

УДК 661.832.2:544.723

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ НА СТРОЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ТЕРМОЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ*

© 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 исследования влияния температуры и скорости нагрева в процессе предварительной карбонизации коры лиственницы на формирование пористой структуры карбонизатов и активированных углей (АУ), полученных в результате активации карбонизатов в присутствии гидроксида калия. Показана возможность регулирования пористой структуры и сорбционных свойств АУ за счет вариации условий предварительной карбонизации коры лиственницы. Установлено, что АУ на основе карбонизатов, полученных со скоростью нагрева 10 °С/мин, имеют микропористую структуру (доля микропор 52.6–67.8%) и характеризуются низкой сорбционной активностью по метиленовому синему (38.3–273.1 мг/г) и витамину B₁₂ (9.6–20.2 мг/г). Увеличение скорости нагрева до 80 °С/мин при получении карбонизатов приводит к увеличению значений удельной площади поверхности, общего объема пор и объема мезопор для АУ на их основе. Определено, что наиболее развитой пористой структурой обладают активированные угли на основе карбонизатов, полученных при 300 и 400 °С со скоростью нагрева 80 °С/мин (удельная поверхность 1776 и 2035 м²/г, объем пор 0.85 и 0.94 см³/г, доля микропор 42.4 и 36.2% соответственно). По способности сорбировать йод, метиленовый синий и витамин B₁₂ эти АУ превосходят промышленный активный уголь медицинского назначения УА-Н из древесины береск.

Ключевые слова: кора лиственницы, карбонизация, активация, активированный уголь, пористая структура, сорбция, йод, метиленовый синий, витамин B₁₂.

Для цитирования: Иванов И.П., Веприкова Е.В. Влияние условий предварительной карбонизации коры лиственницы на строение и сорбционные свойства активированных углей, синтезированных методом термощелочной активации // Химия растительного сырья. 2025. №4. С. 434–443. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250417207>.

Введение

Актуальным направлением переработки многотоннажных отходов древесной коры может являться получение активных углей (АУ), применяемых в процессах разделения и очистки жидких и газообразных сред [1–3]. Активные угли широко применяются в медицине и ветеринарии в качестве энтеросорбентов для удаления токсинов различной природы. Несмотря на разнообразие промышленно выпускаемых энтеросорбентов, АУ подтвердили свою эффективность при отравлениях и патологиях, осложненных интоксикациями [4, 5].

Эффективность АУ в различных сорбционных технологиях определяется параметрами их пористой структуры. В работах [6–9] показана актуальность соответствия совокупности размера пор и их количества в структуре АУ размерам молекул веществ-сорбатов, имеющая важное практическое значение при формировании их сорбционных свойств. Такой подход позволяет научно обоснованно подбирать условия получения активных углей с оптимальным соответствием параметров их пористой структуры конкретным задачам сорбции.

Термохимическая активация отходов биомассы, в том числе и древесной коры, широко применяется для получения активных углей. Комбинация активации с предварительной карбонизацией (пиролизом) сырья позволяет регулировать размеры и объемы пор в структуре АУ в результате варирования условий

*Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.20250417207s

** Автор, с которым следует вести переписку.

предварительной термообработки исходного сырья и последующей активации синтезированных карбонизатов. Известно, что применение предварительной карбонизации отходов биомассы позволяет увеличить выходы получаемых АУ, а условия ее проведения влияют на характеристики пористой структуры и сорбционные свойства углеродных материалов. Выбор оптимальных условий предварительной карбонизации, необходимых для синтеза материалов с заданными свойствами, зависит от природы перерабатываемого сырья и предполагаемой области их применения [9–12].

В работе [13] показано, что предварительная карбонизация коры лиственницы при получении активированных углей термощелочной активацией с использованием NaOH способствует повышению более чем вдвое выхода целевого продукта. Наиболее эффективное развитие пористой структуры АУ и сорбционной емкости наблюдалось при активации NaOH коры лиственницы, подвергнутой карбонизации при 400 и 600 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин – удельная поверхность составляет 546 и 501 м²/г соответственно. Максимальная сорбционная активность по метиленовому синему составила 94 мг/г для АУ на основе карбонизата, полученного при 600 °C.

Представляет научный интерес получение активированных углей на основе карбонизатов коры лиственницы с большей удельной поверхностью и сорбционной активностью при использовании другого активатора – например, KOH, и вариации скорости нагрева в процессе предварительной карбонизации.

В работе [14] приведены результаты исследования влияния температуры и скорости нагрева в процессе предварительной карбонизации коры кедра на формирование пористой структуры и сорбционные свойства активированных углей, полученных при последующей активации карбонизатов в присутствии гидроксида калия. Установлено, что увеличение скорости нагрева от 10 до 80 °C/мин в интервале температур 300–800 °C способствует лучшему развитию пористой структуры АУ, получаемых из карбонизатов коры кедра. Предварительная карбонизация коры кедра со скоростью нагрева 80 °C/мин до 300 °C позволила получить АУ с удельной поверхностью 1606 м²/г и общим объемом пор 0.89 см³/г. АУ характеризуется высокой сорбционной активностью в отношении йода (1270 мг/г), метиленового синего (487 мг/г) и витамина B₁₂ (88.7 мг/г). По своим сорбционным свойствам активированный уголь из коры кедра превосходит показатели промышленного активного угля медицинского назначения из древесины березы. Представляет научный интерес реализация данных условий при получении активированных углей из коры лиственницы, которая является более многотоннажным и доступным сырьем по сравнению с корой кедра.

