

УДК 541.183 / 66.081

DOI: 10.51318/FRET.2020.21.22.007

## ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНОГО УГЛЯ НА ОСНОВЕ ОСИНОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Е. В. ЕВДОКИМОВА – инженер кафедры технологий  
целлюлозно-бумажных производств  
и переработки полимеров;  
ORCID ID: 0000-0002-8817-7593;  
e-mail: yevdokimovaekaterina@gmail.com\*

Т. М. ПАНОВА – старший преподаватель кафедры  
химической технологии древесины,  
биотехнологии и наноматериалов;  
ORCID ID: 0000-0001-8290-3606;  
e-mail: ptm55@yandex.ru\*

В. В. ЮРЧЕНКО – старший преподаватель кафедры  
химической технологии древесины,  
биотехнологии и наноматериалов;  
ORCID ID: 0000-0001-8290-3606;  
e-mail: navijoy@inbox.ru\*

\* ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»,  
620100, Россия, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

**Рецензент:** Сафин Р.Р., доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, Казанский научно-исследовательский технологический университет.

**Ключевые слова:** осина, осиновый уголь, процесс активации, удельная поверхность, пористая структура, изотермы сорбции.

С применением низкотемпературной адсорбции азота экспериментально определены удельная поверхность и распределение пор по размерам для активного угля из осиновой древесины. Показано, что удельная поверхность мезопор может достигать 290 м<sup>2</sup>/г. Полученные результаты выявили, что основное количество микропор в осиновом активном угле имеет размеры в пределах 1–1,2 нм, а основное количество мезопор – в пределах 3–5 нм.

Изменение продолжительности процесса активации оказывает существенное влияние практически на все характеристики пористой структуры активного угля, получаемого на основе осиновой древесины. С повышением продолжительности активации увеличиваются средняя ширина и удельная поверхность мезопор, а также общий объем и удельная поверхность пор. Вместе с тем средняя ширина микропор несколько снижается. Материал обладает высокими сорбционными свойствами относительно извлечения ионов Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Результаты независимой экспертизы полученного активного угля показали, что он может применяться для очистки природных вод и в технологии очистки вод оборотного цикла предприятий горно-металлургического комплекса.

## POROUS STRUCTURE AND SORPTION PROPERTIES OF ACTIVE CARBON BASED ON ASPEN WOOD

E. V. EVDOKIMOVA – Engineer of the Department  
of Technologies of Pulp and Paper Production and Polymer Processing

T. M. PANOVA – Senior Lecturer of the Department  
of Chemical Technology of Wood, Biotechnology and Nanomaterials

V. V. YURCHENKO – Senior Lecturer of the Department  
of Chemical Technology of Wood, Biotechnology and Nanomaterials

\* FSBE HE «The Ural state forest Engineering University»,  
620100, Russia, Yekaterinburg, Siberian tract, 37

**Reviewer:** Safin R. R., Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department, Kazan scientific research technological university.

**Keywords:** aspen, aspen charcoal, activation process, specific surface area, porous structure, sorption isotherms.

The specific surface area and pore size distribution for active carbon from aspen wood were experimentally determined using low-temperature nitrogen adsorption. It is shown that the specific surface area of mesopores can reach 290 m<sup>2</sup>/g. The obtained results showed that the main number of micropores in the aspen active carbon has dimensions in the range of 1–1,2 nm, and the main number of mesopores-in the range of 3–5 nm.

The change in the duration of the activation process has a significant effect on almost all the characteristics of the porous structure of active carbon obtained on the basis of aspen wood. With increasing activation duration, the average width and specific surface area of mesopores, as well as the total volume and specific surface area of pores, increase. At the same time, the average width of micropores is slightly reduced. The material has high sorption properties with respect to the extraction of Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions.

The results of an independent examination of the obtained active carbon showed that it could be used for natural water treatment and in the technology of water treatment of the recycling cycle of mining and metallurgical enterprises.

### Введение

Как сырьё для пиролиза осина используется сравнительно редко, хотя ее основные запасы сосредоточены именно в обжитых районах РФ [1]. Это обстоятельство указывает на актуальность решения вопросов, связанных с получением и переработкой осинового угля. Если вопросы пиролиза [2, 3] и модификации березового угля [4, 5] сравнительно хорошо изучены, то для продуктов пиролиза осины необходимо проведение дальнейших исследований.

