

14. Кучеренко В.А., Зубова Т.И. Образование и термолитиз соединений включения угля с гидроксидами щелочных металлов // Журнал общей химии, 1995. — Т. 65. — Вып. 8. — С. 1256–1264.

15. Ганкина Л.В., Сухов В.А., Луковников А.Ф. Особенности термической деструкции модифицированных бурых углей // ХТТ, 1980. — № 1. — С. 105–112.

16. Кучеренко В.А., Зубова Т.И., Шапранов В.В., Ярошенко А.П. Образование соединений внедрения в системах уголь-гидроксид щелочного металла // Укр. хим. Журнал, 1992. — Т. 58. — № 6. — С. 446–452.

17. Тамаркина Ю.В., Бован Л.А., Кучеренко В.А. Свойства твердых продуктов термолитиза бурого угля, импрегнированного щелочью // Химия твердого топлива, 2008. — № 4. — С. 14–20.

18. Utz B.R., Novak M.A., Fouth D.J. Nucleophilic properties of molten hydroxides in the desulfurization properties / Proc. of Int. Conference on Coal Science, Tokyo, Japan, 1989. — Vol. 1. — P. 197–200.

19. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Ishikawa E., Kobayashi M., Toda Y., Shiraishi M. XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank // Fuel, 2002. — Vol. 81. — № 13. — P. 1717–1722.

20. Moulijn J.A., Kapteijn F. Catalytic gasification. — Carbon and Coal Gasificat. Sci. and Technol. Proc. NATO, — Adv. Study Inst., Alvor, May 20–31, 1985.

© Бован Л.А., Тамко В.А., Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., 2009

Рецензент д.х.н., профессор ИнФОУ НАНУ Шендрик Т.Г.

УДК 552.57:541.183.03

Исаева Л. Н., Симонова В. В., Тамаркина Ю. В., Бован Д. В., Кучеренко В. А., Шендрик Т. Г. (ИнФОУ НАНУ)

АДСОРБЦИЯ ФЕНОЛА ХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫМ БУРЫМ УГЛЕМ

Исследована адсорбция фенола активированными углями, полученными термолитизом (800 °С, 1 ч) бурого угля, импрегнированного гидроксидом калия при весовом соотношении KOH/уголь 0,05–2,0 г/г. В области концентраций фенола $C_0 \leq 3$ мг/см³ получены кинетические кривые и изотермы (20 °С) адсорбции. Оценена степень извлечения фенола, которая составляет 98–100 % при $C_0 \leq 0,1$ мг/см³.

Адсорбция различных органических соединений, особенно экотоксикантов, является серьезной задачей, связанной с очисткой водных стоков и питьевой воды [1]. Одним из таких веществ является фенол, который выделяется, в частности, со сточными водами КХЗ и сам по себе является загрязнителем окружающей среды. Кроме того, в процессе обеззараживания содержащей фенол воды хлорированием могут образовываться хлорфенолы, являющиеся потенциальными предшественниками диоксинов [2]. В связи с этим, достаточно много внимания уделяется исследованию адсорбции фенола и его производных из водных сред [3–13]. В качестве адсорбентов применяют материалы на основе неорганических соединений, например, апатита [3] или алюмосиликатов [4]. Емкость по фенолу апатитов варьируется в пределах от 0,3 до 18 мг/г из растворов с концентрацией 11,6 мг/дм³ [3]. Среди алюмосиликатов максимальной емкостью обладает модифицированный монтмориллонит (до 2,5 мг/г из растворов с концентрацией 45 мг/дм³) [4].

Для адсорбции фенола чаще используют активированные угли (АУ) [5–13]. Их получают активацией карбонизатов биомассы (лигнина, древесины

[5–7]), а также бурых углей [8–10] или каменных углей разной степени метаморфизма [11–13]. Адсорбционная емкость АУ по фенолу составляет 14–73 мг/г для АУ из бурого угля [8–10], 16–30 мг/г для АУ из древесины [6, 7], 197–218 мг/г для АУ из ископаемых углей [11]. Для достижения адсорбционного равновесия таких материалов требуется от 15 мин для АУ из древесного угля до 10 суток для АУ из каменного [6–11].

