

DOI: 10.17516/1998-2836-0291

УДК 661.832.2:544.723

Structure and Sorption Properties of Activated Carbons Obtained from Pre-Carbonized Cedar Bark

Ivan P. Ivanov*,

Evgenia V. Veprikova and Nikolai V. Chesnokov

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

FRC “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 25.04.2022, received in revised form 26.04.2022, accepted 10.05.2022

Abstract. The results of a study of the effect of temperature and heating rate in the process of preliminary carbonization of cedar bark on the formation of a porous structure and sorption properties of active carbons obtained by subsequent activation of the carbonizats in the presence of potassium hydroxide are presented. It was determined that active carbon (AC) from cedar bark, carbonized at 300 °C with a heating rate of 10 and 80 °C/min, have the most developed porous structure (specific surface is 1557 and 1606 m²/g, pore volume is 0.71 and 0.89 cm³/g, respectively). It was shown that the sorption activity of obtaining AC regarding iodine is determined by the specific surface area and micropore volume, and the sorption activity of methylene blue – by the mesopore volume. The amount of vitamin B₁₂ sorption depends with a high approximation accuracy ($R^2 = 0.966$) on the average pore size of AC. The AC produced from cedar bark, carbonized at 300 °C with a heating rate of 10 °/min, is characterized by the maximum sorption of iodine. The AC produced from cedar bark, carbonized at 300 °C with a heating rate of 80 °/min is highly active in sorption of methylene blue and vitamin B₁₂. Sorption properties of AC from cedar bark in relation to the studied marker substances are 1.3–1.9 times higher than commercial active carbon for medical purposes.

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

Acknowledgments. The work was carried within the framework of the budget project (No. 0287-2021-0017) for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: ivanov@icct.ru

Citation: Ivanov, I. P., Veprikova, E. V., Chesnokov N. V. Structure and sorption properties of activated carbons obtained from pre-carbonized cedar bark. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 265–274. DOI: 10.17516/1998-2836-0291

Строение и сорбционные свойства активированных углей, полученных из предварительно карбонизованной коры кедр

И. П. Иванов, Е. В. Веприкова, Н. В. Чесноков
*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Приведены результаты исследования влияния температуры и скорости нагрева в процессе предварительной карбонизации коры кедр на формирование пористой структуры и сорбционные свойства активированных углей (АУ), полученных при последующей активации карбонизатов в присутствии гидроксида калия. Установлено, что наиболее развитой пористой структурой обладают АУ из коры кедр, карбонизованной при 300 °С со скоростью нагрева 10 и 80 °С/мин (удельная поверхность 1557 и 1606 м²/г, объем пор 0,71 и 0,89 см³/г соответственно). Показано, что сорбционная активность получаемых АУ в отношении йода определяется величиной их удельной поверхности и объема микропор, а в отношении метиленового синего – объемом мезопор. Величина сорбции витамина В₁₂ с высокой достоверностью аппроксимации ($R^2 = 0.966$) зависит от среднего размера пор АУ. Максимальной сорбцией йода характеризуется АУ из коры кедр, карбонизованной при 300 °С со скоростью нагрева 10 °/мин, а сорбция метиленового синего и витамина В₁₂ – АУ из коры кедр, карбонизованной при 300 °С со скоростью нагрева 80 °/мин. Сорбционная способность АУ из коры кедр в отношении изученных маркерных веществ в 1,3, 1,9 и 1,5 раза выше, чем коммерческого активного угля медицинского назначения.

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

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН (проект 0287-2021-0017).

