

УДК 552.576.1:661.183.03:544.723.2

АДСОРБЦИЯ ФЕНОЛА АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ НА ОСНОВЕ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА

© 2021 г. Ю. В. Тамаркина^{1,*}, В. Н. Анищенко^{1,**}, А. Н. Редько^{1,***}, В. А. Кучеренко^{1,****}

¹ Институт физико-органической химии и углехимии имени Л.М. Литвиненко НАН Украины, 02160 Киев, Украина

*e-mail: Tamarkina@nas.gov.ua

**e-mail: Anischenko@nas.gov.ua

***e-mail: A.M.Redko@nas.gov.ua

****e-mail: V.O.Kucherenko@nas.gov.ua

Поступила в редакцию 01.10.2020 г.

После доработки 05.11.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Исследована адсорбция фенола активированными углями, полученными щелочным термолизом (КОН, 800°C) ископаемых углей разной степени метаморфизма ($C^{daf} = 70.4\text{--}95.6\%$). Получены кинетические зависимости и изотермы адсорбции в области начальных концентраций ≤ 3 мг/см³ (25°C). Определены константы скорости поглощения адсорбата, максимальные и удельные емкости по фенолу и их зависимости от C^{daf} . Обсуждены основные процессы взаимодействия фенола с поверхностными адсорбционными центрами.

Ключевые слова: уголь, щелочная активация, активированный уголь, адсорбция фенола

DOI: 10.31857/S0023117721030105

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается высокий уровень загрязнения водных ресурсов различными органическими соединениями – экотоксикантами, такими как гербициды, пестициды, детергенты, красители. В эту группу также входят фенол и его производные, которые присутствуют в сточных водах предприятий фармацевтической, полимерной, резинотехнической и коксохимической промышленности [1, 2]. Фенольные соединения вредны для здоровья человека и при попадании в организм вызывают дегенерацию белка, эрозию тканей и повреждение внутренних органов [3]. Кроме того, при хлорировании загрязненной фенолами питьевой воды могут образовываться хлорфенолы – предшественники диоксинов, отнесенных к разряду наиболее высокотоксичных стойких органических загрязнителей, обладающих мутагенными и канцерогенными свойствами. Эти обстоятельства диктуют жесткую необходимость очистки воды от фенольных соединений.

Одними из наиболее эффективных методов улавливания фенола являются адсорбционные методы, которые используют различные материалы естественного и искусственного происхождения: ископаемые и активированные угли (АУ), шламы, слоистые глины, коксы, полимеры,

ионообменные смолы, лигноцеллюлозные материалы [1]. Их адсорбционная емкость по фенолу (A_m) варьируется в широких пределах ($A_m = 10\text{--}350$ мг/г), но большие значения ($A_m \geq 100$ мг/г) чаще всего характерны для АУ [1, 4]. Например, образцы АУ, полученные из биомассы сочетанием карбонизации (600–700°C, 1 ч) и активации гидроксидом калия (соотношение КОН/субстрат $R_{\text{КОН}} = 1$ г/г, 850°C, 2 ч) имеют емкость $A_m \leq 140$ мг/г [5] или $A_m = 140\text{--}200$ мг/г при повышенных значениях $R_{\text{КОН}} = 2\text{--}4$ г/г (800°C, 1 ч) [6]. Карбонизаты (500–800°C, 5 ч) ионообменной смолы, насыщенной ионами калия, характеризуются значениями $A_m \leq 167$ мг/г [7]. Образцы АУ из стирол-дивинилбензольного сополимера (активатор – CO₂, 900°C) имеют емкость $A_m \leq 328$ мг/г [8], а АУ из смесей целлюлозы и полистирола (активатор – H₂O, 800°C) – $A_m = 312\text{--}417$ мг/г [9]. Значения адсорбционной емкости того же порядка показывают бурогольные АУ ($A_m = 240\text{--}320$ мг/г), полученные щелочным термолизом ($R_{\text{КОН}} = 1\text{--}2$ г/г, 800°C, 1 ч) [10], а также образцы АУ ($A_m = 312\text{--}453$ мг/г) из окисленных ископаемых углей с $C^{daf} = 63.0\text{--}84.6\%$ ($R_{\text{КОН}} = 1$ г/г, 800°C, 1 ч) [11]. Щелочная активация в таких же условиях каменных углей и антрацитов также приводит к образованию АУ с величиной удельной поверхности $S \leq 1500$ м²/г [12] и относительно высокой

Таблица 1. Объемы и удельная поверхность разных пор образцов АУ, полученных термопрограммируемой щелочной активацией углей разной степени метаморфизма

Уголь		Активированный уголь								
уголь	$C^{daf}, \%$	$Y_{AU}, \%$	объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$				удельная поверхность пор, $\text{м}^2/\text{г}$			
			V_t	V_{1nm}	V_{mi}	V_{me+ma}	S	S_{1nm}	S_{mi}	S_{me+ma}
БУ	70.4	29.5	0.487	0.321	0.367	0.120	1142	1050	1120	22
Д	80.0	49.8	0.593	0.421	0.510	0.083	1547	1401	1535	22
Г ₁	81.0	49.5	0.566	0.420	0.481	0.085	1488	1362	1468	20
Г ₂	83.5	54.6	0.520	0.381	0.430	0.090	1345	1255	1323	22
Ж	85.0	55.1	0.564	0.395	0.489	0.075	1486	1366	1471	15
К ₁	86.4	60.2	0.519	0.389	0.457	0.062	1354	1238	1343	11
К ₂	88.6	60.8	0.495	0.380	0.427	0.068	1142	1054	1132	10
ОС ₁	89.4	65.5	0.484	0.357	0.416	0.068	1196	1095	1188	8
ОС ₃	90.8	70.3	0.448	0.340	0.393	0.055	1009	910	1001	8
Т	91.2	74.4	0.393	0.312	0.355	0.038	1083	1013	1076	7
А	93.3	74.5	0.307	0.176	0.251	0.056	681	511	659	22
А ₃	95.6	82.8	0.229	0.036	0.169	0.059	322	77	305	17

адсорбционной емкостью по йоду (≤ 960 мг/г) и красителю метиленовому голубому (≤ 200 мг/г).

