

УДК 552.57:541.183.03

Адсорбция фенола активными углями, полученными термолизом бурого угля с гидроксидом калия

**Л.Н.Исаева, Ю.В.Тамаркина*,
Д.В.Бован, В.А.Кучеренко**

*Институт физико-органической химии и углехимии НАНУ,
Украина 83114, Донецк, ул. Р.Люксембург, 70 ¹*

Received 02.03.2009, received in revised form 10.03.2009, accepted 25.03.2009

Изучена адсорбция фенола активированными углями, полученными термолизом бурого угля (800 °С, 1 ч) в присутствии гидроксида калия при весовом соотношении КОН/уголь до 2 г/г. Получены изотермы адсорбции фенола для области начальных концентраций 0,01-3 мг/см³. Данные по адсорбции фенола сопоставлены с адсорбционной активностью образцов по отношению к метиленовому голубому и характеристиками пористой системы: величиной удельной поверхности, общим объемом пор и объемом микропор.

Ключевые слова: буроугольные адсорбенты, пористая система, адсорбция фенола.

Одной из важных экологических задач современности является очистка сточных и питьевых вод от различных загрязнителей – экотоксикантов различной природы [1]. К ним относятся ионы тяжелых металлов (свинец, ртуть, кадмий, стронций), полиароматические углеводороды (бензпирен и др.), нефтепродукты, поверхностно-активные вещества [2]. Одни из экотоксикантов – фенол и его производные, попадающие в воду со стоками предприятий органического синтеза и КХЗ. Повышенную опасность представляют хлорфенолы, которые образуются при хлорировании питьевой воды и которые служат исходными веществами при образовании диоксинов – группы трициклических ароматических соединений, отнесенных к разряду наиболее высокотоксичных стой-

ких органических загрязнителей (СОЗ), обладающих мутагенными и канцерогенными свойствами [2]. Поэтому очистка воды от фенола и его производных представляет собой серьезную экологическую задачу. Существующие методы очистки от органических загрязнителей включают биологические, физические, физико-химические, химические и адсорбционные методы [3]. Последние чаще применяются на стадиях доочистки и наиболее эффективны при использовании материалов с высокой адсорбционной активностью. Кроме того, адсорбция достаточно простой технологический процесс и, в отличие от химических и биологических методов, может быть реализована при довольно высоких скоростях потока очищаемых сред.

* Corresponding author E-mail address: y_tamarkina@rambler.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

Для адсорбции фенола и его производных используют различные вещества (апатиты, цеолиты, глины), но наиболее часто применяют углеродные адсорбенты. Их получают из различных предшественников (лигнин, древесина, ископаемые угли) методами физической или химической активации [4]. Один из часто применяемых методов химической активации – термолиз углеродсодержащего предшественника в присутствии гидроксидов натрия или калия [5]. С его помощью получают материалы с большой поверхностью и развитой микропористостью из углей разной степени метаморфизма [6]. Этот метод показал свою эффективность и в случае конверсии бурого угля Александрийского месторождения (Украина) в материалы с высокой адсорбционной активностью по отношению к метиленовому голубому и йоду [7, 8].

Настоящая работа посвящена изучению адсорбционной активности буроугольных адсорбентов по отношению к фенолу с целью определения их применимости для очистки воды от органических экотоксикантов, в частности, для обесфеноливания сточных вод.

Экспериментальная часть

Серия активированных углей получена термолизом предварительно импрегнированного гидроксидом калия образца бурого угля (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 водным раствором КОН (50 %) выдерживали 24 ч при комнатной температуре, затем высушивали до постоянной массы при 110-120 °С. Объем щелочного раствора выбирали таким, чтобы после высушивания создать заданное соотношение щелочь/уголь

($R_{кон}$), выражаемое в граммах КОН на 1 г сухого угля. Соотношение КОН / уголь варьировали в пределах $R_{кон} = 0,05 - 2,0$ г/г. Активированный уголь, полученный из исходного БУ, обозначен как АУ. Образцы, полученные в присутствии КОН, обозначены как АУ-К($R_{кон}$). Например, АУ-К(0,9) означает образец активированного угля, полученный термолизом бурого угля с гидроксидом калия при $R_{кон}=0,9$ г/г.

Термолиз включал период неизотермического нагревания (4 град/мин) до 800 °С в атмосфере аргона, изотермическую выдержку (1 ч, 800 °С) и быстрое охлаждение. АУ выделяли отмывкой твердых продуктов термолиза от щелочи [8].