Цитирование: Иванов, И. П. Строение и сорбционные свойства активированных углей, полученных из предварительно карбонизованной коры кедр / И. П. Иванов, Е. В. Веприкова, Н. В. Чесноков // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 265–274. DOI: 10.17516/1998-2836-0291

Введение

Отходы древесной коры, в частности кора кедра, которые образуются в значительных количествах при промышленной переработке древесины, не находят квалифицированного применения. Одним из перспективных направлений переработки древесной коры является разработка и внедрение технологий получения нанопористых сорбентов [1, 2]. Перспективными направлениями применения таких материалов служат адсорбционные технологии, например, в медицине и ветеринарии, где их применяют в качестве энтеросорбентов для удаления эндо- и экзотоксинов [3, 4]. Важными факторами, определяющими области применения пористых материалов, являются количество, тип и характер распределения пор по размерам в их структуре. На основании этих данных можно научно обоснованно синтезировать структуру сорбентов в соответствии с требованиями выбранной задачи сорбции токсинов определенного класса [5–7].

Известно, что структура пористых углеродных материалов и их сорбционные свойства во многом зависят от природы исходного сырья [8–12]. Поэтому привлечение новых видов сырья, в частности коры кедра, и изучение влияния условий синтеза углеродных энтеросорбентов на их пористую структуру и сорбционные свойства представляет значительный научный и практический интерес.

Цель данной работы состояла в изучении влияния температуры и скорости нагрева при карбонизации коры кедра на структуру и сорбционные свойства активированных углей, получаемых термощелочной активацией карбонизатов коры кедра в присутствии гидроксида калия.

Экспериментальная часть

Исходным сырьем для получения активированных углей (АУ) служила воздушно–сухая кора кедра. Кору измельчали на роторно–ножевой мельнице РМ-120 и отбирали фракцию менее 2,5 мм. Процесс получения АУ включал две стадии: 1) карбонизация измельченной коры кедра; 2) активация карбонизатов с применением гидроксида калия. Кору карбонизовали в токе аргона при следующих условиях: скорость подачи аргона 100 мл/мин; температура карбонизации варьировалась от 300 до 800 °С; скорость нагрева до заданной температуры – 10 или 80 °С/мин; продолжительность изотермической выдержки при заданной температуре 30 мин. Полученные карбонизаты охлаждали до комнатной температуры в токе аргона. Для проведения процесса активации карбонизаты предварительно смешивали с КОН при весовом соотношении 1:3. Активацию проводили со скоростью нагрева 10 °С/мин до 800 °С в токе аргона. Методика проведения активации и промывки полученных образцов АУ приведена в работе [13]. Образцы АУ, полученные на основе карбонизатов коры кедра при различных температурах, обозначены как АУ300, АУ400, АУ500, АУ600, АУ700 и АУ800. Для исследования пористой структуры и сорбционных свойств образцы АУ измельчали до размера частиц менее 0,25 мм.

Пористую структуру образцов АУ изучали методом низкотемпературной адсорбции азота (чистотой 99,999 %) при 77 К в интервале относительных давлений $P/P_0 = 5 \cdot 10^{-6} \div 0,98$ с использованием сорбционного анализатора ASAP 2020MP–С (Micromeritics, США). Площадь удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$), общий объем пор (V_{tot}) и размер пор рассчитывали по методу ВЕТ [14]. Объем микропор (V_{mi}) рассчитывали по t-plot-методу. Объем пор шириной 0,84–4,0 нм и 1,48–6,0 нм определяли с применением метода DFT (density functional theory) [15].

Сорбционные свойства АУ, полученных из коры кедр, определяли по поглощению веществ, моделирующих низко- и среднемолекулярные токсины: йода (из 0,1 N раствора), метиленового синего (МС) (из 0,15 %-ного раствора) и витамина В₁₂ (из 0,03 %-ного раствора) по аналогии с работой [8]. Образцом сравнения служил промышленный активированный уголь медицинского назначения УА–Н (ЗАО «Производственная фармацевтическая компания Обновление», г. Новосибирск, ЛП-000178). Графический анализ зависимостей сорбции витамина В₁₂ на образцах АУ проводили с использованием программы Origin Pro 9.

Результаты и обсуждение

Известно, что условия карбонизации растительных материалов оказывают существенное влияние на характер термической деструкции исходного сырья и определяют особенности формирования первичной пористой структуры карбонизованных продуктов. Наиболее существенную роль при этом играют скорость нагрева и конечная температура процесса. В свою очередь, пористая структура получаемых карбонизатов влияет на текстурные характеристики и сорбционные свойства активированных углей [16, 17].