Цель данной работы – количественно оценить адсорбционную способность АУ по отношению к фенолу и установить влияние на этот параметр степени метаморфизма ископаемого угля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы ископаемые угли с возрастающим содержанием углерода, которое выбрано критерием степени метаморфизма (СМ), охватывающие диапазон $C^{daf} = 70.4\text{--}95.6\%$ (табл. 1); подробная характеристика приведена в работе [12].

Получение активированных углей (АУ) выполняли в условиях термопрограммируемой щелочной активации, включающей следующие стадии: 1) импрегнирование сухого угля водным раствором КОН ($R_{\text{КОН}} = 1.0$ г/г) с последующей сушкой ($120 \pm 10^\circ\text{C}$, ≥ 2 ч), 2) термопрограммируемое (4 град/мин) нагревание образца (~ 40 г) в атмосфере аргона до 800°C и выдержка 1 ч, 3) охлаждение, отмывка от КОН, сушка. Выход АУ обозначен как Y_{AU} (ошибка измерения $\pm 1\%$). Полученные образцы обозначены как АУ(Х), где Х-марка угля (табл. 1).

Характеристики пористой структуры АУ определены на основании изотерм низкотемпературной (77 К) адсорбции–десорбции азота (прибор *Micromeritics ASAP 2020*) после дегазации АУ (20 ч, 200°C). Общий объем пор V_t ($\text{см}^3/\text{г}$) определяли по количеству N_2 , адсорбированного при относительном давлении $p/p_0 \sim 1.0$. Объемы микропор

(V_{mi}) и субнанопоп (V_{1nm}) определяли из интегральных зависимостей объема пор от средней ширины пор (W , нм), полученных методом *2D-NLDFIT* [13]. Суммарный объем мезо- и макропор (V_{me+ma}) оценивали по разности $V_t - V_{mi}$. Величину удельной поверхности АУ (S , $\text{м}^2/\text{г}$) и поверхности субнано- (S_{1nm}) и микропор (S_{mi}) определяли из интегральных зависимостей S от W . Также рассчитывали доли субнанопоп (V_{1nm}/V_t), микропор (V_{mi}/V_t) и сумму долей макро- и мезопор (V_{me+ma}/V_t).

Адсорбционную емкость по фенолу (A , мг/г) определяли аналогично методике [9]. Навеску высушенного при $120 \pm 10^\circ\text{C}$ образца АУ (0.200 г) помещали в колбу Эрленмейера, вводили раствор фенола (100 см^3) заданной начальной концентрации ($C_0 = 0.001\text{--}3.0$ мг/ см^3) и встряхивали при 25°C . По истечении заданного времени смесь фильтровали и измеряли оптическую плотность раствора с помощью спектрофотометра *Perkin-Elmer Lambda 20* при длине волны 270 нм. Концентрацию фенола определяли сравнением с калибровочным графиком. Адсорбционную емкость рассчитывали по формуле $A = (C_0 - C) \cdot V/m$, где C_0 и C – начальная и конечная концентрации адсорбата, V – объем раствора (100 см^3), m – навеска АУ. Конечная концентрация C является текущей концентрацией C_t при заданном времени τ (изучение кинетики адсорбции) или равновесной концентрацией C_e (при регистрации изотерм адсорбции). Для каждого образца АУ определяли максимальную адсорбционную емкость $A_m = A_e$ при $C_0 = 3.0$ мг/ дм^3 . Изотермы адсорбции фиксировали

без добавления какого-либо буферного раствора для стабилизации pH , чтобы избежать присутствия нового электролита в системе “АУ-фенол- H_2O ”. Также рассчитывали удельную адсорбционную емкость $A_S = A_m/S$ (мг/м²), которая пропорциональна концентрации адсорбционных центров (АЦ) на поверхности АУ. Дополнительно рассчитывали степень заполнения (*coverage factor* [14]) поверхности АУ молекулами фенола $CF = A_S \cdot 10^{-3} \cdot M^{-1} \cdot N_A \cdot S_{\Phi}$, где M – молекулярная масса фенола (94.11 г/моль), N_A – число Авогадро, S_{Φ} – площадь молекулы фенола. Для этих расчетов постулировано, что молекулы фенола укладываются плотно друг к другу и параллельно поверхности АУ. Размеры молекулы фенола 0.58 нм \times 0.43 нм [14].

Данные по кинетике адсорбции фенола аппроксимировали с использованием моделей псевдо-первого (1) и псевдо-второго (2) порядков, которые часто применяют для описания адсорбционных процессов в неравновесных условиях. Для оценки влияния транспортных эффектов использовали модель (3) внутричастичной диффузии [5, 11, 15]:

$$A = A_e[1 - \exp(-k_1\tau)] \quad (\text{I-модель}), \quad (1)$$

$$A = k_2 A_e^2 \tau / (1 + k_2 A_e \tau) \quad (\text{II-модель}), \quad (2)$$

$$A = k_d \tau^{0.5} + C \quad (\text{ВД-модель}), \quad (3)$$

где k_1, k_2, k_d – константы псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и внутричастичной диффузии соответственно; C – отсекаемый отрезок оси ординат, пропорциональный толщине пограничного адсорбционного слоя [15].