### Цель, задачи, методика и объекты исследования

Для изучения пористой структуры и сорбционных свойств использовали активный уголь (АУ), полученный путем активации осинового угля водяным паром с применением Z-образной вставки [6]. В качестве объекта сравнения был выбран промышленный образец активного угля БАУ-А, который соответствовал требованиям ГОСТ 6217-74.

При обработке результатов использовали методы Horvath – Kawazoe, BET, ВЖ [7].

### Результаты исследований и их обсуждение

Результаты определения удельной поверхности и основных характеристик пористой структуры показаны в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что изменение продолжительности процесса активации оказывает существенное влияние практически на все характеристики пористой структуры АУ, получаемого на основе осинового угля. С повышением продолжительности активации увеличиваются средняя ширина и удельная

Таблица 1

Table 1

Характеристики пористой структуры активных углей  
Characteristics of the porous structure of active carbons

Образец АУ Sample of active carbon	Средняя ширина микропор, нм (Horvath-Kawazoe) Average micropores, width, nm	Средняя ширина мезопор, нм (BET) Average mesopores width, nm	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г (BET) Total pore volume, cm <sup>3</sup> /g	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г (BET) Specific surface area, m <sup>2</sup> /g	Удельная поверхность мезопор (1,7...50 нм), м <sup>2</sup> /г (ВН) Specific surface area mesopores (1,7...50 nm), m <sup>2</sup> /g
БАУ-А	1,12	2,49	0,38	623	96,6
АУ 90 мин	1,15	3,02	0,35	465	135
АУ 120 мин	1,13	4,71	0,74	627	294

поверхность мезопор, а также общий объем и удельная поверхность пор. Вместе с тем средняя ширина микропор несколько снижается.

Все это, по нашему мнению, указывает на развитие в АУ вторичной мезопористой структуры с увеличением продолжительности процесса активации. В нашем случае повышение

продолжительности активации на 30 мин увеличило удельную поверхность мезопор почти на 160 м<sup>2</sup>/г, т. е. более чем в два раза. Общая удельная поверхность осинового АУ при этом превысила показатель, характерный для стандартного активного угля марки БАУ-А.

Можно предположить, что поскольку осиновый АУ имеет

сходную структуру с аналогичным березовым АУ, то они будут иметь практически одинаковую сферу применения. В частности, это относится к возможности их использования для извлечения белков и полифенолов из пива и суслу [8].

Вид изотерм, полученных при сорбции азота образцами АУ из осиновой древесины при одинаковых температуре активации и удельном расходе пара на активацию (760 °С и 1,3 кг пара/кг исходного ДУ соответственно), но отличающихся продолжительностью процесса активации (90 и 120 мин), показан на рис. 1. Эти изотермы отличаются видом: 90-минутная подобна изотерме Ленгмюра, описывающей процесс монослойной адсорбции; изотерма для сорбции на АУ, полученном при 120-минутной продолжительности активации, подобна изотерме БЭТ (полислойная адсорбция). Также изотермы отличаются величиной предельной адсорбции. Если 90-минутная вышла на плато

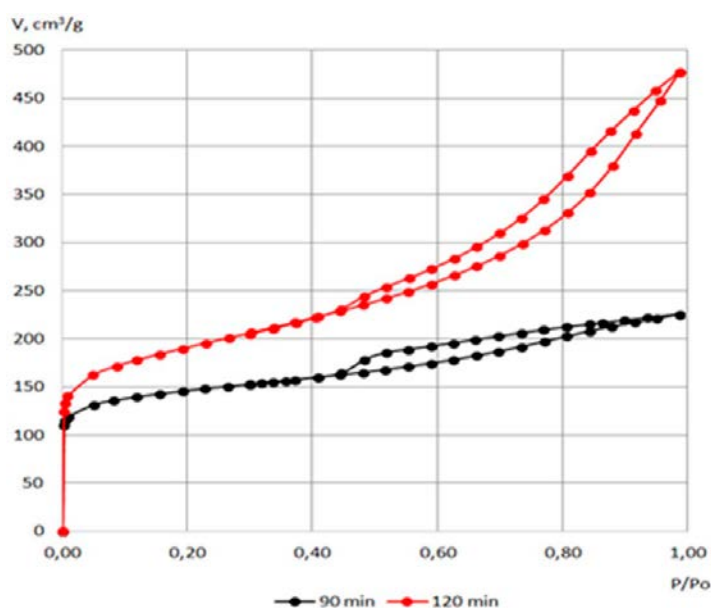


Рис. 1. Изотермы сорбции азота осиновым АУ  
Fig. 1. Isotherms of nitrogen sorption by aspen active carbon