Изучение методом низкотемпературной адсорбции азота пористой структуры АУ, полученных на основе карбонизатов коры кедр, показало, что повышение скорости нагрева при приготовлении карбонизатов от 10 до 80 °С/мин приводит к увеличению удельной поверхности и суммарного объема пор образцов АУ. Повышение температуры карбонизации коры при скорости нагрева 10 °С/мин сопровождается более значительным снижением удельной поверхности получаемых АУ по сравнению с карбонизацией при скорости нагрева 80 °С/мин (на 46 и 24 отн.%), а изменение суммарного объема пор носит обратный характер – на 38 и 41 отн.%, соответственно (табл. 1). Очевидно, повышение скорости нагрева образцов коры кедр от 10 до 80 °С/мин способствует формированию более пористой структуры карбонизатов за счет эвакуации смол пиролиза, благоприятствующей проникновению активатора (КОН) в структуру карбонизата в процессе последующей активации [16]. Данный факт подтверждается большими средними размерами пор для образцов АУ, полученных активацией образцов коры кедр, карбонизованной со скоростью нагрева 80 °С/мин.

Увеличение скорости нагрева при карбонизации коры до 80 °С/мин приводит к росту удельной поверхности и суммарного объема АУ пор по сравнению с образцами, полученными при скорости нагрева 10 °С/мин. При этом, как и в случае низкоскоростной карбонизации коры кедр, пористая структура АУ характеризуется максимумом доли микропор при температуре карбонизации 400 °С, тогда как минимум среднего размера пор наблюдался для температуры карбонизации 500 °С (табл. 1).

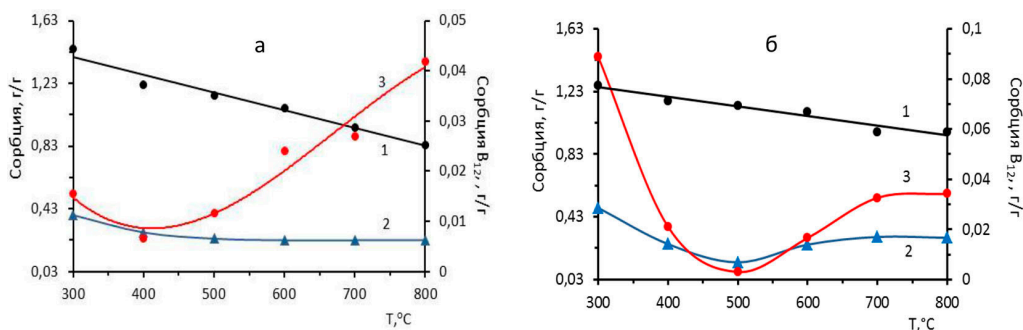
Следует отметить, что карбонизация коры кедр при температуре 300 °С со скоростью нагрева 10 и 80 °С/мин приводит к получению АУ, обладающих наиболее высокими значениями удельной поверхности и суммарного объема пор. При повышении температуры карбонизации наблюдались сравнимые величины объема мезопор для АУ400 и АУ500. Также установлено, что вариация скорости нагрева при температуре карбонизации коры 500 °С не оказывает существенного влияния на формирование пористой структуры получаемых АУ (табл. 1).

На рис. 1 приведены результаты определения сорбционных свойств активированных углей, полученных на основе карбонизатов коры кедр. В качестве сорбатов использовали

Таблица 1. Параметры пористой структуры активированных углей (АУ), полученных из карбонизатов коры кедра

Table 1. Parameters of porous structure of nonporous activated carbons (AC), obtained from cedar bark carbonates