Для расчета изотерм адсорбции использовали модели Ленгмюра (4), Фрейндлиха (5), Темкина–Пыжова (6) и Редлиха–Петерсона (7) [5, 14, 16]:

$$A_e = A_L k_L C_e / (1 + k_L C_e) \quad (\text{L-модель}), \quad (4)$$

$$A_e = k_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (\text{F-модель}), \quad (5)$$

$$A_e = B_{TP} \cdot \ln k_{TP} + B_{TP} \cdot \ln C_e \quad (\text{TP-модель}), \quad (6)$$

$$A_e = A_{RP} C_e / (1 + B_{RP} C_e^g) \quad (\text{RP-модель}), \quad (7)$$

где A_L – емкость монослоя, k_L – константа Ленгмюра, k_F и n_F – константы Фрейндлиха, $B_{TP} = RT/b$ и k_{TP} – константы Темкина–Пыжова, A_{RP}, B_{RP} и g – константы Редлиха–Петерсона, R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль·К), T – абсолютная температура (К).

Аппроксимацию изотерм адсорбции выполняли минимизацией нормированного среднеквадратичного отклонения [17]:

$$\Delta A_e(\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum [(A_{e(\text{э})} - A_{e(p)}) / A_{e(\text{э})}]^2}, \quad (8)$$

где N – число экспериментальных точек, $A_{e(\text{э})}$ и $A_{e(p)}$ – экспериментальное и расчетное значение равновесной адсорбционной емкости соответственно. Аналогично аппроксимировали кинетические кривые адсорбции – определяли минимум величины ΔA (%). Применимость моделей для описания адсорбции в системе “АУ-фенол- H_2O ” оценивали по величине коэффициента детерминации (R^2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выход твердого продукта и характеристики пористой структуры АУ, полученных в одинаковых условиях щелочной активации, существенно зависят от СМ исходного угля (табл. 1). В ряду от бурого угля (БУ) до антрацита (A_5) выход АУ линейно возрастает в соответствии с корреляционным уравнением $Y_{\text{АУ}} = 2.00 \cdot C^{\text{daf}} - 112.3$ ($R^2 = 0.975$).

В том же ряду общий объем пор V_t увеличивается при переходе от АУ(БУ) к АУ(Д), а затем уменьшается до минимальной величины у АУ(A_5). Близкая тенденция прослеживается и для параметра V_{mi} : адсорбенты с наибольшей микропористостью образуются из углей с $C^{\text{daf}} = 80.0$ – 86.4% . В ряду АУ из углей разной СМ доля микропор V_{mi}/V_t увеличивается почти линейно с 75.4% у АУ(БУ) до 90.3% у АУ(Т), а при переходе к АУ(A_5) снижается до 73.8% , но остается доминирующей. То есть все полученные АУ являются микропористыми материалами.

Субнанопоры с $W \leq 1$ нм присутствуют во всех АУ, но в антрацитовых АУ их объем минимален. Доля этих пор в общем объеме пор АУ(A_5) составляет 15.7% , у АУ(А) – 57.3% , тогда как у остальных АУ варьируется в интервале 65.9 – 79.4% . Суммарный объем мезо- и макропор V_{me+ma} с ростом C^{daf} проявляет тенденцию к линейному снижению, но коэффициент детерминации невелик ($R^2 = 0.812$). Удельная поверхность S максимальна у образцов АУ, полученных из каменных углей с $C^{\text{daf}} = 80.0$ – 86.4% . Значения S уменьшаются при переходе к буроугольным и антрацитовым АУ (табл. 1).

Доминирующий вклад в величину S образцов АУ вносит поверхность микропор S_{mi} : ее доля S_{mi}/S варьируется в диапазоне 94.7 – 99.4% . Для АУ из бурого и каменных углей также высока доля субнанопор, которая составляет 90.2 – 93.5% , но снижается до 23.9% у АУ(A_5). Поверхность мезо- и макропор мала (табл. 1), так что адсорбционные свойства полученных АУ будут определяться свойствами их микропористой структуры.

Кинетические зависимости поглощения фенола и изотермы адсорбции получены для образцов АУ(БУ), АУ(Д), АУ(Т) и АУ(A_5). С течением времени адсорбционная емкость по фенолу воз-

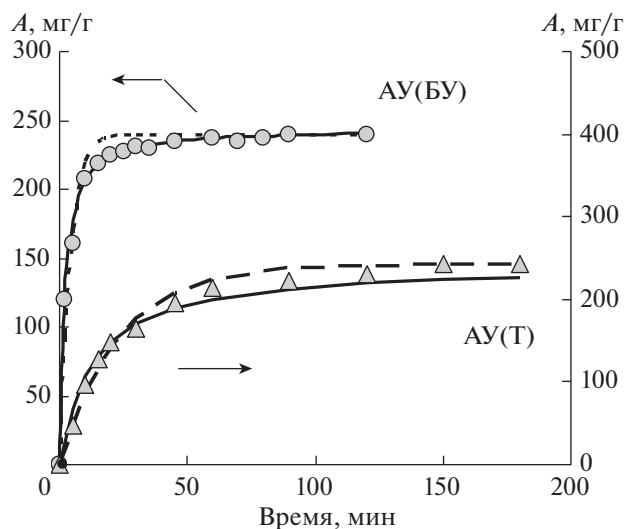


Рис. 1. Кинетика адсорбции фенола образцами АУ(БУ) и АУ(Т): пунктирная линия – модель I, сплошная линия – модель II.

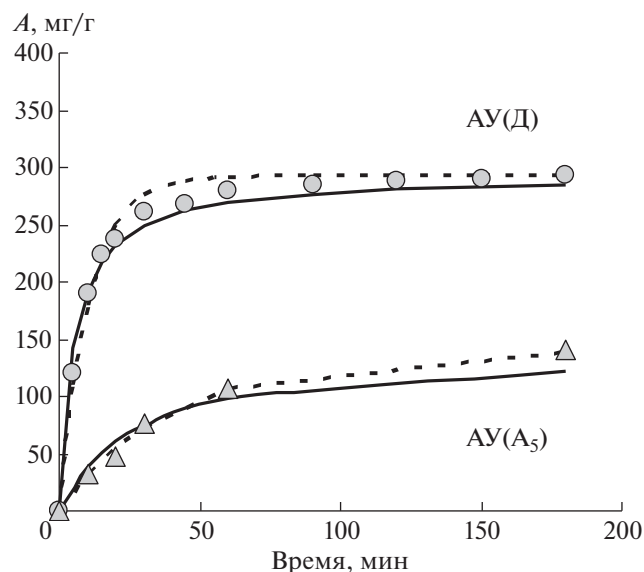


Рис. 2. Кинетика адсорбции фенола образцами АУ(Д) и АУ(А₅): пунктирная линия – модель I, сплошная линия – модель II.

