

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Номер 2, 2021

---

---

Термическое растворение углей ряда метаморфизма в антраценовой фракции смолы коксования: анализ корреляционных связей с химико-технологическими свойствами углей <i>П. Н. Кузнецов, В. А. Сафин, Б. Авид, Л. И. Кузнецова, Б. Пурэвсурэн, З. Р. Исмагилов</i>	3
Влияние электрохимической обработки на дисперсный состав гуминовых соединений <i>С. Б. Селянина, А. С. Орлов, И. Н. Зубов, А. В. Канарский, С. В. Гаврилов, Ю. Г. Хабаров</i>	13
Адсорбция некоторых тяжелых металлов на активированных углях ( <i>обзор</i> ) <i>М. Д. Веденяпина, А. Ю. Курмышева, С. А. Кулайшин, Ю. Г. Кряжев</i>	18
Дифференциально-сканирующая калориметрия графита и активированного угля в аргоне <i>А. Н. Лопанов, Е. А. Фанина, Н. В. Нестерова</i>	42
Эффективность теплового удара в термощелочной конверсии ископаемых углей в нанопористые материалы <i>В. А. Саберова, Ю. В. Тамаркина, В. А. Кучеренко</i>	47
Адсорбция салициловой кислоты из водной среды на микропористом гранулированном активированном угле <i>А. К. Ракишев, М. Д. Веденяпина, С. А. Кулайшин, Д. В. Курилов</i>	54
Применение гидротермальной карбонизации для улучшения энергетических свойств торфа <i>К. О. Крысанова, А. Ю. Крылова, В. М. Зайченко</i>	60
Экспериментальное исследование влияния давления на процесс полукоксования бурого угля <i>Д. А. Логинов, А. П. Черных, С. Р. Исламов</i>	67
Правила для авторов	71

---

---

Уважаемые авторы!

Редакция журнала принимает рукописи через авторский портал редакционно-издательской системы издательства *Pleiades Publishing*: <https://publish.sciencejournals.ru>. В редакцию по e-mail: [glin-na@mail.ru](mailto:glin-na@mail.ru) отправляется папка с материалами, оформленная в соответствии с редакционными правилами.

По техническим вопросам, возникающим в ходе использования системы, Вы можете обращаться по адресу: [publishingsystem@sciencejournals.ru](mailto:publishingsystem@sciencejournals.ru).

*Редакция*

УДК 662.7:662.749.33

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ УГЛЕЙ РЯДА МЕТАМОРФИЗМА В АНТРАЦЕНОВОЙ ФРАКЦИИ СМОЛЫ КОКСОВАНИЯ: АНАЛИЗ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ С ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ УГЛЕЙ

© 2021 г. П. Н. Кузнецов<sup>1,2,\*</sup>, В. А. Сафин<sup>1,2,\*\*</sup>, Б. Авид<sup>3,\*\*\*</sup>, Л. И. Кузнецова<sup>1,\*</sup>,  
Б. Пурэвсүрэн<sup>3,\*\*\*</sup>, З. Р. Исмагилов<sup>4,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Институт химии и химической технологии МАН, 13330 Улан-Батор, Монголия

<sup>4</sup> ФГБНУ ФИЦ угля и углехимии СО РАН, 650000 Кемерово, Россия

\*e-mail: kpn@icct.ru

\*\*e-mail: vsafin@sfu-kras.ru

\*\*\*e-mail: avidmas@gmail.com

\*\*\*\*e-mail: zinfer1@mail.ru

Поступила в редакцию 12.08.2020 г.

После доработки 24.08.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Изучено термическое растворение углей широкого ряда метаморфизма месторождений России и Монголии в среде антраценовой фракции смолы коксования при 380°C. По данным корреляционного анализа установлено, что наиболее надежными характеристиками свойств угля, которые можно использовать при прогнозировании величины конверсии его органической массы в хинолин-растворимые вещества, являются отражательная способность витринита, выход летучих веществ, содержание углерода и температура  $T_{\max}$ , при которой происходит основное выделение летучих веществ при пиролизе. Зависимость конверсии от указанных параметров свойств углей носит экстремальный характер. Наиболее высокие показатели по конверсии имеют среднеметаморфизованные спекающиеся каменные угли с показателем отражения витринита 0,80–0,90, содержанием витринита более 70%, углерода 83–86%, выходом летучих веществ 35–39% и с температурой  $T_{\max} = 465–475^\circ\text{C}$ .

Ключевые слова: уголь, терморастворение, конверсия, корреляционный анализ

DOI: 10.31857/S0023117721020031

### ВВЕДЕНИЕ

Производство углеродных материалов и композитов в большой степени основано на использовании ароматических соединений и их смесей. Потребности в производных моноциклической ароматики обеспечиваются, в основном, нефтехимическими продуктами, а в ди- и в полициклической ароматике преимущественно компонентами каменноугольной смолы [1, 2]. Последняя является побочным продуктом, который в незначительном количестве (3–5%) образуется в процессе коксования каменных углей при производстве металлургического кокса. Большую часть высокотехнологичных углеродных материалов получают с использованием поликонденсированных ароматических углеводородов, которые содержатся в нелетучем остатке каменноугольной

смолы – каменноугольном пеке [2]. Основное количество пека (в РФ около 75%) используется в качестве связующего компонента при приготовлении угольных анодов для электролиза алюминия. Существенное количество потребляется для производства графитированных электродов, кокса, графитированных изделий и деталей для газотурбинных, авиационных, ракетно-космических аппаратов и ядерной техники, конструкционных материалов в автомобилестроении и других областях техники.

Коксование каменных углей – составная часть доменной технологии производства чугуна и стали. В настоящее время сложилось противоречивое переплетение взаимозависимых направлений развития производств чугуна-стали и алюминия. Высокими темпами растет электролизное произ-

водство алюминия с использованием угольных анодов, причем за последние годы спрос на алюминий опережает производство [3]. Быстро растет выплавка чугуна и стали, где до настоящего времени доминирует традиционная доменная технология, в которой металлургический кокс незаменим, так как выполняет целый ряд важных технологических функций: источника тепла, восстановителя железной руды и ряда других ключевых функций [4]. Направления совершенствования этой технологии связаны с радикальным снижением расхода кокса из-за его высокой стоимости (на него приходится почти половина всех затрат на производство металла) и значительных выбросов  $\text{CO}_2$ . В силу этого опережающее развитие получают более перспективные процессы получения металла без применения кокса, такие, как прямое восстановление железной руды водородом, природным газом, восстановительное плавление, плавка в электродуговых печах и др. [4]. Масштабный переход на “безкоксовые” технологии приведет к резкому спаду потребности в коксе и, следовательно, объема выработки каменноугольной смолы и пека, если не будет найдено альтернативного масштабного применения металлургического кокса.

Вместе с тем потребности в каменноугольной смоле и пеке, также требования к их качеству при получении углеродных материалов быстро растут в различных отраслях. Уже сейчас в большинстве стран (за исключением Китая) процесс электролиза алюминия столкнулся с проблемой нехватки пека и его низкого качества. С этой же проблемой может столкнуться и прогрессирующий процесс выплавки высококачественных сталей в электродуговых печах с графитовыми электродами, так как для их приготовления потребуются значительные количества того же каменноугольного пека. Разнонаправленные тенденции производства и потребления каменноугольной смолы и пека, характерные для многих стран, определяют настоятельную необходимость разработки способов получения заменителей, минуя процесс коксования.

Перспективным способом получения заменителей каменноугольной смолы является термическое растворение угля при невысокой температуре. В обзорных статьях [5–8], посвященных анализу данных, опубликованных за последнее десятилетие, отмечалось, что показатели терморастворения углей сложным образом зависят от многих факторов – условий процесса, состава и свойств углей и растворителей, других факторов. В работе [9] представлены данные по терморастворению 56 образцов углей в бинарном растворителе, содержащем дисульфид углерода и N-метил-2-пирролидинон. Выявлена корреляционная связь (с коэффициентом корреляции 0.72) выхода экстракта с содержанием углерода в углях. Вместе с тем отсутствовала корреляция с аналогичным

показателем метаморфизма – выходом летучих веществ. Авторы работы [10] изучали терморастворение углей с содержанием  $C^{daf}$  от 66.0 до 87.6% в среде легкого масла каталитического крекинга. Величина конверсии углей при 350°C линейно возрастала с увеличением  $V^{daf}$  и уменьшением  $C^{daf}$  с коэффициентами корреляции  $R^2 = 0.73$  и  $0.81$  соответственно. По данным [11], выход растворимых продуктов при терморастворении в среде пирена углей с содержанием  $C^{daf}$  от 78 до 90% составлял от 20 до 93%, при этом корреляция с  $C^{daf}$  не наблюдалась. В статье [8] опубликованы данные исследования растворения углей в легком газойле каталитического крекинга и в его смеси с полярным растворителем. Выход экстрактов при 350°C составлял от 30 до 50 мас. % и зависел, в основном, от содержания витринита в углях, а также от содержания в них кислорода [12].

В работах [11, 13, 14] изучали процесс терморастворения различных углей в зависимости от температуры размягчения  $T_{разм}$ , отражающей подвижность молекулярных фрагментов органической массы угля (ОМУ), их способность к релаксации под действием температуры. По полученным данным было сделано заключение [13, 14], что  $T_{разм}$  – важный показатель, способствующий образованию растворимых веществ. Был выполнен корреляционный анализ представленных в статьях [13, 14] данных, который показал, что степень корреляции с  $T_{разм}$  невысока: при описании уравнением линейной регрессии коэффициент корреляции  $R^2$  составлял 0.52. Данные, опубликованные в [10], показывали отсутствие такой связи. Еще ранее в работе [11] было показано, что степень влияния температуры размягчения угля на показатели терморастворения определяется свойствами растворителя. При терморастворении в среде пирена при 390°C увеличение  $T_{разм}$  от 360°C до 420°C приводило к уменьшению степени конверсии углей в растворимые продукты, особенно существенному для углей с  $T_{разм}$  выше 390°C (т.е. выше температуры реакции). Однако в среде более активного растворителя, способного осуществлять сольволиз химических связей в ОМУ, зависимость от  $T_{разм}$  отсутствовала. В обеих реакциях выход растворимых продуктов из углей с  $C^{daf}$  от 78 до 90% сильно различался, при этом корреляция с  $C^{daf}$  не наблюдалась.

В работе [15] была предпринята попытка установления корреляционных взаимосвязей на примере большого массива данных, накопленных в ходе исследований по подбору углей для японской технологии терморастворения с получением беззольного угля *HyperCoal* [12–14]. Данные для 76 образцов различных углей показывали значительные различия в выходе экстрактов, в среде

1-метилнафталина при 360–370°C выходы варьировали от 14 до 82%. Авторы работы [15] не обнаружили значимых корреляционных зависимостей выхода экстракта от таких общепринятых показателей свойств углей, как содержание углерода, кислорода, выход летучих веществ. Значимость корреляционных соотношений удавалось повысить (с коэффициентами детерминации  $R^2$  до 0.59) лишь для ограниченной выборки углей при использовании различных комбинаций показателей, например в виде отношений  $V^{daf}/O^{daf}$  и  $C/H_{ат}$ .

В нашей работе [16] было изучено терморастворение каменных углей в среде различных растворителей угольного и нефтяного происхождения. Было показано, что высокий выход растворимых продуктов в таких растворителях, как смола коксования, антраценовая фракция смолы и тяжелый газойль каталитического крекинга, достигался благодаря сочетанию двух факторов – способности угля переходить в пластическое состояние при сравнительно низкой температуре и жидкофазному состоянию растворителя в условиях реакции. Жидкофазный растворитель обеспечивал диспергирование выделяющейся из угля пластической массы, что предотвращало ее спекание. С другой стороны, растворенные в жидкофазной среде поликонденсированные ароматические молекулы (содержащиеся как в растворителе, так и в пластической массе угля), являющиеся активными переносчиками водорода, обеспечивали эффективную стабилизацию термически генерируемых радикалов.

В целом из результатов анализа опубликованных данных следует, что способность углей к растворению при невысокой температуре находится в сложной зависимости от свойств углей и растворителей. Выводы разных авторов часто противоречивы, что может быть связано как с особенностями условий осуществления реакций, так и со специфичностью взаимодействий полифункциональных фрагментов угля с молекулами растворителя, природа которых мало изучена. Во многих опубликованных статьях приводятся неполные сведения о свойствах используемых углей, растворителей, условиях проведения реакций, что затрудняет анализ полученных данных.

В настоящей статье на примере достаточно широкой серии образцов углей, хорошо охарактеризованных по химическому составу и химико-технологическим показателям, проведено системное исследование взаимосвязей с показателями процесса терморастворения при 380°C в среде антраценовой фракции смолы коксования с использованием статистических методов обработки данных.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы углей отбирали на месторождениях Кузнецкого бассейна, на Бородинском, Латынцевском и Саяно-Партизанском месторождениях Канско-Ачинского бассейна, Черемховском месторождении Иркутского бассейна, Каа-Хемском и Чаданском месторождениях республики Тыва. В Монголии угли были отобраны на месторождениях Багануур, Шиве-Овоо, Тавантолгой и Нариинсухайт. Всего выборка включала 18 образцов бурых и различных каменных углей.

Технический анализ углей проводили в соответствии со стандартными методиками. Сушку углей осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 52911-2013, зольность по ГОСТ Р 55661-2013 (ИСО 1171:2010). Для элементного анализа использовали анализатор “FlashEATM1112”. Содержание кислорода рассчитывали по разности. Петрографический анализ выполняли по ГОСТ Р 55662-2013 на автоматизированном комплексе “SIAMS-620” в среде масляной иммерсии. Подсчет микрокомпонентов производился автоматически при увеличении в отраженном свете в 300 раз. Пластометрические свойства углей определяли по ГОСТ 1186-2014. Термогравиметрическое исследование углей проводили на термоанализаторе *STA 449 F1 Jupiter* (NETZSCH, Германия) в корундовых тиглях в потоке аргона.

Термическое растворение углей осуществляли в стальных автоклавах объемом 80 мл при температуре 380°C и автогенном давлении. В качестве растворителя-пастообразователя использовали антраценовую фракцию смолы коксования (АФСК). В автоклав загружали 4 г сухого угля (фракция 0.5–0.25 мм) и 8 г растворителя, продували азотом и проверяли на герметичность. Автоклавы помещали (одновременно 3 шт.) во вращающуюся песчаную баню, обогреваемую электрической печью. Температура контролировалась автоматически, колебания температуры не превышали  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Время реакции составляло 1 ч после достижения температуры 380°C. Скорость вращения песчаной бани с автоклавами составляла 90 об/мин, что обеспечивало эффективное перемешивание реакционной смеси и безградиентные условия реакции по температуре и концентрации реагирующих веществ.

После завершения процесса автоклавы охлаждали при непрерывном вращении. Газообразные продукты собирали в газосборнике. Содержимое автоклава количественно извлекали, переносили на бумажный фильтр, который помещали в аппарат Сокслетта для исчерпывающей экстракции толуолом. Толуол-нерастворимый остаток экстрагировали хинолином по ГОСТ 10200-83, промывали гептаном для полного извлечения хинолина, сушили, взвешивали и определяли зольность. Конверсию органической массы угля

**Таблица 1.** Перечень отобранных углей и результаты определения элементного состава

Шифр угля	Марка угля	Месторождение или шахта/разрез	Элементный состав, мас. % на <i>daf</i>					Н/С <sub>ат</sub>
			С	Н	N	S	O*	
BC1	Б	Латынцевское	72.0	5.1	1.1	0.3	21.5	0.85
BC2	Б	Бородинское	71.0	4.9	0.7	0.3	23.1	0.83
BC3	Д	Черемховское	76.2	5.5	1.4	0.7	16.2	0.87
BC4	Г	Саяно-Партизанское	75.7	5.1	1.7	0.6	17.5	0.81
PT1	Г	Каа-Хемское	78.0	6.2	1.2	0.3	14.7	0.95
PT2	ГЖ	Чаданское	84.7	5.5	1.3	0.6	7.9	0.78
KB1	Г	ш. Польшаевская	82.9	6.0	2.3	0.30	8.5	0.87
KB2	ГЖ	ш. Усковская	85.4	5.9	1.1	0.30	7.3	0.83
KB3	ГЖ	ш. Распадская	86.6	5.7	1.0	0.70	6.0	0.79
KB4	ГЖ	ш. им. С.М. Кирова	85.5	6.1	1.1	0.30	7.0	0.86
KB5	ГЖ	Разрез Распадский	86.7	5.5	1.1	1.20	5.5	0.76
KB6	Ж	ш. Ерунаковская	87.5	5.6	0.9	0.50	5.5	0.77
KB7	К	ш. ООО Участок Коксовый	90.0	4.6	2.0	1.40	2.0	0.61
KB8	ОС	ш. ООО Участок Коксовый	89.6	4.8	1.9	0.30	3.4	0.64
PM1	Б	Багануур	70.9	5.2	1.0	0.5	22.4	0.88
PM2	Д	Шиве-Овоо	73.1	4.3	1.0	0.9	20.7	0.71
PM3	ГЖ	Нариинсухайт	84.4	4.7	1.6	1.0	8.3	0.67
PM4	КЖ	Тавантолгой	87.8	5.2	1.2	0.4	5.4	0.71

\* Содержание кислорода рассчитано по разности.