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$				Доля микропор, %	Средний размер пор 4V/A by ВЕТ, нм
		общий	микро t-plot	мезо	0,73–4,00 нм		
Скорость нагрева при карбонизации 10 °С/мин							
АУ300	1557	0,71	0,32	0,39	0,33	45,1	1,81
АУ400	1297	0,56	0,42	0,14	0,22	75,0	1,72
АУ500	1178	0,52	0,38	0,14	0,23	73,1	1,76
АУ600	1084	0,52	0,30	0,22	0,22	57,7	1,88
АУ700	1079	0,52	0,29	0,23	0,23	55,7	1,91
АУ800	852	0,44	0,19	0,25	0,19	43,2	2,07
Скорость нагрева при карбонизации 80 °С/мин							
АУ300	1606	0,89	0,67	0,22	0,43	75,3	2,22
АУ400	1388	0,69	0,55	0,14	0,26	79,7	1,99
АУ500	1291	0,62	0,38	0,14	0,19	61,3	1,74
АУ600	1261	0,60	0,36	0,24	0,20	51,7	1,86
АУ700	1247	0,60	0,26	0,34	0,30	49,1	1,96
АУ800	1219	0,59	0,29	0,30	0,30	48,3	1,97

Рис. 1. Влияние условий карбонизации коры кедра на сорбционные свойства активированных углей: а – скорость нагрева 10 °С/мин; б – скорость нагрева 80 °С/мин 1 – сорбция йода; 2 – сорбция метиленового синего; 3 – сорбция витамина В₁₂Fig. 1. The effects of carbonization conditions of a cedar bark on the sorption properties of activated carbons: a – heating rate 10 °C/min, b – heating rate 80 °C/min 1 – iodine sorption; 2 – methylene blue sorption; 3 – vitamin В₁₂ sorption

йод, метиленовый синий (МГ) и витамин В₁₂. Выбранные маркерные вещества моделируют органические токсины с молекулярной массой до 500 Д (йод и МС) и массой 500–1500 Д (витамин В₁₂). Такие маркеры используются для оценки эффективности АУ в области энтеросорбции [18].

Полученные данные показывают, что повышение температуры карбонизации от 300 до 800 °С при скорости нагрева 10 °С/мин приводит к уменьшению сорбционной активно-

сти получаемых АУ в отношении йода и МС, что согласуется с уменьшением значений $S_{\text{ВЕТ}}$ и суммарного объема пор для них (рис. 1а, кривая 1, 2, и табл. 1). Очевидно, к этому приводит уменьшение объема сорбирующих пор и их поверхности в структуре АУ. Максимальными значениями сорбции йода и МС характеризуется образец АУ300 (1451,4 и 390,1 мг/г), а минимальными – АУ800 (834,7 и 230,3 мг/г). Характер изменения сорбции йода активированными углями, полученными при повышении скорости нагрева до 80 °С/мин, сохраняется (рис. 1б, кривая 1). Но наблюдаемое уменьшение сорбции йода в этом случае согласуется с уменьшением объема микропор в структуре АУ.

Повышение скорости нагрева до 80 °С/мин при карбонизации усложняет характер зависимости сорбции МС активированными углями от конечной температуры получения карбонизатов. Так, отмечено более резкое уменьшение сорбции МС в интервале температур 300–500 °С по сравнению с АУ, полученными при скорости нагрева 10 °С/мин. Следует отметить, что наблюдаемый характер сорбции данного маркерного вещества согласуется с изменениями объема мезопор в структуре АУ. Минимальная сорбция МС отмечена для образца АУ500 (140 мг/г), хотя по своей структуре он аналогичен образцу АУ500, полученному при скорости нагрева 10 °С/мин (табл. 1). Для последнего сорбция МС составляет 240 мг/г. Изучение пористой структуры этих активированных углей DFT-методом показало, что повышение скорости нагрева при карбонизации коры кедр от 10 до 80 °С/мин оказывает существенное влияние на объем пор шириной 0,84–4,0 нм (микропоры, доступные по своим размерам молекулам МС [19], и мезопоры, необходимые для их транспорта) – объем таких пор уменьшается от 0,17 до 0,15 см³/г. Это, очевидно, и приводит к снижению сорбции данного маркерного вещества.