растает с выходом на плато (рис. 1, 2). Для бурого угольного АУ(БУ) равновесное значение $A_e = 240$ мг/г достигается за 1.5–2.0 ч, для остальных образцов – примерно за 3 ч и составляет: $A_e = 293$ мг/г для АУ(Д), $A_e = 243$ мг/г для АУ(Т) и $A_e = 141$ мг/г для АУ(А₅). Кинетические данные аппроксимированы моделями I и II (уравнения 1 и 2) при условии $A_{e(s)} = A_{e(p)}$. Параметры кинетических моделей приведены в табл. 2.

Судя по величинам коэффициентов R^2 (табл. 2), в ряду образцов от АУ(БУ) до АУ(А₅) аппроксимация моделью псевдо-первого порядка становится точнее, а модель псевдо-второго порядка становится менее корректной. В том же ряду константа скорости k_1 уменьшается примерно в 10 раз, а константа k_2 – в 8 раз. Начальные скорости по-

глошения фенола снижаются еще разительнее: в 17.5 раза для модели I и в 23.6 раза для модели II, т.е. увеличение степени метаморфизма исходного угля как предшественника АУ приводит к существенному снижению скорости поглощения фенола (рис. 3).

Обращает на себя внимание независимость кинетических параметров от величины удельной поверхности АУ из углей БУ, Д, Т и А₅. При переходе от АУ(БУ) к АУ(Д) поверхность увеличивается в 1.35 раза – с 1142 м²/г до 1547 м²/г (табл. 1), а начальные скорости адсорбции фенола снижаются в 2.2 раза; константа скорости k_1 уменьшается в 2.6 раза, k_2 – в 3.4 раза. Образцы АУ(БУ) и АУ(Т) имеют практически одинаковую поверх-

Таблица 2. Параметры кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка для адсорбции фенола образцами АУ из углей БУ, Д, Т и А₅

Кинетическая модель	Параметр	АУ(БУ)	АУ(Д)	АУ(Т)	АУ(А ₅)
Порядок I	$A_{e(s)}$, мг/г	240	293	243	139
	$k_1 \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹	24.7	9.4	4.3	2.4
	h_0 , мг г ⁻¹ мин ⁻¹	59.4	27.6	10.5	3.4
	ΔA , %	7.4	5.0	6.8	9.0
	R^2	0.970	0.985	0.984	0.994
Порядок II	$k_2 \cdot 10^{-4}$, г мг ⁻¹ мин ⁻¹	21.7	6.47	3.20	2.66
	h_0 , мг г ⁻¹ мин ⁻¹	125.3	55.6	18.8	5.3
	ΔA , %	3.0	6.3	14.3	18.3
	R^2	0.993	0.988	0.977	0.953

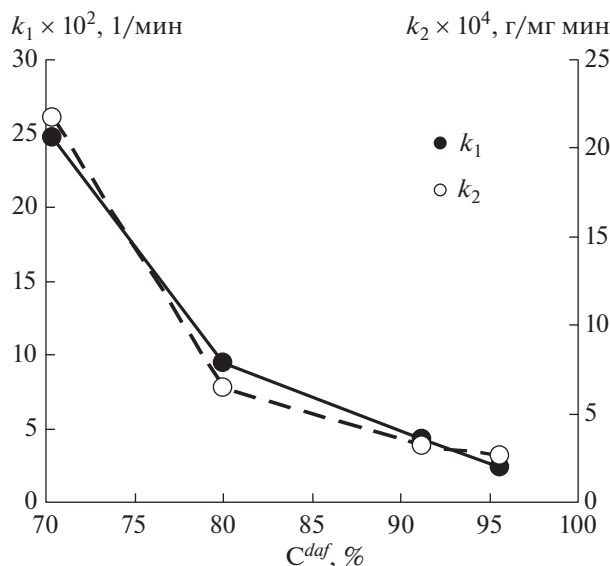


Рис. 3. Константы k_1 и k_2 как функция содержания углерода исходного угля.

ность (1142 и 1083 м²/г) (табл. 1), а константы скорости ниже в 5.7 раза (k_1 и h_0 в модели I) и 6.7 раза (k_2 и h_0 в модели II). Очевидно, что в условиях щелочной активации образуются АУ с разными по активности поверхностными адсорбционными центрами (АЦ), скорость взаимодействия которых с фенолом монотонно снижается с ростом СМ исходного угля (рис. 3).

Приведенные кинетические модели не позволяют оценить вклад диффузии в процесс адсорбции фенола. Для выявления транспортных эффектов применена диффузионная модель (уравнение 3) в графическом варианте, использованном в работе [5, 6, 11]. Если скорость определяющей стадией является диффузия адсорбата внутрь частиц АУ, то зависимость адсорбционной емкости A от $\tau^{1/2}$ передается прямой линией, проходящей через начало координат. Если скорость адсорбции лимитируется диффузией фенола через пограничный адсорбционный слой, то в уравнении (3) выявляется отсекаемый отрезок S . Наличие нескольких линейных участков свидетельствует о присутствии разных механизмов адсорбции.