определяли по изменению массы хинолин-нерастворимого остатка и по изменению его зольности по формуле:

$$\text{Конверсия} = \frac{1 - A_0^d / A_{OI}^d}{1 - A_0^d / 100} \times 100,$$

где  $A_0^d$  — зольность исходного угля, а  $A_{OI}^d$  — зольность хинолин-нерастворимого остатка. Определения проводились не менее чем из двух–трех параллельных опытов по терморастворению. Расхождения в величинах конверсии, рассчитанных разными способами, не превышали 4%. В статью приведены средние значения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Антраценовая фракция имела следующий элементный состав (мас. %): углерода 87.6; водорода 5.2; азота, кислорода и серы в сумме 7.2. При программированном нагреве выделение летучих веществ начиналось около 150°C, максимальная скорость потери массы наблюдалась при 290–295°C.

Компонентный состав антраценовой фракции достаточно хорошо изучен. Она содержит фенантрен (20–25 мас. %), антрацен (5–6 мас. %), нафталин и метилнафталины (около 7 мас. %), аценафтен (5 мас. %), пирен (4–6 мас. %), другие

поликонденсированные ароматические соединения. Гетероциклические азотсодержащие соединения представлены в основном карбазолом (5–6 мас. %), а также хинолином (0.5 мас. %). Кислород и сера входят в состав производных нафтала (2–3%), различных замещенных производных бензофурана и бензотиофена. Указанные гетероциклические соединения обладают сольватирующими свойствами по отношению к компонентам угля.

Результаты технического анализа углей, их химический состав и химико-технологические показатели приведены в табл. 1 и 2. Содержание углерода составляло от 71.0 до 90.0%, кислорода от 23.1 до 2.0%, выход летучих веществ от 45.5 до 19.4%. Угли имели относительно низкое содержание серы, азота, небольшое количество минеральных веществ (менее 10%, за исключением двух образцов), что минимизирует возможное влияние отмеченных показателей на протекание процесса терморастворения.

Все отобранные образцы углей относятся к витринитовому типу с содержанием витринитового компонента более 70% (за исключением двух высокометаморфизованных образцов KB7 и KB8 с содержанием витринита 61 и 60%) с показателями отражения витринита  $R_{o,r}$  от 0.41 до 1.47%. Толщина пластического слоя в спекающихся ка-

Таблица 2. Результаты технического анализа, физико-химических характеристик и конверсии отобранных углей

Шифр угля	Марка	$A^d$ , мас. %	$V^{daf}$ , мас. %	$R_{o,r}$ , %	$V_l$ , %	$y^*$ , мм	$T_{max}$ , °C	Конверсия ОМУ, мас. %
Угли Восточной Сибири								
BC1	Б	7.7	44.8	0.43	80	0	447	34
BC2	Б	6.5	44.7	0.47	73	0	441	25
BC3	Д	18.7	45.5	0.56	81	0	452	35
BC4	Г	7.5	44.0	0.61	79	10	—	45
Угли Республики Тыва								
PT1	Г	8.2	45.2	0.66	82	15	451	46
PT2	ГЖ	5.6	35.8	0.77	85	21	478	69
Угли Кузнецкого Бассейна								
KB1	Г	5.7	42.3	0.71	96	10	459	70
KB2	ГЖ	3.4	38.7	0.80	85	18	467	83
KB3	ГЖ	6.3	38.7	0.91	87	25	466	86
KB4	ГЖ	3.8	40.6	0.68	93	24	456	77
KB5	ГЖ	9.6	38.4	0.85	80	18	466	86
KB6	Ж	11.2	34.5	0.93	82	30	481	69
KB7	К	7.0	19.4	1.47	61	13	510	14
KB8	ОС	6.1	20.6	1.41	60	9	501	12
Угли Республики Монголия								
PM1	Б	5.1	44.7	0.41	73	0	437	27
PM2	Д	18.7	44.8	0.46	71	0	438	14
PM3	ГЖ	6.8	36.1	0.74	80	10	477	67
PM4	КЖ	8.2	27.7	1.12	79	16	490	54

\* Толщина пластического слоя.

менных углях составляла от 9 до 30 мм. Для подавляющего большинства образцов выделение пластической массы в пластометрическом аппарате начиналось при температурах не выше 380–390°C.

В целом в результате аналитических определений получена достаточно полная характеристика состава и химико-технологических свойств углей, установлена хорошая взаимосогласованность показателей.

Был проведен корреляционный анализ взаимосвязей между различными классификационными показателями, выведенные уравнения регрессии характеризовались высокими коэффициентами детерминации. Наиболее тесная связь отмечена между такими основными технологическими показателями, как  $C^{daf}$ ,  $V^{daf}$  и  $R_{o,r}$  (рис. 1). Связи между  $C^{daf}-V^{daf}$  и  $C^{daf}-R_{o,r}$  описывались экспоненциальными уравнениями регрессии с коэффициентами детерминации  $R^2$  0.95 и 0.94 соответственно. Показатели  $V^{daf}$  и  $R_{o,r}$  связаны уравнением линейной регрессии с коэффициентом корреляции  $R^2 = 0.96$ .

Термическую устойчивость углей характеризовали по температуре  $T_{max}$ , при которой происходил основной этап выделения летучих веществ при пиролизе. Рисунок 2 показывает, что взаимосвязи между  $T_{max}$  и  $C^{daf}$  и  $R_{o,r}$  и  $V^{daf}$  хорошо описываются экспоненциальными и полиномиальными уравнениями регрессии с коэффициентами детерминации  $R^2$  не менее 0.88. Полученные химико-технологические показатели и установленные взаимосвязи отражают стадии углефикации отобранных образцов.

При термическом растворении углей в среде антраценовой фракции при 380°C газообразные продукты образовывались в незначительном количестве, что не позволяло количественно определить компонентный состав. По данным материального баланса, который ранее [16] был определен в опытах с автоклавом объемом 2 л, выход газов (преимущественно  $CO_2$ ) при 380°C не превышал 0.5%. Основной продукт реакции, извлекаемый из автоклава с выходом не менее 97%, представлял собой при комнатной температуре пластичную или твердую массу, содержащую смесь растворившегося угля, не растворившегося

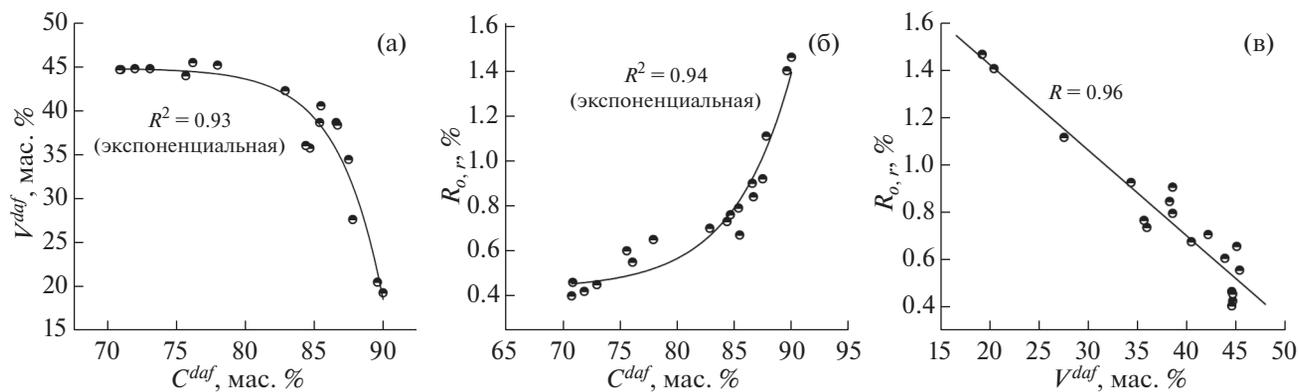


Рис. 1. Взаимосвязь между значениями показателей  $C^{daf}$ ,  $V^{daf}$  и  $R_{0,r}$  для различных углей.

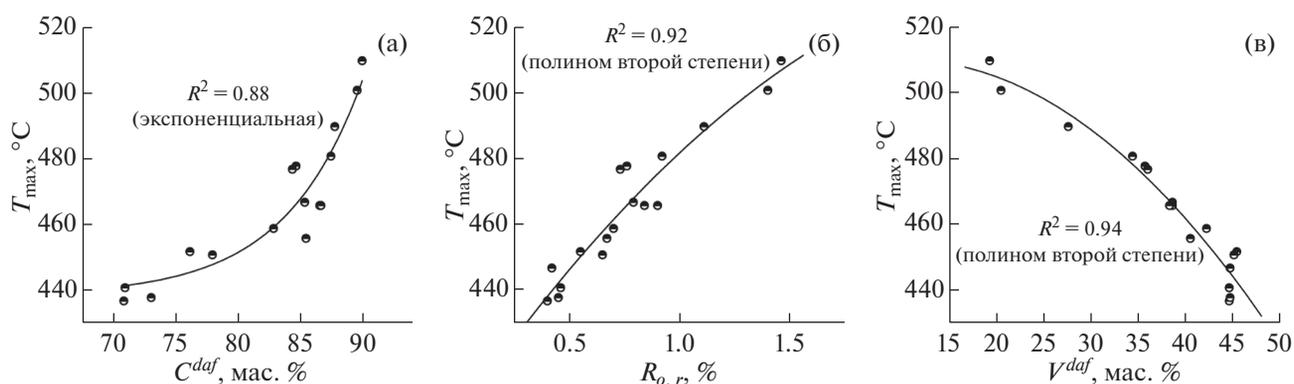


Рис. 2. Взаимосвязь между значениями показателей  $C^{daf}$ ,  $V^{daf}$  и  $R_{0,r}$  и температурой  $T_{max}$  основной стадии термического разложения углей.

остатка с зольными веществами и растворителя. На потери и легколетучие вещества приходилось не более 3%.

Данные по элементному и групповому составу продуктов, полученных из представительных образцов углей, приведены в табл. 3. Доля веществ, не растворимых в толуоле ( $\alpha_2$ -фракция), состав-

ляла от 23 до 32%, не растворимых в хинолине ( $\alpha_1$ -фракция) – от 9.8 до 26.8%. Наибольшее количество нерастворимой  $\alpha_1$ -фракции содержалось в продуктах из бурых углей и из высокометаморфизованных каменных углей.

При корреляционном анализе конверсия угля была выбрана в качестве ключевого показателя

Таблица 3. Показатели состава пекоподобных продуктов, полученных в реакции терморазложения углей при 380°C

Уголь	Содержание нерастворимых веществ, мас. %		Элементный состав, мас. % на $daf$				
	$\alpha_1$ -фракция	$\alpha_2$ -фракция	С	Н	Н	С	О
ВС1	20	32	–	–	–	–	–
РТ1	17	26	89.2	5.5	1.4	0.7	3.2
РТ2	10	23	89.8	5.5	1.4	0.8	2.5
КБ6	9.8	26.8	89.9	5.4	1.9	0.6	2.2
КБ7	26.8	29.1	–	–	–	–	–
РМ2	13.5	29.0	–	–	–	–	–

Примечание.  $\alpha_1$ -Фракция – хинолин-нерастворимые вещества;  $\alpha_2$ -фракция – толуол-нерастворимые вещества.

**Таблица 4.** Коэффициенты детерминации корреляционных соотношений между конверсией ОМУ и аналитическими показателями свойств углей

Аналитический параметр	Единица измерения	Функция, степень полинома	$R^2$
Содержание углерода	мас. % на <i>daf</i>	Полином, 2	0.57
		Полином, 3	0.88
Содержание водорода	мас. % на <i>daf</i>	Линейная	0.44
		Полином, 2	0.43
		Полином, 3	0.49
Содержание кислорода	мас. % на <i>daf</i>	Полином, 2	0.48
		Полином, 3	0.77
Н/С	атомное соотношение	Полином, 2	0.34
		Полином, 3	0.36
О/С	атомное соотношение	Полином, 2	0.42
		Полином, 3	0.77
Выход летучих веществ	мас. % на <i>daf</i>	Полином, 2	0.78
		Полином, 3	0.87
Содержание витринита	%	Линейная	0.61
		Полином, 2	0.62
		Полином, 3	0.71
Коэффициент отражения витринита, $R_{o,r}$	%	Полином, 2	0.85
		Полином, 3	0.85
		Гаусса	0.92
Температура $T_{\max}$	°С	Гаусса	0.92
Толщина пластического слоя	мм	Линейная	0.51

процесса, поскольку отражала ту часть ОМУ, которая способна переходить в растворимое состояние. Величины конверсии варьировали от 12 до 86% в зависимости от типа угля (табл. 2). Линейный регрессионный анализ был использован как базовый при построении зависимостей конверсии углей от их химико-технологических свойств — химического состава и показателей технического, петрографического и пластометрического анализа как факторов, влияющих на протекание процесса. Далее полиномиальный порядок уравнений парной корреляции увеличивали с целью повышения точности прогноза. Когда экстремальный характер корреляционной модели следовал из предварительно построенного точечного графика, анализировались квадратичная и другие регрессионные модели.

В табл. 4 приведены результаты корреляционного анализа. Линейные регрессионные уравнения, в большинстве своем, демонстрировали слабые коэффициенты детерминации. Увеличение степени регрессионного полинома приводило к увеличению коэффициентов детерминации практически для всех представленных регрессионных зависимостей.

Графически зависимости величины конверсии углей от основных показателей их свойств с соответствующими коэффициентами детерминации представлены на рис. 3. Графики показывают экстремальную зависимость конверсии от содержания углерода  $C^{daf}$ , выхода летучих веществ  $V^{daf}$ , коэффициента отражения витринита  $R_{o,r}$  и от температуры  $T_{\max}$  основного разложения при пиролизе с достаточно высокими коэффициентами детерминации ( $R^2$  не менее 0.87). Зависимость конверсии от содержания углерода с максимумом при  $C^{daf}$  около 85% близка к результатам, полученным в работе [9]. С другой стороны, данные, опубликованные в [15] вовсе не показывали значимых взаимосвязей между конверсией углей в среде 1-метилнафталина как с содержанием углерода, так и с выходом летучих веществ.

Наиболее тесная связь конверсии получена с коэффициентом отражения витринита  $R_{o,r}$  (рис. 3, в), который является надежным индикатором степени метаморфизма, и с температурой максимального разложения углей при пиролизе (рис. 3, д). Наилучшим образом экстремальные зависимости описываются симметричной функцией Гаусса с коэффициентом детерминации  $R^2 = 0.92$ . Следует при этом заметить, что показа-

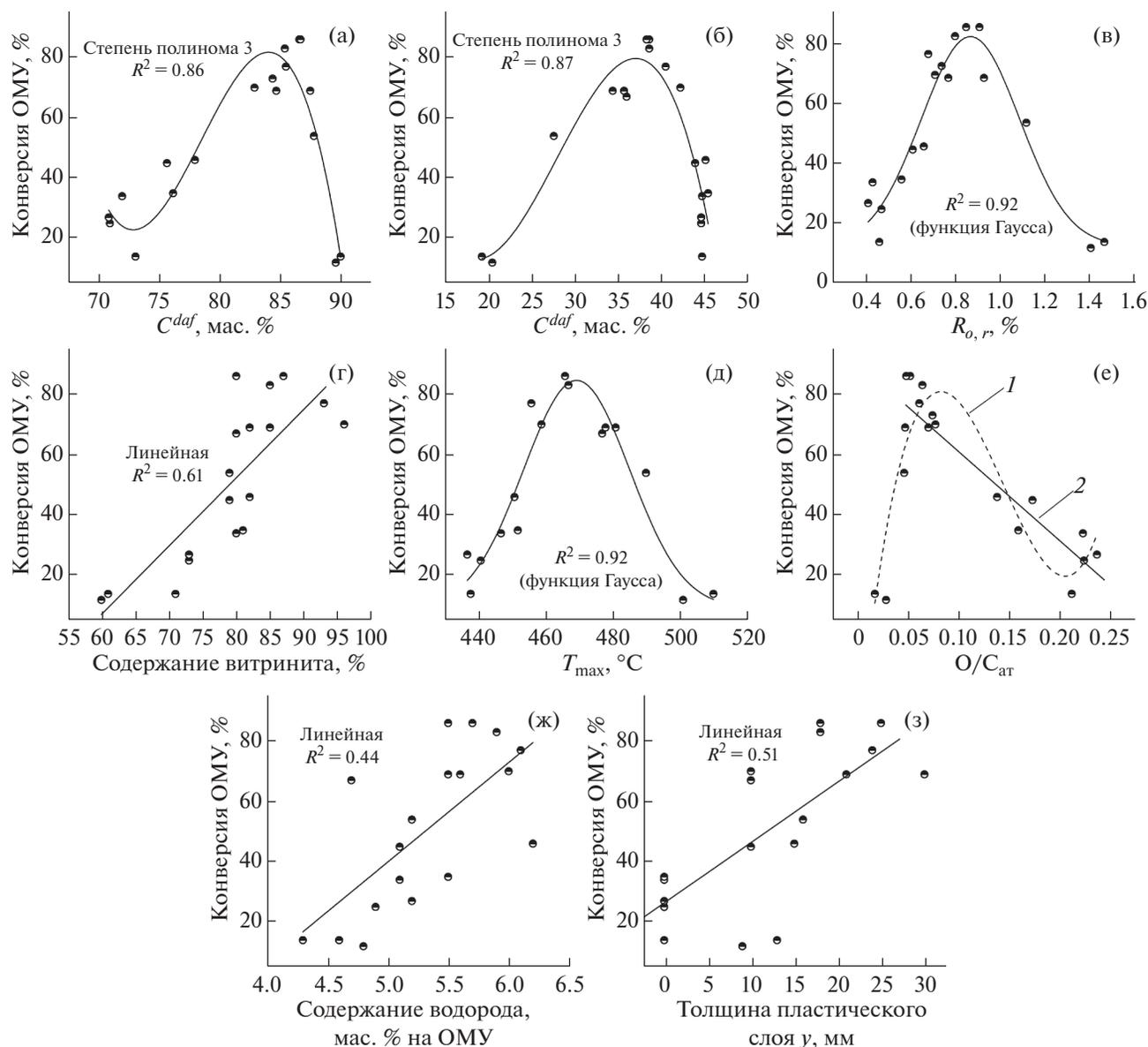


Рис. 3. Взаимосвязь между конверсией углей при терморазворении показателями их состава и химико-технологических свойств.

