

Влияние пористой структуры углеродных сорбентов из лигнина древесины пихты на сорбцию органических веществ различной природы

Е.В. Веприкова*, И.П. Иванов, Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН,

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Россия, 660036, Красноярск, Академгородок 50/24

e-mail: veprikova2@mail.ru

Изучено влияние пористой структуры углеродных сорбентов, полученных щелочной термоактивацией этаноллигнина древесины пихты, на сорбцию метиленового синего и витамина В₁₂. Показано, что их сорбционная емкость по витамину В₁₂ зависит от содержания в них мезопор шириной 2,00 – 3,61 нм, а по метиленовому синему – от содержания микропор шириной 1,06 – 1,95 нм. Сопоставлены изотермы сорбции исследованных маркерных веществ на сорбентах с различной пористой структурой, и обсуждены их отличия.

Ключевые слова: *этаноллигнин, древесина пихты, щелочная активация, углеродный сорбент, микропоры, мезопоры, изотермы адсорбции, метиленовый синий, витамин В₁₂.*

* автор для переписки

Effect of a porous structure of the carbon sorbents from abies wood lignin on sorption of the organic substances of different nature

Evgenia V. Veprikova*, Ivan P. Ivanov,

Nikolay V. Chesnokov, Boris N. Kuznetsov

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,

Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS",

50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

Effect of porous structure of carbon sorbents, obtained by alkaline thermal activation of ethanol-lignin of abies wood, on the methylene blue and the vitamin B₁₂ sorption was studied. It was shown that their sorption capacity for vitamin B₁₂ depends on the content of mesopores with width 2,00 – 3,61 nm and for methylene blue - on the content of micropores with width 1,06 – 1,95 nm. The isotherms of sorption of the studied marker substances on sorbents with different porous structure were compared and their differences were discussed.

Keywords: *ethanol-lignin, abies wood, alkaline activation, carbon sorbent, micropores, mesopores, isotherms of adsorption, methylene blue, vitamin B₁₂.*

Введение

Пористые материалы на основе органического и минерального сырья находят широкое применение в различных областях. Выбор исходного сырья и технологий получения позволяет создавать пористые материалы с различными параметрами структуры и степенью ее упорядоченности, которые соответствуют требованиям задачи, для решения которой предназначены эти материалы [1,2]. Соответствие параметров пористой структуры сорбентов размерам молекул извлекаемых веществ является решающим фактором эффективного проведения сорбционных процессов [3, 4]. На основе параметров пористой структуры определяют возможность применения адсорбентов в хроматографии, в процессах сорбционного разделения и концентрирования и др.[2]. Известно, что от характера распределения пор по размерам зависит электрохимическое поведение активированных углей, предназначенных для получения электродных материалов. Микропоры в них должны быть доступны ионам электролитов и иметь средний диаметр не менее 1,0 нм. Необходимым условием достижения высокой электрической емкости является наличие в структуре активированных углей мезопор диаметром до 5,2 нм [5].

Перспективным направлением применения пористых материалов являются процессы гемо- и энтеросорбции для удаления токсинов различной природы из биологических сред. Обзор литературы показал, что для гемосорбции более высокую эффективность при удалении высокомолекулярных токсинов проявляют материалы с развитой мезопористой структурой [6, 7]. В области энтеросорбции предпочтение отдается созданию сорбентов, содержащих в своей структуре поры разного размера, что позволяет удалять токсины разной природы (низко- и средне молекулярные вещества, вещества белковой природы). Например, термическая переработка косточкового сырья позволила получить углеродные сорбенты, в структуре которых присутствуют микропоры размером 1,2 - 1,6 нм. Наличие таких пор в сочетании с мезо и макропорами обеспечивает возможность сорбции токсинов с крупными и разветвленными молекулами (белки, витамин В₁₂, феназон, пептиды и др.) [8].

Перспективным направлением получения сорбентов с заданными характеристиками пористой структуры является метод химической активации. Возможность варьирования параметров пористой структуры сорбентов в процессе их получения позволяет обеспечить соответствие свойств разработанных материалов конкретным задачам сорбционной очистки. Так, в работе [9] показаны возможности получения углеродных материалов на основе лигнина древесины пихты методом термохимической активации в присутствии гидроксида калия, позволяющие регулировать размеры и объемы микро и мезопор в широких пределах.

При изучении свойств сорбентов медицинского назначения общепринятой практикой является применение маркерных веществ, моделирующих различные токсины: метиленовый

синий моделирует токсины с массой до 500 Д; витамин В₁₂, моделирующий токсины массой 500–1500 Д, и желатин, который моделирует токсины белковой природы [10]. Исследования сорбции этих маркерных веществ позволили определить размеры микро и мезопор, присутствие которых в структуре обеспечивает наибольшую эффективность сорбентов [11, 12]. Поскольку характер пористой структуры сорбентов, помимо условий получения, зависит и от природы исходного сырья, изучение влияния пор различного размера на сорбционные свойства вновь разработанного пористого материала является актуальной задачей. Следует отметить, что такие исследования необходимы для оптимизации условий получения сорбента, предназначенного для применения в медицинских целях.