Для образцов регистрировали изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К (прибор Quantachrome Autosorb 6B), по которым определяли характеристики пористой системы АУ (условия предварительной дегазации: 200 °С, 20 ч, вакуум).

Для расчета параметров пористой системы АУ и АУ-К были использованы метод БЭТ [9] в области изотермы, ограниченной диапазоном $(P/P_0)=0,05-0,20$, и метод Дубинина-Радushкевича (DR-метод) [10]. Для характеристики пористой системы адсорбентов использованы следующие параметры: $S_{БЭТ}$ (м²/г) – величина удельной поверхности, V_{Σ} (см³/г) – общий объем пор, V_{mi} (см³/г) – объем микропор.

Адсорбционную активность по метиленовому голубому ($A_{мг}$, мг/г) определяли стандартным методом [11].

Адсорбцию фенола из водных растворов образцами АУ проводили при комнатной температуре (20±2 °С) следующим образом. Навеску высушенного образца АУ или АУ-К (0,1 г) вводили в раствор фенола (50 см³) с заданной начальной концентрацией C_0 (от 0,01 до 3 мг/см³) и перемешивали, варьируя время

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 (12 % NH₄Cl в 6 % NH₄OH, pH = 10) и 2 см³ 2 %-ного раствора 4-аминоантипирина, перемешивали, добавляли 2 см³ 8 %-ного раствора гексаацетиоферрата 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 [12] (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_{ϕ} , мг/г угля) рассчитывали по формуле $A_{\phi} = (C_0 - C_p) 50 / m$, где C_0 – концентрация исходного раствора фенола, мг/см³; C_p – концентрация фенола после адсорбции, мг/см³; 50 – объем раствора фенола, см³; m – навеска угля, г. Погрешность определения величины адсорбции фенола в области концентраций $C_0 \leq 0,1$ г/см³ составляет 5,5 %, при $C_0 = 0,1-3,0$ г/см³ – 10 % относительных.

Результаты и обсуждение

При комнатной температуре адсорбция фенола протекает достаточно быстро (рис. 1). Для полученных в настоящей работе буроугольных АУ адсорбционное равновесие достигается за 0,5–1,5 ч (при $C_p \leq 3,0$ мг/см³), поэтому во всех последующих опытах принято постоянное время – 1,5 ч. Кинетика адсорбции для АУ-К(1,0) удовлетворительно описывается уравнением кинетики I-го порядка (рис. 1, линия 2). Эффективная константа скорости (k_0) составляет $k_0 = 0,076$ мин⁻¹. Это ниже, чем для образца АУ-К(0,9) ($k_0 = 0,13-0,14$ мин⁻¹) для

диапазона $C_p \leq 0,1$ мг/см³, но выше, чем значение $k_0 = 0,09$ мин⁻¹ для более высоких значений C_p . [13]. Для образца АУ-К(1,5), полученного при большем соотношении КОН / уголь, константа скорости еще ниже ($k_0 = 0,052$ мин⁻¹). Для сравнения: активированные угли из древесины поглощают фенол быстрее, например адсорбционное равновесие углей марок БАУ и ДООУ достигается за 7 и 12 мин соответственно [14]. С другой стороны, для образцов иного генезиса адсорбционное равновесие устанавливается через 1–10 суток. Например, для углерода на цеолите – 3 суток [15], для АУ из углей средней степени метаморфизма – 10 суток [16].

Типичная изотерма (20 °С) адсорбции фенола представлена на рис. 2 (линия 1). С увеличением концентрации адсорбционная емкость данного образца возрастает и приближается к максимальному значению $A_{\phi} = 240 \pm 15$ мг/г. В интервале равновесных концентраций $C_p = 0,05-2$ мг/см³ изотерма адсорбции удовлетворительно описывается уравнением Фрейндлиха: $A_{\phi} = 228 C_p^{0,49}$ ($R^2 = 0,99$) (рис. 2, линия 2). Для другого образца, например АУ-К(0,9), уравнение Фрейндлиха применимо для большего интервала концентраций ($C_p = 0,03-2,5$ мг/см³), зависимость описывается уравнением $A_{\phi} = 285 C_p^{0,31}$ ($R^2 = 0,99$) [13]. Такое уравнение адсорбции обычно наблюдается в случае неоднородной поверхности, сильного взаимодействия между адсорбированными молекулами фенола и взаимодействия фенола с поверхностными ОН-кислотными группами. Их существование на поверхности буроугольных адсорбентов, полученных термолизом с КОН, экспериментально определено в работе [17] и составляет $(0,14 \pm 0,02)$ г-экв/кг.