Перспективными адсорбентами по отношению к фенолу являются АУ, полученные из бурого угля методом химической активации, в частности термолизом (600–800°C) в присутствии гидроксидов щелочных металлов [14]. При этом получают адсорбенты с высокоразвитой микропористой системой [15] и хорошими адсорбционными свойствами [16]. Установленная высокая осветляющая способность буроугольных АУ (определенная по адсорбции красителя метиленового голубого) позволяет предположить их высокую активность и по отношению к другим органическим соединениям в водных средах.

Цель настоящей работы — исследование адсорбции фенола из водных сред активированными углями, полученными химической активацией Александрийского бурого угля с гидроксидом калия.

Серия АУ получена термолизом предварительно импрегнированного гидроксидом калия образца БУ Александрийского месторождения (Константиновский разрез) с размером частиц 0,5–1,0 мм.

Характеристика БУ: (%): W^a 12,4; A^d 11,7; V^{daf} 57,6; C^{daf} 70,4; H^{daf} 6,0; S^{daf} 3,8; N^{daf} 2,0; O^{daf}_{dif} 17,8.

Импрегнирование выполняли следующим образом. Навеску угля (20 г) приводили в контакт с 50%-ным раствором КОН, выдерживали 24 ч при комнатной температуре, затем высушивали до постоянной массы при 110–120°C. Объем щелочного раствора выбирали таким, чтобы создать заданное соотношение щелочь/уголь (R_{KOH}), выражаемое в граммах КОН на 1 г сухого угля.

Соотношение КОН/уголь варьировали в пределах $R_{KOH} = 0,05–2,0$ г/г. Образцы АУ обозначены как АУ-К(R_{KOH}). Например, АУ-К(0,9) означает образец АУ, полученный термолизом бурого угля с гидроксидом калия при $R_{KOH} = 0,9$ г/г.

Термолиз включал период неизотермического нагревания (4 град/мин) до 800°C в атмосфере аргона, изотермическую выдержку (1 ч, 800°C) и быстрое охлаждение. АУ выделяли отмывкой твердых продуктов термолиза от щелочи [14]. Определяли выход АУ и величину удельной поверхности $S_{БЭТ}$ одноточечным ($p/p_0 = 0,25$) методом БЭТ низкотемпературной (77 К) адсорбцией аргона [17].

Адсорбцию фенола выполняли при комнатной температуре (20±2°C) из водных растворов следующим образом. Навеску высушенного образца АУ (0,1 г) вводили в раствор фенола (50 см³) с заданной начальной концентрацией C_0 (варьировали от 0,001 до 3 мг/см³) и перемешивали заданное время, варьируемое в интервале от 5 мин до 3 ч. По истечении заданного времени раствор фенола отфильтровывали в мерную колбу емкостью 100 см³, вводили 1 см³ буферного раствора и 2 см³ 2%-ного раствора 4-аминоантипирина, перемешивали, добавляли 2 см³ 8%-ного раствора гексацианоферрата калия, доводили объем раствора до 100 см³ и оставляли на период 15 мин для завершения реакций с фенолом. Остаточную концентрацию фенола в растворе определяли фотоколориметрически [18] (прибор КФК-2, $\lambda = 540$ нм, кювета с длиной оптического пути 10 мм) в сравнении с предварительно полученным калибровочным графиком. При работе в области концентраций фенола 1–3 мг/см³ из 50 см³ отбирали аликвоту (0,2 см³), доводили до 100 см³ и далее как описано выше.