Цель работы – установление влияния температуры и скорости нагрева при карбонизации коры лиственницы на структуру и сорбционные свойства активированных углей, получаемых термощелочной активацией карбонизатов коры в присутствии гидроксида калия.

Экспериментальная часть

Исходным сырьем для получения активированных углей служила воздушно-сухая (влажность 7.2%) кора деревьев лиственницы сибирской, произрастающих в окрестностях г. Красноярска. Кору измельчали на роторно-ножевой мельнице РМ-120 и отбирали фракцию менее 2.5 мм. АУ получали в две стадии: 1) карбонизация измельченной коры лиственницы в токе аргона при следующих условиях: скорость подачи аргона 100 мл/мин; температура карбонизации варьировалась от 300 до 800 °C; скорость нагрева до заданной температуры – 10 или 80 °C/мин; продолжительность изотермической выдержки при заданной температуре – 30 мин; полученные карбонизаты охлаждали до комнатной температуры в токе аргона; 2) активация карбонизатов с применением гидроксида калия. Карбонизаты смешивали с твердым KOH (размер частиц менее 3 мм) при весовом соотношении 1 : 3. Процесс активации проводили в токе аргона со скоростью нагрева 10 °C/мин до 800 °C и последующей изотермической выдержкой 1 ч. Активированные образцы охлаждали до комнатной температуры в атмосфере аргона. Затем образцы выгружали из реактора и последовательно промывали 1М раствором HCl и горячей дистиллированной водой (~50–70 °C) до нейтральной реакции и отсутствия ионов хлора в промывных водах. Отмытые образцы АУ сушили до постоянной массы при (105±2) °C.

Пористую структуру образцов карбонизатов и АУ изучали методом низкотемпературной адсорбции азота (чистотой 99.999%) при -196.15 °C в интервале относительных давлений $P/P_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ –0.98 с использованием сорбционного анализатора ASAP 2020MP-C (Micromeritics, США). Площадь удельной поверхности (S_{BET}), общий объем пор рассчитывали по методу BET [15]. Объем микропор рассчитывали по t-plot методу. Распределение объема пор по размерам определяли с применением метода DFT (density functional theory) [16].

Для проведения элементного анализа карбонизатов и изучения сорбционных свойств АУ соответствующие образцы были измельчены до размера частиц менее 0.25 мм. Элементный состав карбонизатов определяли с использованием CHNS-анализатора Vario EL Cube (Elementer, Германия) при температуре печи сжигания 1150 °С. Масса образца составляла 3–5 мг.

Сорбционные свойства карбонизатов из коры лиственницы и АУ на их основе определяли по поглощению йода (из 0.1 N раствора), метиленового синего (МС) (из 0.15 % раствора) и витамина В12 (из 0.03% раствора) при соотношении образец:раствор маркера = 10 мг:10мл (рН растворов маркеров составлял 5.6±0.2) по аналогии с работой [8]. Образцом сравнения служил промышленный активированный уголь медицинского назначения УА-Н (ЗАО «Производственная фармацевтическая компания Обновление», г. Новосибирск, ЛП-000178). Относительные погрешности определений сорбции йода, МС и витамина В12 составляли 2.8, 2.5 и 2.6%.

Результаты и обсуждение

Известно, что предварительная карбонизация лигноцеллюлозного сырья приводит к получению углеродных материалов с более упорядоченной структурой и меньшим содержанием кислородсодержащих функциональных групп, что оказывает существенное влияние на их реакционную способность при последующей термощелочной активации [17, 18]. Скорость нагрева и температура процесса карбонизации оказывают существенное влияние на формирование первичной пористой структуры и физико-химические свойства карбонизированных продуктов и, следовательно, на текстурные характеристики и сорбционные свойства активированных углей, получаемых на их основе.

Характеристика карбонизатов из коры лиственницы. Исследование структуры карбонизатов из коры лиственницы показало, что скорости нагрева 10 и 80 °С/мин до 300 и 400 °С не оказывают существенного влияния на развитие их пористой структуры. Значения S_{BET} полученных образцов не превышало 1 м²/г, что свидетельствует о макропористой структуре этих карбонизатов. Выход карбонизатов, полученных при вышеуказанных температурах со скоростью нагрева 10 °С/мин, составил 76.9 и 53.2% соответственно. При скорости нагрева 80 °С/мин выход аналогичных карбонизатов оказался выше и составил 70.1 и 49.4% соответственно.