Вариация условий получения карбонизатов коры кедр также оказывает существенное влияние на сорбционную активность получаемых на их основе активированных углей в отношении витамина В₁₂. При скорости нагрева 10 °С/мин максимальной сорбционной емкостью по В₁₂ (41,9 мг/г) обладает АУ800, тогда как при скорости нагрева 80 °С/мин максимальную сорбцию демонстрирует образец АУ300–88,7 мг/г. К наблюдаемым изменениям сорбционной активности АУ может приводить отмеченное различие величины среднего размера пор в их структуре – 2,07 и 2,22 нм соответственно (табл. 1).

Анализ результатов изучения пористой структуры АУ, полученных при различных условиях, показал отсутствие взаимосвязи их сорбционной активности в отношении витамина В₁₂ от величины $S_{\text{ВЕТ}}$, объемов микро- и мезопор. Однако установлено, что сорбция витамина В₁₂ с высокой достоверностью аппроксимации ($R^2 = 0.966$) зависит от среднего размера пор АУ (рис. 2).

Известно, что сорбция витамина В₁₂ зависит от содержания в структуре сорбентов пор, доступных по своим размерам его молекулам (микропор шириной $\geq 1,48$ нм [20]), и мезопор шириной 2,00–5,88 нм [7]. С использованием DFT-метода был определен объем пор шириной 1,48–6,0 нм в структуре сорбентов на основе карбонизатов коры кедр и установлено их влияние на сорбцию витамина В₁₂ (рис. 3). Представленные на рис. 3 данные показывают, что сорбция витамина В₁₂ АУ из коры кедр характеризуется полиномиальной зависимостью от объема пор указанного размером. Но для сорбентов, полученных со скоростью нагрева при карбонизации 10 °С/мин, эта зависимость имеет более сложный характер со значением коэффициента аппроксимации (R^2) 0,828. Очевидно, сорбционная активность таких АУ может зависеть и от объема

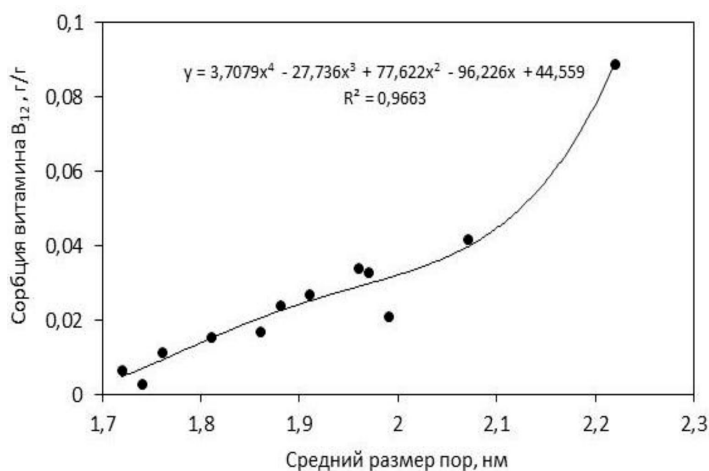


Рис. 2. Влияние среднего размера пор на сорбцию витамина В₁₂ активированными углями на основе карбонизатов коры кедра

Fig. 2. The effects of mean pore size on vitamin B₁₂ sorption by activated carbons, based on cedar bark carbonates

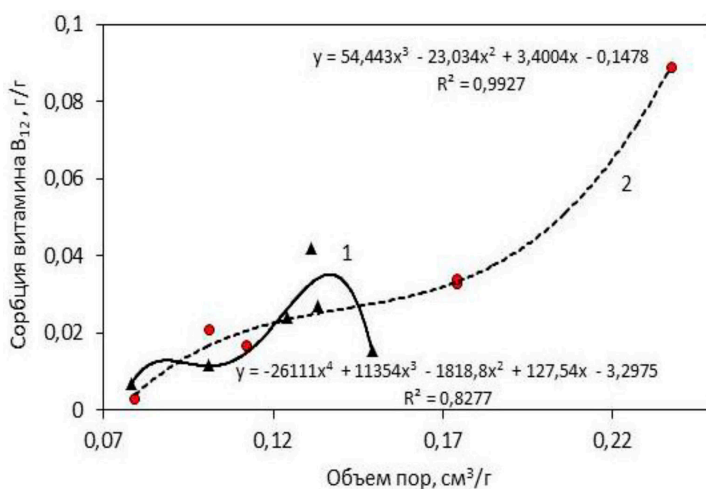


Рис. 3. Зависимость сорбции витамина В₁₂ активированными углями на основе карбонизатов коры кедра от объема пор размером 1,48–6,0 нм: 1 – скорость нагрева 10 °С/мин; 2 – скорость нагрева 80 °С/мин