тель  $R_{o,r}$  характеризует свойства только витринитового микрокомпонента углей. Так как петрографические компоненты значительно различаются по своей реакционной способности, прогностический показатель  $R_{o,r}$  может быть применен только к углям витринитового типа. В нашей выборке его содержание составляло более 70% (за исключением двух образцов с содержанием 60%, табл. 2). Данные на рис. 3, г показывают, что конверсия угля возрастает с увеличением содержания витринита, при описании зависимости уравнением линейной регрессии коэффициент корреляции составлял  $R^2 = 0.61$ , в случае полинома третьей степени повышался до  $R^2 = 0.71$ . Отно-

сительно невысокий коэффициент корреляции, по-видимому, связан с влиянием на процесс других показателей свойств углей.

Многие химические и технологические свойства углей связывают с содержанием в них кислорода и водорода [12]. Полученные данные свидетельствуют о слабой корреляции между конверсией органической массы угля и величинами  $O^{daf}$  и  $O/C_{at}$ . Наиболее высокую активность при терморазворении проявляли угли с отношением  $O/C = 0.05-0.07$  (т.е. среднеметаморфизованные каменные угли, рис. 3, е). Наименьшая конверсия присуща высокометаморфизованным углям и бурым углям с малым отношением  $O/C$ . Общая

**Таблица 5.** Оптимальные значения показателей свойств углей, предпочтительных для процесса терморастворения с получением хинолин-растворимых продуктов

Показатель	Оптимальное значение
Содержание углерода, мас. %	83–86
Выход летучих веществ, мас. %	35–39
Содержание витринитового компонента, %	Более 70
Показатель отражения витринита, %	0.80–0.90
Температура основной стадии пиролиза с выделением летучих веществ, °С	465–475
Толщина пластического слоя, мм	Предпочтительно 17–25

зависимость во всем интервале значений  $O/C$ , т.е. для углей всего ряда метаморфизма, характеризуется невысокими коэффициентами детерминации ( $R^2 = 0.42$  и  $0.77$  для полиномов второй и третьей степени (рис. 3, е, кривая 1) соответственно. Для усеченной выборки (за вычетом двух высокометаморфизованных образцов) коэффициент детерминации увеличивается до  $R^2 = 0.82$  (рис. 3, е, кривая 2). Рисунок 3, ж показывает, что наблюдается общая тенденция увеличения конверсии углей с ростом содержания в них водорода  $H^{daf}$ , однако степень корреляции низка ( $R^2 = 0.44$ ). Слабая корреляция с  $H^{daf}$ , по-видимому, обусловлена тем, что рассматриваемый процесс не связан с глубокой деградацией ОМУ до низкомолекулярных продуктов, которые потребляют значительное количество водорода. Практически отсутствовала связь с величиной отношения  $H/C_{ат}$ .

Была рассмотрена также связь конверсии ОМУ с пластометрическими свойствами углей. В качестве фактора для анализа использовали толщину пластического слоя ( $y$ , мм). Данные, приведенные на рис. 3, з, показывают, что неспекающиеся угли имеют низкую величину конверсии. Спексающиеся угли проявляют общую тенденцию увеличения конверсии с толщиной пластического слоя, коэффициент корреляции при описании уравнением линейной регрессии составил величину  $R^2 = 0.51$ . Как отмечалось выше, близкая степень корреляции наблюдалась ранее [13, 14] также с температурой перехода в пластическое состояние. Можно полагать, что присутствие в углях пластической массы способствует их термическому растворению, однако уровень корреляции с этим показателем невелик, что может быть связано с влиянием других независимых показателей свойств углей на процесс терморастворения.

Таким образом, можно резюмировать, что при терморастворении в среде антраценовой фракции смолы коксования конверсия углей в той или иной степени связана с их классификационными параметрами, такими как  $C^{daf}$ ,  $V^{daf}$ ,  $R_{o,r}$ ,  $T_{max}$  и показателями пластичности. Максимум конверсии

приходится на среднеметаморфизованные спекающиеся каменные угли, способные при нагревании выделять пластическую массу. По результатам выполненного корреляционного анализа были определены оптимальные значения показателей свойств углей, обеспечивающих их эффективное превращение с получением хинолин-растворимых продуктов. Приведенные в табл. 5 оптимизированные показатели можно использовать при выборе угля для процесса терморастворения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее надежными характеристиками свойств угля, которые можно использовать при прогнозировании величины конверсии в процессе термического растворения в среде антраценовой фракции каменноугольной смолы при невысокой температуре, являются отражательная способность витринита, выход летучих веществ, содержание углерода и температура, при которой происходит основной этап выделения летучих веществ при пиролизе. Критерий  $R_{o,r}$  может быть применен к углям витринитового типа с содержанием витринитового компонента более 60%. В принятых условиях терморастворения вариации в содержании водорода и кислорода в углях слабо отражали их способность образовывать хинолин-растворимые вещества.

Зависимость конверсии ОМУ от содержания углерода  $C^{daf}$ , выхода летучих веществ  $V^{daf}$ , коэффициента отражения витринита  $R_{o,r}$  и от температуры  $T_{max}$  основного разложения при пиролизе носит экстремальный характер. При использовании показателей  $R_{o,r}$  и  $T_{max}$  процесс терморастворения наилучшим образом описывается симметричной функцией Гаусса. Наиболее высокие показатели по конверсии имеют среднеметаморфизованные спекающиеся каменные угли с показателем отражения витринита 0.80–0.90.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект АААА-А17-117021310220-0) при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-53-44001) и в Институте химии и химической технологии Академии наук Монголии при финансовой поддержке фонда науки и технологии Монголии (грант № ШУГХ/ОХУ/-2019/13).

Аналитические данные получены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КИЦ СО РАН и Центра коллективного пользования Института углеродной химии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mochida I., Okuma O., Yoon S.-H.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 1637.
2. *Granda M., Blanco C., Alvarez P., Patrick J.W., Menendez R.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 1608.
3. World Aluminium 2019 [Электронный ресурс]: International Aluminium Institute. URL: [http://www.world-aluminium.org/media/filer\\_public](http://www.world-aluminium.org/media/filer_public) (дата обращения 17.07.2020).
4. *Babich A., Senk D.* New Trends in Coal Conversion: Combustion, Gasification, Emissions, and Coking. Cambridge: Woodhead Publishing, 2018. Ch. 13. P. 366.
5. *Shui H., Zhao W., Shan C., Shui T.* // Fuel Proc. Technol. 2014. V. 118. P. 64.
6. *Mathews J.P., Burgess-Clifford C.E., Painter P.C.* // Energy Fuels. 2015. V. 29. P. 1279.
7. *Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Бурюкин Ф.А, Маранкушина Е.Н., Фризоргер В.К.* // ХТТ. 2015. № 4. С. 16. [Solid Fuel Chemistry, 2015.V. 49. № 4. P. 213. <https://doi.org/10.3103/S0361521915040059>
8. *Rahman M., Pudasainee D., Gupta R.* // Fuel Proc. Tech. 2017. V. 158. P. 35.
9. *Iino M., Takanohashi T., Ohsuga H., Toda K.* // Fuel. 1988. V. 67. P. 1639.
10. *Griffith J.M., Burgess-Clifford C.E., Rudnick L.R., Schobert H.H.* // Energy Fuels. 2009. V. 23. P. 4553.
11. *Mochida I., Takarabe A., Takeshita K.* // Fuel. 1979. V. 58. P. 17.
12. *Sakimoto N., Koyano K., Takanohashi T.* // Energy Fuel. 2013. V. 27. P. 6594.
13. *Okuyama N., Komatsu N., Shigehisa T., Kaneko T., Tsuruya S.* // Fuel Proc. Technol. 2004. V. 85. P. 947.
14. *Yoshida T., Li C., Takanohashi T., Matsumura A., Sato S., Saito I.* // Fuel Proc. Tech. 2004. V. 86. P. 61.
15. *Koyano K., Takanohashi T., Saito I.* // Energy Fuels. 2011. V. 25. P. 2565.
16. *Kuznetsov P.N., Kamenskiy E.S., Kuznetsova L.I.* // ACS Omega. 2020. № 5. P. 1133.

УДК 661.183:665.7.032.5

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ ГУМИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2021 г. С. Б. Селянина<sup>1,\*</sup>, А. С. Орлов<sup>1</sup>, И. Н. Зубов<sup>1</sup>, А. В. Канарский<sup>2</sup>, С. В. Гаврилов<sup>2,\*\*</sup>, Ю. Г. Хабаров<sup>3,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН ФИЦ комплексного изучения Арктики имени акад. Н.П. Лаверова УрО РАН, 163000 Архангельск, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУВО “Казанский национальный исследовательский технологический университет”, 420015 Казань, Россия

<sup>3</sup> Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 163002 Архангельск, Россия

\*e-mail: gumin@fciarctic.ru

\*\*e-mail: ser-gavr@mail.ru

\*\*\*e-mail: khabarov.yu@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2020 г.

После доработки 01.06.2020 г.

Принята к публикации 03.06.2020 г.

Получен препарат гуминовых кислот торфа, модифицированных электрохимической обработкой в щелочной среде на железных электродах. Методом динамического светорассеяния (квантовой корреляционной спектроскопии) определено влияние электрохимической обработки на дисперсный состав частиц гумусовых веществ. Показано, что гуминовые соединения в растворе находятся преимущественно в виде агломератов (130–6000 нм), дисперсный состав которых при электрохимической обработке становится более однородным, а способность к ассоциативным взаимодействиям снижается.

Ключевые слова: гуминовые вещества, электрохимическая обработка, гидродинамический размер частиц, дисперсные параметры, межмолекулярные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0023117721020080

### ВВЕДЕНИЕ

Гумусовые вещества (гуминовые и фульвокислоты) относятся к группе природных полифункциональных и макромолекулярных соединений ароматической природы [1–3]. Источником гумусовых веществ выступают каустобиолиты, при этом наиболее привлекательным сырьем для их промышленного получения, с позиций комплексной химической переработки и ввиду способности к возобновлению сырьевой базы, является торф. Россия по объему разведанных запасов торфа занимает одно из первых мест в мире [4–6].

Особенности молекулярной структуры и наличие большого количества функциональных групп обуславливают способность гумусовых кислот к химическому взаимодействию с различными веществами (ионами металлов, пестицидами, микотоксинами и др.) [7–11], что делает перспективным их использование, как в качестве сорбента, так и в качестве наноносителя. Наряду с этим гумусовые вещества обладают высокой биологической активностью, что привлекательно при производстве кормовых добавок и удобрений [12, 13].

Сложность и непостоянство состава позволяют говорить о гумусовых веществах как о молекулярных ансамблях с широким набором свойств. Данные особенности их строения являются предпосылками для разработки методов модификации.

Подробно исследовано воздействие на структуру и свойства гуминовых кислот механохимической обработки торфа. Механохимическая обработка в сочетании с различными реагентами приводит к изменению выхода и качественных характеристик гумусовых веществ, происходит увеличение сорбционной емкости в отношении тяжелых металлов [14].

Также проведены многочисленные исследования о влиянии на выход, структуру и свойства гуминовых кислот ультразвуковой обработки торфа. Установлено, что в результате ультразвуковой обработки увеличивается стабильность получаемых водных растворов [15].

Применяя различные способы обработки, можно целенаправленно изменять характеристики гумусовых веществ, в зависимости от сферы использования [16–19]. В частности, варьирова-

**Таблица 1.** Основные характеристики образца верхового торфа

Показатель	Значение
Глубина отбора, см	20–80
Степень разложения, %	5–10
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	54.0
Зольность, %	2.3
Массовая доля групповых компонентов, % от ОВ	
Экстрактивные вещества	1.5
Биополимеры гумусовой природы	16.2
Гуминовые кислоты	15.0
Фульвокислоты	1.2
Легкогидролизуемые вещества	54.9
Трудногидролизуемые вещества	14.5
Лигнин Класона	12.9
Содержание основных элементов, % от ОВ	
N	1.3
C	52.2
H	7.1
O + S	39.4

ние размеров ассоциатов может положительно влиять на биодоступность гуминовых веществ.

Коллоидно-дисперсные параметры, например гидродинамический размер частиц, являясь важной характеристикой, определяющей свойства гумусовых веществ, могут оказывать существенное влияние на биодоступность целевых продуктов на их основе [20, 21]. Вместе с тем данные аспекты применительно к гуминовым соединениям освещены недостаточно [22]. В этой связи изучение изменения дисперсного состава гумусовых веществ в результате физико-химических воздействий является актуальной задачей.

Цель данной работы – оценить влияние электрохимической обработки на дисперсный состав гуминовых соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гуминовые вещества выделяли методом экстракции из образца верхового торфа, отобранного на территории грядово-мочажинного комплекса Иласского болотного массива (Архангельская обл., Приморский район, 64°19'43.3" с.ш., 40°36'45" в.д.). Основные характеристики торфа представлены в табл. 1.

Экстракцию измельченного торфа проводили 0.1 н раствором NaOH, при гидромодуле 1:50 в течение 24 ч без нагревания и при постоянном перемешивании. Раствор гумусовых веществ отделяли фильтрованием и подкисляли соляной кис-

лотой до pH 2. Осадок выделившихся гуминовых кислот отделяли центрифугированием, промывали небольшим количеством дистиллированной воды и высушивали в вакуум-сушильном шкафу при комнатной температуре. Выход препарата ГК составил 15%.

Элементный состав гуминовых кислот определяли методом сжигания на анализаторе *EuroEA 3000 CHN (Eurovector, S.p.A.)*. Содержание основных элементов в полученном препарате гуминовых кислот в пересчете на органическое вещество составило: N 4.1%, C 61.5%, H 6.7% и O 27.7%. Зольность составляет не более 0.5% от а.с.в.

Электрохимическую обработку (электролиз) проводили в щелочной среде с железными электродами [23]. Обработку осуществляли в растворе с концентрацией гуминовых соединений 0.5 г/л в присутствии 1%-ной NaOH при плотности тока 165 А/м<sup>2</sup> в течение 3 ч.

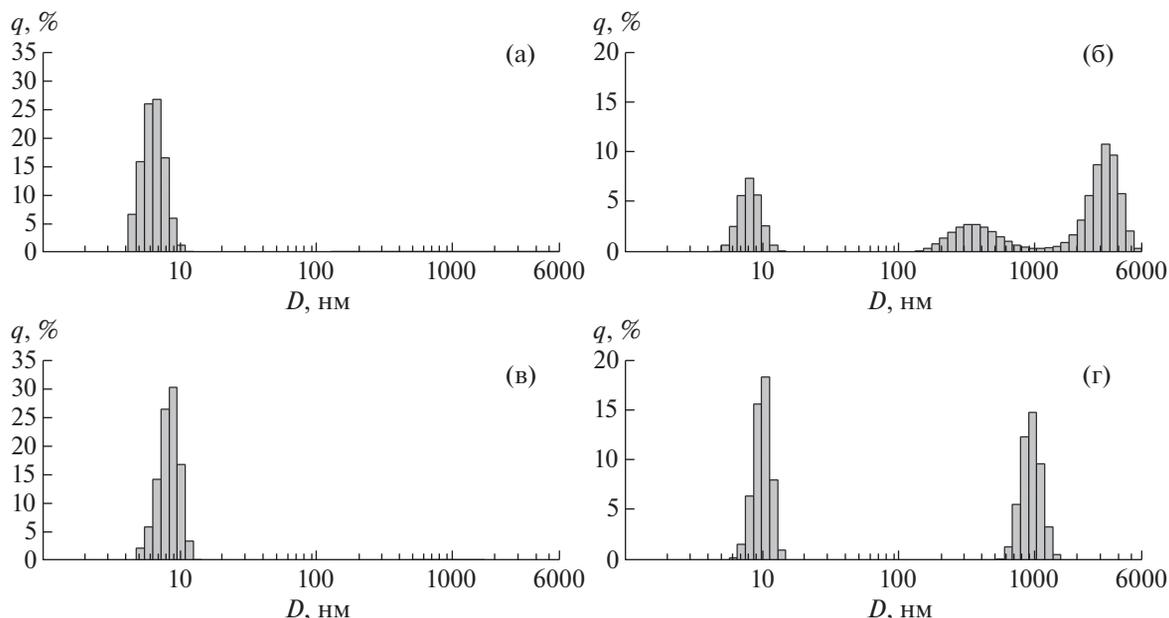
Спектральные характеристики растворов гуминовых веществ оценивали с использованием спектрометра *UV-1800 (Shimadzu)*. Перед измерением спектральных характеристик концентрацию гуминовых веществ в исследуемых растворах доводили до 25 мг/л путем разбавления дистиллированной водой.