Величину адсорбции фенола ($A_{\text{ф}}$, мг/г угля) рассчитывали по формуле $A_{\text{ф}} = (C_0 - C_p) 50/m$, где C_0 — концентрация исходного раствора фенола, мг/см³;

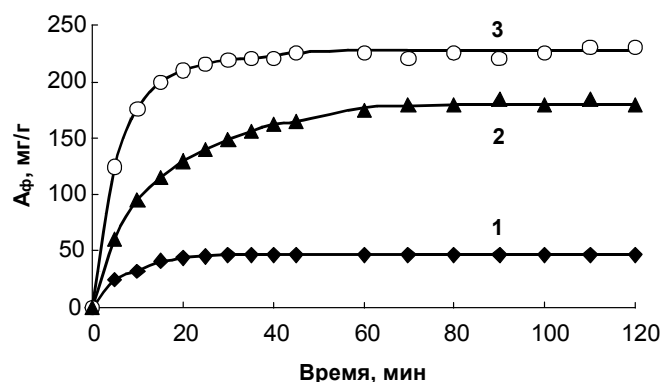


Рис.1. Кинетика адсорбции фенола образцами активированных углей: 1 — АУ-К(0,9) при $C_0=0,1$ мг/см³; 2 — АУ-К(1,5) при $C_0=1,0$ мг/см³; 3 — АУ-К(0,9) при $C_0=1,0$ мг/см³

АУ возрастает и при $R_{\text{кон}}=0,6-0,9$ г/г достигает максимальных значений $S_{\text{БЭТ}}=600\pm 60$ м²/г. То есть можно полагать, что в принятых условиях щелочной активации поверхность образцов, полученные в интервале $R_{\text{кон}}=0,9-2,0$ г/г, развивается в одинаковой степени. Последующие, более детальные исследования выполнены на образцах АУ, полученных при $R_{\text{кон}}=0,9$ г/г и $R_{\text{кон}}=1,5$ г/г.

Адсорбция фенола буро-угольными адсорбентами протекает достаточно быстро (рис. 1): для ряда образцов адсорбционное равновесие достигается за 30–40 мин (линии 1, 3), для некоторых АУ — за 80–90 мин (линия 2). Кинетические данные удовлетворительно ($R^2=0,97-0,99$) описываются уравнением кинетики 1-го порядка (рис. 2), что

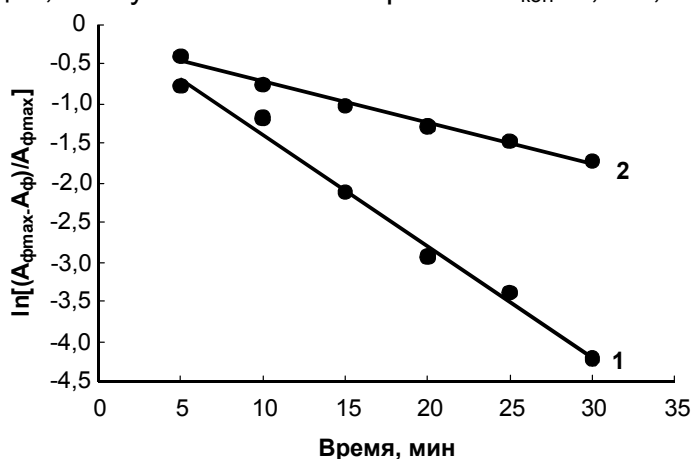


Рис.2. Выполнимость уравнения кинетики 1-го порядка для адсорбции фенола образцами АУ-К(0,9) при $C_0=0,1$ мг/см³ (1) и АУ-К(1,5) при $C_0=1,0$ мг/см³ (2)

что позволяет рассчитать эффективные константы скорости (k_0) адсорбции фенола буроугольными адсорбентами. В случае образца АУ-К(0,9) значения k_0 практически одинаковы ($k_0=0,13-0,14$ мин⁻¹) для диапазона $C_p \leq 0,1$ мг/см³, а при последующем росте C_p немного снижаются до $k_0=0,09$ мин⁻¹. Для образца АУ-К(1,5), полученного при большем соотношении КОН / уголь, константа скорости еще ниже ($k_0=0,052$ мин⁻¹). Активированные угли из древесины поглощают фенол быстрее, например, адсорбционное равновесие углей марок БАУ и ДОУ достигается за 7 и 12 мин, соответственно [7]. С другой стороны, для образцов другого генезиса адсорбционное равновесие устанавливается через 1–10 суток. Например, для углерода на цеолите — 3 суток [19], для АУ из углей средней степени метаморфизма — 10 суток [11]. Для полученных в настоящей работе буроугольных АУ адсорбционное равновесие достигается за

0,5–1,5 ч (при $C_p \leq 3,0 \text{ мг/см}^3$), поэтому во всех последующих опытах принято постоянное время — 1,5 ч.