Существенное увеличение значений S_{BET} наблюдается для карбонизатов, полученных при температурах термообработки коры лиственницы ≥ 500 °С. Наибольшие значения S_{BET} достигаются в случае проведения карбонизации со скоростью нагрева 10 °С/мин (табл. 1). Повышение температуры карбонизации от 500 до 800 °С со скоростями нагрева 10 и 80 °С/мин приводит к увеличению общего объема пор и объема микропор в структуре карбонизатов. Исключением является образец ККЛ 800/10 – для него наблюдается уменьшение общего объема пор, объема микропор и, как следствие, удельной площади поверхности по сравнению с образцом ККЛ 700/10. В результате термообработки коры лиственницы при 700 и 800 °С и скорости нагрева 10 °С/мин получены карбонизаты с преимущественно микропористой структурой, о чем свидетельствуют значения доли микропор. Повышение скорости нагрева до 80 °С/мин позволяет получать карбонизаты с такой структурой при 600 °С и выше.

В результате повышения скорости нагрева в 8 раз выход карбонизатов, полученных при одинаковой температуре, уменьшается не более чем на 6.8%. Наблюдаемые отличия выходов карбонизатов позволяет предположить, что эффективность удаления летучих продуктов разложения коры лиственницы в процессе карбонизации со скоростью нагрева 80 °С/мин, вероятно, нивелируется наличием диффузионных ограничений.

Таблица 1. Параметры пористой структуры и выходы карбонизатов из коры лиственницы (ККЛ)

Образец	Температура карбонизации, °С	S_{BET} , м ² /г	Объем пор, см ³ /г		Доля микропор, %	Выход карбонизата, %
			общий	микро (t-plot)		
Скорость нагрева при карбонизации 10 °С/мин						
ККЛ-500/10	500	163	0.09	0.02	22.2	42.2
ККЛ-600/10	600	370	0.17	0.08	47.1	38.2
ККЛ-700/10	700	442	0.19	0.13	68.4	37.1
ККЛ-800/10	800	416	0.18	0.11	61.1	35.1
Скорость нагрева при карбонизации 80 °С/мин						
ККЛ-500/80	500	29	0.02	0.006	30.0	42.5
ККЛ-600/80	600	265	0.12	0.08	56.6	36.5
ККЛ-700/80	700	381	0.17	0.11	64.7	33.1
ККЛ-800/80	800	462	0.21	0.14	66.7	29.9

Результаты элементного анализа карбонизатов, характеризующие изменение содержания углерода, водорода и кислорода в зависимости от вариации температуры и скорости процесса термообработки коры лиственницы, приведены на рисунке 1.

По содержанию водорода карбонизаты, полученные при разных скоростях нагрева, отличаются мало. Карбонизаты, полученные со скоростью нагрева 80 °С/мин в исследованном интервале температур, содержат меньше углерода и больше кислорода (исключение – образец, карбонизованный при 400 °С) по сравнению с карбонизатами, полученными при скорости нагрева 10 °С/мин. Большее содержание кислорода, входящего в состав разных функциональных групп (см. Электронное приложение), в карбонизатах, полученных со скоростью нагрева 80 °С/мин, может повышать их реакционную способность при последующей активации с использованием KOH.

Изучение сорбционных свойств карбонизатов коры лиственницы показало, что они демонстрируют низкую сорбционную активность в отношении йода (26.2–55.2 мг/г), МС (13.7–90.1 мг/г) и практически не сорбируют витамин В₁₂.

Характеристика активированных углей, полученных на основе карбонизатов из коры лиственницы. Термощелочная активация карбонизатов из коры лиственницы с использованием KOH позволила получить на их основе АУ с удельной поверхностью SBET от 797 до 2035 м²/г в зависимости от условий получения карбонизатов (табл. 2).

Приведенные данные (табл. 2) показывают, что повышение температуры карбонизации коры лиственницы от 300 до 800 °С при скорости нагрева 10 °С/мин сопровождается уменьшением значений SBET для АУ, полученных на основе соответствующих карбонизатов, за счет уменьшения объема микропор в их структуре. Варьирование температуры карбонизации при данной скорости нагрева в меньшей степени влияет на объем мезопор в структуре АУ. Все образцы АУ на основе карбонизатов, которые были получены при данных условиях, имеют микропористую структуру с преобладанием пор ≤ 2 нм, о чем свидетельствуют значения доли микропор.

Повышение скорости нагрева при карбонизации коры лиственницы до 80 °С/мин в исследованном интервале температур приводит к увеличению удельной поверхности, общего объема пор и объема мезопор в структуре АУ на основе карбонизатов. Изменения объема микропор в структуре АУ при увеличении скорости нагрева в процессе карбонизации не столь однозначны и зависят от температуры получения применяемых карбонизатов. За исключением образца АУ 600/80, для остальных образцов АУ отмечены более низкие значения доли микропор. Повышение скорости нагрева в процессе предварительной карбонизации коры лиственницы сопровождается снижением выхода АУ (табл. 2).