Максимальная адсорбционная емкость буроугольных адсорбентов достигается при равновесных концентрациях фенола в интервале $C_p = 1,5-3$ мг/см³ (рис. 2). При $C_p > 2$ мг/см³

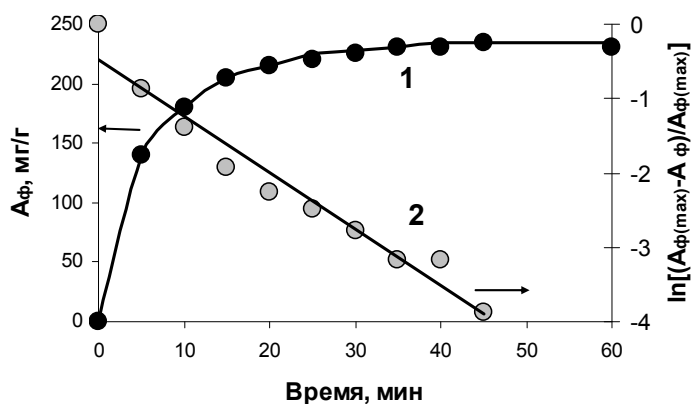


Рис. 1. Кинетика адсорбции фенола активированным углем АУ-К (1,0) при $C_0 = 2,5 \text{ мг/см}^3$: 1 – кинетическая кривая, 2 – анаморфоза кинетической кривой 1

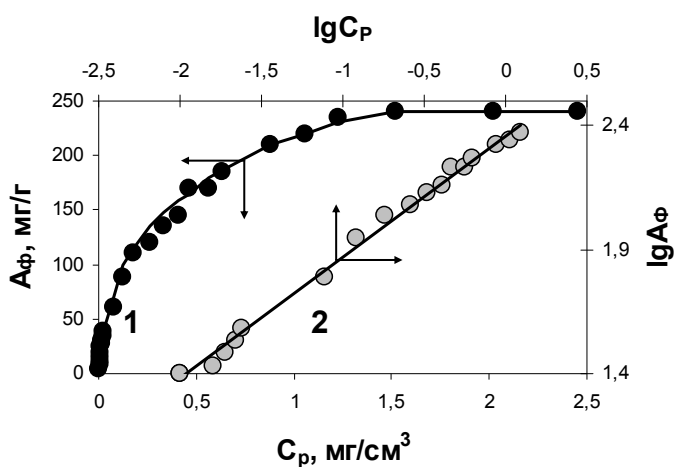


Рис. 2. Изотерма адсорбции фенола (1) и выполнимость уравнения Фрейндлиха (2) для образца АУ-К(1,0)

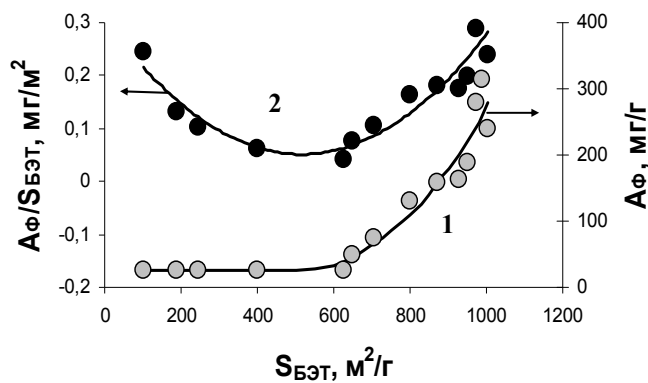


Рис. 3. Зависимость максимальной емкости A_ϕ (1) и удельной емкости $A_\phi / S_{\text{БЭТ}}$ (2) от величины удельной поверхности активированных углей

Таблица. Характеристики пористой системы и адсорбционной активности активированных углей

$R_{\text{кон}},$ г/г	$Y,$ %	$S_{\text{БЭТ}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мн}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$A_{\text{ф}},$ мг/г	$A_{\text{мг}},$ мг/г
0	43,1	245	0,127	0,092	25	49
0,05	46,7	101,6	0,061	0,037	25	47
0,1	47,8	190,5	0,104	0,061	25	49
0,2	44,3	625,7	0,322	0,230	25	49
0,3	40,0	707	0,376	0,261	75	51
0,6	35,8	928	0,515	0,345	163	137
1,0	31,0	1005	0,550	0,380	240	197

максимум емкости по фенолу достигается для любого из образцов АУ-К, полученных в интервале $R_{\text{кон}}$ до 2,0 г/г.