В нашем случае зависимости A от $\tau^{1/2}$ для всех АУ показывают два линейных участка (рис. 4). Первые участки можно отнести к диффузии фенола в мезопоры с константами k_{d1} , значения которых проявляют тенденцию снижаться с увеличением СМ исходного угля (табл. 3). Для образцов АУ(Д) и АУ(Т) линии первых участков зависимостей A от $\tau^{1/2}$ проходят близко к началу координат, величины отсекаемых отрезков S_{d1} малы и можно заключить, что скорость адсорбции фенола этими АУ лимитируется внутрича-

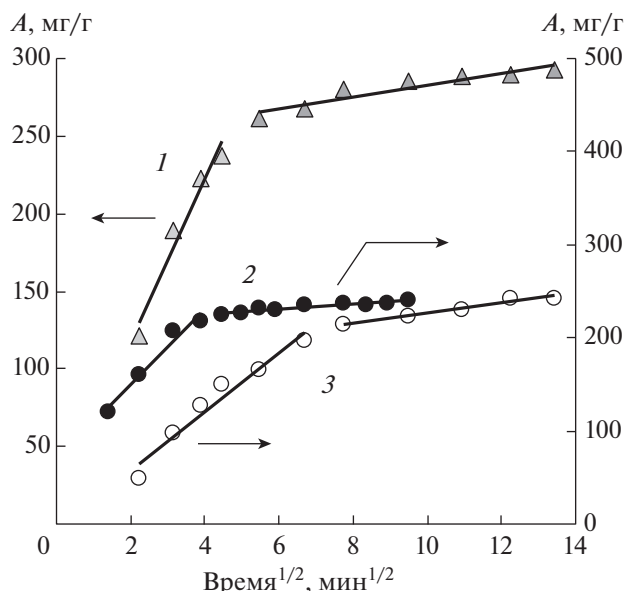


Рис. 4. Модель внутрочастичной диффузии фенола в материалы АУ(Д) (1), АУ(БУ) (2) и АУ(Т) (3).

стичной диффузией. Величина S_{d1} при адсорбции на антрацитовом АУ(A_5) выше (табл. 3), вероятно, вследствие затрудненности диффузии фенола через адсорбционный слой на поверхности АУ. Скорость адсорбции на бурогольном АУ(БУ) в начальный период явно лимитируется диффузией фенола через пограничный адсорбционный слой ($S_{d1} = 66.1$ мг/г).

Вторые линейные участки можно отнести к диффузии в мезопоры и далее в субнанопоры. Здесь величины констант k_{d2} существенно ниже (табл. 3), причем в ряду образцов от АУ(БУ) к АУ(A_5) значения k_{d2} растут, а соотношение констант k_{d1}/k_{d2} убывает с 15.8 до 2.7. Видно, что с ростом СМ исходного угля (от бурого угля до антрацита) кинетические характеристики адсорбции фенола в начальный период и на заключительных стадиях заметно сближаются, т.е. для антрацитовых АУ процесс поглощения фенола становится более одинаковым для любого этапа адсорбции.

Для образцов АУ(БУ), АУ(Д) и АУ(Т) получены изотермы адсорбции фенола в диапазоне равновесных концентраций $c_0 \leq 2.4$ мг/см³ (рис. 4).

L -модель постулирует, что поверхность АУ химически однородна и максимальная адсорбционная емкость соответствует насыщенному монослою адсорбата. В ряде работ [5, 6, 9, 11, 14] она наиболее подходит для описания поглощения фенола и в нашем случае хорошо описывает изотермы образцов АУ(Д) и АУ(Т) из каменных углей, но расчетные величины емкости монослоя A_L выше (на ~21%) экспериментальных значений A_e (табл. 4). Для бурогольного АУ эта модель при-

Таблица 3. Параметры модели внутричастичной диффузии фенола в образцы АУ из ископаемых углей БУ, Д, Т и А₅

Образец	Параметр						
	k_{d1} , мг г ⁻¹ мин ^{-0.5}	k_{d2} , мг г ⁻¹ мин ^{-0.5}	k_{d1}/k_{d2}	C_{d1} , мг г ⁻¹	C_{d2} , мг г ⁻¹	R_{d1}^2	R_{d2}^2
АУ(БУ)	41.4	2.62	15.8	66.1	214.9	0.964	0.893
АУ(Д)	52.6	3.85	13.7	11.8	244.4	0.957	0.897
АУ(Т)	31.7	5.55	5.7	-6.7	170.9	0.948	0.960
АУ(А ₅)	16.5	6.17	2.7	20.5	58.2	0.971	0.999

Таблица 4. Параметры моделей изотерм адсорбции фенола образцами АУ(БУ), АУ(Д) и АУ(Т)

Модель изотермы адсорбции	Параметр	Образец активированного угля		
		АУ(БУ)	АУ(Д)	АУ(Т)
<i>L</i> -модель	A_L , мг г ⁻¹	230.7	353.7	293.8
	$k_L \cdot 10^3$, дм ³ мг ⁻¹	10.2	2.23	2.14
	ΔA_e , %	46.4	3.2	2.0
	R^2	0.921	0.997	0.997
<i>F</i> -модель	k_F , мг г ⁻¹	33.04	16.86	13.24
	n_F	3.75	2.64	2.59
	ΔA_e , %	18.2	10.0	11.4
	R^2	0.983	0.971	0.969
<i>TP</i> -модель	k_{TP} , дм ³ мг ⁻¹	1.164	0.023	0.021
	B	28.70	76.61	64.52
	ΔA_e , %	28.7	3.3	2.0
	R^2	0.967	0.997	0.997
<i>RP</i> -модель	A_{RP} , дм ³ г ⁻¹	40.505	0.879	0.700
	$B_{RP} \cdot 10^3$, (дм ³ мг ⁻¹) ^{-g}	970	3.91	3.77
	g	0.7670	0.9425	0.9416
	ΔA_e , %	6.5	2.4	1.6
	R^2	0.990	0.998	0.998

годна плохо ($R^2 \leq 0.921$), хотя значения A_L и A_e близки.