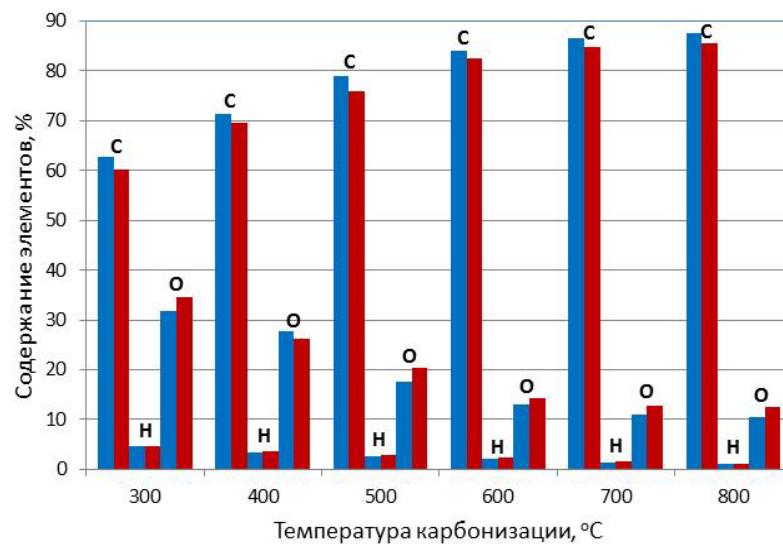


Рис. 1. Влияние температуры и скорости нагрева в процессе карбонизации коры лиственницы на содержание углерода, водорода и кислорода в карбонизатах
 (■ – скорость нагрева 10 °С/мин, ■ – скорость нагрева 80 °С/мин)

Таблица 2. Параметры пористой структуры и выходы активированных углей (АУ), полученных из карбонизатов коры лиственницы

Образец АУ	Температура получения карбонизатов, °C	SBET м ² /г	Объем пор, см ³ /г			Доля микропор, ≤2 нм/≤1 нм, %	Выход* АУ, %
			общий	микропор, t-plot/≤1нм	мезо		
Скорость нагрева при получении карбонизатов 10 °C/мин							
АУ 300/10	300	1342	0.59	0.40/0.32	0.19	67.8/54.6	16.3
АУ 400/10	400	1118	0.51	0.34/0.28	0.16	66.7/54.9	20.1
АУ 500/10	500	1092	0.50	0.33/0.27	0.19	66.0/54.0	24.4
АУ 600/10	600	1047	0.48	0.31/0.25	0.16	64.5/52.1	27.8
АУ 700/10	700	1033	0.47	0.29/0.23	0.18	61.7/48.9	31.5
АУ 800/10	800	797	0.38	0.20/0.18	0.18	52.6/47.4	35.1
Скорость нагрева при получении карбонизатов 80 °C/мин							
АУ 300/80	300	1776	0.85	0.36/0.29	0.49	42.4/34.1	12.1
АУ 400/80	400	2035	0.94	0.34/0.33	0.60	36.2/35.1	16.0
АУ 500/80	500	1416	0.64	0.29/0.28	0.35	45.3/43.7	18.5
АУ 600/80	600	1266	0.55	0.37/0.30	0.18	67.3/54.5	20.9
АУ 700/80	700	993	0.49	0.27/0.23	0.22	55.1/46.9	25.3
АУ 800/80	800	987	0.47	0.24/0.21	0.23	51.1/44.7	29.9
Активированный уголь УА-Н (образец сравнения)**		638	0.38	0.24	0.14	63.2	–

Примечание: * выход от массы карбонизата, ** данные работы [13].

Наибольшими значениями SBET обладают образцы АУ, полученные из коры лиственницы, карбонизованной при температуре 300 и 400 °C со скоростью нагрева 80 °C/мин. Для АУ 300/80 высокое значениями SBET обусловлено сочетанием максимального содержания кислорода в применяемом карбонизате и его макропористой структуры (SBET карбонизата не превышает 1 м²/г) (табл. 2, рис. 1). Известно, что кислородсодержащие функциональные группы способны реагировать с KOH с образованием карбоксилатов и фенолятов калия. Эти реакции являются движущей силой внедрения ионов K⁺ и OH⁻, молекул KOH и их закрепления в пространственной структуре углеродного материала. Макропористая структура карбонизатов облегчает доступ активирующего агента к реакционным центрам, что повышает эффективность термощелочной активации [17, 18].

Сравнение данных рисунка 1 показывает, что карбонизат, полученный при 400 °C со скоростью нагрева 80 °C/мин (ККЛ 400/80), по содержанию кислорода уступает карбонизату, полученному при температуре 300 °C с одинаковой скоростью нагрева (ККЛ 300/80). При этом АУ 400/80 на его основе характеризуется максимальным значением SBET (табл. 2). В этом случае, очевидно, формирование пористой структуры данного АУ зависит от структуры карбонизата – средний размер пор для ККЛ 400/80 равен 9.25 нм, а для ККЛ 300/80 значения данного параметра существенно меньше – 4.54 нм.

Снижение содержания кислорода в карбонизатах наряду с увеличением пористости при повышении температуры их получения с различными скоростями нагрева обусловливает уменьшение значений SBET для соответствующих АУ.