Fig. 3. The dependency vitamin B₁₂ sorption by activated carbons, based on cedar bark carbonates from volume of pores size 1,48–6,0 nm: 1 – heating rate 10 °C/min; 2 – heating rate 80 °C/min

пор размером ≥ 6 нм в их структуре. Высокое значение коэффициента аппроксимации (R^2) 0,993 для сорбентов на основе карбонизатов, полученных при скорости нагрева 80 °С/мин, подтверждает, что сорбция исследованного вещества определяется содержанием в их структуре пор размером 1,48–6,0 нм (рис. 3).

Поскольку сорбенты на основе карбонизатов коры кедра, полученных при 300 °С независимо от скорости нагрева, характеризуются наиболее развитой пористой структурой, они сочетают высокую сорбционную активность в отношении исследованных веществ с различной молекулярной массой. Карбонизация коры кедра и последующая активация в присутствии

Таблица 2. Параметры пористой структуры и сорбционные свойства активированных углей, полученных щелочной активацией карбонизатов коры кедра

Table 2. Parameters of porous structure and sorption properties of activated carbons (AC), obtained by alkaline activation of cedar bark carbonates

Образец	S _{ВЕТ} , м ² /г	Объем пор, см ³ /г			Сорбция, мг/г		
		общий	микро	мезо	Йод	МС	Витамин В ₁₂
АУ300/10*	1557	0,71	0,32	0,39	1451,4	390,1	15,5
АУ300/80*	1606	0,89	0,67	0,22	1270,0	487,0	88,7
УА-Н**	638	0,38	0,24	0,14	1128,5	261,3	60,6

Примечание. МС – метиленовый синий, * – активированные угли получены со скоростью нагрева при карбонизации 10 и 80 °С/мин, ** – образец сравнения.

КОН позволяют получать сорбенты с более развитой структурой по сравнению с промышленным активированным углем медицинского назначения УА-Н из древесины березы (табл. 2).

По сорбции йода и МС сорбенты из коры кедра превосходят образец сравнения (табл. 2). Это свидетельствует об их большей эффективности для удаления низкомолекулярных токсинов – креатинина, мочевой кислоты, барбитуратов и др. [18].

Сорбент АУ300/80 также проявляет большую сорбционную активность в отношении витамина В₁₂ по сравнению с УА-Н – в 1,5 раза (табл. 2). Высокая сорбция витамина В₁₂, моделирующего средномолекулярные вещества (олигопептиды, липополисахариды), в сочетании с сорбцией йода и МС делает этот сорбент более перспективным для медицинского применения по сравнению с промышленным образцом сравнения.

Заключение

Изучено влияние температуры и скорости нагрева при карбонизации коры кедра на развитие пористой структуры и сорбционных свойств активированных углей, синтезированных методом термощелочной активации в присутствии КОН.

Установлено, что увеличение скорости нагрева от 10 до 80 °С/мин способствует более высокому развитию пористой структуры АУ, получаемых из карбонизатов коры кедра. Сравнение АУ показало, что сорбционные свойства в отношении йода определяются значениями удельной поверхности и объемом микропор, а метиленового синего – объемом мезопор в их структуре. Сорбция витамина В₁₂ с высокой достоверностью аппроксимации ($R^2 = 0.966$) зависит от среднего размера пор АУ.

Показано, что карбонизация коры кедра при скорости нагрева 80 °С/мин до 300 °С позволяет получать АУ, сорбционные свойства которого превышают показатели промышленного активного угля медицинского назначения – по йоду в 1,12, метиленовому синему в 1,86 и витамин В₁₂ в 1,46 раза.