F-модель предполагает многослойную адсорбцию на химически неоднородной поверхности АУ, содержащей разные по активности адсорбционные центры (АЦ). Фактор неоднородности n_F указывает на химическую ($n_F < 1$) или физическую ($n_F > 1$) адсорбцию [16]. Эта модель лучше описывает изотерму адсорбции образцом АУ(БУ), но для АУ(Д) и АУ(Т) дает наименьшие коэффициенты детерминации. Полученные значения $n_F = 2.59-3.75$ (табл. 4) указывают на физическую адсорбцию фенола.

TP-модель учитывает эффект взаимодействия адсорбат/адсорбат и постулирует, что тепло адсорбции молекул в монослое линейно уменьшается с увеличением степени покрытия поверхности, а энергия связи характеризуется равномерным распределением до некоторого максимального значения [16]. Она хорошо описывает изотермы адсорбции фенола образцами АУ(Д) и АУ(Т) ($R^2 = 0.997$) и показывает близкие значения констант k_{TP} и B (табл. 4). Для АУ(БУ) величина k_{TP} значительно больше, константа B – в 2.2–2.7 раза ниже и данная модель хуже описывает изотерму по сравнению с моделью Фрейндлиха.

RP-модель объединяет черты *L*- и *F*-моделей, т.е. предполагает отклонения от идеальной моде-

ли мономолекулярной адсорбции. На это указывает отклонение коэффициента g от единицы ($0 < g < 1$), а при $g = 1$ эта модель трансформируется в модель Ленгмюра. RP -модель описывает изотермы наших АУ наилучшим образом ($R^2 \geq 0.990$, среднеквадратичное отклонение $\Delta A_e \leq 6.5\%$), что передается линиями на рис. 4.

Следует отметить, что для изотермы образца АУ(БУ) из бурого угля все четыре модели дают значения коэффициентов уравнений (4)–(8), которые сильно отличаются от коэффициентов для АУ из каменных углей. Нормированное среднеквадратичное отклонение также велико и варьируется в пределах $\Delta A_e = 6.5$ – 46.4% . Изотерма адсорбции фенола образцом АУ(БУ) визуальнo выглядит как наложение двух изотерм с изломом при равновесной концентрации $C_e = 0.5$ – 0.6 мг/см³. Изотермы такого вида относят к типу $L4$, а их появление объясняют усилением поглощения при более высоких концентрациях фенола за счет многослойной адсорбции, пространственной переориентацией адсорбированных молекул из плоского положения в вертикальное и адсорбцией на разных по природе адсорбционных центрах (АЦ) [9]. В целом полученные данные свидетельствуют о значительной структурной неоднородности поверхности АУ из ископаемых углей.

Для всех АУ определены максимальные адсорбционные емкости по фенолу A_m (табл. 5). С ростом СМ исходного угля значение A_m увеличивается до максимального $A_m = 293$ мг/г у АУ(Д), а затем снижается к антрацитам (рис. 5, линия 1). Удельная емкость A_S , характеризующая адсорбционную способность 1 м² поверхности АУ, мало меняется с увеличением S^{daf} , варьируется в диапазоне $A_S = 0.189$ – 0.438 мг/м² и заметно увеличивается при переходе к антрацитовым АУ (рис. 6, линия 2). Видим, что в принятых условиях щелочной активации группа каменных углей образует АУ с достаточно близкими характеристиками пористой структуры (табл. 1) и адсорбционными свойствами (табл. 5). Наиболее метаморфизованный уголь – антрацит А₅ трансформируется в АУ с меньшей удельной поверхностью и, как следствие, минимальной емкостью по фенолу. В то же время, судя по более высоким величинам удельной емкости A_S (табл. 5), число АЦ на поверхности антрацитового АУ в 1.5–2.0 раза выше, чем у остальных образцов. Это обеспечивает более высокую степень заполнения поверхности при адсорбции фенола ($CF \approx 70\%$). Поскольку каркас антрацита состоит из пространственно агрегированных полиареновых структур (графеновых фрагментов), можно предположить, что антрацитовый АУ наследует это свойство исходного материала. В этом случае возможно более сильное электронодонорно-акцепторное взаимодействие фенола с π -системой

Таблица 5. Адсорбционные свойства АУ из угля разной степени метаморфизма

Образец АУ	Параметр			
	S , м ² /г	A_m , мг/г	A_S , мг/м ²	CF , %
АУ(БУ)	1142	240	0.210	33.54
АУ(Д)	1547	293	0.189	30.23
АУ(Г ₁)	1488	289	0.194	31.00
АУ(Г ₂)	1345	268	0.199	31.80
АУ(Ж)	1486	277	0.186	29.75
АУ(К ₁)	1354	261	0.193	30.77
АУ(К ₂)	1142	240	0.210	33.54
АУ(ОС ₁)	1196	261	0.218	34.83
АУ(ОС ₃)	1009	235	0.233	37.17
АУ(Т)	1083	243	0.224	35.81
АУ(А)	681	203	0.298	47.58
АУ(А ₅)	322	141	0.438	69.89

графена [18], что может быть причиной повышенных значений удельной адсорбционной емкости АУ(А) и АУ(А₅).

Если принять во внимание только величину удельной поверхности АУ (табл. 1), то обнаруживается следующее. С ростом S значения A_m линейно растут (рис. 6, линия 1) и аппроксимируются уравнением $A_m = 0.115 \cdot S + 113.71$ ($R^2 = 0.971$). В том же ряду образцов АУ удельная емкость по фенолу A_S снижается (рис. 6, линия 2) и удовлетворительно аппроксимируется степенной зависимостью $A_S = 10.779 \cdot S^{-0.5543}$ ($R^2 = 0.990$). Характер зависимостей параметров A_m и A_S от удельной поверхности микропор S_{mi} и субнанопор S_{1nm} идентичен приведенным на рис. 6. Соответствующие корреляционные уравнения следующие: для микропор $A_m = 0.115 \cdot S_{mi} + 115.63$ ($R^2 = 0.971$) и $A_S = 9.581 \cdot (S_{mi})^{-0.5387}$ ($R^2 = 0.990$), для субнанопор – $A_m = 0.106 \cdot S_{1nm} + 137.27$ ($R^2 = 0.971$) и $A_S = 1.668 \cdot (S_{1nm})^{-0.296}$ ($R^2 = 0.954$). Судя по близости коэффициентов зависимостей A_m от S , S_{mi} и S_{1nm} и их линейности, фенол одинаково адсорбируется на поверхности пор любого размера.