Различия пористой структуры активированных углей в зависимости от условий получения карбонизатов обусловливают их различную сорбционную емкость в отношении йода, метиленового синего (МС) и витамина B₁₂. Эти вещества, моделирующие низкомолекулярные (йод и МС) и среднемолекулярные (витамин B₁₂) токсины и традиционно применяются для оценки сорбционной активности энтеросорбентов [6].

В таблице 3 приведены данные по сорбции и объему пор разного размера, в том числе и по объему микропор, доступных для молекул исследованных маркерных веществ. Эти объемы были рассчитаны методом DFT на основании данных о распределении пор по размерам для исследованных АУ и с учетом размеров молекул йода, МС, витамина B₁₂ (микропоры шириной ≥0.54 нм, ≥0.86 нм и ≥1.48 нм соответственно).

Активированные угли, карбонизаты для которых были получены со скоростью нагрева 10 °C/мин, характеризуются высокой сорбционной активностью в отношении йода и низкой – в отношении МС и витамина B₁₂, что обусловлено малыми объемами мезопор в структуре АУ и, в случае витамина B₁₂, низким содержанием микропор, доступных по своим размерам молекулам сорбата (табл. 3). Такие АУ нецелесообразно рекомендовать в качестве энтеросорбентов, так как по сорбции МС и витамина B₁₂ они существенно

уступают образцу сравнения УА-Н. Наличие в структуре таких АУ высокого содержания микропор размером ≤ 1 нм позволяет предположить их высокую сорбционную емкость по водороду, а также электрохимическую емкость в суперконденсаторах [19].

Увеличение скорости нагрева в процессе получения карбонизатов до 80 °С/мин приводит к увеличению сорбционной активности АУ на их основе в отношении изученных маркерных веществ в результате увеличения объема микропор разного размера и мезопор. При этом наиболее существенно повышается способность АУ сорбировать МС и витамин В₁₂. Наибольшую способность сорбировать йод, МС и витамин В₁₂ демонстрируют АУ 300/80 и АУ 400/80. По сорбции этих веществ они значительно превосходят промышленный энтеросорбент УА-Н (аптечный активированный уголь из древесины березы), выбранный для сравнения (табл. 3). Следует отметить и АУ 600/80, который по своим сорбционным свойствам не уступает образцу сравнения, а его выход выше по сравнению с вышеуказанными АУ (табл. 2 и 3). Зольность отмеченных АУ составляет 2.3–2.6 мас.%, а образца сравнения УА-Н 2.9 мас.%.

Зависимости сорбционной емкости АУ на основе карбонизатов, полученных со скоростью нагрева 80 °С/мин, по йоду и МС от объема микропор, доступных по своим размерам молекулам сорбатов, описываются полиномиальными уравнениями с большими значениями коэффициентов аппроксимации (R^2) по сравнению с уравнениями, устанавливающими зависимость сорбции этих веществ от суммарного объема доступных микропор и мезопор (рис. 2а и б). Очевидно, объемы транспортных мезопор в структуре этих АУ достаточны, чтобы не лимитировать сорбцию йода и МС. Сорбционная емкость данных АУ по витамину В₁₂ с высокой достоверностью аппроксимации зависит от суммарного объема доступных микропор и мезопор в их структуре (рис. 2в, кривая 2). Низкое значение коэффициента аппроксимации сорбции витамина В₁₂ только от объема доступных микропор (размером 1.48–1.86 нм, рис. 2в, кривая 1) подтверждает существенное влияние транспортных мезопор на эффективность сорбции данного вещества. Аналогичное влияние мезопор на сорбцию витамина В₁₂ было установлено при изучении свойств АУ из лигнина древесины пихты, коры кедра и сосны [8, 14, 20].

Таблица 3. Содержание пор разного размера в активированных углях (АУ), полученных на основе карбонизатов коры лиственницы, и их сорбционные свойства

АУ	Объем пор разного размера (нм), см ³ /г				Сорбция, мг/г		
	0.54–1.86	0.86–1.86	1.48–1.86	2.00–15.94	Йод	МС	В ₁₂
Скорость нагрева при получении карбонизатов 10 °С/мин							
АУ 300/10	0.417	0.136	0.040	0.036	1552.8	273.1	9.6
АУ 400/10	0.269	0.110	0.033	0.041	1507.3	90.9	11.3
АУ 500/10	0.349	0.106	0.030	0.041	1331.1	38.3	10.6
АУ 600/10	0.261	0.125	0.041	0.059	1405.4	50.4	16.3
АУ 700/10	0.233	0.110	0.034	0.055	1221.2	49.3	14.8
АУ 800/10	0.199	0.096	0.033	0.062	933.1	54.2	20.2
Скорость нагрева при получении карбонизатов 80 °С/мин							
АУ 300/80	0.492	0.282	0.118	0.188	1944.5	483.6	92.3
АУ 400/80	0.515	0.329	0.130	0.185	2203.7	555.4	97.2
АУ 500/80	0.304	0.129	0.035	0.046	1640.5	218.6	12.1
АУ 600/80	0.419	0.182	0.068	0.090	1689.7	293.1	58.6
АУ 700/80	0.282	0.123	0.043	0.060	1290.7	152.9	25.3
АУ 800/80	0.234	0.117	0.039	0.080	1240.5	130.8	54.9
Активированный уголь УА-Н – образец сравнения					1138.4	277.5	59.6

Примечание. МС – метиленовый синий, В₁₂ – витамин В₁₂.