Коллоидно-дисперсные параметры гуминовых соединений определяли до и после электролиза методом квантовой корреляционной спектроскопии с использованием лазерного анализатора *HoribaLB 550*, который позволяет оценивать как распределение частиц по размерам в диапазоне  $d = 1–6000$  нм, так и их вклад в рассеяние света. Измерение дисперсных параметров проводили при исходной концентрации и после разбавления в 100 раз.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения коллоидно-дисперсных параметров водно-щелочных растворов гуминовых соединений торфа методом динамического рассеяния света указывают на то, что гумат натрия в растворах с концентрацией более 0.5 г/л представляет собой полидисперсную смесь частиц размером 130–6000 нм с бимодальным распределением.

В области более низких концентраций гумата натрия (5–10 мг/л) образование крупных ассоциатов практически не наблюдается (рис. 1 а, б). При этом в растворах удается идентифицировать две группы частиц: доминирующая – диаметром до 15 нм (отдельные макромолекулы и мелкие ассоциаты) и более крупные супрамолекулярные образования 150–6000 нм, количество которых не превышает 1%, а суммарный вклад в светорассеяние превышает 70%.



**Рис. 1.** Гидродинамические (коллоидно-дисперсные) параметры торфяных гуматов до и после электролиза: распределение частиц по размерам (а), (в); вклад в светорассеяние (б), (г).

Таким образом, в водных растворах макромолекулы гумата натрия находятся в динамическом равновесии, которое в области высоких концентраций смещено в сторону образования крупных надмолекулярных образований, что согласуется с данными, представленными в [24, 25].

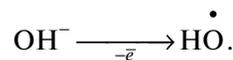
При электрохимической обработке происходит перераспределение структурной организации частиц на наноуровне (рис. 1 в, г). Система остается полидисперсной бимодальной, но становится более однородной. При электрохимической обработке меняется дисперсность частиц. Доля частиц с размерами 10–15 нм увеличивается от 8 до 50%, при одновременном снижении вклада частиц 5–10 нм – с 91 до 49%; менее 1% составляют частицы с размерами 600–1700 нм.

Процесс электрохимической обработки раствора гуминовых кислот проводили в щелочном

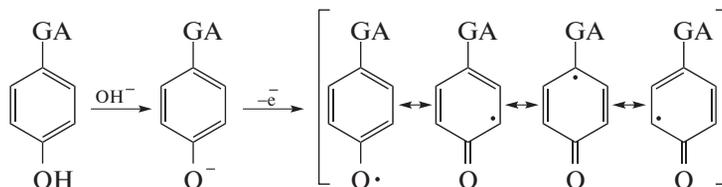
растворе, в котором присутствуют гидроксильный анион и органические полианионы, образующиеся в результате ионизации. Анодная реакция с участием гидроксильного аниона приводит к образованию воды и кислорода:



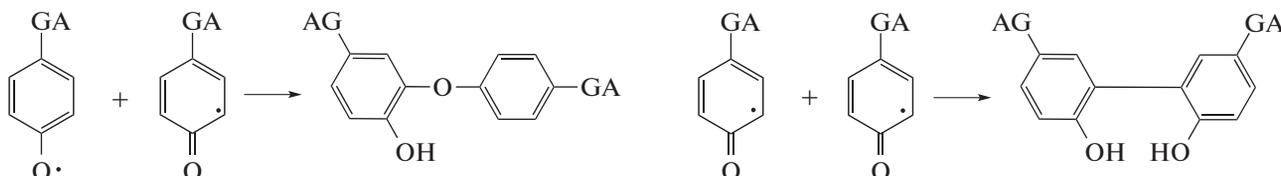
На первой стадии этой реакции из гидроксильного аниона образуется свободный радикал:



На аноде может протекать одноэлектронный перенос с участием ионизированных форм фенольной или карбоксильной групп, наличие которых в гуминовых веществах не подлежит сомнению [26].

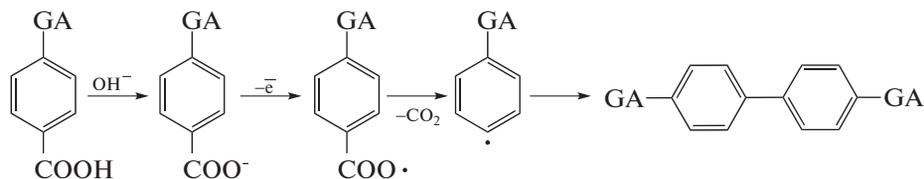


За счет этого образуются свободные радикалы. Основным процессом для феноксильного свободного радикала является процесс рекомбинации с образованием новых С–С- или С–О-связей.



Карбоксилатный свободный радикал также малоустойчив, легко декарбоксилируется с выделением

устойчивой молекулы диоксида углерода и нового свободного радикала с последующей рекомбинацией:



Кроме того, наличие неорганического и органических свободных радикалов может приводить к их перекрестной рекомбинации. Гидроксильный свободный радикал может взаимодействовать не только с другим свободным радикалом, но и с макромолекулами гуминовых кислот. Известно, что в результате таких реакций может протекать деполимеризация [27]. Таким образом, при электрохимической обработке возможно протекание разнонаправленных процессов.

Этим может объясняться существенное снижение доли отдельных макромолекул гуминовых кислот (частиц глобулярной конформации с размерами менее 10 нм) в электрохимически обработанном препарате. Таким образом, выявленные изменения при электрохимической обработке гуминовых веществ предположительно обусловлены электромагнитным и тепловым воздействием и объясняются увеличением числа активных центров (ионизированных форм фенольной или карбоксильной групп), ответственных за укрупнение макромолекул. При этом снижается склонность гуминовых соединений к ассоциации за счет уменьшения количества групп, способных образовывать водородные связи (-ОН и -СООН),

в результате чего образуются агрегаты меньшего размера, чем у исходных гуматов.

Стоит отметить, что при электролизе в щелочной среде анодного растворения железа практически не происходит [28, 29]. В то же время в ходе электрохимической обработки торфяных гуматов наблюдается выпадение осадков с низкой долей органического вещества (суммарное содержание *СНН* составляет чуть более 16%). Вероятно, при электролизе на поверхности анода происходит образование гидрокомплексов железа, которые служат центрами агломерации макромолекул гуминовых веществ.

На рис. 2 представлены электронные спектры исходных и электрохимически модифицированных гуминовых соединений торфа.

Спектральные характеристики (рост коэффициента цветности Шпрингера А465/А650 от 6.3 до 19.7) указывают на увеличение доли периферического алифатического компонента ГК [30] во время электролиза, что, вероятно, связано с агломерацией ароматического компонента ГК на гидроксиде железа и его последующим осаждением.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ дисперсного состава показал, что частицы ГВ находятся в растворах в виде агломератов. Выявлен существенный вклад ассоциативных процессов в формирование их свойств, при этом с ростом концентрации наблюдается смещение равновесия в сторону крупных частиц. Показано, что при электрохимическом воздействии происходит изменение дисперсного состава частиц: он становится более однородным. Зафиксировано укрупнение отдельных макромолекул гумусовых веществ, при этом снижается их способность к ассоциативным (обратимым межмолекулярным) взаимодействиям, что приводит к образованию агрегатов меньшего размера, чем у исходных гуматов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-05-70087.

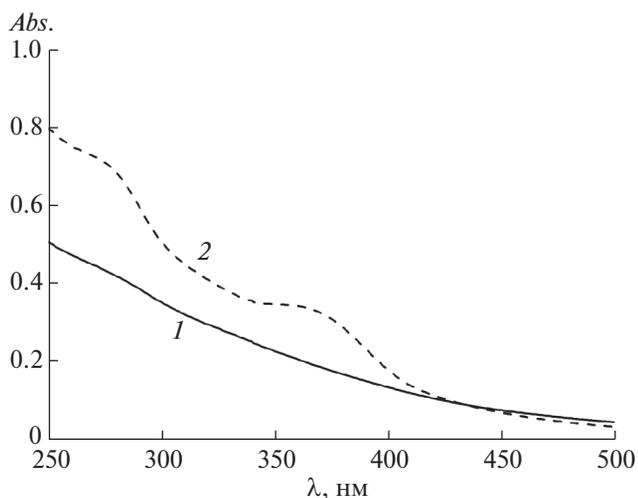


Рис. 2. УФ-спектры ГВ до (1) и после электрохимической обработки (2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д.* // Известия КНЦУРО РАН. 2010. Т. 1. С. 24.
2. *Попов А.И.* Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Е.И. Ермакова. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. 248 с.
3. *Amir S., Jouraiphy A., Meddich A., Gharous M.E., Winterton P., Hafidi M.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 177. № 1–3. P. 524.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.064>
4. *Штин С.М.* // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2011. № 7. С. 82.
5. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
6. *Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И.* Химия почв. М.: Высш. шк., 2005. 558 с.
7. *Маслак Я.В., Можарова И.В., Смирнова В.А.* // Вестник БГУ. 2011. № 1. С. 69.
8. *Boguta P., D’Orazio V., Senesi N., Sokotowska Z., Szewczuk-Karpisz K.* // J. Environ. Manage. 2019. V. 245. P. 367.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.098>
9. *Yang C., Zeng Q., Yang Y., Xiao R., Wang Y., Shi H.* // J. Ind. Eng. Chem. 2014. V. 20. № 3. P. 1133.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.001>
10. *Celebi O., Kilikli A., Erten H.N.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 168. № 2–3. P. 695.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.090>
11. *Yang T., Hodson M.E.* // Sci. Total Environ. 2019. V. 647. P. 290.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.457>
12. *Гаврилов С.В.* Комплексная переработка торфа на биопродукты: дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2017. 152 с.
13. *Canellas L.P., Olivares F.L., Aguiar N.O., Jones D.L., Nebbioso A., Mazzei P., Piccolo A.* // Sci. Hortic. 2015. V. 196. P. 15.  
<https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.013>
14. *Иванов А.А., Юдина Н.В., Ильина А.А., Ломовский О.И.* // Вестник Томского государственного педагогического университета. 2008. № 4. С. 38.
15. *Yao B., Liu Y., Zou D.* // Chemosphere. 2019. V. 226. P. 298.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.098>
16. *Силкин С.В., Куликов Е.Е., Попов И.А.* // Труды МФТИ. 2018. Т. 10. № 3. С. 86.
17. *Kyzas G.Z., Bikiaris D.N., Lambropoulou D.A.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 230. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.015>
18. *Terashima M., Tanaka S., Fukushima M.* // Chemosphere. 2007. V. 69. № 2. P. 240.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.012>
19. *Promptov M., Stepanov A., Aleshin A., Kolesnikova M.* // Chem. Eng. Res. Des. 2016. V. 108. P. 217.  
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.03.013>
20. *Jia W., Zhai S., Ma C., Cao H., Xing B.* // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2019. V. 169. P. 848.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.072>
21. *Kovács P., Posta J.* // Microchem. J. 2005. V. 79. № 1–2. P. 49.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.10.012>
22. *Li C., Berns A.E., Schäffer A., Séquaris J.M., Verbeecken H., Ji R., Klumpp E.* // Chemosphere. 2011. V. 84. № 4. P. 409.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.057>
23. *Гаврилов С.В., Канарский А.В., Сидоров Ю.Д., Поливанов М.А.* // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 18. С. 184.
24. *Парфенова Л.Н., Труфанова М.В., Селянина С.Б., Боголицын К.Г., Орлов А.С., Стригуцкий В.П.* // Фундаментальные исследования. 2014. № 12. С. 1411.
25. *Селянина С.Б., Зубов И.Н., Орлов А.С., Соколова Т.В., Ярыгина О.Н., Татаринцева В.Г.* // Природопользование. 2018. № 2. С. 134.
26. *Al-Faiyz Y.S.S.* // Arab. J. Chem. 2017. V. 10. P. 839.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjcs.2012.12.018>
27. *Kvat C., Granese D., Flaibani A., Pollesello P., Paoletti S.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1993. V. 193. № 3. P. 927.  
<https://doi.org/10.1006/bbrc.1993.1714>
28. *Vatankhah G., Drogowska M., Menard H., Brossard L.* // J. Applied Electrochem. 1998. V. 28. № 2. P. 173.  
<https://doi.org/10.1023/A:1003230725414>
29. *Harvey T.J., Walsh F.C., Nahlé A.H.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 266. P. 160.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.014>
30. *Меркушина Г.А., Ларин С.И., Ларина Н.С.* // Вестник ТГУ. 2013. № 4. С. 187.

УДК 544.723.2; 66.067.8.081.3; 66.081.32; 639.331.5

## АДСОРБЦИЯ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ (ОБЗОР)

© 2021 г. М. Д. Веденяпина<sup>1,\*</sup>, А. Ю. Курмышева<sup>1,2,\*\*</sup>, С. А. Кулайшин<sup>1,\*\*\*</sup>, Ю. Г. Кряжев<sup>3,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО Московский политехнический университет, 107023 Москва, Россия

<sup>3</sup> Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040 Омск, Россия

\*e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

\*\*e-mail: aukurm@gmail.com

\*\*\*e-mail: s.kulaishin@mail.ru

\*\*\*\*e-mail: carbonfibre@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.09.2020 г.

После доработки 14.10.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Обобщены последние разработки по применению АУ различного генезиса при очистке стоков от наиболее часто встречающихся в промышленных и общегородских стоках ионов меди, никеля, кадмия и свинца.

Ключевые слова: активированный уголь, адсорбция, характеристики сорбентов, ионы тяжелых металлов, очистка сточных вод

DOI: 10.31857/S0023117721020092

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время загрязнение природных водоемов различными отходами, содержащими соединения тяжелых металлов, стало серьезной экологической проблемой и угрозой благополучию живых организмов [1, 2]. По данным [3], загрязнение тяжелыми металлами окружающей природной среды может происходить естественным либо антропогенным путем. Основные антропогенные источники – это нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, металлургическая и горнодобывающая промышленности [4–7]. Также тяжелые металлы попадают в городскую канализацию вместе с ливневыми стоками, омывающими дорожные участки. На городских дорожных поверхностях тяжелые металлы поступают из различных источников, таких как износ транспортных средств, выхлопные газы двигателей, износ дорог, придорожный грунт [8].

Ионы тяжелых металлов имеют свойство накапливаться в каждом звене трофической цепи, тем самым повышая свою концентрацию на каждом ее этапе [9–11]. Это приводит к многочисленным рискам для здоровья, таким как повреждение легких, почек, печени, поджелудочной железы и нервные расстройства [12, 13].

В настоящее время для очистки промышленных и городских стоков применяют комплексную очистку, которая включает в себя три этапа.

1. Этап предварительной обработки, в котором применяют механические и физические методы (такие как гравитационные сепараторы, флотация растворенного воздуха, фильтрация и осаждение), направленные на удаление нефти и взвешенных частиц из воды [14–16].

2. Второй этап, как правило, включает в себя метод флотации (для удаления эмульсий масла/вода, которые не могут быть удалены гравитационными сепараторами) [17, 18]; электрохимические методы, такие как электрокоагуляция и электрофлотация (коагулируют взвешенные твердые частицы, эмульгированное масло и растворенные загрязнения путем подачи электрического тока) [16, 19–22]. Для извлечения из стоков биологически активных органических соединений и солей металлов используют каталитическую вакуумную дистилляцию [23].

3. На третьем этапе применяют биологические методы, мембранное разделение, электрокоагуляцию, озонирование, современные процессы окисления (АОП) и физико-химические методы, такие как ионный обмен, коагуляция и гибридные технологии [15, 24–28].

**Таблица 1.** Диапазон концентраций некоторых металлов в сточных водах различных отраслей промышленности [36]

Металл	Промышленный источник	Диапазон концентраций в стоках, мг/л	ПДК*, мг/л
Cd	Гальванопроизводство, аккумуляторная промышленность, производство пигментов и фотопроводников, производство пластиковых стабилизаторов и удобрений	0.1–22	0.001
Pb	Производство кислотных аккумуляторов, боеприпасов, металлизация/отделка, керамическая и стекольная промышленность	5–700	0.010
Cu	Целлюлозно-бумажные комбинаты, производство удобрений, нефтеперерабатывающие заводы, литейные цеха по производству металлоконструкций, работы с цветными металлами, автомобильная промышленность	0.4–500	1.000
Ni	Горная и металлургическая промышленность, машиностроение, производство аккумуляторов, производство красок и стекла	0.5–1000	0.020

\*Согласно данным ГН 2.1.5.1315-03, ПДК – предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Ионы тяжелых металлов содержатся не только в городских стоках, но и в питьевой воде [29], например такие компоненты, как ртуть, марганец, свинец и никель обнаруживались в бутилированной воде и воде кулеров [30, 31]. По данным [32] в озере вблизи нефтеперерабатывающего предприятия было обнаружено более 20 металлов, из которых Cd, Sb, V, As и Se уже содержатся в значительных количествах в донных отложениях, а Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Be и Pb оказывают существенное воздействие на озерную экосистему.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что, даже пройдя все ступени очистки, промышленный и городской стоки содержат относительно высокую концентрацию тяжелых металлов. По данным [33], источниками никеля в поверхностных и грунтовых водах (в пределах концентраций 1.6–147.0 мкг/л) являются в том числе и стоки после обработки на очистных сооружениях.