Таблица 1. Выходы (Y) и величины удельной поверхности активированных углей, полученных термоллизом бурого угля в присутствии гидроксида калия

$R_{\text{кон}}, \text{ г/г}$	Y, %	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$
0	43,1	220
0,05	46,7	10
0,1	47,8	66
0,15	40,6	32
0,18	43,0	133
0,2	44,3	285
0,25	36,6	370
0,3	42,8	412
0,3	36,8	437
0,4	38,4	573
0,5	35,9	616
0,6	35,8	606
0,7	31,3	588
0,8	30,1	657
0,9	30,2	674
1,0	31,0	568
1,1	27,6	619
1,2	23,3	607
1,3	21,6	643
1,4	18,5	669
1,5	23,0	549
1,6	19,0	574
1,7	20,1	551
1,8	19,1	642
1,9	14,4	569
2,0	12,9	589

На рис. 3 приведены изотермы (20°C) адсорбции фенола для активированного угля АУ-К(0,9), построенные как зависимости величины $A_{\text{ф}}$ от начальной (C_0) и равновесной (C_p) концентраций фенола. С увеличением концентрации адсорбционная емкость АУ возрастает и приближается к предельному для данного образца значению $A_{\text{ф}}=315 \pm 15 \text{ мг/г}$.

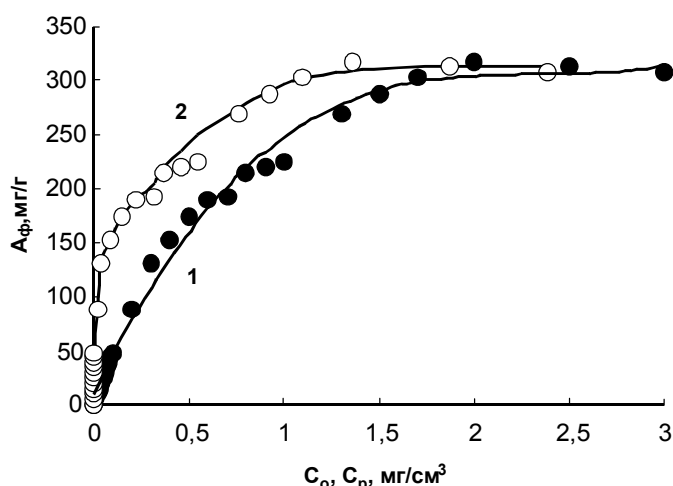


Рис.3. Изотермы адсорбции фенола для активированного угля АУ-К(0,9) в зависимости от начальной (1) и равновесной (2) концентраций фенола

Изотерма адсорбции для интервала $C_p=0,03\text{--}2,5 \text{ мг/см}^3$ удовлетворительно описывается зависимостью $A_{\text{ф}}=285C_p^{0,31}$ ($R^2=0,988$). Это уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха, наблюдающееся в случаях неоднородности поверхности

и сильного взаимодействия между адсорбированными частицами, что происходит и при адсорбции фенола. Максимальная адсорбционная емкость АУ достигается при начальных концентрациях фенола в диапазоне $C_0=2,0\text{--}3,0 \text{ мг/см}^3$.

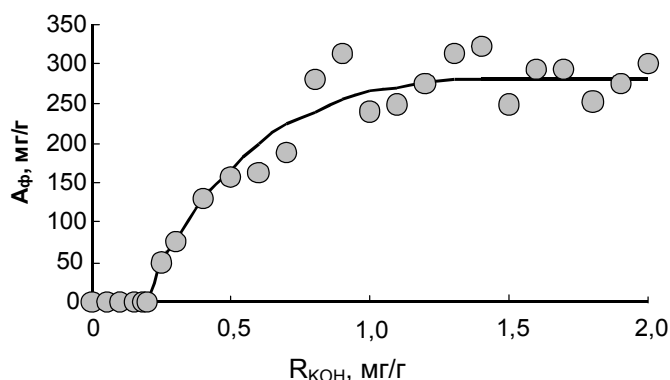


Рис. 4. Адсорбционная емкость по фенолу образцов АУ, полученных при разных соотношениях КОН/уголь ($C_0=2,5$ мг/см³)

