим АУ из коры сосны (табл. 1, рис. 1а и 1б). Это наряду с наименьшим объемом пор шириной 1.48–1.86 нм в структуре АУС500 определяет и его минимальное значение сорбции маркерного вещества. Как указано выше, минимальная ширина отсутствующих мезопор в структуре АУС600 и АУС700 равна 3.69 и 4.66 нм. По-видимому, такая разница в размере присутствующих мезопор, несмотря на сравнимые значения объемов доступных микропор в структуре этих активированных углей, определяет значительную разницу в сорбции витамина B_{12} (табл. 2).

Несмотря на существенные отличия параметров пористой структуры, активированные угли АУС400, АУС700 и АУС800 по сорбции витамина B_{12} отличаются мало, но превосходят другие образцы минимум в 2.4 раза (табл. 1 и 2). Общей чертой этих АУ является близкие значения объема пор шириной 4.00–15.94 нм – 0.0023–0.0027 $\text{см}^3/\text{г}$, что обуславливает сопоставимые значения их сорбционной емкости в отношении данного маркерного вещества. По-видимому, низкое содержание в структуре этих АУ транспортных мезопор указанного размера ограничивает сорбцию витамина B_{12} и в большей степени определяет эффективность его поглощения, чем объем доступных микропор.

Хотя АУ из коры сосны характеризуются большими объемами микропор, доступных молекулам витамина B_{12} , по сорбции этого вещества они существенно уступают образцу сравнения УА-Н. В работе [12] было показано, что высокая сорбция витамина B_{12} для УА-Н обусловлена наличием в его структуре крупных мезопор шириной ≥ 5 нм, которые компенсируют незначительный объем микропор, доступных его молекулам. Объем пор такого размера для УА-Н составляет более 0.04 $\text{см}^3/\text{г}$, тогда как в структуре, например, АУС400 их объем не превышает 0.0014 $\text{см}^3/\text{г}$, что лимитирует транспорт молекул витамина B_{12} к сорбционным центрам и обуславливает низкую сорбционную емкость АУ из коры сосны.

Очевидно, что для повышения сорбции витамина B_{12} , моделирующего токсины массой 500–1500 Д, синтез активированных углей из карбонизованной коры сосны следует направить на повышение содержания в них количества мезопор размером более 5.00 нм. Это согласуется с данными работы [16], в которой установлено, что эффективность сорбции витаминов разной природы (А, Е, D и B_1) определяется величиной площади поверхности пор шириной 3–50 нм в структуре активных углей.

Заключение

Изучено влияние условий получения активированных углей из коры сосны на развитие пористой структуры и сорбционные свойства при активации в присутствии КОН. Показано, что наибольшей удельной

поверхностью (1421 и 1655 м²/г) и объемом микропор (0.58 и 0.71 см³/г) обладают образцы, полученные из коры сосны, карбонизованной при температуре 300 и 400 °С соответственно.

Выявлено, что зависимость сорбции йода от объема микропор шириной 0.73–3.0 нм, присутствующих в структуре АУ, характеризуется величиной коэффициента аппроксимации R²=0.964. Показано, что сорбционная емкость активированных углей по метиленовому синему определяется объемом микропор шириной 0.84–2.0 нм и характеризуется величиной коэффициента аппроксимации R²=0.995. В результате изучения распределения пор по размерам в структуре активированных углей из коры сосны установлено, что их низкая емкость при сорбции В₁₂ определяется низким объемом мезопор пор шириной ≥5 нм (не более 0.0014 см³/г).

Определено, что максимальной сорбционной емкостью по йоду и метиленовому синему (1.57 г/г и 697.1 мг/г соответственно) характеризуется активированный уголь на основе карбонизата, полученного при 400 °С, что в 1.4 и 2.7 раза превышает показатели промышленного активного угля медицинского назначения.

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. N3. Pp. 7859–7888. DOI: 10.15376/biores.11.3.Pasztory.
3. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S. The active carbons modified by industrial wastes in process of sorption concentration of toxic organic compounds and heavy metals ions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2017. Vol. 532. N5. Pp. 36–40. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.07.015.
4. 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.
5. 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. N18. Pp. 311–317. DOI: 10.3238/arztebl.2019.0311.
6. Якимова Т.И., Мамченко А.Е., Когановский А.М. Исследование адсорбции растворенных веществ промышленными активными углями // Химия и технология воды. 1979. Т. 1. №1. С. 26–29.
7. Raposo F., De La Rubia M.A., Borjia R. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size // J. of Hazardous Materials. 2009. Vol. 165. N1–3. Pp. 291–299. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.106.
8. Zhang J., Zhang W., Zhang Y. Pore structure characteristics of activated carbon fibers derived from Poplar bark liquefaction and their use for adsorption of Cu (II) // BioResources. 2015. Vol. 10. N1. Pp. 566–574.
9. Luo Y., Street J., Steele P., Entsminger E., Guda V. Activated carbon derived from pyrolyzed pinewood char using elevated temperature, KOH, H₃PO₄ and H₂O₂ // BioResources. 2016. Vol. 11. N4. Pp. 10433–10447. DOI: 10.15376/biores.11.4.10433-10447/
10. Zhao W., Luo L., Wang H., Fan M. Synthesis of Bamboo-based activated carbons with super-high specific surface area for hydrogen storage // BioResources. 2017. Vol. 12. N1. Pp. 1246–1262. DOI: 10.15376/biores.12.1.1246-1262.
11. 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.
12. 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/jcprm2019035180.
13. Galvano F., Pietri A., Bertuzzi T., Fusconi G., Galvano M., Piva A., Piva G. Reduction of carryover of aflatoxin from cow feed to milk by addition of activated carbons // Journal of Food Protection. 1996. Vol. 59. N5. Pp. 551–554. DOI: 10.4315/0362-028X-59.5.551.
14. Miyahara M., Vinu A. Adsorption study of heme proteins on SBA-15 mesoporous silica with pore-filling models // Thin Solid Films. 2006. Vol. 499. N1–2. Pp. 13–18. DOI: 10.1016/j.tsf.2005-07.046.
15. Miyahara M., Vinu A., Ariga K. Adsorption myoglobin over meso porous silica molecular sieves: pore size effect and pore-filling model // Materials science and Engineering: C. 2007. Vol. 27. N2. Pp. 232–236. DOI: 10.1016/j.msec.2006.05.012.
16. Burchacka E., Lukaszewicz M., Kulazynski M. Determination of mechanisms of action of active carbons as a feed additive // J. Bioorganic Chemistry. 2019. Vol. 93. Pp. 1–7. DOI: 10.1016/j.bioorg.2019.02.029.
17. 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. N3. Pp. 5976–6002. DOI: 10.15376/biores.13.3.5976-6002.