Цель работы заключалась в изучении влияния пористой структуры сорбентов, полученных термощелочной активацией лигнина древесины пихты при различных условиях, на их активность в сорбции метиленового синего и витамина В₁₂.

Экспериментальная часть

Сырьем для получения углеродных сорбентов служил лигнин, выделенный из древесины пихты по методике [9]. Сорбенты были получены путем термохимической активации в присутствии КОН [9]. Условия получения сорбентов и их обозначения приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия получения углеродных сорбентов из лигнина древесины пихты

Table 1. Conditions of obtaining of the carbon sorbents from lignin of fir wood

Образец сорбента	Условия получения
ЭЛ-1	Скорость нагрева 1°/мин, конечная температура 800°С, выдержка при 800°С 1 ч.
ЭЛ-2	Скорость нагрева 5°/мин, конечная температура 800°С, выдержка при 800°С 1 ч.
ЭЛ-3	Скорость нагрева 10°/мин, конечная температура 800°С, аргон
ЭЛ-4	Скорость нагрева 20°/мин, конечная температура 800°С, выдержка при 800°С 1 ч.
ЭЛ-5	Скорость нагрева 40°/мин, конечная температура 800°С, выдержка при 800°С 1 ч.
ЭЛ-6	Скорость нагрева 10°/мин, выдержка при 350 – 30 мин, выдержка при 800°С - 1 ч.
ЭЛ-7	Скорость нагрева 10°/мин, выдержка при 450° – 30 мин, выдержка 800°С - 1 ч.
ЭЛ-8	Скорость нагрева 10°/мин, выдержка при 550° – 30 мин, выдержка при 800°С - 1 ч.
ЭЛ-9	Скорость нагрева 10°/мин, выдержка при 650° – 30 мин, выдержка при 800°С - 1 ч.

Определение сорбционной активности сорбентов проводили по маркерным веществам с разной молекулярной массой: метиленовому синему (МС), моделирующему органические

вещества с массой до 500 Д; витамину В₁₂, моделирующему вещества массой 500-1500 Д. Сорбцию проводили из 0,15 % раствора МС и 0,03 % раствора витамина (рН растворов маркеров составлял 5,4) в соответствии с методикой [13]. Значения максимальной сорбции маркеров (A^{\max}) были получены при использовании навески сорбента, равной 10 мг. Изотермы сорбции МС и витамина В₁₂ получали при постоянной исходной концентрации модельных растворов, варьируя массу навесок сорбента от 10 до 150 мг. Продолжительность сорбции составляла 1 ч. Процесс проводили при перемешивании на лабораторном приборе марки АВУ-6с 120 колеб./мин). Предварительно образцы углеродных сорбентов были измельчены до размера частиц менее 0,25 мм.

Концентрацию МС и витамина В₁₂ измеряли спектрометрическим методом при длине волны 664 и 548 нм, соответственно, и толщине поглощающего слоя 1 см.

Для обработки данных по сорбции использовали уравнения Ленгмюра (1) и Фрейндлиха (2), приведенные к линейному виду:

$$A^{-1} = (A_{\infty}K_L)^{-1} C_p^{-1} + A_{\infty}^{-1} \quad (1)$$

$$\log A = \log K_F + n^{-1} \log C_p \quad (2)$$

где A – сорбция маркера, мг/г; A_{∞} – предельная сорбция маркера, мг/г; C_p – равновесная концентрация маркера, мг/л; K_L – константа уравнения Ленгмюра; K_F – константа уравнения Фрейндлиха; n – константа интенсивности сорбции в уравнении Фрейндлиха.

На основе этих уравнений вычисляли соответствующие коэффициенты для сорбции МС и витамина В₁₂.

Графический анализ зависимостей сорбционной емкости сорбентов по МС и витамину В₁₂ проводили с помощью программы OriginPro 8.

Характеристики пористой структуры углеродных сорбентов определены по изотермам низкотемпературной адсорбции азота (чистотой 99,999%) при температуре 77,4 К, измеренных на объемной вакуумной статической установке ASAP 2029MP-C, Micromeritics. Диапазон равновесных относительных давлений составлял от 10^{-7} до 0,994 P/P₀. Перед проведением анализа образцы вакуумировали при 300°C в течение 12 ч.