и можно определить величину предельной адсорбции по плато, то 120-минутная не вышла на плато, т. е. состояние полного насыщения еще не достигнуто.

На рис. 2 показано распределение микропор АУ по размерам, а на рис. 3 – распределение мезопор. Полученные результаты показывают, что основное количество микропор в осиновом АУ имеет размеры в пределах 1–1,2 нм, а основное количество мезопор – в пределах 3–5 нм.

Экспериментальные данные показали, что для активации лучше использовать уголь из спелой осины, а не из тонкомера, поскольку значения зольности у осинового угля из тонкомера сравнительно высокие и не могут гарантировать соблюдение этого показателя в товарном АУ.

Исследование структуры осинового АУ показало, что в нем преобладают микропоры размером 1–1,2 нм и мезопоры, основной объем которых имеет размеры 3–5 нм.

По нашему мнению, АУ на основе осиновой древесины может быть использован для очистки природных и техногенных сточных вод, в том числе для очистки вод оборотного цикла предприятий горно-металлургического комплекса.

Для исследования сорбционных свойств активного угля на основе осиновой древесины нами проведен эксперимент по извлечению наиболее характерных для вод Уральского региона ионов железа, цинка, меди и нитрат-ионов из водных растворов. В качестве модельных использо-

вали государственные стандартные образцы (ГСО) растворов заданной концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

Обработка проводилась для каждого элемента в статических условиях при температуре 21 °С. Навеска активного осинового угля во всех случаях составляла 0,5 г, объем пробы с известной концентрацией компонента –

50 см<sup>3</sup>. После обработки в течение заданной продолжительности контакта уголь отделялся и проводился анализ обработанного раствора.

На основании полученных данных рассчитаны степени извлечения компонентов, зависимости некоторых от продолжительности обработки представлены на рис. 4 и 5. Для оценки