Список литературы / References

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. [Kuznetsov B. N., Chesnokov N. V.,

Ivanov I. P., Veprikova E. V., Ivanchenko N. M. Methods of porous materials obtaining from lignin and wood bark (Review). *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2015. Vol. 8(2), P. 232–255 (in Russ.)]

2. Zoltan Pasztory, Ildiko Ronyecz Mohacsine, Galina Gorbacheva, Zoltan Borcsok. The utilization of tree bark. *BioResources* 2016. Vol.11(3), P. 7859–7888.

3. Морозов А.С., Бессонов И.В., Нуждина А.И., Писарев В.М. Сорбенты для экстракорпорального удаления токсических веществ и молекул с нежелательной биологической активностью (обзор). *Общая реаниматология* 2016. Т. 12(6), С. 82–107. [Morozov A. S., Bessonov I. V., Nuzhdina A. V., Pisarev V. M. Sorbents for extracorporeal removal of toxic substances and molecules with adverse biological activity (Review). *General Reanimatologiya* 2016. Vol. 12(6), P. 82–107 (in Russ.)]

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(18), P. 311–317.

5. 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(1–3), P. 291–299.

6. Yan Luo, Jason Street, Philip Steele, Edward Entsminger, Vamshi Guda. Activated carbon derived from pyrolyzed pinewood char using elevated temperature, KOH, H₃PO₄ and H₂O₂. *BioResources* 2016. Vol.11(4), P. 10433–10447.

7. 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. [Ivanov I. P., Veprikova E. V., Chesnokov N. V. Effect of conditions of carbon sorbents producing from abies bark on their structure and sorption properties. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2019. 12(3), 423–433 (in Russ.)].

8. 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. [Veprikova E. V., Ivanov I. P., Chesnokov N. V., Kuznetsov B. N. Structure and sorption properties of porous carbon sorbents from aspen bark. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya* 2019. No 3, P. 325–333 (in Russ.)].

9. Miyahara M., Vinu A. Adsorption study of heme proteins on SBA-15 mesoporous silica with pore-filling models. *Thin Solid Films* 2006. Vol. 499(1–2), P. 13–18.

10. 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(2), P. 232–236.

11. Burchacka E., Lukaszewicz M., Kulazynski M. Determination of mechanisms of action of active carbons as a feed additive. *J. Bioorganic Chemistry* 2019. Vol. 93, P. 1–7.

12. Virpi Siipola, Tarja Tamminen, Anssi Kalli, Riikka Lahti, Henrik Romar, Kimmo Rasa, Riikka Keskinen, Jari Hyvaluoma, Markus Hannuba, Hanne Wikberg. Effects of biomass type. Carbonization process, and activation method on the properties of bio-based activated carbons. *BioResources* 2018. Vol.13(3), P. 5976–6002.

13. 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.)]

14. ISO 9277:2010–09 (E). Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method.

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. Кислицын А. Н. *Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы*. М., Лесная пром-сть, 1990. 312 с. [Kislitsyn A.N. *Pyrolytic of wood: chemism, kinetic, products, new processes*. Moscow., Lesnaya pom-st. 1990. 312 p. (in Russ.)]

17. Иванов И.П., Судакова И.Г., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. Изучение свойств активных углей из зерновой коры лиственницы. *Химия растительного сырья* 2011. № 1, с. 81–86. [Ivanov I.P., Sydakova I.G., Ivanchenko N.M., Kuznetsov B.N. Investigation of properties of active carbons from grained larch bark. *Khimiya Rastitelnogo Syr'ya* 2011. No 1, P. 81–86 (in Russ.)]

18. 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.

19. 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. [Morozova A. A., Lyga L. K., Ermolenko I. N. About rule of micro- and mesopores fiber active carbon in sorption of marker substances from water medium. *Journal of Applied Chemistry* 1989. No. 12, P. 2777–2781 (in Russ.)]

20. 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).