$R_{\text{кОН}} \leq 0,1$ г/г, не сорбируют фенол. С ростом соотношения КОН/уголь в интервале $R_{\text{кОН}}=0,1-0,9$ г/г количество сорбируемого фенола повышается и приближается к 315 мг/г. Адсорбционная емкость по фенолу образцов АУ, полученных при $R_{\text{кОН}} > 0,9$ г/г, примерно одинакова и варьируется в интервале $A_{\text{ф}}=250-315$ мг/г. В общем случае, изменения адсорбционной емкости по фенолу при $R_{\text{кОН}} \geq 0,2$ г/г симбатны изменениям величины $S_{\text{БЭТ}}$ (таблица 1). С точки зрения получения буроугольных адсорбентов фенола из водных сред, активация при соотношениях щелочь/уголь $R_{\text{кОН}} > 0,9$ г/г нецелесообразна.

Полученные в настоящей работе адсорбенты достаточно эффективны для извлечения фенола из водных растворов. Судя по зависимости степени извлечения фенола от его начальной концентрации C_0 (рис.5) эффективность адсорбентов наиболее высока ($\geq 98\%$) в разбавленных растворах ($C_0 \leq 0,1$ мг/см³) и в широком интервале начальной концентрации.

Можно полагать, что адсорбенты, полученные щелочной активацией бурого угля, могут найти применение для очистки сточных вод от фенольных соединений и других органических загрязнителей.

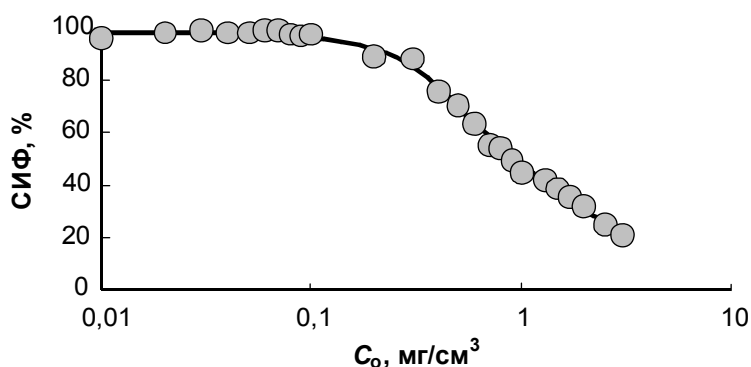


Рис. 5. Зависимость степени извлечения фенола образцом АУ-К(0,9) от начальной концентрации

Литература

1. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / Под редакцией **В.В.Гончарука**. — Киев: Наукова думка, 2005. — 324 с.
2. **Безак-Мазур Е., Шендрік Т.Г.** Транскордонні проблеми токсикології довілля. — Донецьк: ГП «Донбассинформ», 2008. — 300 с.
3. **Нечипоренко А.В., Зинченко В.Ф., Магунов И.Р., Вихель О.В.** Сорбция тяжелых металлов и фенола модифицированной поверхностью синтетических апатитов / Тези доповідей Всеукраїнської конференції з міжнародною участю, присвяченої 90-річчю Національної академії наук України «Хімія, фізика та технологія поверхні наноматеріалів». — Київ, 28–30 травня 2008 р. — С. 39–40.
4. **Новоселова Л.Ю., Сироткина Е.Е., Погадаева Н.И., Русских И.В.** Алумосиликатные микросферы зольных уносов ТЭС и их использование для очистки воды от нефти и фенола // Химия твердого топлива, 2008. — № 3. — С. 63–69.