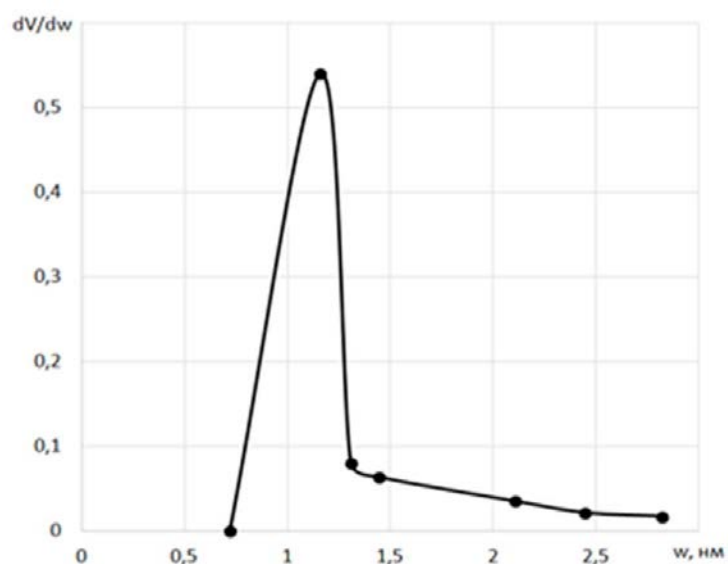


Рис. 2. Распределение микропор по размерам  
Fig. 2. Micropore size distribution

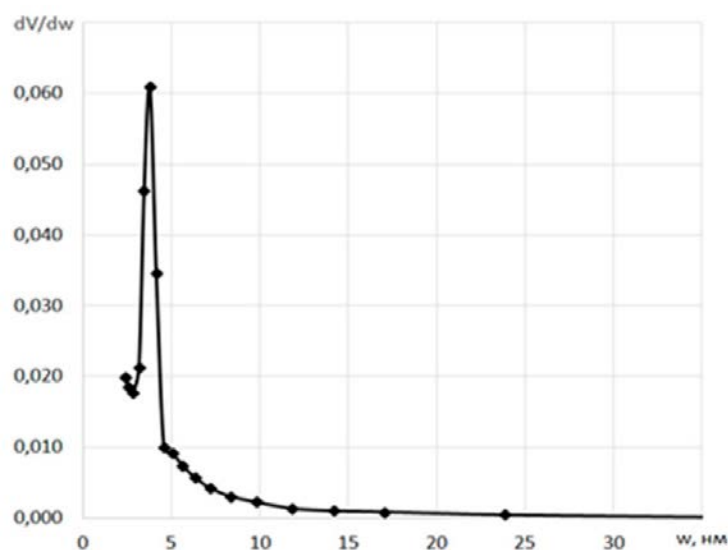


Рис. 3. Распределение мезопор по размерам  
Fig. 3. Mesopore size distribution

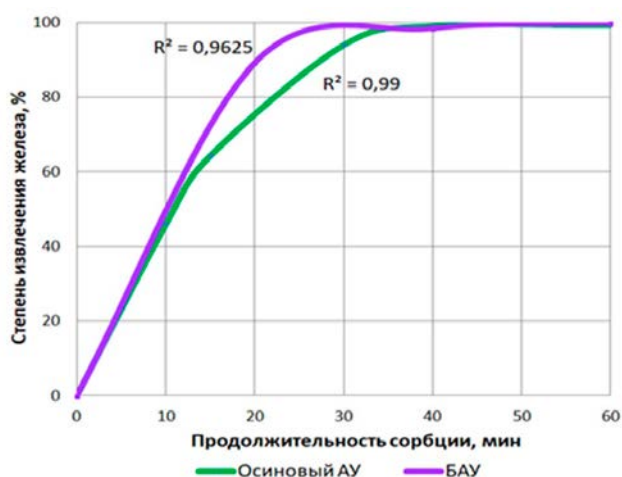


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ионов  $Fe^{3+}$  от продолжительности контакта с БАУ и осиновым АУ  
 Fig. 4. Dependence of the degree of extraction of  $Fe^{3+}$  ions on the duration of contact with «BAU» and aspen active carbon

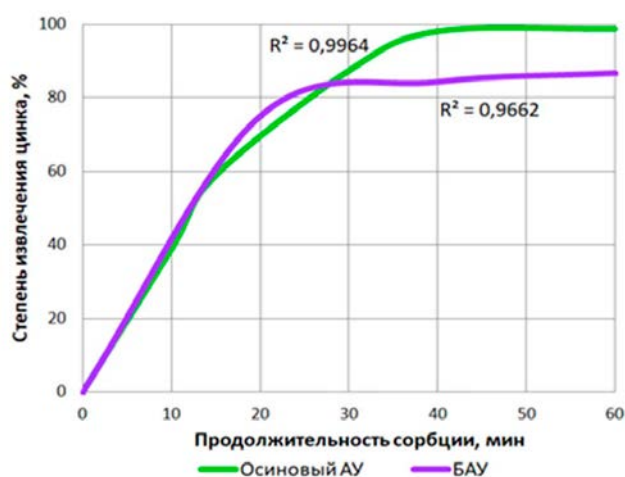


Рис. 5. Зависимость степени извлечения ионов  $Zn^{2+}$  от продолжительности контакта с БАУ и осиновым АУ  
 Fig. 5. Dependence of the degree of extraction of  $Zn^{2+}$  ions on the duration of contact with «BAU» and aspen active carbon