18. 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.
19. 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
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. N7. Pp. 405–408.
22. Chen Y. Synthesis, characterization and mechanistic studies of Biomolecules @ mesoMOFs. URL: <http://scholarcommons.ust.edu/etd/5199> (22.05.2018).

Поступила в редакцию 14 февраля 2020 г.

После переработки 3 июня 2020 г.

Принята к публикации 28 сентября 2020 г.

Для цитирования: 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/jcprm.2020047378.

Veprikova E.V., Ivanov I.P.* STRUCTURE AND SORPTION PROPERTIES OF ACTIVATED CARBON BASED ON PINE BARK CARBONIZATS

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS", Akademgorodok 50/24, Krasnoyarsk, 660036 (Russia), e-mail: ivanov@icct.ru

The dates about effect of temperature of carbonizats obtaining from pine bark on evolution of a porous structure and sorption properties of the activated carbons, synthesized by the method of thermoalkaline activation in the presence of KOH were presented. It was determined, that for preparation of activated carbons with the greatest specific surface (1421 and 1655 m²/g) and micropores volume (0.58 и 0.71 см³/g) pine bark carbonizats reasonable to obtain at temperature 300 and 400 °C correspondingly. The correlation of a iodine sorption with volume of micropores width 0.73–3.0 nm (R²=0.964) and a methylene blue sorption with volume of micropores width 0.84–2.0 nm (R²=0.995), which present in the activated carbons structure, was established. It was shown, that low capacity of the activated carbons to vitamin B₁₂ sorption determine by low mesopores volume with width ≥5 nm (no more than 0.0014 см³/g). It was shown, that the activated carbon based on carbonizat obtained at 400 °C demonstrates a maximal sorption capacity to a iodine and a methylene blue (1.57 g/g и 697.1 mg/g correspondingly), that in 1.4 and 2.7 times exceeds the dates of an industrial activated carbon for medical purposes.

Keywords: pine bark, carbonization, thermoalkaline activation, activated carbon, porous structure, sorption, iodine, methylene blue, vitamin B₁₂.

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. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, vol. 532, no. 5, pp. 36–40. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.07.015.
4. 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.).
5. 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.
6. Yakimova T.I., Mamchenko A.Ye., Koganovskiy A.M. *Khimiya i tekhnologiya vody*, 1979, vol. 1, no. 1, pp. 26–29. (in Russ.).
7. Raposo F., De La Rubia M.A., Borjia R. *J. of Hazardous Materials*, 2009, vol. 165, no. 1–3, pp. 291–299. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.106.
8. Zhang J., Zhang W., Zhang Y. *BioResources*, 2015, vol. 10, no. 1, pp. 566–574.
9. Luo Y., Street J., Steele P., Entsminger E., Guda V. *BioResources*, 2016, vol. 11, no. 4, pp. 10433–10447. DOI: 10.15376/biores.11.4.10433-10447/
10. Zhao W., Luo L., Wang H., Fan M. *BioResources*, 2017, vol. 12, no. 1, pp. 1246–1262. DOI: 10.15376/biores.12.1.1246-1262.
11. 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.).
12. 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.).
13. Galvano F., Pietri A., Bertuzzi T., Fusconi G., Galvano M., Piva A., Piva G. *Journal of Food Protection*, 1996, vol. 59, no. 5, pp. 551–554. DOI: 10.4315/0362-028X-59.5.551.
14. Miyahara M., Vinu A. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 499, no. 1–2, pp. 13–18. DOI: 10.1016/j.tsf.2005-07.046.
15. Miyahara M., Vinu A., Ariga K. *Materials science and Engineering: C*, 2007, vol. 27, no. 2, pp. 232–236. DOI: 10.1016/j.msec.2006.05.012.
16. Burchacka E., Lukaszewicz M., Kulazynski M. *J. Bioorganic Chemistry*, 2019, vol. 93, pp. 1–7. DOI: 10.1016/j.bioorg.2019.02.029.
17. 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.
18. 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.).
19. 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
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*. URL: <http://scholarcommons.ust.edu/etd/5199> (22.05.2018).

Received February 14, 2020

Revised June 3, 2020

Accepted September 28, 2020

For citing: Veprikova E.V., Ivanov I.P. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 4, pp. 289–296. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020047378.

* Corresponding author.