На рис. 3 приведена зависимость максимальной емкости $A_{\text{ф}}$ от величины удельной поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ для серии АУ-К при разных $R_{\text{кон}}$. Образцы АУ, имеющие $S_{\text{БЭТ}} \leq 625 \text{ м}^2/\text{г}$, обладают низкой активностью по отношению к фенолу ($A_{\text{ф}} \leq 25 \text{ мг/г}$). Такая поверхность достигается в условиях щелочной активации при $R_{\text{кон}}$ до $\leq 0,1 \text{ г/г}$. С ростом $S_{\text{БЭТ}}$ от 700 до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ величина $A_{\text{ф}}$ существенно возрастает, достигая максимального значения $A_{\text{ф}} = 240 \pm 15 \text{ мг/г}$.

С увеличением соотношения щелочь/уголь в продукте развивается пористая система (таблица). На зависимостях объема пор от $R_{\text{кон}}$ прослеживается такой же эффект, как и на зависимостях $S_{\text{БЭТ}}$ от $R_{\text{кон}}$ и выхода Y от $R_{\text{кон}}$ [18]. Эффект проявляется в том, что с ростом соотношения $R_{\text{кон}}$ общий объем пор и объем микропор вначале снижаются до минимума при $R_{\text{кон}} = 0,1 \text{ г/г}$, а затем растут.

Заметный рост величины $A_{\text{ф}}$ начинается у образцов АУ-К с $S_{\text{БЭТ}} \geq 700 \text{ м}^2/\text{г}$, т.е. для образцов, у которых достаточно развита микропористость и высока доля микропор ($V_{\text{мн}}/V_{\Sigma} = 0,69 \pm 0,02$). Для интервала соотношений $R_{\text{кон}} = 0,2\text{--}1,0 \text{ г/г}$ зависимости $A_{\text{ф}}$ от $V_{\text{мн}}$ и V_{Σ} имеют характер, близкий к линейному (рис. 4), они могут быть описаны уравне-

ниями $A_{\text{ф}} = 1343V_{\text{мн}} - 282$ ($R^2 = 0,98$) и $A_{\text{ф}} = 853V_{\Sigma} - 250$ ($R^2 = 0,96$).

Как правило, чем больше величина поверхности образцов АУ-К, тем выше их адсорбционная активность. Это справедливо как для метиленового голубого, так и для фенола, но взаимосвязь между этими двумя параметрами имеет сложный характер (рис. 5). Выделяются два участка: рост $A_{\text{ф}}$ при $A_{\text{мг}} = \text{const}$ и примерно пропорциональный рост величин $A_{\text{ф}}$ и $A_{\text{мг}}$.

Пока трудно объяснить относительно низкую и одинаковую адсорбционную активность по отношению к фенолу тех буроугольных адсорбентов, у которых величина удельной поверхности $S_{\text{БЭТ}} \leq 600 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 3). Это может быть связано с природой поверхностных центров, структура и концентрация (а следовательно, и адсорбционная активность) которых меняются при варьировании соотношения КОН/уголь. Особенно сильны эти изменения в интервале $R_{\text{кон}} = 0,2\text{--}1,0 \text{ г/г}$ (интервал $S_{\text{БЭТ}} = 600\text{--}1000 \text{ м}^2/\text{г}$). Также пока не ясны причины различий в адсорбционной активности АУ по отношению к фенолу и метиленовому голубому (рис. 5). С учетом того, что диаметр молекулы фенола (0,8 нм) меньше максимального размера молекулы метиленового голубого (1,71 нм), значимым будет не только структура поверхностных центров, но и доступность поверхности микропор для адсорбата.

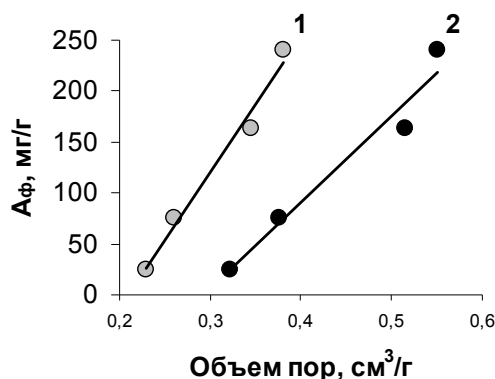


Рис. 4. Максимальная адсорбция фенола, как функция объема микропор (1) и общего объема пор (2)