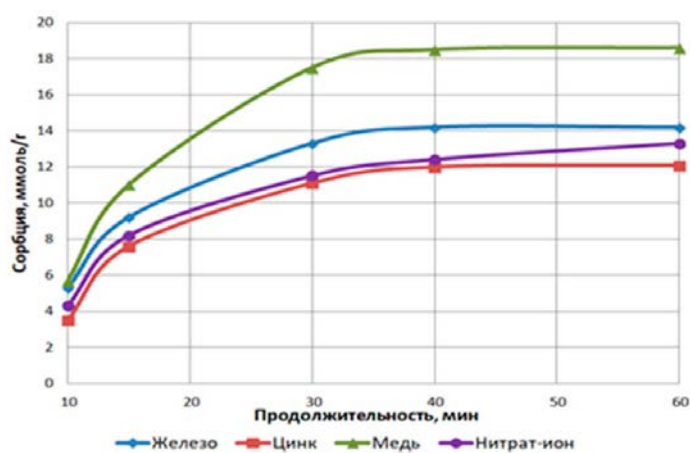


Рис. 6. Зависимость сорбции от продолжительности обработки  
 Fig. 6. Dependence of sorption on the duration of treatment

сорбционных свойств активного угля на основе осиновой древесины проводили сравнительный анализ со стандартным березовым АУ марки БАУ.

Из рис. 4 видно, что оба угля, и БАУ и осиновый АУ, обладают высокой сорбционной способностью к поглощению ионов железа. Сорбция данного компонента БАУ протекает достаточно активно, и максимальная степень извлечения, равная 99 %, достигается при 25-минутном контакте, в то время как при сорбции осиновым АУ данное значение достигается после 35-минутного контакта. Зависимость степени извлечения ионов  $Fe^{3+}$  от продолжительности контакта с БАУ и осиновым АУ описывается полиномиальной зависимостью второй степени. Высокий показатель  $R^2$  свидетельствует о высокой достоверности полученных значений.

Как видно из рис. 5, максимальная степень извлечения ионов  $Zn^{2+}$  АУ на основе осиновой древесины составляет 99 %, в то время как при обработке БАУ – 87 %. Следует отметить, что при использовании БАУ активная сорбция идет в течение первых тридцати минут, после чего концентрация ионов цинка практически не меняется.

По полученным данным построен график зависимости сорбции от продолжительности обработки АУ (рис. 6). Как видно на графике, наиболее эффективно сорбируются ионы  $Cu^{2+}$ .

По экспериментальным данным нами рассчитана константа скорости адсорбции ионов  $Fe^{3+}$ ,

Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> на осиновом АУ. Результаты представлены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, скорость адсорбции Fe<sup>3+</sup> и Zn<sup>2+</sup> почти в 3 раза выше, чем скорость NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Cu<sup>2+</sup>.

Из полученных зависимостей можно сделать вывод, что активный древесный уголь на основе осинового АУ обладает сравнительно высокими сорбционными свойствами относительно извлечения ионов Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Наиболее высокие значения достигаются при сорбции Cu<sup>2+</sup>: 18,6 ммоль/г, затем Fe<sup>3+</sup> – 14,2 ммоль/г, далее NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 13,3 ммоль/г, более низкие для Zn<sup>2+</sup> – 12,1 ммоль/г. Поэтому осинового АУ можно охарактеризовать как хороший сорбент с высокой сорбционной емкостью, продолжительность контакта с углем должна быть не менее 40 мин, что отражено на рис. 6, где показаны зависимости вели-

Таблица 2  
Table 2

Константы скорости адсорбции  
Adsorption rate constants

Компонент Component	Модуль отношения угля к объему раствора The module of relation of coal to the solution volume	Сорбция, ммоль/г Sorption, mmol/g	Константа скорости адсорбции, мин <sup>-1</sup> Adsorption rate constant, min <sup>-1</sup>
Fe <sup>3+</sup>	0,01	14,2	0,0332
Zn <sup>2+</sup>	0,01	12,1	0,0371
Cu <sup>2+</sup>	0,01	18,6	0,0163
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,01	13,3	0,0121

чины сорбции вышеуказанных ионов от продолжительности обработки осинового АУ.

**Выводы**

На основании полученных данных низкотемпературной адсорбции азота экспериментально определены удельная поверхность и распределение пор по размерам для осинового АУ. Показано, что удельная поверхность мезопор может достигать 290 м<sup>2</sup>/г.

Осиновый АУ обладает высокими сорбционными свойствами относительно извлечения ионов Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Результаты независимой экспертизы полученного АУ показали, что он может применяться для очистки природных вод и в технологии очистки вод оборотного цикла предприятий горно-металлургического комплекса.