Многokратное увеличение использования тяжелых металлов за последние несколько десятилетий неизбежно привело к увеличению потока соединений металлов в окружающую среду [34]. При благоприятных значениях pH и других условиях металлы растворяются в воде, загрязняя природные водоемы. По данным [35, 36] ионы Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Ni(II) в том или ином сочетании присутствуют в природных водоемах, попадая из промышленных стоков, зачастую превышая свою предельнодопустимую концентрацию (ПДК). Данные по содержанию некоторых металлов в промышленных стоках представлены в табл. 1. Более того, все перечисленные металлы, известные как канцерогены или коканцерогены [37], являются токсичными [33, 38–41].

Учитывая опасность этих токсичных металлов для живых организмов и экосистем, необходимо

найти подходящий метод очистки промышленных стоков либо для полного извлечения их из воды, либо для снижения их концентрации до минимального допустимого уровня. В последние годы адсорбция стала популярным методом извлечения ионов металлов из стоков благодаря ее эффективности и низкой стоимости [42].

Множество исследований было направлено на изучение адсорбции ионов тяжелых металлов на различных видах сорбентов, таких как зола, отработанный углеродный шлак [43, 44], полипропилен, полиакриламид на основе хитозана, торф, цеолит [16, 19–22, 45]. Также сообщалось, что для удаления ионов металлов из водных растворов использовались нетрадиционные адсорбенты: красный шлак [46], наночастицы железа [47], сфагновый торф [48], осадок сточных вод [49], опилки [50], кремнезем [51], полуккок [52], рисовая шелуха [53], зола [54], синтетическая смола [55], цеолит, модифицированный амином [56], биоадсорбент из спиригиры [57].

Однако из всех перечисленных адсорбентов активированный уголь, обладающий пористой структурой и большой площадью поверхности, нашел наиболее широкое применение в промышленности для извлечения органических загрязнителей и тяжелых металлов из водных сред [58–67]. Активированный уголь применяется в адсорбционной очистке благодаря нескольким его преимуществам, таким как высокая адсорбционная эффективность, простота, низкая стоимость и способность извлекать металлы даже в небольших концентрациях [68, 69]. Кроме того, его поверхность можно легко модифицировать, а сам сорбент может быть изготовлен в виде мелких порошков, гранул, пеллет и волокон [63]. К достоинствам активированных углей также можно от-

нести возможность их производства из широко круга органических веществ. Например, из растительного, каменноугольного, нефтяного сырья [70], а также отходов сельского хозяйства [71–73]. Еще одним из плюсов применения активированного угля является то, что этот материал можно модифицировать посредством химической обработки благодаря его физическим и химическим характеристикам [74].

Несмотря на большое количество исследований адсорбции тяжелых металлов на поверхности активированных углей [75–82], лишь в немногих работах дается оценка факторов, влияющих на адсорбционную способность активированных углей по отношению к тяжелым металлам. Механизмы, по которым тяжелые металлы адсорбируются на активированных углях, могут включать электростатическое взаимодействие [83–85], ионный обмен [86–88], комплексообразование [88–92], осаждение [93–95]. Роль каждого механизма в адсорбции тяжелых металлов значительно варьируется в зависимости от природы сорбтива, рН раствора и структуры самого адсорбента [96–99]. Известно, что тип и количество поверхностных функциональных групп активированного угля могут существенно влиять на процесс адсорбции [79–82, 100].

Настоящая работа посвящена обзору имеющихся в литературе данных по влиянию различных факторов (пористость, удельная площадь поверхности, поверхностные функциональные группы) на адсорбционную способность активированных углей по отношению к Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Ni(II) из водных растворов, учитывая высокую токсичность, канцерогенность и распространенность перечисленных металлов в промышленных стоках и природных водоемах.

Для каждого из указанных металлов имеющиеся в литературе данные систематизированы и сведены в таблицы, в которых приводятся характеристики сырья для получения активированных углей, параметры структуры адсорбента, его адсорбционная способность, значение рН процесса.

#### *Адсорбция ионов меди на активированных углях*

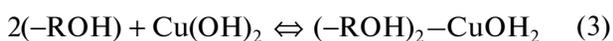
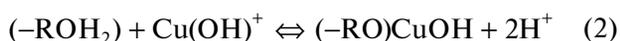
Медь в виде различных ионов попадает в водные системы в результате деятельности многих отраслей промышленности, таких как нефтепереработка, добыча полезных ископаемых, гальванопроизводство и представляет опасность для естественных экосистем [101–103]. Данный вид загрязнений создает серьезные проблемы для всех организмов водной среды, поскольку не является биоразлагаемым, обладает высокой токсичностью и биоаккумуляцией [104–106]. Кроме того, медь как тяжелый металл имеет большую

склонность к образованию соединений с минеральными и органическими веществами в результате ионного обмена, адсорбции и хелатирования, поэтому они накапливаются в окружающей среде, главным образом в отложениях рек, озер и морей [107]. Поэтому Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) ограничила концентрацию выброса этого катиона до менее чем  $0.5 \text{ млн}^{-1}$  [108].

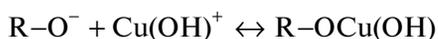
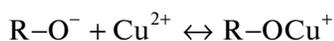
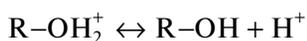
Извлечение катионов меди из сточных вод стало основной задачей для многих промышленных процессов. В настоящее время существует множество вариантов очистки стоков от ионов меди: коагуляция, мембранная фильтрация, флотация, химическое и электрохимическое осаждение [109]. Тем не менее эти методы образуют шламы, которые могут быть опасны вследствие выщелачивания из них ионов металлов. Следовательно, необходимо разработать простые, стабильные и безопасные системы для их удаления. Адсорбция – один из наиболее применяемых подходов избавления от тяжелых металлов из загрязненной воды [109].

В работе [110] в качестве адсорбента для извлечения меди из водной среды был взят отработанный коммерческий образец активированного угля фирмы *ClassicPure*, в состав которого входил уголь из скорлупы кокосового ореха. Поверхность образца имела микропористую структуру с площадью поверхности по БЭТ  $354 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 2, п. 1). Адсорбция  $\text{Cu}^{2+}$  на активированном угле описана моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Обе модели достаточно точно согласуются с результатом эксперимента (коэффициент регрессии в обоих случаях около 0.99). В [110] было сделано предположение, что адсорбционные центры неоднородно распределены на поверхности образца сорбента. Адсорбционная емкость по данным [110] уменьшается с увеличением температуры. В работе сделан вывод, что в монослое физическая адсорбция более вероятна, чем химическая, наиболее точно кинетика процесса описывалась моделью псевдо-первого порядка. Таким образом, в [110] показано, что эффективность адсорбции во многом зависит от функциональных групп на поверхности сорбента и от рН раствора. Так как рН оказывает большое влияние на поверхностный заряд активированного угля, то в зависимости от его изменения функциональные группы на поверхности сорбента могут протонироваться или депротонироваться, образуя соединения с ионами меди. Адсорбционная способность активированного угля к  $\text{Cu}^{2+}$  увеличивалась при увеличении рН раствора от 1 до 5.5. При рН менее 2 адсорбция была незначительной, поскольку при таком рН поверхностные группы активированного угля в основном протонируются, что приводит к меньшему взаимодействию  $\text{Cu}^{2+}$  с адсорбцион-

ными центрами. При увеличении рН раствора от 2 до 5.5 поверхность активированного угля становится отрицательно заряженной, что приводит к более высокой адсорбционной способности из-за сил притяжения между отрицательной поверхностью и катионами. Кроме того, в [110] утверждается, что адсорбция катионов металлов увеличивается с ростом рН в результате пребывания меди в растворе в трех состояниях, которые могут образовывать комплекс с поверхностью посредством ионного обмена (как показано в уравнениях 1 и 2), или взаимодействовать с группами ОН на поверхности через водородные связи в соответствии с уравнением 3 [111]:



Полученные в работе [110] выводы согласуются с результатами в [112], где активированные угли были получены из виноградного жмыха путем активации фосфорной кислотой. В результате исследования влияния рН раствора на величину адсорбции в работе был сделан вывод о том, что зависимость адсорбционной емкости от рН может быть объяснена взаимодействиями  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  с поверхностными функциональными группами активированных углей, следующим образом:



где  $\text{R}$  – участки поверхности активированного угля;  $\text{R}-\text{OH}_2^+$ ,  $\text{R}-\text{OH}$ ,  $\text{R}-\text{O}^-$  – протонированные, нейтральные и ионизированные поверхностные гидроксильные функциональные группы;  $\text{R}-\text{OCu}^+$  и  $\text{R}-\text{OCu}(\text{OH})$  – образования связывающих комплексов. В [112] было сделано заключение, что при низких значениях рН  $\text{H}^+$  конкурирует с ионами меди за взаимодействие с активными центрами поверхности сорбента. Были определены значения удельной площади поверхности и общего объема пор активированного угля, которые составили  $1455 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0.876 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно. Кинетика процесса была описана моделью псевдо-второго порядка, что говорит о том, что ограничивающей скоростью стадий может быть химическая сорбция, а не диффузия. Исследования изотермы адсорбции показали, что обе модели: Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича адекватно описали адсорбцию меди (II) на активированном угле, и было установлено, что максимальная

адсорбционная емкость составляет  $31.3 \text{ мг}/\text{г}$  (табл. 2, п. 2).

Для сорбции меди в [113] был использован активированный уголь (AC), с размером фракции  $1.5 \text{ мм}$  производства *E. Merck Darmstadt Germany*. Было проведено сравнение сорбционной способности по отношению к меди трех образцов, на основе указанного угля: исходный образец (AC), второй образец получен термообработкой при температуре  $900^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{N}_2$  (образец  $\text{C}-\text{N}_2-900$ ); третий – путем последовательной обработки в токах  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  при  $30^\circ\text{C}$  и в токе  $\text{N}_2$  при  $200^\circ\text{C}$  ( $\text{C}-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{S}-200$ ). Было показано, что площадь поверхности по БЭТ для образцов AC,  $\text{C}-\text{N}_2-900$ ,  $\text{C}-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{S}-200$  равны, соответственно,  $921$ ,  $922$ ,  $764 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 2, п. 3.1–3.3). Образцы демонстрируют практически идентичную пористую структуру и являются микро- и мезопористыми материалами. Процент извлеченных ионов меди при адсорбции составляет  $48.8\%$  для AC и  $56.3\%$  для  $\text{C}-\text{N}_2-900$ , что, по данным [113], напрямую связано с пористой структурой и наличием поверхностных групп, а в образце  $\text{C}-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{S}-200$  низкое значение степени извлечения ионов меди ( $27.7\%$ ) связано с осажденной при активации серой, которая блокирует поры. Однако, так как все образцы сорбентов имеют очень схожую пористую структуру, это позволяет предположить, что пористость не оказывает определяющего влияния на адсорбцию  $\text{Cu}(\text{II})$ . Установлено, что наличие поверхностных групп, по-видимому, является одним из определяющих факторов процесса адсорбции.

Вывод о решающем влиянии функциональных групп нашел подтверждение в исследовании [114], в котором в качестве сорбентов использовали образцы углеродных криогелей (*RF-P400*), которые готовили поликонденсацией резорцина с формальдегидом в водном растворе с последующей лиофилизацией и пиролизом. Порошковые углеродные криогели затем окисляли тремя различными способами: Фентон-окислением (образец *RF-P400-Fenton*); персульфатом аммония в серной кислоте (*RF-P400-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*) и азотной кислотой с перекисью водорода (*RF-P400-HNO<sub>3</sub>*) (табл. 2, п. 4.1–4.4). Пористая структура образцов представлена широким распределением мезопор в диапазоне  $D \approx 5-30 \text{ нм}$  и микропор размером  $<2 \text{ нм}$  (исключение составляет образец, обработанный  $\text{HNO}_3$ , который не является пористым). Образцы активированного угля, обработанные кислотой, имеют большую адсорбционную емкость к ионам меди, в то время как их площадь поверхности и объем пор значительно меньше. Это позволяет сделать вывод [99], что в данном случае преобладает хемосорбция. Из анализа данных ИК-спектроскопии было сделано заключение, что карбоксильные группы и ангидриды

Таблица 2. Порометрические характеристики и состав поверхностных групп образцов активированных углей для извлечения ионов меди

№ п/п	Активированный уголь (АУ)		Состав функциональных групп	Характеристика поверхности		Распределение пор, см <sup>3</sup> /г (микро- и мезопоры)	Кинетическая модель/изотерма	рН среды	Сорбционная емкость
	исходное сырье или производитель	образец		площадь (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	общий объем пор, см <sup>3</sup> /г				
1	Скорлупа кокоса, <i>Classic Pure</i> [110]	АС	-СН, С-Н, С=C, С=О, ОН	354	Нет данных	Нет данных	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр, Фрейндлих	5.5	25.0 мг/г
2	Виноградный жмых [112]	С51-400	ОН, С-О, С=C, С=О, С=C	1455	0.876	0.660	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр, Дубинин-Радушкевич	5.0	31.3 мг/г
3.1	Активированный уголь марки <i>E. Merck Darmstadt-Germany</i> [113]	АС	О-Н, С=О	921	Нет данных	0.367 0.100 0.260	Псевдо-второй порядок/нет данных по модели изотермы	Нет данных	10.0 мг/г
3.2		С-N <sub>2</sub> -900		922		0.367 0.050 0.280			11.6 мг/г
3.3		С-SO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S-200	С=S, S=O	764	То же	0.302 0.090 0.240			5.7 мг/г
4.1	Углеродный криогель [114]	<i>RF-P400</i>	С=C, С=O	577	То же	0.114 0.843	Нет данных	5.0	0.1 ммоль/г
4.2		<i>RF-P400-Fenton</i>		413		0.053 0.838			1.4 ммоль/г
4.3		<i>RF-P400-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>		285		0.040 0.498			1.4 ммоль/г
4.4		<i>RF-P400-HNO<sub>3</sub></i>	С=N, COOH	3	То же	0.000 0.004			1.4 ммоль/г
5.1	Скорлупа грецкого ореха [115]	<i>Raw AC</i>	С-C, С-O, С=O, COOH	1114	0.597	0.553 0.044	Псевдо-второй порядок/нет данных по модели изотермы	5.0	9.3 мг/г
5.2		АС-P2,5	С-C, С-O, С=O, COOH, P-O	1084	0.586	0.542 0.044			21.4 мг/г
5.3		АС-P5		1022	0.579	0.533 0.046			

Таблица 2. Окончание

№ п/п	Активированный уголь (АУ)		Состав функциональных групп	Характеристика поверхности		Распределение пор, см <sup>3</sup> /г (микро- и мезопоры)	Кинетическая модель/изотерма	рН среды	Сорбционная емкость
	исходное сырье или производитель	образец		площадь (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	общий объем пор, см <sup>3</sup> /г				
5.4		АС-Р7,5		1010	0.568	$V_{\text{микро}}$	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр		
						$V_{\text{мезо + макро}}$			
5.5		АС-Р10		982	0.556	$V_{\text{микро}}$	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр		
						$V_{\text{мезо + макро}}$			
5.6		АС-Р12,5		971	0.551	$V_{\text{микро}}$	Псевдо-второй порядок/нет данных по модели изотермы		
						$V_{\text{мезо + макро}}$			
5.7		АС-Р15		960	0.546	$V_{\text{микро}}$			
						$V_{\text{мезо + макро}}$			
6	Семена крыжовника [116]	GB10	N-O, O-H, N-H, C=O, C-H, C=C	1360	0.425	$V_{\text{микро}}$	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	9.6	66.8 мг/г
7.1	Рисовая шелуха [118]	НРС-3-0,5-800	ОН, С=C	2330	1.320	$V_{\text{микро}}$	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	5.0	265.0 мг/г
						$V_{\text{мезо}}$			
7.2		НРС-4-0,5-800		2329	1.210	$V_{\text{микро}}$			
						$V_{\text{мезо}}$			
7.3		НРС-2-0,5-800		1734	0.990	$V_{\text{микро}}$			
						$V_{\text{мезо}}$			
8	Оливковые косточки [119]	СОSAC	-ОН, С-H, С=N, С-C, -COOH	1194	Нет данных	Материал в основном микропористый		5.0	17.7 мг/г

Таблица 3. Изменение данных из ИК-спектров активированных углей после адсорбции меди

№ п/п	Исходное сырье или производитель	Образец	Поверхностная группа	Волновое число до адсорбции (см <sup>-1</sup> ), ширина	Волновое число после адсорбции (см <sup>-1</sup> ), ширина	Изменение интенсивности характеристических полос на ИК-спектрах, зарегистрированных после адсорбции
1.1	Углеродный криогель [114]	RF-P400	C=O	1710		Незначительный рост интенсивности
			C=C в ароматическом ядре	1600		Снижение интенсивности
RF-P400-Fenton		C=O в ангидридах	1710–1800		Снижение интенсивности полосы	
		C=C в ароматическом ядре	1600	1606	Рост интенсивности	
RF-P400-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		C=O в ангидридах	1710–1800		Снижение интенсивности полосы	
		C=C в ароматическом ядре	1600	1583	Рост интенсивности	
RF-P400-HNO <sub>3</sub>		C=O	1710		Снижение интенсивности	
		C–N в структуре пиролов	1340		Рост интенсивности	
		C=N в структуре пиролов	1603	1594	Рост интенсивности	
2.1		Скорлупа грецкого ореха [115]	AC-P7,5	–COOH	1400	1348
2.2	P–O–C			1270	1246	
2.3	P <sup>+</sup> –O <sup>–</sup> фосфатных эфиров			1120–1047		Снижение интенсивности полосы
3	Семена крыжовника [116]	GB10	P–O–P	980	Нет данных	Нет данных

участвуют в адсорбции ионов Cu(II) для исследуемых сорбентов (табл. 3, п. 1.1–1.4).