Определение объемов микро- и мезопор сорбентов выполняли с помощью сравнительного t-метода с использованием уравнения Hurkins-Jura для расчета толщины статистического слоя адсорбата [14]. Распределение пор по размеру было рассчитано с помощью метода теории функционала плотности NLDFT (density functional theory) [15].

Результаты и обсуждение

Результаты определения объема пор разного размера в углеродных сорбентах из лигнина древесины пихты приведены в таблице 2.

Сорбенты ЭЛ – 1 и ЭЛ – 8 не содержат в своей структуре пор, размером более 2,0 нм. Максимальная ширина микропор для этих сорбентов не превышает 1,95 и 1,81 нм, соответственно. В структуре сорбентов ЭЛ – 3, ЭЛ – 6, ЭЛ – 7, и ЭЛ – 9 присутствуют мезопоры размером 2,0 – 2,24 нм. Для образца ЭЛ – 6 характерно наличие небольшого количества более крупных пор размером до 3,61 нм. Сорбенты ЭЛ – 4 и ЭЛ – 5 отличаются присутствием в их структуре крупных мезопор (2,32–3,61 нм) и отсутствием пор размером 2,00 – 2,24 нм. Пористая структура ЭЛ – 2 содержит, в отличие от остальных сорбентов из лигнина, мезопоры разного размера. Различия в пористой структуре полученных сорбентов обуславливают различия в их сорбционной активности в отношении витамина В₁₂ и МС (табл. 2).

Таблица 2. Влияние размера и объема пор на сорбционные свойства углеродных сорбентов из лигнина древесины пихты (ЭЛ)

Table 2. Effect of pores size and its volume on the sorption properties of carbon sorbents from lignin of abies wood (ЭЛ)

Образец	Объем пор различной ширины, см ³ /г							A ^{max} , мг/г	
	0,49 - 0,80 нм	0,83 - 1,03 нм	1,06 - 1,38 нм	1,43 - 1,63 нм	1,69 - 1,95 нм	2,00 - 2,24 нм	2,32 - 3,61 нм	МС	В ₁₂ ,
ЭЛ-1	0,46	0,02	0,17	0,12	0,17	0	0	496,79	25,15
ЭЛ-2	0,45	0	0,24	0,19	0,27	0,07	0,14	1067,06	52,74
ЭЛ-3	0,40	0	0,23	0,17	0,21	0,15	0	1079,11	65,18
ЭЛ-4	0,39	0	0,22	0,14	0,25	0	0,53	934,55	141,97
ЭЛ-5	0,32	0	0,23	0,14	0,27	0	0,82	1075,29	188,18
ЭЛ-6	0,37	0	0,25	0,17	0,18	0,21	0,01	927,09	52,29
ЭЛ-7	0,37	0,01	0,17	0,10	0,11	0,07	0	673,87	44,49
ЭЛ-8	0,35	0,01	0,17	0,10	0,07	0	0	384,69	22,86
ЭЛ-9	0,35	0,01	0,20	0,14	0,17	0,04	0	647,71	32,36
УА-Н*	0,11	0,0	0,05	0,01	0	0	0,01	256,96	61,36

* Образец сравнения - УА-Н (уголь активированный, г. Новосибирск); A^{max} – максимальная сорбция маркеров; МС – метиленовый синий, В₁₂ – витамин В₁₂.

Известно, что молекула витамина В₁₂ имеет следующие размеры - 1,41 x 1,83 x 1,14 нм [16]. Поэтому, к доступным для ее адсорбции можно отнести поры диаметром более 1,41 нм. При этом для эффективной сорбции сорбент должен иметь также транспортные поры диаметром от 2,4 до 3,2 нм [12]. В структуре сорбентов ЭЛ – 1 и ЭЛ – 8 на долю пор, доступных для молекул В₁₂ (поры шириной от 1,43 до 1,95 нм), приходится 30,9 и 24,3 % от общего объема. Однако, максимальная ширина пор в этих сорбентах не превышает 1,95 нм. В связи с чем, они демонстрируют наименьшую сорбционную емкость по витамину В₁₂ в сравнении с другими сорбентами.

Появление в структуре сорбентов более крупных пор (от 2,00 до 2,24 нм) приводит к увеличению сорбции витамина В₁₂. В зависимости от условий получения сорбентов на долю этих пор приходится от 4,4 до 18,6 %. Можно предположить, что присутствующие мезопоры способствуют транспорту молекул В₁₂ к более мелким сорбирующим порам. Сравнение свойств сорбентов из лигнина указывает на тенденцию увеличения сорбции маркерного вещества по мере увеличения в них объема пор указанного размера. Однако повышение количества мезопор в 3 раза, наблюдаемое для сорбента ЭЛ - 6 по сравнению с ЭЛ - 7, не приводит к существенному повышению сорбции витамина В₁₂. Сорбент ЭЛ – 6 по количеству мезопор $\geq 2,0$ нм превосходит сорбент ЭЛ – 3, но характеризуется меньшей сорбцией витамина В₁₂ (табл. 2). Это может свидетельствовать о том, что сорбенты, полученные при разных условиях, могут отличаться не только соотношением объемов микро и мезопор, а также природой и количеством активных центров, образующихся на поверхности сорбентов.