*Библиографический список*

1. Царев А. П. Многообразие использования древесины тополей // Лесн. жур. – 2018. – № 5. – С. 48–64.
2. Пат. 76644 Российская Федерация, МПК8 С 10 В 1/02. Реторта / С. А. Самойленко, Ю. Л. Юрьев, А. В. Мехренцев, А. Н. Жевлаков ; заявитель и патентообладатель Самойленко С. А. – № 2008114950/22 ; заявл. 16.04.08 ; опубл. 27.09.08, Бюл. № 27. – 3 с.
3. Пат. 118960 Российская Федерация, МПК9 С 10 В 53/00. Установка для производства древесного угля и шихты / О. С. Пономарев, Ю. Л. Юрьев ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет» – № 2012106263/04 ; заявл. 21.02.12; опубл. 10.08.12, Бюл. № 22. – 2 с.: ил.
4. Юрьев Ю. Л., Гиндулин И. К., Дроздова Н. А. Варианты переработки низкосортной древесины на углеродные материалы // Изв. вузов. Лесн. жур. – 2017. – № 5. – С. 139–149.
5. Юрьев Ю. Л., Дроздова Н. А., Панова Т. М. Доочистка артезианской воды с применением модифицированных древесных углей // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т. 16. – № 19. – С. 85–86.
6. Пат. 2051097 Российская Федерация, МПК6 С 01 В 31/10, С 23 С 8/00. Способ активации карбонизованных материалов / С. А. Панюта, Ю. Л. Юрьев, Т. Е. Стахровская, И. И. Шишко ; заявитель и патентообладатель Уральский научно-исследовательский институт Научно-производственного объединения «Кристалл». – № 92008212/02 ; заявл. 25.11.92 ; опубл. 27.12.95, Бюл. № 12. – 3 с.

7. Вячеславов А. С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов / Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. – М., 2011. – 65 с.

8. Исследование возможности применения древесного угля для стабилизации пива / Ю. Л. Юрьев, Т. М. Панова, Н. А. Дроздова, К. Ю. Тропина // Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. жур. – 2010. – № 5. – С. 120–124.

### *Bibliography*

1. Tsarev A. P. The diversity of the poplar wood use // Forest magazine. – 2018. – № 5. – P. 48–64.

2. Patent № 76644 Russian Federation, IPC8 C 10 B 1/02. Retort / S. A. Samoylenko, Y. L. Yuryev, A. V. Mehrentsev, A. N. Zhevnikov ; applicant and patentee Samoylenko S. A. – № 2008114950/22 ; applic. 16.04.08 ; publ. 27.09.08, bul. № 27. – 3 p.

3. Patent № 118960 Russian Federation, IPC9 C 10 B 53/00. Installation for the production of charcoal and charge / O. S. Ponomarev, Y. L. Yuryev ; applicant and patentee the Ural state forestry university. – № 2012106263/04 ; applic. 21.02.12 ; publ. 10.08.12, bul. No. 22. – 2 p.: ill.

4. Yuryev Y. L., Gindulin I. K., Drozdova N. A. Options for processing low-grade wood to carbon materials // News of Higher Educational Institutions. Forest magazine. – 2017. – № 5. – P. 139–149.

5. Yuryev Y. L., Drozdova N. A., Panova T. M. Post-treatment of artesian water with the use of modified charcoal // Bulletin of the Kazan technological university. – 2013. – Vol. 16. – № 19. – P. 85–86.

6. Patent №2051097 Russian Federation, IPC6 C 01 B 31/10, C 23 C 8/00. Method of carbonized materials activation / S. A. Panyuta, Y. L. Yuryev, T. E. Stakhrovskaya, I. I. Shishko ; applicant and patentee Ural research scientific institute the Scientific and production association «Crystal». – № 92008212/02 ; applic. 25.11.92 ; publ. 27.12.95, bul. № 12. – 3 p.

7. Vyacheslavov A. S., Efremova M. Determination of surface area and porosity of materials by gas sorption method / Moscow state university named by M. V. Lomonosov. – М., 2011. – 65 p.

8. Research of the possibility of using charcoal for beer stabilization / Y. L. Yuryev, T. M. Panova, N. A. Drozdova, K. Y. Tropina // News of higher educational institutions. Forest magazine. – 2010. – № 5. – P. 120–124.

---