Серия образцов активированных углей для сорбции меди была получена из скорлупы грецкого ореха [115]. Первый образец – *Raw AC* – был приготовлен из исходного сырья путем химической активации с помощью H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Raw AC* с диаметром частиц 0.2–0.3 мм отбирали и затем промывали деионизированной водой для удаления ультрадисперсных частиц. Высушенные при 105°C образцы обрабатывали нетепловой плазмой на воздухе в течение 2.5 мин (образец *AC-P2,5*), 5 мин (*AC-P5*), 7.5 мин (*AC-P7,5*), 10 мин (*AC-P10*), 12.5 мин (*AC-P12,5*) и 15 мин (*AC-P15*) соответственно (табл. 2, п. 5.1–5.7). Удельная поверхность полученных образцов определялась методом БЭТ, а методом ИК-спектроскопии определялось содержание поверхностных функциональных групп. Было установлено, что содержание карбоксильных, фосфатных и пирофосфатных групп на поверхности образцов сорбентов заметно увеличилось после модификации

плазмой, тогда как площадь поверхности и общий объем пор адсорбента уменьшились. При этом с увеличением содержания этих функциональных групп адсорбционная емкость Cu(II) на AC значительно увеличилась. Таким образом, в [115] был сделан вывод о том, что поверхностные функциональные группы, такие как карбоксильные группы, фосфатные и пирофосфатные группы, играют ключевые роли в адсорбции Cu(II) (табл. 3, п. 2.1–2.3).

В [116] в качестве адсорбента использовали активированный уголь на основе семян крыжовника (*GB10*). Площадь поверхности образца составила 1360 м<sup>2</sup>/г при общем объеме пор 0.425 см<sup>3</sup>/г. Максимальная сорбционная емкость исследуемого сорбента составила 66.8 мг/г (табл. 2, п. 6). Экспериментальные данные были описаны с помощью моделей псевдо-второго порядка и модели Еловича с коэффициентами корреляции  $R^2 = 0.998$  и  $0.997$ , соответственно, что свидетельствует о химической адсорбции. В работе [116] было показано, что наличие функциональных

**Таблица 4.** Недостатки существующих методов очистки стоков от ионов никеля [131]

Метод очистки	Недостаток
Окисление стоков с применением реагента фентона	Образование осадка
Озонирование	Короткий период взаимодействия с загрязнителями (около 20 мин)
Фотохимическая очистка	Образование побочных продуктов
Электрохимические методы	Большой расход электроэнергии, дороговизна процесса
Мембранная очистка	Образование концентрированного шлама
Ионный обмен	Эффективен только для ограниченного числа загрязнителей
Облучение	Требует большого количества растворенного в воде кислорода
Электрокоагуляция	Образование концентрированного шлама, дороговизна процесса

групп, в частности фосфатных групп, на поверхности АК способствует адсорбции ионов металлов (табл. 2, п. 6, табл. 3, п. 3).

Выводы, полученные в приведенных выше исследованиях, подтверждают предположение, выдвинутое в [117]. Согласно [117], адсорбция ионов меди на активированных углях связана в большей степени с дополнительным образованием кислородсодержащих поверхностных групп, тогда как пористая структура поверхности сорбента оказывает меньшее влияние на сорбционную емкость.

Таким образом, приведенные выше результаты [113, 115–119] свидетельствуют о значительном влиянии полярных функциональных групп на поверхности активированных углей на их сорбционную емкость по отношению к ионам металлов.

В то же время нельзя исключать влияние параметров пористой структуры адсорбента на сорбцию ионов меди. Это наглядно иллюстрируется данными, полученными при использовании биоуглей, изготовленных из рисовой шелухи [118]. Очищенную рисовую шелуху сушили при 105°C в течение 24 ч. Далее материал подвергали пиролизу при 500°C в течение 1 ч в атмосфере азота, а затем помещали в раствор гидроксида натрия (10%) и выдерживали при 100°C в течение 4 ч. Затем осадок фильтровали, промывали деионизированной водой до достижения pH 7 и сушили при 105°C. Подготовленный таким образом материал последовательно обрабатывали гидроксидом натрия, гидроксидом калия и соляной кислотой при различных условиях и соотношениях, в зависимости от которых полученные сорбенты были обозначены *HPC 2-0.5-800*, *HPC 3-0.5-800*, *HPC 4-0.5-800*. Полученные сорбенты показали высокую сорбционную емкость по Cu(II), следуя порядку *HPC 3-0.5-800* – *HPC 4-0.5-800* – *HPC 2-0.5-800* (табл. 2, п. 7.1–7.3). Например, образец *HPC 3-0.5-800* показал максимальную сорбционную емкость 265 мг/г, что намного выше, чем у двух других об-

разцов *HPC*. Как видно из данных табл. 2, удельная площадь поверхности и соотношение мезопор играют важную роль в адсорбции ионов Cu(II) на образцах *HPC*. Одна из возможных причин состоит в том, что более высокая удельная поверхность может обеспечить больше активных центров для адсорбции ионов Cu(II), в то время как присутствие мезопор может более эффективно переносить ионы Cu(II) из мезопор в микропоры.

#### *Адсорбция ионов никеля на активированных углях*

Никель существует в природе в виде атома или ионов в составе солей и других соединений. Концентрация Ni в почве составляет в среднем 17.2 мг/кг [120]. Ni может содержаться до 5–10 мкг/л в питьевой воде и накапливается в организме человека [120]. Ni является одной из основных причин респираторных заболеваний, а также заболеваний сердца и почек [121]. По данным Министерства здравоохранения Российской Федерации, Агентства по охране окружающей среды США (EPA), Агентства по регистрации токсичных веществ и болезней (ATSDR) и Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), ПДК никеля в питьевой воде, составляют 0.02 мг/л [122, 123].

Из сточных вод Ni можно удалить с помощью химического осаждения, коагуляции, ионного обмена, флокуляции, мембранного разделения, адсорбции и электрохимического осаждения [124, 125]. Из всех методов адсорбция является наиболее экономичной [126, 127]. Было проведено несколько исследований для сравнения характеристик адсорбции с другими методами извлечения никеля из стоков [128, 129]. Эти исследования показывают ряд преимуществ адсорбции по сравнению с другими методами с точки зрения эффективности, стоимости и длительности эксплуатации очистных установок [130].

Обобщенные данные по способам очистки от никеля представлены в табл. 4.

В качестве исходного сырья для изготовления активированных углей для адсорбции ионов никеля в работе [132] использовали полистирол (*PS*). На первом этапе сырье измельчали и нагревали до температуры точки плавления *PS* (~240°C) при постоянном перемешивании и добавлении по каплям концентрированной  $H_2SO_4$ . После охлаждения полученный материал карбонизовали при скорости нагрева  $10^\circ C \text{ мин}^{-1}$  в атмосфере азота до достижения температуры в  $600^\circ C$ . Полученный образец был обозначен как *S-MPS*. Полученный уголь активировали двумя способами: низкотемпературное окисление воздухом (образец *A-ACMPS*) и высокотемпературная паровая активация (образец *S-ACMPS*). По результатам исследования параметров поверхности видно, что *S-ACMPS* характеризуется большей площадью поверхности ( $S_{BET}$ ) и большим общим объемом пор в отличие от *A-ACMPS*.  $S_{BET}$  *SACMPS* составляет около  $842 \text{ м}^2/\text{г}$ , в то время как  $S_{BET}$  *A-ACMPS* —  $567 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 5, п. 1.1–1.2). Было показано, что  $Ni(II)$  в воде существует в виде четырех основных частиц:  $Ni^{2+}$ ,  $Ni(OH)^+$ ,  $Ni(OH)_{2(s)}$ ,  $Ni(OH)^{3-}$ , распределение которых зависит от pH раствора. В данном исследовании при pH 2–8 доминирующей формой  $Ni(II)$  является  $Ni^{2+}$ .  $Ni^{2+}$  может адсорбироваться с помощью механизмов прямого комплексообразования или катионного обмена в зависимости от свойств поверхности сорбента и его заряда в водном растворе [133–135]. В [132] было обнаружено, что активированный уголь *S-ACMPS* показывает наибольшую сорбционную емкость для  $Ni(II)$ , вероятно, из-за его большей площади поверхности и природы поверхностных групп. Исходя из полученных результатов, оптимальный pH для адсорбции составил 5.5. Расчетная адсорбционная емкость моно слоя по Ленгмюру для *S-ACMPS* составляет  $40.8 \text{ мг}/\text{г}$ .

В работе [136] в качестве материала для изготовления сорбентов был использован тростник *Phragmites Australis* (*PA*). Первый образец готовили путем замачивания *PA* в растворе  $H_3PO_4$  в соотношении 1:2 (г *PA*/г  $H_3PO_4$ ) в течение 10 ч. Затем образец нагревали до  $450^\circ C$  в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры образец промывали дистиллированной водой и высушивали. Полученный адсорбент был обозначен *AC*. Вторым образцом готовили аналогичным образом, только к раствору фосфорной кислоты добавляли *MFH* (гидрат формиата марганца) в соотношении 1:2:0.3 (г *PA*/г  $H_3PO_4$ /ммоль *MFH*). Полученный таким образом материал был обозначен *AC-MFH*. Площадь поверхности сорбента *AC*, измеренная по методу БЭТ, больше, чем у *AC-MFH*:  $1109 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $928 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно. Однако сорбционная

емкость *AC-MFH* была выше, чем у *AC* (табл. 5, п. 2.1–2.2). В [136] было сделано предположение, что химический состав поверхности *AC-MFH* сыграл решающую роль в адсорбции  $Ni(II)$ , а основные механизмы адсорбции  $Ni(II)$  на *AC-MFH* включают электростатическое взаимодействие, катионный обмен и комплексообразование поверхности. С целью выявления функциональных групп на поверхностях адсорбентов в исследовании проанализировали результаты ИК-спектроскопии образцов. Интерпретацию спектров проводили, основываясь на данных, представленных в [137–140]. Было установлено снижение интенсивности колебаний функциональных групп у образца сорбента *AC-MFH* после адсорбции на нем ионов никеля (табл. 6, п. 1).

Схожие выводы о влиянии химического состава поверхности сорбента на адсорбцию иона никеля были сделаны в исследовании [141]. Для адсорбции никеля был использован активированный уголь на основе отработанного кофе (образец *SAC*) и кофейной шелухи (*HAC*). Образцы сырья подвергали пиролизу в атмосфере азота в реакторе при непрерывном перемешивании, для активации полученный материал нагревали в атмосфере азота до  $800^\circ C$  со скоростью  $20^\circ C/\text{мин}$ , далее образцы обрабатывали паром в течение 30 мин. Порометрический анализ показал, что *SAC* обладает гораздо более развитой пористостью по сравнению с *HAC*. Площадь поверхности по БЭТ составляет  $464$  и  $383 \text{ м}^2/\text{г}$ , а объем микропор  $0.197$  и  $0.176 \text{ см}^3/\text{г}$  для *SAC* и *HAC* соответственно (табл. 5, п. 3.1–3.2). Оба типа *AC* имеют микропористую природу, и *SAC* имеет большую удельную поверхность, но адсорбционная емкость для *HAC* была выше, чем для *SAC*. При проведении элементного анализа образцов и для оценки функциональных групп, вовлеченных в механизм адсорбции, были проведены РФЭС-анализ и ИК-спектроскопия (табл. 5, п. 3.1–3.2, табл. 6, п. 2.1–2.2). По результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено наличие калия на поверхности сорбентов. ИК-спектры образцов сорбентов до и после адсорбции показали, что для *HAC* и *SAC* полосы, соответствующие группе  $O-H$ , менее выражены после процесса адсорбции, что указывает на взаимодействие ионов  $Ni$  с этими функциональными группами, при этом на поверхности *HAC* гидроксогрупп изначально было больше. После адсорбции содержание калия в растворе возрастало для *SAC* и *HAC*, что указывает на процесс ионного обмена между ионом калия и  $Ni(II)$ . По-видимому, это, а также большее количество  $O-H$  групп, присутствующих на поверхности *HAC*, оказывает существенное влияние на процесс адсорбции  $Ni$ -ионов.

Таблица 5. Порометрические характеристики и состав поверхностных групп образцов сорбентов для извлечения ионов никеля

№ п/п	Активированный уголь (АУ)		Состав функциональных групп	Характеристика поверхности		Распределение пор, см <sup>3</sup> /г (микро- и мезопоры)		Кинетическая модель/изотерма	рН среды	Сорбиционная емкость, мг/г
	исходное сырье или производитель	образец		площадь (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	пор, см <sup>3</sup> /г	пор, см <sup>3</sup> /г			
1.1	Полистирол [132]	A-ACMP5	C-H (аром.), -CH <sub>2</sub> , C=C	567	0.343	V <sub>мезо</sub>	0.135	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	5.5	Нет данных
1.2		S-ACMP5	C-H (аром.), -CH <sub>2</sub> , C=C	842	0.682	V <sub>мезо</sub>	0.368			40.8
2.1	Тростник [136]	AC	-OH, C=O, C-H, C=O	1109	1.110	V <sub>микро</sub>	0.240	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	8.0	12.3
2.2		AC-MFH	-OH, C=O, C-H, C=O	928	0.870	V <sub>микро</sub>	0.460			21.0
3.1	Отработанный кофе [141]	НАС	C-C, C=O, O-H, -COOH	383	0.176	Нет данных	Нет данных	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	5.5	57.1
3.2		SAC	C-C, C=O, O-H, -COOH	464	0.197	То же	То же			51.9
4	Кожа мангустина [142]	BTMC	-OH, C-H, C≡C, -CO	209*	Нет данных	То же	То же	Нет данных по псевдо-порядку реакции/Ленгмюр	5.0	57.1
5.1	Отходы кожевенной промышленности [143]	HWAC	C=C, C=O, -COOH, -OH	1804	0.991	V <sub>микро</sub>	0.731	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	7.0	35.2
5.2		HW5AC	C=C, C=O, -COOH, -OH	1361	0.739	V <sub>микро</sub>	0.540			61.9
6	Лакрица [144]	ACGGR	-OH, C=O, C-O	1483	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	8.0-10.0	166.7
7	Опилки дерева Гевея бразилская [145]	ACHB	Нет данных	1674	То же	То же	То же	Псевдо-второй порядок/Фрейндлих	6.0	26.0
8	Ядра вишни и черешни [147]	CSCPA	N-H, O-H, -CH, C=O, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> , C-O	657	Нет данных	То же	То же	Псевдо-второй порядок/Фрейндлих	6.0	77.7

\*Метод определения неизвестен.

Таблица 6. Изменение ИК-спектров активированных углей после адсорбции никеля

№ п/п	Исходное сырье или производитель	Образец	Поверхностная группа	Волновое число до адсорбции (см <sup>-1</sup> ), ширина	Волновое число после адсорбции (см <sup>-1</sup> ), ширина	Изменение интенсивности характеристических полос на ИК-спектрах, зарегистрированных после адсорбции
1	Тростник [136]	<i>AC-MFH</i>	–ОН карбоксильной, лактонных групп или H <sub>2</sub> O	3425	3401	Снижение интенсивности
			C–O	1169	1168	
			C-Внеплоскостные	691	671	
			C=O карбоксильной, лактонной или сопряженной карбонильной группы	1559, 1693	1558, 1687	
2.1	Отработанный кофе [141]	<i>HAC</i>	O–H	1440, 1364, 698, 626		Снижение интенсивности
2.2	Кофейная шелуха [141]	<i>SAC</i>	C=O, COOH	1725		
			O–H	1440, 1364, 698, 626		
3	Кожура мангустина [142]	<i>BTMC</i>	–ОН	3425	3394	Сдвиг для большинства характеристических полос
			C–H	2981	Пик отсутствует	
			C≡C	2372	2380	
			S=Осульфоновых кислот	1427	1404	
			–CO	1222	1219	
4.1	Отходы кожевенной промышленности [143]	<i>HWAC</i>	O–H	3424	3421	Снижение интенсивности и сдвиг характеристических полос
C–Ni			1023	1041		
4.2		<i>HWSAC</i>	O–H	3424	3421	
			C–Ni	1023	1037	

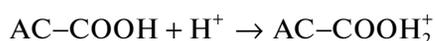
Таким образом, исходя из рассмотренных работ, площадь поверхности и размер пор сорбентов, по-видимому, не являются определяющими факторами в процессе адсорбции ионов никеля. Данное предположение нашло подтверждение в работах [142, 143] и [144].