Также необходимо отметить следующее. Исследованный в данной работе бурый уголь отличается от остальных углей генетически, поскольку сформирован из иного палеорастительного материала. Если образец АУ(БУ) исключить из рассмотрения, то для АУ из каменных углей (диапазон $S^{daf} = 80.0$ – 95.6%) прослеживается следующая общая закономерность. Увеличение СМ исходного угля уменьшает пористость и удельную поверхность АУ, снижает максимальную емкость

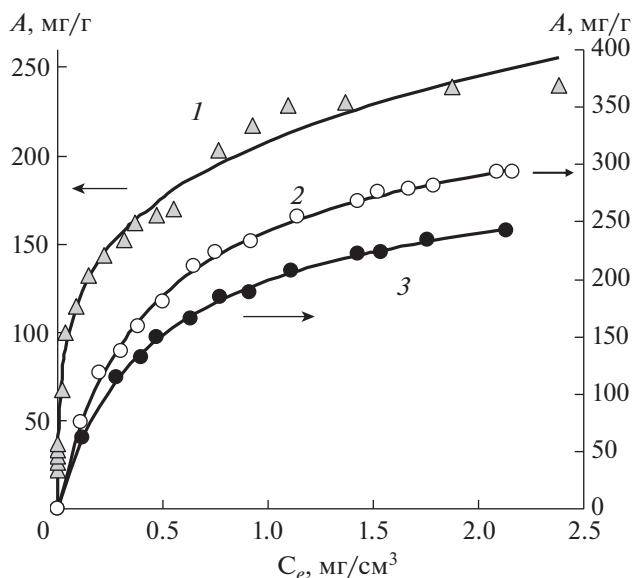


Рис. 5. Изотермы адсорбции фенола образцами АУ(БУ) (1), АУ(Д) (2) и АУ(Т). Сплошные линии – изотермы Редлиха–Петерсона (RP-модель).

по фенолу, увеличивает концентрацию поверхностных АЦ (растет удельная емкость), но ослабляет взаимодействие АЦ с фенолом и, как следствие, уменьшает константы скорости адсорбции.

При обсуждении механизма адсорбции фенола на углеродных адсорбентах основными считают следующие три процесса: 1) π - π -электронное взаимодействие, 2) формирование электроно-донорно-акцепторных (ЭДА) комплексов, 3) образование водородных связей [1, 4, 9].

Первый определяется взаимодействием π -электронов фенольного кольца и π -электронов графенового слоя в АУ, которое усиливается при адсорбции в субнанопорах за счет увеличения адсорбционного потенциала соседних графеновых стенок. Второй процесс – образование ЭДА-комплексов между поверхностными электроно-донорными группами (например, карбонилами) и ароматическим кольцом фенола, действующим как электроноакцептор [9]. Формирование ЭДА-комплексов требует определенного “стерического пространства” и реализуется в микропорах и мезопорах. Третий процесс обусловлен образованием водородных связей ОН-групп фенола с поверхностными функциональными группами. Можно предположить, что адсорбция фенола на полученных АУ включает все вышеперечисленные процессы, но их вклад меняется с ростом степени метаморфизма исходного ископаемого угля. При адсорбции фенола в субнанопорах доминирующим процессом можно считать π - π -взаимодействие с графенами, которые пространственно расположены на расстояниях менее 1 нм друг от

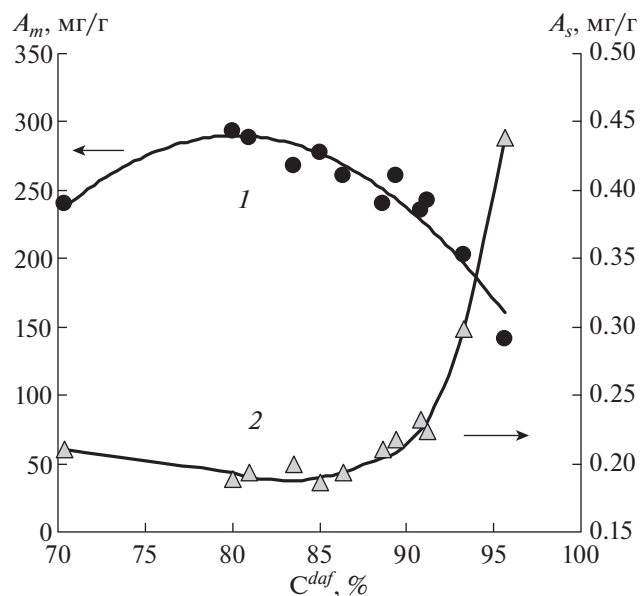


Рис. 6. Зависимости адсорбционной емкости по фенолу A_m (1) и A_s (2) активированных углей от содержания углерода исходного угля.

друга и жестко связаны одинарными ариленовыми $C_{ar}-C_{ar}$ -связями [12].