Сравнение сорбции витамина В₁₂ сорбентами ЭЛ – 7 и ЭЛ – 2 показало, что появление в структуре последнего мезопор размером 2,32 – 3,61 нм в объеме 0,14 см³/г недостаточно для существенного увеличения поглощения данного маркера. Как показывают данные табл. 2, на долю мезопор такого размера в структуре сорбентов ЭЛ – 4 и ЭЛ – 5 приходится 34,6 и 46,1 % от общего объема пор сорбентов и 57,6 и 66,7 % от объема пор, доступных для сорбции витамина В₁₂, соответственно. Это сопровождается увеличением сорбции витамина В₁₂ на них в 2,7 и 3,6 раза по сравнению с ЭЛ – 2, соответственно. Также для сорбентов ЭЛ – 4 и ЭЛ – 5 выявлены различия в распределении мезопор вышеуказанного размера (рис. 1).

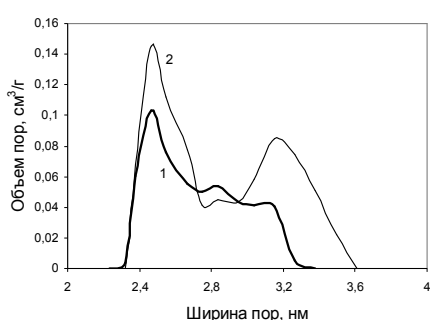


Рис. 1. Распределение мезопор по размерам для сорбентов из лигнина ЭЛ – 4 (1) и ЭЛ – 5 (2)

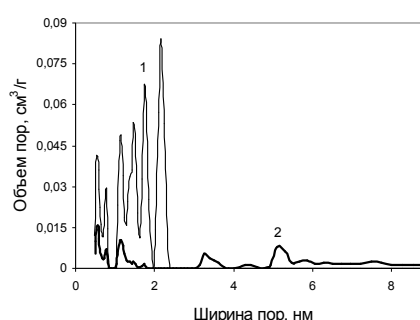


Рис. 2. Распределение пор по размерам для сорбента из лигнина ЭЛ – 6 (1) и активного угля УА-Н (2)

Fig. 1. Mesopores size distribution for the sorbents from lignin ЭЛ – 4 (1) and ЭЛ – 5 (2)

Fig. 2. Pores size distribution for the sorbent from lignin ЭЛ – 6 (1) and active coal УА-Н (2)

Структура ЭЛ – 5 характеризуется не только большим объемом мезопор, но присутствием пор с максимальной шириной 3,26 нм. Средняя ширина мезопор для сорбентов ЭЛ – 4 и ЭЛ – 5 составляет 2,76 и 3,01 нм, соответственно. Таким образом, увеличение ширины мезопор и их объема в структуре сорбента приводит к увеличению сорбции витамина В₁₂.

Сорбенты из лигнина, за исключением ЭЛ – 3, ЭЛ – 4 и ЭЛ – 5, уступают по сорбции витамина В₁₂ активированному углю УА-Н, выбранному в качестве образца сравнения. Очевидно, размеры мезопор, присутствующих в этих сорбентах и их количество недостаточны для эффективной сорбции В₁₂.

Наглядно это подтверждает сравнение распределения пор по размерам для сорбентов ЭЛ - 6 и УА-Н (рис. 2). Отличительной особенностью образца сравнения является отсутствие в его структуре пор шириной от 1,81 до 3,04 нм. При этом отмечено наличие мезопор шириной 3,27, 5,09, 5,87 и 7,47 нм. Доля мезопор в общем объеме пор сорбента составляет 35,9 %. На долю микропор, по своим размерам доступных молекулам витамина В₁₂, в структуре УА-Н приходится 2,6 %. В структуре сорбентов из лигнина древесины пихты эти поры, в зависимости от условий получения, занимают от 24,3 до 34,1 %. Очевидно, для достижения эффективной сорбции витамина В₁₂ сорбент должен обладать оптимальным сочетанием объема микро и мезопор, которое наблюдается для сорбентов из лигнина ЭЛ – 4 и ЭЛ – 5.

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что сорбенты ЭЛ – 4 и ЭЛ – 5 по своей сорбционной емкости превосходят образец сравнения УА-Н в 2,3 и 3,1 раза. Сравнение их структурных характеристик и значений сорбции витамина В₁₂ позволяет предположить, что определяющее значение для более эффективной сорбции имеет количество мезопор с размером до 3,61 нм, а присутствие пор более 3,61 нм не является необходимым условием.