В [142] сорбент изготавливали из кожуры фрукта мангустина. Кожуру промывали дистиллированной водой, высушивали до 110°C, затем обрабатывали серной кислотой в массовом соотношении 1:1, карбонизовали при 150°C в течение 24 ч и промывали дистиллированной водой. Полученный адсорбент был обозначен как *BTMC* (табл. 5, п. 4). При проведении анализа результатов ИК-спектроскопии поверхности образцов до и после адсорбции было показано, что несколько откликов, присутствующих на спектрах исходного образца, сдвигаются или исчезают после процесса адсорбции ионов никеля (табл. 6, п. 3). В

[142] было сделано предположение, что такое снижение интенсивности пиков может свидетельствовать о взаимодействии между катионами никеля и функциональными группами, а механизм адсорбции соответствует ионообменной модели.

В [143] в качестве сырья для сорбента использовали отходы кожевенного производства (*HW*), которые обрабатывали K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> в соотношении 2:1 (г *HW*/г K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 12 ч, а затем при 105°C в течение 30 мин. После этого образец выдерживали при 700°C в течение 1 ч, далее материал промывали горячей водой до значения pH 7. Затем образец высушивали при 105°C в течение 10 ч и измельчали до частиц размером 0.12–0.15 мм. Образец был обозначен как *HWAC*. Способ приготовления второго образца был следую-

щим: сырье, а именно *HW*, нагревали в автоклаве при 120°C в течение 60 мин, а затем высушивали при 75°C. После этого материал измельчали до частиц размером 0.4 мм. Модифицированный материал был назван *HWSAC*. *HWAC* имел более высокое значение площади поверхности  $S_{BET}$  (1804 м<sup>2</sup>/г) и более высокую площадь микропор (1564.82 м<sup>2</sup>/г), в то время как доля микропор достигла 86.72% (табл. 5, п. 5.1–5.2). В рассматриваемой работе было получено распределение частиц Ni(II) при различных значениях pH, как и в работе [132]. Когда pH ниже 7, в растворе никель присутствует в виде катиона Ni<sup>2+</sup>. По данным эксперимента, адсорбционная емкость возрастает с увеличением pH, и *HWSAC* имеет более высокую адсорбционную способность, чем *HWAC*. По результатам ИК-спектроскопии на поверхности сорбента были выявлены карбоксильные (-COOH) и гидроксильные (-OH) группы (табл. 6, п. 4.1–4.2). Когда значение pH низкое, поверхность активированного угля заряжена положительно и протонируется:



При этом протонированная поверхность угля будет отталкивать Ni<sup>2+</sup>, что приводит к низкой адсорбционной способности. Таким образом, электростатическое притяжение между отрицательно заряженной поверхностью угля и положительно заряженным ионом Ni(II) является основной причиной, которая привела к возрастанию адсорбции Ni(II) с увеличением pH. На основании приведенных выше результатов в [143] было отмечено, что основным механизмом адсорбции являются ионный обмен и электростатическое притяжение. Максимальная адсорбционная емкость иона Ni(II) для *HWAC* и *HWSAC* достигла 35.2 мг/г и 61.9 мг/г соответственно.

В [144] адсорбент для извлечения никеля и свинца изготавливали из растительных отходов переработки растительного сырья (лакрицы, *glycyrrhizaglabra*). Промытое сырье сушили при 60°C в течение 10 ч и измельчали. После этого материал пропитывали раствором ZnCl<sub>2</sub>. Подготовленные образцы карбонизовали в течение 1 ч при 450°C в атмосфере азота (образец *ACGGR*). Площадь поверхности *ACGGR*, измеренная методом БЭТ, составила 1483 м<sup>2</sup>/г (табл. 5, п. 6, табл. 9, п. 6). Таким образом, по данным [144], адсорбция ионов никеля и свинца на поверхности сорбента может происходить посредством взаимодействий с функциональными группами на поверхности активированного угля. Максимальная адсорбционная емкость ионов Pb(II) и Ni(II) на *ACGGR* составила 200 и 166.7 мг/г соответственно.

В качестве сырья для изготовления активированного угля в работе [145] использовали опилки Гевеи бразильской, *Heveabrasiliensis* (образец *HBSD*) – вида каучуконосных деревьев. Исходное сырье пропитывали фосфорной кислотой в массовом соотношении 1:2 и выдерживали в течение 24 ч. Смесь сушили при 110°C, а затем подвергали температурной обработке в муфельной печи при температуре 400°C в течение 1 ч. Полученные таким образом угли промывали последовательно дистиллированной водой и 1% раствором NaHCO<sub>3</sub> для удаления остаточной кислоты. Далее материал просеивали таким образом, чтобы средний размер частиц составлял 1 мм [146]. Полученный активированный уголь был обозначен как *ACHB* с высоким значением удельной поверхности по БЭТ (1674 м<sup>2</sup>/г) (табл. 5, п. 7). Адсорбционная емкость по отношению к никелю составила 26 мг/г при pH 6. На ИК-спектре образца в [145] не было обнаружено пиков, соответствующих какой-либо функциональной группе. Это было объяснено их удалением в виде летучих соединений в процессе термообработки в присутствии фосфорной кислоты.

#### Адсорбция ионов кадмия на активированных углях

Кадмий является одним из наиболее токсичных элементов в водной среде, который может легко накапливаться в различных органах человеческого тела и вызывать серьезные заболевания, такие как гипертония, рак почек и печени [148, 149]. ПДК кадмия согласно ВОЗ и Министерству здравоохранения РФ в питьевой воде составляет 0.03 мг/л и 0.001 мг/л соответственно [122, 150]. Кадмий не поддается биологическому разложению и может попасть в окружающую среду в сточных водах производства сплавов, при добыче металлов, в гальванопроизводстве [151]. Существует множество методов удаления кадмия из сточных вод, таких как мембранные процессы, химическое осаждение, твердофазная экстракция, экстракция растворителем, электрохимическая обработка, ионный обмен и адсорбция [152–157]. При этом адсорбция является наиболее приемлемым методом также, как и для других рассмотренных выше металлов [158–160].

В [161] активированный уголь для извлечения кадмия готовили с использованием косточек финиковой пальмы (семена *Phoenixdactylifera*). Сырье обрабатывали 15 М раствором HNO<sub>3</sub> при 60°C в течение 5 ч при непрерывном перемешивании, затем отфильтровывали и промывали до достижения нейтрального pH фильтрата, и сушили при 50°C. Подготовленный таким образом материал обрабатывали триаминотриэтоксисиланом (*TATS*). Полученный сорбент (*TATS@AC*) фильтровали и

Таблица 7. Порометрические характеристики и состав поверхностных групп образцов сорбентов для извлечения ионов кадмия\*

№ п/п	Активированный уголь (АУ)		Состав функциональных групп	Характеристика поверхности		Кинетическая модель/изотерма	рН среды	Сорбционная емкость, мг/г
	исходное сырье или производитель	образец		площадь (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	общий объем пор, см <sup>3</sup> /г			
1	Косточки финиковой пальмы триаминаотриэтоксисилан [161]	TATS@AC	-NH <sub>2</sub> , C-H, -NH, C-N, Si-O-Si	Нет данных	0.03	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	7.5	177.3
2.1		AC	-OH, C=O, C=C, C-OH, C-O-C	306	0.22	Нет данных		~11.0
2.2		2wt%PEI/AC		245	0.18			~14.0
2.3	Угольфирмы Guanghua Technology Co., Ltd. (Guangdong, China) [163]	4wt%PEI/AC		196	0.16		6.0	~20.0
2.4		6wt%PEI/AC	-OH, C=O, C=C, C-OH, C-O-C, C-H, C-N, -NH, -NH <sub>2</sub>	146	0.13	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр		~28.0
2.5		8wt%PEI/AC		119	0.11			~40.0
2.6		10wt%PEI/AC		113	0.11			~45.0
3	Угольфирмы Chemviron Carbon (образец F-400) [165]	CGAC	C≡C, C=O, C-C, C-H, N-H, C=N, N=O, -COOH	4273	2.66	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	7.0	27.3
4	Оливковые косточки [119]	COSAC	-OH, C-H, C=N, C-C, -COOH	1194	Нет данных	Псевдо-второй порядок/Редлих-Петерсон	5.0	57.1
5	Ядра вишни и черешни [147]	CScPA	N-H, O-H, -CH, C=O, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> , C-O	657	То же	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	6.0	198.7
6	Древесина дуба [170]	AC	O-H, C-H, C=O, C=C, -COOH, C-OH	69	То же	Псевдо-второй порядок/Фрейндлих	7.0	3.1

\* Данные по распределению пор на поверхности адсорбентов отсутствуют.

Таблица 8. Изменение ИК-спектров активированных углей после адсорбции ионов кадмия

№ п/п	Исходное сырье или производитель	Образец	Поверхностная группа	Волновое число до адсорбции (см <sup>-1</sup> ), ширина	Волновое число после адсорбции (см <sup>-1</sup> ), ширина	Изменение интенсивности характеристических полос на ИК-спектрах, зарегистрированных после адсорбции
1	Косточки финиковой пальмы триамина триэтоксисилан [161]	TATS@AC	C–N	1384	1430	Снижение интенсивности
			–NH <sub>2</sub> перекрывающихся с гидроксильной группой	3590	3535	
2	Угольфирмы ChemvironCarbon (образец F-400) [165]	CGAC	C≡C	2368	2318	Снижение интенсивности
				2155	2137	
				Нет данных	3280	
			C=O	2083	2073	Образование нового пика
Предположительно: N–H или C=N в амидах, Или N=O Или NO <sub>2</sub> Или O–C–O	Нет данных	1550				

промывали дистиллированной водой и ацетоном; затем адсорбент сушили при 50°C (табл. 7, п. 1). Анализ результатов ИК-спектроскопии поверхности сорбента до и после адсорбции ионов кадмия показал, что в адсорбционном процессе участвуют преимущественно функциональные группы –NH<sub>2</sub> (введенные в состав адсорбента по приведенной выше методике обработки), так как соответствующие им полосы пропускания были смещены и уменьшены по интенсивности после адсорбции Cd(II) (табл. 8, п. 1). Результат адсорбционных исследований показал, что адсорбция Cd(II) на TATS@AC сильно зависит от pH: количество Cd(II), адсорбированного на TATS@AC, увеличилось с 1.1 до 14.1 мг/г при повышении pH от 2 до 10. По данным, приведенным в исследовании [161], это связано с тем, что в кислой среде функциональные группы (–NH<sub>2</sub>), находящиеся на поверхности TATS@AC, были протонированы. Таким образом, положительно заряженные частицы могут конкурировать с ионом Cd(II) в кислой среде и предотвращать связывание ионов Cd(II) на поверхности TATS@AC, что также подтверждается в работе [150]. С ростом pH группы –NH<sub>2</sub> становились депротонированы, что приво-

дило к повышению адсорбционной способности [162].

Для адсорбции ионов кадмия в работе [163] коммерческий образец активированного гранулированного угля обрабатывали раствором 8.0 мас. % HNO<sub>3</sub> и нагревали до 50°C при непрерывном перемешивании в течение 8 ч. Далее материал промывали деионизированной водой и высушивали в вакууме при 110°C. Подготовленный таким образом сорбент добавляли к раствору полиэтиленimina в этаноле с концентрацией от 1.0 до 10.0 г/л и диспергировали в ультразвуковом очистителе в течение 30 мин, а затем перемешивали при 300 об/мин в течение 2 ч. Полученную смесь нагревали при 50°C до полного испарения этанола, затем промывали деионизированной водой и сушили при 50°C в течение 12 ч. Полученные образцы PEI/AC содержали полиэтиленimina от 2 до 10% по массе. Образцы были обозначены как 2 wt % PEI/AC, 4 wt % PEI/AC, 6 wt % PEI/AC, 8 wt % PEI/AC, 10 wt % PEI/AC соответственно (табл. 7, п. 2.1–2.6). Удельная площадь поверхности и объем пор активированного угля до обработки полиэтиленимином составляли 306 м<sup>2</sup>/г и 0.22 см<sup>3</sup>/г соответственно. После обработки удельная площадь поверхности образцов умень-

Таблица 9. Порометрические характеристики и состав поверхностных групп образцов сорбентов для извлечения ионов свинца

№ п/п	Активированный уголь (АУ)		Состав функциональных групп	Характеристика поверхности		Распределение пор, см <sup>3</sup> /г (микро- и мезопоры)	Кинетическая модель/изотерма	рН среды	Сорбционная емкость, мг/г
	исходное сырье или производитель	образец		площадь (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	общий объем пор, см <sup>3</sup> /г				
1	Сосновые шишки [182]	РСАС	O-H, C=O, O-C, P=O, P=OON	Нет данных	Нет данных	$V_{\text{микро}}$ $V_{\text{мезо}}$	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	5.2	27.5
2.1	Семена черного тмина [183]	ВСС	-C=O, -COOH, -CO, HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , -CCO <sup>-</sup>	То же	Нет данных	Нет данных	Псевдо-первый порядок/Фрейндлих	9.0	17.2
2.2		ВСАС-10							
2.3		ВСАС-20							
3	Семена финика [187]	DPAC	-OH, -C=O, -C-N	1.1670	317		Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	6.0	115.8
4.1	Отходы виноградного производства [190]	GP-AC	C-H, C-O, OH, C=C, -CCO <sup>-</sup> , C=O	0.0990	266	$V_{\text{микро}}$ $V_{\text{мезо}}$	Нет данных по псевдо-порядку реакции/Фрейндлих	8.0	399.5
4.2		GS-AC		0.1280	300	$V_{\text{микро}}$ $V_{\text{мезо}}$			
4.3		GL-AC		0.4420	798	$V_{\text{микро}}$ $V_{\text{мезо}}$			
5	Обработанный сорбент со станций общегородской водоочистки [191]	SBAC-5	O-C=O, C-OH, -COO <sup>-</sup>	0.3513	486	$V_{\text{микро}}$ $V_{\text{мезо}}$	Псевдо-второй порядок/Фрейндлих	5.2	27.5
6	Лакрица [144]	ACGGR	-OH, C=O, C-O	Нет данных	1483	Нет данных	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	5.0-7.0	200.0
7	Уголь фирмы Chemviron Carbon (образец f-400) [165]	CGAC	C≡C, C=O, C-C, C-H, N-H, C=N, N=O, -COOH	2.6600	4273	$V_{\text{микро}}$ $V_{\text{мезо}}$	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	7.0	20.3
8	Оливковые косточки [119]	COSAC	-OH, C-H, C=N, C-C, -COOH	Нет данных	1194	Преобразование микропор	Псевдо-второй порядок/Редлих-Петерсон	5.0	147.5
9	Ядра вишни и черешни [147]	CSsPA	N-H, O-H, -CH, C=O, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> , C-O	То же	657	Нет данных	Псевдо-второй порядок/Фрейндлих	6.0	180.3

Таблица 10. Изменение ИК-спектров активированных углей после адсорбции ионов свинца

№ п/п	Исходное сырье или производитель	Образец	Поверхностная группа	Волновое число до адсорбции (см <sup>-1</sup> ), ширина	Волновое число после адсорбции (см <sup>-1</sup> ), ширина	Изменение интенсивности характеристических полос на ИК-спектрах, зарегистрированных после адсорбции
1	Семена черного тмина [183]	BCAC-20	-C=O в кетонах	1743	1736, 1737	Образование нового пика
			-NH <sub>2</sub>	1529	Нет данных	Пик отсутствует
			-COOH	1455	1458	Нет данных
			HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	853	869	
2	Семена финика [187]	DPAC	-OH	3411	Нет данных	Пик отсутствует
			-C=O карбоксильной группы	1769	1761	Снижение интенсивности
			-C=O карбонильной группы	1059	1047	
			R-Hal алкилгалогениды	1287	1279	Нет данных
			-C-H, -COO	908	893	
			Pb-O	Нет данных	516	Образование нового пика
3	Отработанный сорбент со станций общегородской водоочистки [191]	SBAC-5	C-OH	3200–3600		Повышение интенсивности характеристических полос
			C-O-C	1385		
			(H)O-C=O	1665–1565		Снижение интенсивности характеристических полос
			C=O	1020–1300		
4	Уголь фирмы Chemviron Carbon (образец f-400) [165]	CGAC	C≡C	2368	2346	Снижение интенсивности
				2155	2134	
			C=O	2083	2054	
			C=C, C=O карбонильной группы	Нет данных	1655	Образование нового пика

шалась с увеличением долиполиэтиленimina: для 2 wt % PEI/AC, 4 wt % PEI/AC, 6 wt % PEI/AC, 8 wt % PEI/AC, и 10 wt % PEI/AC она составила 245, 196, 146, 119, 113 м<sup>2</sup>/г соответственно. Но при этом, с уменьшением площади поверхности, сорбционная емкость к ионам кадмия увеличивалась. В работе отмечено, что это может быть связано с тем, функциональные группы -NH и -NH<sub>2</sub> на поверхности модифицированного полиэтиленимина сорбента могут взаимодействовать с Cd(II) в растворе путем обмена электронными парами, что играет важную роль в процессе адсорбции и нашло подтверждение в работе [164]. С ростом pH увеличивалась доля сорбированного кадмия; процесс адсорбции был описан моделью изотермы адсорбции Ленгмюра и кинетическим

уравнением псевдо-второго порядка, указывающим, что адсорбция Cd(II) на PEI/AC представляет собой химический процесс.