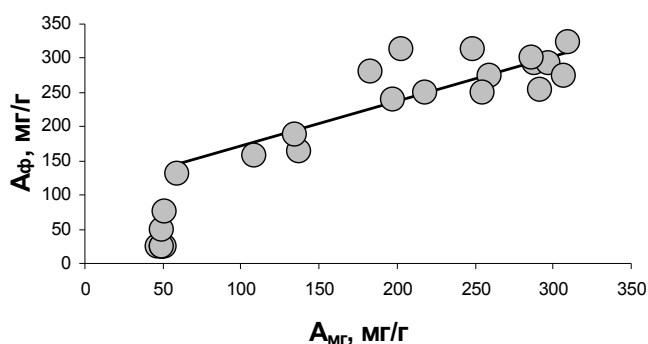


Рис. 5. Адсорбционная активность по фенолу как функция адсорбционной емкости по метиленовому голубому

Весьма вероятно, что условия щелочной обработки и термолиза будут определять активность поверхностных центров адсорбента,

что может быть основой получения активированных углей с заранее заданными адсорбционными характеристиками.

Благодарность

Авторы выражают глубокую признательность научному сотруднику Института сорбции и проблем эндозоологии НАНУ Николаю Николаевичу Цыбе за выполненные им на приборе Quantachrome Autosorb 6В адсорбционные исследования синтезированных нами активированных углей.

Список литературы

1. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / Под ред. В.В. Гончарука. Киев: Наукова думка, 2005. 324 с.
2. Безак-Мазур Е., Шендрік Т.Г. Транскордонні проблеми токсикології довкілля. Донецьк: ГП «Донбассинформ», 2008. 300 с.
3. Алексеев Е.В. Физико-химическая очистка сточных вод. М.: Ассоциации строительных вузов, 2007. 248 с.

4. Marsh H., Rodrigues-Reinoso F. Activated carbon. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2006. 536 p.
5. Chunlan L., Shaoping X., Yixiong G. Shuqin L., Changhou L. Effect of pre-oxidation of petroleum cokes on chemical activation process with KOH. *Carbon*. 2005. V. 43, №11. P. 2296-2301.
6. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. М.: Химия, 1976. 192 с.
7. Lillo-Rodenas M.-A., Juan-Juan J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides. *Carbon*. 2004. V. 42. P. 1371-1375.
8. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А. Получение углеродных нанопористых материалов. Тези доповідей XVII Української конференції з неорганічної хімії. Львів (Україна), 15-19 вересня 2008, Львів, 2008. С.56.
9. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*. 1938. V. 60, № 2. P. 309-319.
10. Дубинин М.М., Радущкевич Л.В. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей // *Доклады АН СССР*. 1947. Т.55. № 4. С.331-334.
11. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. 2 с.
12. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производств сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.
13. Исаева Л.Н., Симонова В.В., Тамаркина Ю.В., Бован Д.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. Адсорбция фенола химически активированным бурым углем // *Праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія*. 2009. Випуск 12(144). С.122-127.
14. 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.
15. Fabing Su, Lu Lv, Tee Meng Hui, Zhao X.S. Phenol adsorption on zeolite-templated carbons with different structural and surface properties. *Carbon*. 2005. V.43, № 6. P.1156-1164.
16. Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., López-Ramón M.V., Carrasco-Marin F. Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal. *Carbon*. 1995. V.33. № 6. P.845-851.
17. Тамаркина Ю.В., Бован Л.А., Кучеренко В.А. Изменение молекулярной структуры бурого угля при термолизе в присутствии щелочи // *Вопросы химии и химической технологии*. 2008. № 5. С.77-81.
18. 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.

Phenol Adsorption on Active Carbons Prepared under Thermolysis of Brown Coal with Potassium Hydroxide

**Lubov N. Isaeva, Yuliya V. Tamarkina,
Denis V. Bovan and Vladimir A. Kucherenko**
*L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic
and Coal Chemistry, NAS of Ukraine
70 R. Luxemburg st, Donetsk, 83114 Ukraine*

It was studied phenol adsorption on activated carbons prepared under thermolysis (800°C, 1h) of brown coal with potassium hydroxide at KOH/coal weight ratio up to 2 g/g. Phenol adsorption isotherms were obtained within the range of 0.01-3 mg/cm³ initial concentrations. Phenol adsorption data were compared with adsorption activity of carbons with respect to methylene blue and pore system characteristics: specific surface area, total pore volume, and micropore volume.

Keywords: brown coal adsorbents, pore system, phenol adsorption.