Доступными для метиленового синего (МС), имеющего размер молекул 0,47 x 0,84 x 1,60 нм [12], можно считать поры шириной более 0,84 нм. Установлено, что по своей сорбционной емкости в отношении МС полученные из лигнина сорбенты превосходят образец сравнения УА-Н. Данный факт может быть обусловлен менее развитой пористой структурой УА-Н (табл. 2).

Появление в структуре углеродных сорбентов из лигнина мезопор шириной 2,00 – 2,24 нм приводит к существенному увеличению сорбции МС. Вероятно, мезопоры, помимо сорбции, выполняют транспортную функцию, что позитивно влияет на сорбционную активность сорбентов. Но, как показывают данные табл. 2, появление пор шириной 2,32 – 3,61 нм в сорбентах ЭЛ – 4 и ЭЛ – 5 и существенное повышение их объема (в 1,5 раза) не приводит к значительному увеличению сорбции МС, в отличие от сорбции витамина В₁₂.

Увеличение объема микропор шириной 1,06 – 1,95 в сорбентах ЭЛ – 8 и ЭЛ – 9 от 0,34 до 0,51 см³/г сопровождается увеличением их емкости по МС в 1,7 раза. Высокими значениями сорбции МС (более 927,09 мг/г) характеризуются сорбенты ЭЛ – 2, Эл -3, ЭЛ – 4, ЭЛ -5 и ЭЛ – 6, содержащие в своей структуре от 0,60 до 0,70 см³/г пор такого размера. Для этих сорбентов повышение объема доступных молекулам МС микропор дополняется появлением мезопор разного размера. Однако, в ряде случаев увеличение размера и количества мезопор не приводит к увеличению сорбционной емкости сорбентов. Очевидно, что величина сорбции МС определяется в большей степени количеством микропор, по своим размерам доступных для молекул данного маркерного вещества. Это так же подтверждают результаты сравнения значений сорбционной емкости сорбентов из лигнина и образца сравнения (табл. 2).

На примере сорбента ЭЛ – 3 установлено, что для достижения высокого значения сорбционной емкости по МС достаточным условием является наличие мезопор шириной 2,00 – 2,24 нм в количестве 0,15 см³/г (табл. 2).

Изучение взаимосвязи сорбционной емкости сорбентов из лигнина по витамину В₁₂ от объема микро- и мезопор, доступных для его молекул, показывает, что она описывается линейной зависимостью (рис. 3).

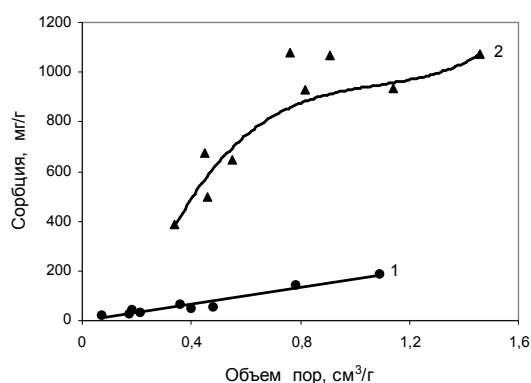


Рис. 3. Зависимость сорбции витамина В₁₂ (1) и метиленового синего (2) от объема пор сорбентов из лигнина: 1 – от объема пор шириной 1,69 – 3,61 нм; 2 – от объема пор шириной 1,06 – 3,61 нм.

Fig. 3. Dependence of vitamin В₁₂ (1) and methylene blue (2) sorption on the pores volume of the sorbents from lignin: 1 – on volume of the pores width 1,69 – 3,61 nm; 2 - on volume of the pores width 1,06 – 3,61 nm.

При этом наибольшее значение коэффициента аппроксимации было получено, когда в качестве доступных были выбраны поры шириной от 1,69 до 3,61 нм. С учетом влияния на сорбцию витамина В₁₂ микропор размером 1,43 – 1,63 нм была также получена линейная зависимость, но с меньшим коэффициентом аппроксимации. Сорбция данного маркера

линейным образом зависит и от объема мезопор, присутствующих в структуре сорбентов из лигнина (табл. 3).