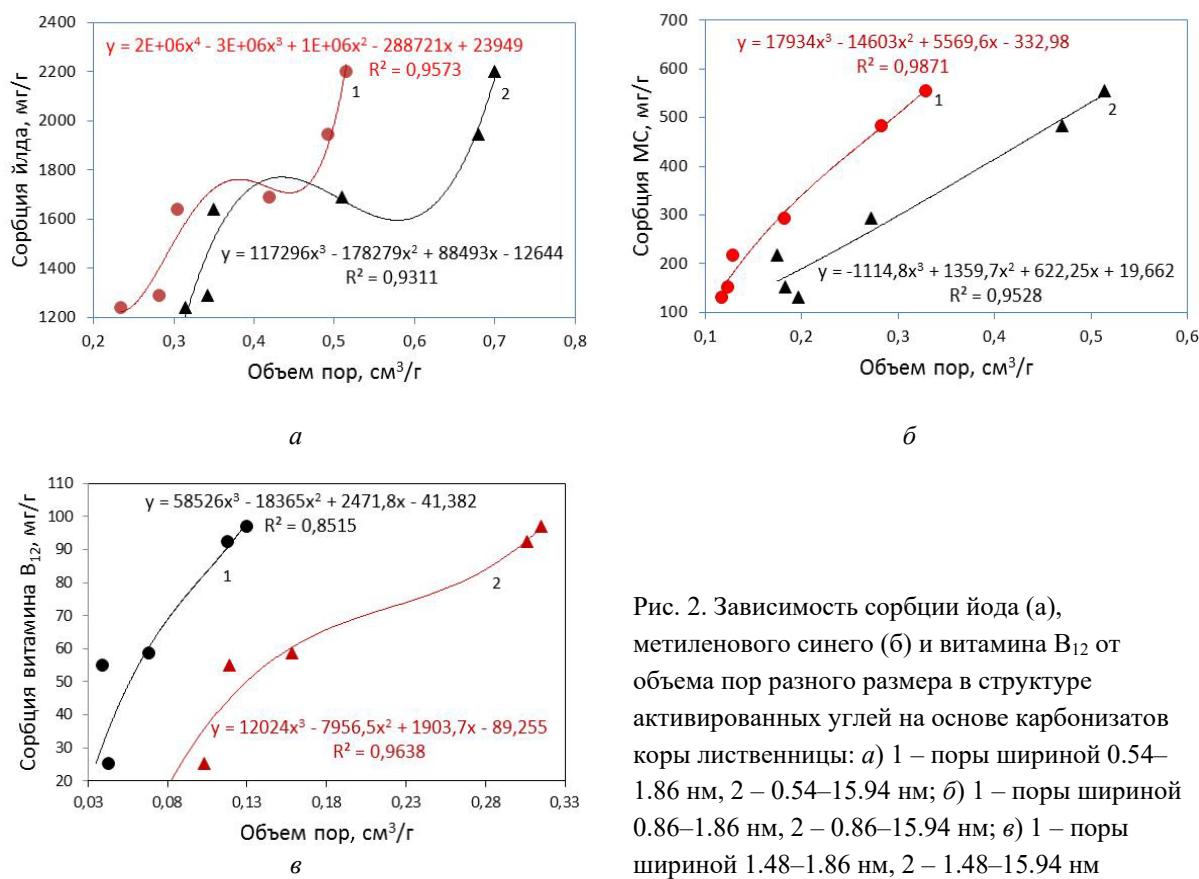


Рис. 2. Зависимость сорбции йода (а), метиленового синего (б) и витамина B₁₂ от объема пор разного размера в структуре активированных углей на основе карбонизатов коры лиственницы: а) 1 – поры шириной 0,54–1,86 нм, 2 – 0,54–15,94 нм; б) 1 – поры шириной 0,86–1,86 нм, 2 – 0,86–15,94 нм; в) 1 – поры шириной 1,48–1,86 нм, 2 – 1,48–15,94 нм

Заключение

Показана возможность регулирования пористой структуры и сорбционных свойств активированных углей, полученных при активации карбонизатов из коры лиственницы в присутствии гидроксида калия. За счет варьирования скорости нагрева в процессе предварительной термообработки коры в интервале температур 300–800 °С происходит формирование первичной пористости, определяющей последующее формирование пористой структуры и сорбционных свойств АУ.

Установлено, что АУ на основе карбонизатов, полученных со скоростью нагрева 10 °С/мин, имеют структуру с высокой долей микропор ≤2 нм (52.6–67.8% отн.) и ≤1 нм (47.4–54.9% отн.), что позволяет предположить их высокую сорбционную емкость по водороду, а также электрохимическую емкость в суперконденсаторах.