5. **László K., Bóta A., Nagy L.G.** Characterization of activated carbons from waste materials by adsorption from aqueous solutions // Carbon, 1997. — Vol. 35. — No 5. — P. 593–598.
6. **Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В.** Углеродные адсорбенты из отходов переработки древесины для очистки сточных вод от органических примесей. / Материалы II Всероссийской научной конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул: Изд-во Алтайского университета, 2005. — Кн.2. — С. 694–699.
7. **Гиндулин И.К., Юрьев Ю.Л., Еранкин С.В., Петров Л.А.** Исследование процесса окисления активного древесного угля кислородом воздуха // Химия растительного сырья, 2007. — № 4. — С. 117–120.
8. **Pokopova Yu.V.** Production of carbon adsorbents from brown coal // Carbon, 1996. — Vol. 34. — No.3. — P. 441–415.
9. **Кузнецов Б.Н.** Актуальные проблемы промышленной органической химии. — Красноярск: Краснояр. гос. ун.-т, 2002. — 308 с.
10. **Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Кутихина Е.А.** Влияние декарбонирования бурого угля Канско-Ачинского бассейна на физико-химические свойства получаемых сорбентов // Химия твердого топлива, 2008. — № 3. — С. 30–37.
11. **Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., López-Ramón M.V., Carraasco-Marin F.** Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal // Carbon, 1995. — Vol. 33. — No. 6. — P. 845–851.
12. **Vidic R.D., Tessmer C.H., Uranowski L.J.** Impact of surface properties of activated carbons on oxidative coupling of phenolic compounds // Carbon, 1997. — Vol. 35. — No. 9. — P. 1349–1359.
13. **Lois J. Uranovski, Charles H. Tessmer, Radisav D. Vidic.** The effect of surface metal oxides on activated carbon adsorption of phenolics // Water research. 1998. — Vol.32. — No 6. — P. 1841–1851.
14. **Тамаркина Ю.В., Маслова Л.А., Хабарова Т.В., Кучеренко В.А.** Получение активированных углей при термолизе бурого угля, активированного гидроксидом натрия или калия // Вопросы химии и химической технологии, 2007. — № 5. — С. 193–197.
15. **Шендрик Т.Г., Тамаркина Ю.В., Хабарова Т.В., Чесноков Н.В., Цыба Н.Н.** Адсорбенты из углей и углеродсодержащих отходов / IV Міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення»: Зб.наук.ст. У 2-х т. — Т.2 /УкрНДІЕП. — Х.: Райдер, 2008. — С. 428–433.
16. **Тамаркина Ю.В., Маслова Л.А., Хабарова Т.В., Кучеренко В.А.** Адсорбционные свойства углеродных материалов, полученных термолизом бурого угля в присутствии гидроксидов щелочных металлов // Журнал прикладной химии, 2008. — Т. 81. — Вып. 7. — С. 1088–1091.
17. **Саранчук В.И., Русчев Д., Семенов В.К., Галушко Л.Я., Маркова К., Пащенко Л.В., Темерова Г.П.** Окисление и самовозгорание твердого топлива. — Киев: Наукова думка, 1994. — 264 с.
18. **Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.** Химический анализ производств сточных вод. — М.: Химия, 1974. — 336 с.
19. **Fabing Su, Lu Lv, Tee Meng Hui, Zhao X.S.** Phenol adsorption on zeolite-templated carbons with different structural and surface properties // Carbon, 2005. — Vol. 43 — No. 6. — P. 1156–1164.

© Исаева Л. Н., Симонова В. В., Тамаркина Ю. В., Бован Д. В.,
Кучеренко В. А., Шендрик Т. Г., 2009

Рецензент к.х.н., ст.н.с.мр. ИНФОРМАНУ Шевкопляс В.Н.

УДК 661.8

Крутько І.Г., Каулін В.Ю. (ДОННТУ)

ВПЛИВ ХІМІЧНИХ ДОБАВОК НА ГРУПОВИЙ СКЛАД КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПІКУ

Досліджено вплив різних хімічних добавок на груповий склад кам'яновугільного піку. Встановлено, що хімічні добавки оказують модифікуючу та пластифікуючу дію. Використання в якості добавок до кам'яновугільного піку полівінілхлориду в суміші з антраценовою фракцією робить можливим отримання кам'яновугільного піку із заданими полімерними властивостями.