Таблица 3. Результаты аппроксимации зависимости сорбции витамина В₁₂ и метиленового синего (МС) от объема пор разного размера в сорбентах из лигнина

Table 3. The results of approximation of sorption dependence of vitamin В₁₂ and methylene blue (МС) on volume of pores with different size in sorbents from lignin

Ширина пор, доступных маркеру, нм	Уравнение	R ²
Сорбция витамина В ₁₂		
1,69 – 3,61	$A_{B_{12}} = 167,79V - 0,2559$	0,942
1,43– 3,61	$A_{B_{12}} = 158,34V - 18,675$	0,903
2,00 – 3,61	$A_{B_{12}} = 204,26V + 23,354$	0,972
Сорбция МС		
1,06 – 3,61	$A_{MC} = 1075,4V^3 - 3487,4V^2 - 3940,9V - 596,42$	0,939
1,06 – 1,95	$A_{MC} = 1556,7 V^2 + 362,64 V + 141,0$	0,839
2,00 – 3,61	$A_{MC} = 6217,9V^3 - 8871V^2 + 3849,2V + 456,31$	0,975

$A_{B_{12}}$ – сорбция витамина В₁₂, мг/г; A_{MC} – сорбция метиленового синего, мг/г; V – объем пор, см³/г; R^2 – коэффициент аппроксимации.

Зависимость сорбции МС от общего объема доступных микро и мезопор имеет более сложный характер и за исключением точек, соответствующих сорбентам ЭЛ – 2 и ЭЛ -3, аппроксимируется полиномиальным уравнением (рис. 3). Аналогичными уравнениями описывается влияние объема микропор, доступных МС, и мезопор на сорбцию этого маркерного вещества (табл. 3). Низкое значение R², полученное при оценке влияния объема микропор на сорбцию МС, указывает на необходимость учитывать вклад мезопор.

Сложный характер полученных зависимостей позволяет предположить, что сорбция МС может зависеть не только от параметров пористой структуры сорбентов. Определенное влияние на сорбцию может оказывать и химическое состояние поверхности сорбентов, определяемое условиями их получения. Следует учитывать, что МС является типичным катионным красителем, и его взаимодействие с заряженными центрами на поверхности сорбента будет приводить к увеличению сорбции или затруднять ее [17].

Для углеродных сорбентов ЭЛ – 5 и ЭЛ – 8, существенно различающихся характером пористой структуры, была изучена сорбция витамина В₁₂ и МС в широком интервале их концентраций. Изотерму сорбции витамина В₁₂, полученную для ЭЛ - 5, отличает наличие крутого подъема в области низких равновесных концентраций до 5,88 мг/г (рис. 4).

Для ЭЛ - 5 сорбция исследуемого маркера достоверно аппроксимируется уравнением Фрейндлиха (R²=0,966) (рис. 4, кривая 1). Изотерма сорбции В₁₂ сорбентом ЭЛ - 8 с высокой степенью аппроксимации описывается уравнением Ленгмюра (R²=0,987) (рис. 4, кривая 2).

Для этого сорбента экспериментальное значение A_{\max} (22,86 мг/г) близко к расчетному значению предельной сорбции A_{∞} (27,07 мг/г), что указывает на высокую степень заполнения адсорбционного слоя.

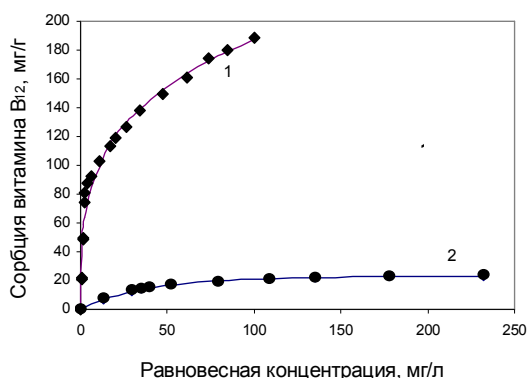


Рис. 4. Изотермы сорбции витамина B_{12} для углеродных сорбентов из лигнина ЭЛ – 5 (1) и ЭЛ – 8 (2): точки – экспериментальные значения; линии – результаты расчета по уравнениям Фрейндлиха (1) и Ленгмюра (2).

Fig. 4. Isotherms of vitamin B_{12} sorption for carbon sorbents from lignin ЭЛ – 5 (1) and ЭЛ – 8 (2): points – the experimental dates, lines – the results of calculation by the equation of Freundlich (1) and Langmuir (2).

Характер изотерм сорбции МС на этих сорбентов существенно различается (рис. 5 а, б). Так, изотерма для ЭЛ – 5 с высокой степенью аппроксимации описывается уравнением Фрейндлиха ($R^2=0,989$). В процессе сорбции МС сорбентом ЭЛ – 8 в области равновесных концентрациях маркера от 476 до 596 мг/л достигается его максимальная сорбция (439,48 мг/г). Дальнейшее увеличение равновесной концентрации МС до 1099,76 мг/л сопровождается уменьшением сорбции до 384,69 мг/г (рис. 5 -б).