Увеличение скорости нагрева при получении карбонизатов до 80 °С/мин приводит к увеличению значений удельной площади поверхности, общего объема пор и объема мезопор для АУ на их основе. Наиболее развитой пористой структурой обладают АУ на основе карбонизатов, полученных при 300 и 400 °С (удельная поверхность 1776 и 2035 м²/г, общий объем пор 0,85 и 0,94 см³/г, доля микропор 42,4 и 36,2% соответственно). Их сорбционная емкость по йоду составляет 1944,5 и 2203,7 мг/г, по метиленовому синему – 483,6 и 555,4 мг/г, по витамину B₁₂ – 92,3 и 97,2 мг/г соответственно. По показателям сорбции полученные активированные угли превосходят промышленный активный уголь медицинского назначения из древесины березы, что определяет перспективность их применения в качестве энтеросорбентов. Кора лиственницы может служить перспективным дешевым многотоннажным сырьем для получения активированных углей медицинского и ветеринарного назначения, а также выделения водорода и производства суперконденсаторов.

Дополнительная информация

В электронном приложении к статье (DOI: <http://www.doi.org/10.14258/jcprmt.20250417207s>) приведен дополнительный экспериментальный материал, раскрывающий основные положения, изложенные в статье.

Финансирование

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, проект FWES-2021-0017.

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. 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. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-2015-8-2-232-255>.
2. Pasztori Z., Mohacsine I.R., Gorbacheva G., Borcsok Z. The utilization of tree bark // BioResources. 2016. Vol. 11, no. 3. Pp. 7859–7888. <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.Pasztori>.
3. Xie Ya., Wang L., Li H., Westholm L.J., Carvalho L., Thorin E., Yu Zh., Yu X., Skreiberg Ø. A critical review on production, modification and utilization of biochar // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2022. Vol. 161. 105405. <https://doi.org/10.1016/j.jaat.2021.105405>.
4. 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. <https://doi.org/10.3238/arztbl.2019.0311>.
5. 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. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.02.029>.
6. 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.
7. 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. 2018. Vol. 10, no. 1. Pp. 566–574.
8. 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. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0093>.
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, no. 4. Pp. 10433–10447. <https://doi.org/10.15370/biores.11.4>.
10. Mikova N.M., Ivanov I.P., Fetisova O.Yu., Kuznetsov B.N. Study of thermochemical transformations of bast of birch bark, structure and properties of the produced porous carbon materials // Russ. J. Appl. Chem. 2020. Vol. 93, no. 9. Pp. 1152–1159. <https://doi.org/10.1134/S1070427220090062>.
11. Mishra P.K., Shesstna K.R., Oli H.B., Shrestha T., Joshi L.P., Shrestha R.L., Bhattarai D.P. High-performance porous activated carbon derived from Acacia catechu bark as nanoarchitectonics material for supercapacitor applications // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2024. Vol. 165. 105761. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105761>.
12. Вервикишко Д.Е., Школьников Е.И., Янилкин И.В., Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. Влияние режимов синтеза активированного угля из древесины на его пористую структуру и удельные характеристики двойнослоистых суперконденсаторов с электролитом на основе серной кислоты // Электрохимия. 2017. Т. 53, №5. С. 567–577. <https://doi.org/10.7868/S0424857017050164>.
13. Микова Н.М., Иванов И.П., Жижаев А.М., Кузнецов Б.Н. Влияние термощелочной активации NaOH коры лиственицы на структуру и сорбционные свойства полученных активных углей // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2024. Т. 17, №3. С. 407–418.
14. Иванов И.П., Веприкова Е.В., Чесноков Н.В. Строение и сорбционные свойства активированных углей, полученных из предварительно карбонизованной коры кедра // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2022. Т. 15, №2. С. 265–274. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0291>.
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. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>.
17. Linares-Solano A., Lillo-Rodenas M.A., Marco-Lozar J.P., Kunowsky M., Romero-Anaya A.J. NaOH and KOH for preparing activated carbons used in energy and environmental applications // Int. J. Energy, Envir. Econom. 2012. Vol. 20, no.4. Pp. 59–91.
18. Lillo-Rodenas M.A., Marco-Lozar J.P., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. Vol. 80. Pp. 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.jaat.2007.01.014>.
19. Павленко В.В., Захаров А.Ю., Аяганов Ж.Е., Мансуров З.А. Нанопористые углеродные материалы: современные методы получения и применение // Успехи химии. 2024. Т. 93, №9. RCR5122. <https://doi.org/10.59761/RCR5122>.

20. 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. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020047378>.

Поступила в редакцию 7 апреля 2025 г.

После переработки 13 мая 2025 г.

Принята к публикации 26 августа 2025 г.