ВЫВОДЫ

1. Степень метаморфизма (СМ) ископаемого угля, определяемая содержанием углерода (C^{daf}),

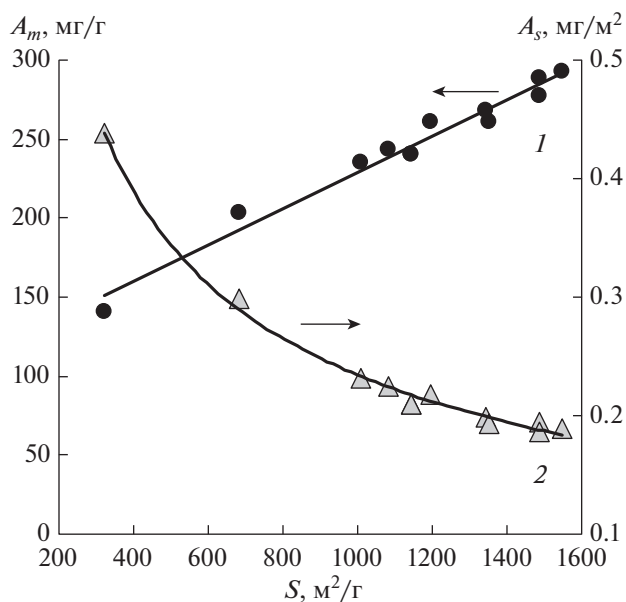


Рис. 7. Зависимости адсорбционной емкости по фенолу A_e (1) и A_s (2) от величины удельной поверхности АУ.

существенно влияет на характеристики пористой структуры и адсорбционные свойства активированных углей (АУ), полученных термолизом с КОН (800°C) при невысоком соотношении КОН/уголь (1 г/г).

2. С ростом C^{daf} в диапазоне 70.4–95.6% максимальная адсорбционная емкость по фенолу увеличивается от 240 мг/г до максимальной 293 мг/г (АУ из длиннопламенного угля с $C^{daf} = 80.0\%$) и снижается к антрацитовым АУ до 141 мг/г.

3. Кинетика адсорбции фенола при 25°C подчиняется моделям псевдо-первого и псевдо-второго порядков, но с ростом СМ угля точность первой улучшается (рост коэффициента R^2 с 0.970 до 0.994), а применение второй модели становится менее корректным (снижение R^2 с 0.993 до 0.953). Увеличение СМ угля как предшественника АУ снижает скорость адсорбции, что выражается в уменьшении констант скорости поглощения фенола: k_1 – в 10 раз, k_2 – в 8 раз. Изотермы адсорбции фенола наилучшим образом описываются моделью Редлиха–Петерсона ($R^2 \geq 0.990$).

4. С ростом удельной поверхности АУ значения максимальной адсорбционной емкости по фенолу линейно возрастают и описываются корреляционным уравнением $A_m = 0.115 \cdot S + 113.71$ ($R^2 = 0.971$). В том же ряду удельная емкость, пропорциональная концентрации поверхностных адсорбционных центров, снижается в соответствии со степенной зависимостью $A_S = 10.779 \cdot S^{-0.5543}$ ($R^2 = 0.990$).

5. Для АУ из каменных углей и антрацитов прослеживается общая закономерность с ростом СМ – снижение пористости и удельной поверхности АУ, уменьшение величины емкости по фенолу, но увеличение удельной емкости, пропорциональной концентрации поверхностных адсорбционных центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin S.-H., Juang R.-S. // J. Environm. Management. 2009. V. 90. № 3. P. 1336. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.09.003>
2. Tran V.S., Ngo H.H., Guo W., Zhang J., Liang S., Ton-That C., Zhang X. // Bioresource Technology. 2015. V. 182. P. 353. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.003>
3. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. Т. 1. Органические вещества. Под ред. *Н.В. Лазарева и Э.Н. Левиной*. Л.: Химия. 1976. 592 с.
4. Bansal R.C., Goyal M. Activated carbon adsorption. Tayler&Francis Group: Boca Raton. 2005. 472 p.
5. Hameed B.H., Rahman A.A. // J. Hazard. Materials. 2008. V. 160. № 2–3. P. 576. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028>
6. Park K.-H., Balathanigaimani M.S., Shim W.-G., Lee J.-W., Moon H. // Microporous and Mesoporous Materials. 2010. V. 127. № 1–2. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.06.032>
7. Wang B., Zhu C., Zhang W., Chen X., Sun N., Wei W., Sun Y., Ji H. // Fuel. 2016. V. 179. № 9. P. 274. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.088>
8. Kowalczyk P., Deditius A., Ela W.P., Wiśniewski M., Gauden P.A., Terzyk A.P., Furmaniak S., Włoch J., Kaneko K., Neimark A.V. // Carbon. 2018. V. 135. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.063>
9. Lorenc-Grabowska E., Rutkowski P. // Applied Surface Science. 2014. V. 316. P. 435. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.024>
10. Isaeva L.N., Tamarkina Y.V., Bovan D.V., Kucherenko V.A. // SibFU Journal. 2009. V. 2. № 1. P. 25. <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/1301>
11. Fedorova N.I., Manina T.S., Ismagilov Z.R. // Solid Fuel Chemistry. 2015. V. 49. № 1. P. 30. <https://doi.org/10.3103/S0361521915010048>
12. Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Саборова В.А. // ХТТ. 2020. № 2. С. 22. [Solid Fuel Chemistry, 2020, vol. 54, no. 2, p. 79. <https://doi.org/10.3103/S0361521920020068> <https://doi.org/10.31857/S0023117720020061>
13. Jagiello J., Olivier J.P. // Carbon. 2013. V. 55. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.011>
14. Hadi P., Yeung K.Y., Barford J., An K.J., McKay G. // Chemical Engineering Journal. 2015. V. 269. P. 20. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.090>
15. Li Y., Xing B., Wang X., Wang K., Zhu L., Wang S. // Energy Fuels. 2019. V. 33. № 12, P. 12459. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02924>
16. Al-Ghouti M.A., Da'ana D.A. // Journal of Hazardous Materials. 2020. V. 393. P. 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
17. Cazetta A.L., Vargas A.M.M., Nogami E.M., Kunita M.H., Guilherme M.R., Martins A.C., Silva T.L., Moraes J.C.G., Almeida V.C. // Chemical Engineering Journal. 2011. V. 174. № 1. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.058>
18. Mahadevi A.S., Sastry G.N. // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 3. P. 2100. <https://doi.org/10.1021/cr300222d>