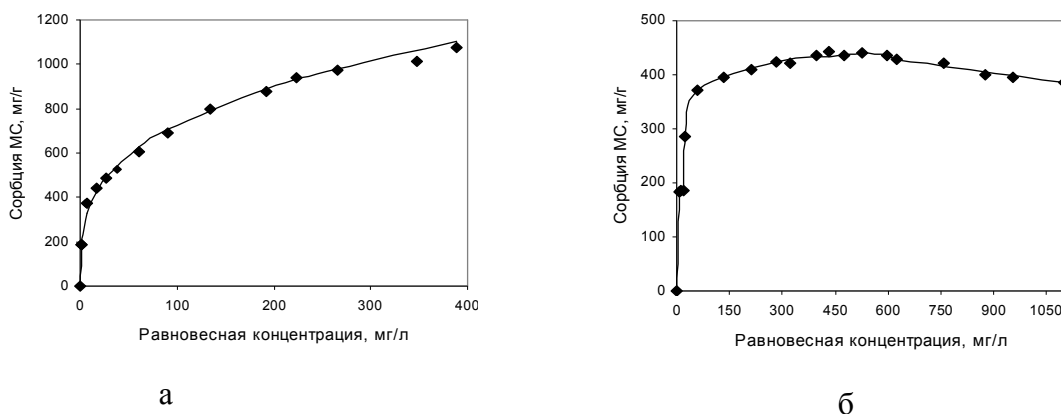


Рис. 5. Изотермы сорбции метиленового синего (МС) для углеродных сорбентов из лигнина ЭЛ – 5 (а) и ЭЛ – 8 (б): точки – экспериментальные значения; линия на рис. 5-а – результаты расчета по уравнению Фрейндлиха.

Fig. 5. Isotherms of methylene blue (MC) sorption for carbon sorbents from lignin ЭЛ – 5 (a) and ЭЛ – 8 (б): points – the experimental dates, line on the fig. 5-a – the results of calculation by the equation of Freundlich.

Уменьшение сорбционной емкости образца ЭЛ – 8 с ростом равновесной концентрации маркера может быть вызвано переориентацией молекул МС в адсорбционном слое. Известно, что при вертикальной ориентации одна молекула МС занимает площадь 0,64 нм², а в случае плоской ориентации – около 1,20 нм². Из водных растворов МС сорбируется в виде димеров, что не влияет на занимаемую площадь поверхности при условии плоской ориентации агрегатов. Причиной сорбционного максимума на изотерме может быть и присутствие на поверхности сорбента кислородсодержащих центров сорбции, способных ионизироваться при высоких равновесных концентрациях маркерного вещества [17].

Заключение

Изучено влияние размера и количества пор, присутствующих в структуре углеродных сорбентов из лигнина древесины пихты, на сорбцию метиленового синего и витамина В₁₂. Выявлено различное влияние микропор и мезопор на сорбционную емкость сорбентов в зависимости от природы маркерного вещества. Показано, что к увеличению сорбции витамина В₁₂ приводит появление в структуре сорбентов мезопор. Наибольшую сорбцию данного маркера (не менее 141,97 мг/г) демонстрируют сорбенты, содержащие мезопоры шириной 2,32 – 3,61 нм.

Установлено, что сорбционная емкость по метиленовому синему изученных сорбентов, определяется содержанием в их структуре микропор шириной 1,06 – 1,95 нм, причем для достижения высокой сорбции данного маркера в структуре сорбента также должны присутствовать мезопоры шириной 2,00 – 2,24 нм.

Показано, что углеродные сорбенты из лигнина древесины пихты превосходят образец промышленного активированного угля по сорбционной емкости в отношении метиленового синего в 2,3-3,1 и витамина В₁₂ в 3,6-4,2 раза.

Литература

1. Карпов С.И., Roessner F., Селеменев В.Ф., Гульбин С.С., Беланова Н.А., Бородин Е.В., Корабельникова Е.О., Крижановская О.О., Недосекина И.В. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (Обзор). *Сорбционные и хроматографические процессы* 2013.Т. 13(2), С. 125 – 140.[Karpov S.I., Roessner F., Selemenev V.F., Gulbin S.S., Belanova N.A., Borodina E.V.,