*Ivanov I.P., Veprikova E.V. * EFFECT OF PRELIMINARY CARBONIZATION CONDITIONS OF LARCH BARK ON STRUCTURE AND SORPTION PROPERTIES OF ACTIVATED CARBONS SYNTHESIZED BY METHOD OF THERMAL-ALKALINE ACTIVATION*

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 results of a study of the effect of temperature and heating rate in the process of preliminary carbonization of larch bark on the formation of a porous structure of carbonates and active carbons (AC), obtained in a result of activation of the carbonizats in the presence of potassium hydroxide, are presented. The possibility of a structure characteristics AC regulation by variation of the conditions of a larch bark preliminary carbonization was shown. It was determined, that AC based on carbonizats, obtained with heating rate 10 °C/min, have a microporous structure (the micropores part is 52.6–67.8%) and are characterized by a low sorption capacity at a methylene blue (38.3–273.1 mg/g) and a vitamin B₁₂ (9.6–20.2 mg/g). The increase of heating rate up to 80 °C/min at carbonizats obtaining leads to increases in values of specific surface, total pores volume and micropores volume for AC on its base. It was determined that active carbons based on carbonates, obtained at 300 and 400 °C with a heating rate 80 °C/min, have the most developed porous structure (specific surface is 1746 and 2032 m²/g, pore volume is 0.85 and 0.94 cm³/g, respectively). This AC for their abilities to sorb iodine, methylene blue and vitamin B₁₂ exceed commercial active carbon for medical purposes CA-N from birch wood.

Keywords: larch bark, carbonization, activation, activated carbons, porous structure, sorption, iodine, methylene blue, vitamin B₁₂.

For citing: Ivanov I.P., Veprikova E.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 4, pp. 434–443. Online First. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250417207>.

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. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-2015-8-2-232-255>. (in Russ.).
2. Pasztori Z., Mohacsine I.R., Gorbacheva G., Borcsok Z. *BioResources*, 2016, vol. 11, no. 3, pp. 7859–7888. <https://doi.org/10.1537/biores.11.3.Pasztori>.
3. Xie Ya., Wang L., Li H., Westholm L.J., Carvalho L., Thorin E., Yu Zh., Yu X., Skreiberg Ø. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, vol. 161, 105405. <https://doi.org/10.1016/j.jaat.2021.105405>.
4. Zellner T., Prasa D., Farber E., Hoffmann-Walbeck P., Genser D., Eyer F. *Deutsches Arzteblatt Int.*, 2019, vol. 116, no. 18, pp. 311–317. <https://doi.org/10.3238/arztebl.2019.0311>.
5. Burchacka E., Lukaszewicz M., Kulazynski M. *J. Bioorganic Chemistry*, 2019, vol. 93, pp. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.02.029>.
6. Morozova A.A., Lyga L.K., Yermolenko I.N. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1989, no. 12, pp. 2777–2781. (in Russ.).
7. Zhang J., Zhang W., Zhang Y. *BioResources*, 2018, vol. 10, no. 1, pp. 566–574.
8. 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. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0093>. (in Russ.).
9. Luo Y., Street J., Steele P., Entsminger E., Guda V. *BioResources*, 2016, vol. 11, no. 4, pp. 10433–10447. <https://doi.org/10.1537/biores.11.4>.
10. Mikova N.M., Ivanov I.P., Fetisova O.Yu., Kuznetsov B.N. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2020, vol. 93, no. 9, pp. 1152–1159. <https://doi.org/10.1134/S1070427220090062>.
11. Mishra P.K., Shesstna K.R., Oli H.B., Shrestha T., Joshi L.P., Shrestha R.L., Bhattacharai D.P. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2024, vol. 165, 105761. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105761>.
12. Vervikishko D.Ye., Shkol'nikov Ye.I., Yanilkin I.V., Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. *Elektrokhimiya*, 2017, vol. 53, no. 5, pp. 567–577. <https://doi.org/10.7868/S0424857017050164>. (in Russ.).

* Corresponding author.

13. Mikova N.M., Ivanov I.P., Zhizhayev A.M., Kuznetsov B.N. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2024, vol. 17, no. 3, pp. 407–418. (in Russ.).
14. Ivanov I.P., Veprikova Ye.V., Chesnokov N.V. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2022, vol. 15, no. 2, pp. 265–274. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0291>. (in Russ.).
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. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>.
17. Linares-Solano A., Lillo-Ródenas M.A., Marco-Lozar J.P., Kunowsky M., Romero-Anaya A.J. *Int. J. Energy, Environ. Econom.*, 2012, vol. 20, no.4, pp. 59–91.
18. Lillo-Ródenas M.A., Marco-Lozar J.P., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2007, vol. 80, pp. 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.01.014>.
19. Pavlenko V.V., Zakharov A.Yu., Ayaganov Zh.Ye., Mansurov Z.A. *Uspekhi khimii*, 2024, vol. 93, no. 9, RCR5122. <https://doi.org/10.59761/RCR5122>. (in Russ.).
20. Veprikova Ye.V., Ivanov I.P. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, no. 4, pp. 289–296. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020047378>. (in Russ.).

Received April 7, 2025

Revised May 13, 2025

Accepted August 26, 2025

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