- Korabelnikova E.O., Krizhanovskaya O.O., Nedosekina I.V. Prospects of synthesis and applications of high ordered mesoporous materials as a sorbents for chromatographic analysis, separation and preconcentration of physiologically active substances (Review). *Sorption and Chromatographic Processes* 2013. Vol.13(2), P. 125 – 140. (in Russ.)]
2. Mukhin V.M., Burakov A.Ye., Burakova I.V. Active carbon as nanoporous material for solving environmental problems. *Advanced materials and technologies* 2017. No. 2, P. 50 – 56.
 3. Tarkovskaya I.A. et al. Effect of the porous structure parameters of carbon materials on the sorption of platinum chloride complexes. *Theoretical and experimental Chemistry* 1999. Vol. 35(4), P. 225 – 230.
 4. Киселева Е.А., Раздьяконова Г.И., Неделькин В.И. Влияние размера микропор углеродной поверхности на сорбцию эластомеров. *Каучук и резина* 2010. № 4, С. 42 – 43. [Kiseleva E.A., Razdyakonova G.I., Nedelkin V.I. Effect of microspores sizes of carbon surface on a elastomers sorbtion. *Journal Kauchuk and Rezina* 2010. No. 4, P. 42 – 43. (in Russ.)]
 5. Жен Х.Я., Ю А.М., Ма К.А. Влияние характеристик пор на электрохимическую емкость активированных углей. *Электрохимия* 2012. Т.48(12), С. 1294 – 1302. [Zheng H.J., Yu A.M., Ma K.A. Effect of pores characteristics on the electrochemical capacity of active coals. *Electrochemistry* 2012. Vol. 48(12), P. 1294 – 1302. (in Russ.)]
 6. Kaznacheiva N.M. et al. Role of the porous structure of the hemosorbent in the sorption of large molecules. *Pharmaceutical Chemistry Journal* 1987. Vol. 21 (2), P. 149 – 152.
 7. Пьянова Л. Г., Лихолобов В. А., Долгих Т. И., Соколова Т.Ф., Долгих В.Т., Лузянина Л.С., Филиппов С.И., Глущенко А.В., Ершов А.В. Изучение сорбции цитокинов на поверхности модифицированного углеродного сорбента. *Эфферентная терапия* 2010. Т.16(1), С. 16-19. [Pyanova L.G., Lixolobov V.A, Dolgix T.I., Sokolova T.F., Dolgix V.T., Luzyanina L.S., Fillipov S.I., Gluchenko A.V., Ershov A.V. Study of zitoksines sorption on the surface of modified carbon sorbent. *Journal Efferent Therapy* 2010. Vol.16(1), P. 16-19. (in Russ.)]
 8. Патент 2377179 РФ. Мухин В.М., Жуков Д.С., Зубова И.Д., Чебыкин В.В., Чумаков Д.С., Соловьев С.М., Курганов Р.П. Углеродный адсорбент, способ получения и установка для его осуществления. Оpubл. 27.12.2009. [Patent 2377179 RU. Muxin V.M., Gukov D.S., Zubov I.D., Chebykin V.V., Chumakov D.S., Solovev S.M., Kurganov R.P. Carbon adsorbent, method of its preparations and installation for him obtaining. Publ. Date 27.12.2009. (in Russ.)]
 9. 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. [Ivanov I.P., Mikova N.M., Lutoshkin M.A., Chesnokov N.V.,

Kuznetsov B.N. The study of structure and properties of nanoporous carbon materials obtained by alkaline thermal activation of lignin of Fir wood. *Journal of Siberian federal University. Chemistry* 2017. Vol. 10(3), P. 390–400. (in Russ.)]

10. Reshetnikov V.I. Evaluation of the adsorption capacity of enterosorbents and related medicinal preparations. *Pharmaceutical Chemistry Journal* 2003. Vol. 37(5), P. 246 – 251.

11. 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. [Farberova E.A., Olontsev V.F., Tingaeva E.A. Investigation of the conditions for obtaining active carbons medical supplies from seed fruit. *Butlerov communications* 2016. Vol. 47(8), P. 73 – 79. (in Russ.)]

12. Морозова А.А., Лыга Л.К., Ермоленко И.Н. О роли микро- и мезопор волокнистых активных углей в сорбции веществ маркероиз водных сред. *Журнал прикладной химии* 1989. № 12, С. 2777 – 2781. [Morozova A.A., Lyga L.K., Ermolenko I.N. About rule of micro- and mezopores fiber active carbon in sorption of marker substances from water medium. *Journal of Applied Chemistry* 1989. No. 12, P. 2777 – 2781. (in Russ.)]

13. Markelov D.A., Nitsak O.V., Gerashenko T.T. Comparative study of the adsorption activity of medicinal sorbents. *Pharmaceutical Chemistry Journal* 2008. Vol. 42(7), P. 405 – 408.

14. Scherdel C., Reichenauer G., Wiener M. Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of N₂-sorption data by DR-, BET- and t-plot. *Microporous and Mesoporous Materials* 2010. Vol.132(3), P. 572–575.

15. 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, P. 3-32.

16. Yao Chen. Synthesis, characterization and mechanistic studies of Biomolecules@mesoMOFs. URL: [Http://scholarcommons.ust.edu/etd/5199](http://scholarcommons.ust.edu/etd/5199) (22.05.2018).

17. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: пер. сангл. /подред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. 488 с. [Adsorption from solution at the solid/liquid interface: trans. from english /Editted by Parfitt G.D., Rochester C.H. M: Mir, 1986. 488 p. (in Russ.)]