Коммерческий гранулированный активированный уголь фирмы-производителя Chemviron Carbon (CGAC) на основе агломерированного угля в исследовании [165] использовали для сорбции ионов Cd(II) и Pb(II). Он использовался в том виде, в котором он был приобретен у производителя, т.е. без какой-либо дополнительной предварительной обработки. Удельная площадь поверхности образца ( $S_{BET}$ ) составляла 4273 м<sup>2</sup>/г, с общим объемом пор 2.66 см<sup>3</sup>/г (табл. 7, п. 3, табл. 9, п. 7). Столь высокая величина удельной поверхности и малая величина адсорбционной емкости исследуемого образца могут свидетель-

ствовать либо о возможности абсорбции азота на этом материале, либо о непригодности модели БЭТ для его исследования. Сорбент имел в основном мезопористую структуру. На основании полученных ИК-спектров и данных [166–169] в [165] сделан вывод, что некоторые из функциональных групп на активированном угле, такие как  $C \equiv C$  и  $C = O$ , могут быть активными центрами для сорбции ионов  $Cd(II)$  и  $Pb(II)$  из адсорбата. Смещение пиков, соответствующих этим группам, по данным спектров ИК, полученных после адсорбции, указывает на возможное их взаимодействие с ионами металлов (табл. 8, п. 2, табл. 10, п. 4). При сравнении с другими промышленными углями данный образец имеет несоизмеримо высокую площадь поверхности и при этом достаточно низкую адсорбционную емкость по отношению к ионам кадмия и свинца.

В работе [119] для адсорбции тяжелых металлов (кадмий, свинец, медь) использовали оливковые косточки в качестве основы для сорбента. Необработанные измельченные оливковые косточки пропитывали раствором фосфорной кислоты (50 мас. %) при  $110^\circ C$  в течение 9 ч. После сушки пропитанный материал подвергали термической обработке при температуре  $380^\circ C$  в течение 2.5 ч в атмосфере азота. Полученный активированный уголь, обозначенный как *COSAC*, промывали дистиллированной водой и сушили при  $60^\circ C$ . Объемы микропор и мезопор полученного сорбента были равны  $0.552$  и  $0.009$   $cm^3/g$  соответственно, микропоры занимают около 98.4% от общего объема пор. Таким образом, *COSAC* является материалом с микропористой структурой. Удельная площадь поверхности *COSAC* была равна  $1194$   $m^2/g$  (табл. 7, п. 4, табл. 2, п. 8, табл. 9, п. 8). В результате полученных результатов адсорбционных исследований в [119] показано, что количество извлеченного металла зависит от pH. Было обнаружено, что максимальная адсорбция происходит при pH 5.0. Кинетика адсорбции металла на *COSAC* соответствует модели псевдо-второго порядка. Данные по равновесной адсорбции лучше всего соответствуют модели Редлиха-Петерсона, а адсорбционная емкость *COSAC* уменьшается в следующем порядке:  $Pb(II)$  ( $147.5$   $mg/g$ ) >  $Cd(II)$  ( $57.1$   $mg/g$ ) >  $Cu(II)$  ( $17.7$   $mg/g$ ).

В исследовании [147] косточки вишни/черешни (в соотношении 1 : 1) использовали в качестве материала для приготовления активированного угля для адсорбции кадмия, свинца и никеля. Косточки промывали дистиллированной водой, измельчали и сушили в течение 2 ч при  $105^\circ C$ . В качестве активирующего агента была использована фосфорная кислота. Пятьдесят граммов ядер плодов были пропитаны 50 мас. %  $H_3PO_4$  при  $22^\circ C$  в соотношении 2.66:1.00 (вес). После 24 ч

пропитки смесь фильтровали для удаления остаточной кислоты, затем сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 2 ч. Далее полученный материал нагревали со скоростью  $10^\circ C/мин$  до  $180^\circ C$  и выдерживали при этой температуре в течение 45 мин. На втором этапе полученный материал нагревали со скоростью  $10^\circ C/мин$  до  $500^\circ C$  и выдерживали в течение следующих 60 мин при постоянной температуре. Далее активированный уголь многократно промывали деионизированной водой до тех пор, пока pH фильтрата не достигал значения выше 4. Подготовленный активированный уголь после обработки  $H_3PO_4$  обозначен как *CScPA* (табл. 7, п. 5, табл. 5, п. 8, табл. 9, п. 9). По данным [147], эффективность адсорбции кадмия на адсорбентах указанного типа зависит от пористости, а также от состава поверхностных функциональных групп, наличие которых подтверждается ИК-спектрами исходного образца сорбента (табл. 7, п. 5). Аналогично [119, 163, 165] эффективность адсорбции растет с увеличением pH раствора. Поверхность полученного сорбента являлась, в основном, микропористой. Площадь поверхности по БЭТ составила  $657$   $m^2/g$ . Адсорбция кадмия была описана моделью Ленгмюра, а никеля и свинца – моделью Фрейндлиха. Максимальные адсорбционные емкости были равны  $180.3$ ,  $198.7$  и  $77.7$   $mg/g$  для  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  соответственно.

Аналогичные выводы были сделаны в [170]: не только пористость сорбента оказывает влияние на адсорбцию ионов кадмия, но также и наличие различных функциональных групп, таких как гидроксильная, карбонильная, карбоновая группы. Для адсорбции ионов кадмия в данном исследовании использовали активированный уголь, полученный из древесины дуба путем ее обработки азотной кислотой. В работе [170] не приводятся детали получения активированного угля, но сообщается, что был получен адсорбент с площадью поверхности, измеренной методом БЭТ,  $69$   $m^2/g$  (табл. 7, п. 6).

#### *Адсорбция ионов свинца на активированных углях*

Свинец является одним из наиболее токсичных химических загрязнителей в сточных водах горнодобывающей, металлургической, нефтеперерабатывающей промышленности, а также в бытовых отходах. Этот загрязнитель не может быть извлечен из водных систем естественными процессами, потому что свинец, как и другие тяжелые металлы, не является биоразлагаемым [171]. Свинец оказывает негативное влияние на нервную и сердечно-сосудистую системы, а также приводит к поражению почек и печени. Благода-

ря своим размерам и ионному заряду он может замещать кальций, накапливаясь в костях [172, 173].

Для извлечения ионов свинца также, как и других тяжелых металлов из сточных вод, используются многие методы, в том числе и адсорбция [174]. Адсорбционная очистка считается одним из самых эффективных методов, имеющим множество преимуществ [175–181].

Активированный уголь, полученный из шишек европейской черной сосны (*Pinus nigra*), использовали в качестве адсорбента для удаления ионов свинца (II) из водной среды в работе [182]. Измельченное сырье пропитывали 85 мас. %  $H_3PO_4$  в весовом соотношении 1:3. Полученную смесь нагревали до  $500^\circ C$  в атмосфере азота. Конечный продукт несколько раз промывали дистиллированной водой, пока промывные растворы не показали  $pH = 5$ . Промытый уголь сушили при  $110^\circ C$  (табл. 9, п. 1). Адсорбционная емкость образца к ионам свинца составила 27.5 мг/г. Анализ структуры поверхности сорбента методом ИК показал, что карбоксильные группы являются наиболее распространенными из всех кислородсодержащих функциональных групп и, по данным [182], вовлечены в процесс адсорбции. При этом эффективность адсорбции в большей степени зависела от  $pH$  раствора, так как повышение  $pH$  уменьшает положительный заряд поверхности адсорбента и усиливает адсорбцию ионов свинца (II).

Аналогичные выводы были сделаны в работе [183], где в качестве сырья для изготовления активированного угля для извлечения ионов свинца из раствора использовали семена черного тмина (*BCC*). Вымытые и измельченные семена карбонизовали при  $300^\circ C$  в атмосфере азота (образец *BCC*, табл. 9, п. 2.1). Полученный углеродный материал (*BCC*) пропитывали  $H_2SO_4$  (10%) и выдерживали при комнатной температуре в течение суток, затем промывали водой и сушили. Образец был обозначен как *BCAC-10* (табл. 9, п. 2.2). Аналогично готовили образец *BCAC-20* с использованием 20% раствора серной кислоты (табл. 9, п. 2.3). Было установлено, что адсорбционная способность *BCC*, *BCAC-10*, *BCAC-20* по отношению к ионам Pb(II) повышалась с увеличением  $pH$ . Это может быть связано с тем, что при низком  $pH$  (1–5) поверхность адсорбента протонируется, что приводит к увеличению силы отталкивания положительно заряженного  $Pb^{2+}$  [184]. Однако, когда  $pH$  раствора увеличивается до 7, поверхность постепенно депротонируется, т.е. усиливается сила притяжения между адсорбентом и  $Pb^{2+}$ . При  $pH$  9 поверхность, по-видимому, полностью депротонируется, и адсорбционная способность соответственно достигает максимума для  $Pb^{2+}$ .

Чтобы лучше понять механизм адсорбции ионов свинца на образцах данного угля, в исследовании была проведена ИК-спектроскопия поверхности сорбентов до и после адсорбции (табл. 10, п. 1). Отмеченные изменения произошли для кетонной группы ( $-C=O$ ), пик которой сместился к меньшему волновому числу на поверхности *BCAC-20* после адсорбции ионов Pb(II). Было предположено, что данное смещение может свидетельствовать о том, что кетонная группа ( $-C=O$ ) может быть вовлечена в процесс адсорбции, аналогично данным [185]. Пики, соответствующие группам ( $-NH_2$ ), ( $C=O$ ), ( $HSO_4^-$ ) на ИК-спектре, снятого с *BCAC-20* после адсорбции ионов Pb(II) сместились или снизили свою интенсивность, что позволило предположить, что данные группы также вовлечены в процесс адсорбции. Кинетика адсорбции соответствовала модели псевдо-первого порядка для образца *BCC* и псевдо-второго порядка для *BCAC-10* и *BCAC-20*. Модель Фрейндлиха лучше всего описывает изотермы адсорбции на всех образцах. По данным [183], а также данным, приведенным в [177, 186], сдвиг пиков указывает на электростатическое взаимодействие между адсорбатом и адсорбентами.

В качестве сырья для изготовления сорбента для сорбции свинца были использованы также семена финиковой пальмы [187]. Измельченные и промытые водой после сушки пропитывали фосфорной кислотой (85%  $H_3PO_4$ ) в соотношении 1:2.5. Затем материал карбонизовали в течение 12 ч в атмосфере азота. Образцы полученного угля промывали до нейтрального  $pH$  фильтрата. Площадь поверхности полученного сорбента (*DPAC*), измеренная методом БЭТ, составила  $317 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 9, п. 3). Данные ИК-спектроскопии образца сорбента до и после адсорбции ионов свинца показали, что функциональные группы  $-COO$ ,  $-CO$  и  $-CH$  активно участвовали в адсорбции Pb(II), что также подтверждалось в работе [188, 189]. Изменение в ИК-спектре образца после адсорбции представлено в п. 2 табл. 10.

В работе [190] активированный уголь готовили из виноградного жмыха, виноградных стеблей и косточек. Исходный материал карбонизовали в бескислородной среде при температуре 773 К в течение двух часов. Активацию проводили водяным паром в атмосфере азота. Таким образом было получено три образца из разных отходов виноградной промышленности: *GP-AC*, *GS-AC* и *GL-AC* (из жмыха, стеблей и косточек соответственно) (табл. 9, п. 4.1–4.3). Было показано, что площадь поверхности и распределение пор по диаметру не оказывали существенного влияния на адсорбцию свинца. Активированный уголь из виноградного жмыха (*GP-AC*) показал самую высокую сорбционную емкость к ионам свинца не-

смотря на то, что этот материал имел самую низкую площадь по БЭТ ( $266 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Согласно [190], именно функциональные группы поверхности играют большую роль в адсорбции свинца, что также было отмечено в ранее рассмотренных исследованиях [144, 165, 119, 147].

Прикладное значение может иметь исследование, направленное на изучение возможности использования отработанного коммерческого активированного угля (после пятилетней эксплуатации при очистке общегородских стоков) для извлечения ионов свинца из водных растворов [191]. Исследованный образец (обозначен как *SBAC-5*) показал сорбционную емкость по отношению к ионам свинца (табл. 9, п. 5). В результате проведенной ИК-спектроскопии поверхности сорбента до и после адсорбции ионов свинца было выявлено, что оба спектра не имели значительных различий, хотя интенсивность спектра образца после адсорбции была заметно меньше, чем у образца до адсорбции свинца. В [191] было выдвинуто предположение, что в основе механизма адсорбции лежит ионообменный процесс. В результате проведенной рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было сделано заключение, что группы (Н)  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}-\text{OH}$  участвуют в сорбции иона  $\text{Pb}(\text{II})$ , т.е. группы (Н)  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}-\text{OH}$  на поверхности угля депротонировались ( $-\text{COO}-$  и  $-\text{O}-$ ), образовав  $-(\text{COO})_2\text{Pb}$ ,  $-\text{COOPb}^+$  и  $-(\text{O})_2\text{Pb}$ ,  $-\text{OPb}^+$ , а также  $-(\text{RO})_2\text{Pb}$ , что согласуется с литературными данными о том, что карбоксильные ( $-\text{COOH}$ ), гидроксильные ( $-\text{OH}$ ), фенольные ( $\text{R}-\text{OH}$ ) группы обычно принимаются в качестве групп, способствующих координации ионов тяжелых металлов, таких как  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$  и  $\text{Pb}(\text{II})$  на поверхности сорбента [192, 193]. На основании полученных результатов был сделан вывод, что связывание ионов свинца в рассматриваемом случае может быть обусловлено как ионным обменом, так и комплексообразованием металлов с функциональными поверхностными группами адсорбента *SBAC-5*.

Таким образом, подтверждается общая закономерность для всех рассмотренных в данном обзоре процессов извлечения ионов металлов углеродными сорбентами, которая заключается в том, что высокая эффективность сорбции обеспечивается наличием функциональных групп на поверхности активированного угля. Следует отметить, что при выборе активных углей для сорбции органических соединений, в отличие от адсорбции металлов на них, первостепенную роль обычно играют параметры пористой структуры материала — величина удельной поверхности и распределение пор по размерам [194].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщены литературные данные об использовании активированных углей для извлечения некоторых тяжелых металлов, являющихся распространенными токсичными загрязнителями воды. Показана высокая эффективность активированных углей различного генезиса для решения этой актуальной задачи. Сорбционная емкость по отношению к указанным металлам обеспечивается в основном присутствием функциональных групп, способных к комплексообразованию, ионному обмену, электростатическому взаимодействию. В ряде случаев отмечается соответствующая корреляция между содержанием функциональных групп и сорбционной емкостью. К функциональным поверхностным группам, способствующим сорбции металлов, могут относиться кислородсодержащие (карбонильные, карбоксильные и т.д.) и такие гетероатомные группы, как азотсодержащие [114, 116, 119, 147, 161, 163, 165, 183], серосодержащие [113, 183], фосфорсодержащие [115, 116, 182]. Наибольший интерес представляют кислородсодержащие группы в связи с их высокой эффективностью для адсорбции тяжелых металлов. Максимальные значения сорбционной способности по отношению к металлам достигаются в нейтральной и слабощелочной средах. Отмечается характерное различие в закономерностях сорбции на активированных углях между ионами тяжелых металлов и органическими соединениями: для металлов сорбционная способность определяется наличием функциональных групп, тогда как для органических соединений первостепенную роль играют параметры пористой структуры — площадь поверхности и размеры пор адсорбента.

Работы по исследованию адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на активированных углях обычно включают в себя изучение кинетики процесса и анализ изотерм адсорбции. Практически во всех рассмотренных работах в данном обзоре, независимо от природы углеродного сорбента или иона сорбируемого металла, модель псевдо-второго порядка лучше всего соответствует данным кинетики адсорбции, а хемосорбция является преобладающим механизмом адсорбции. Для построения изотерм адсорбции тяжелых металлов наиболее часто используют уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. Модель Ленгмюра, предполагающая однослойную адсорбцию на углеродной поверхности, применяется чаще, чем изотерма Фрейндлиха.

Учитывая объем промышленных и общегородских стоков, а также ужесточение требований для сбросов сточных вод в окружающую среду, следует рекомендовать для адсорбции тяжелых металлов углеродные адсорбенты из доступных видов

сырья с простейшей технологией их подготовки. Это подтверждается наблюдаемой тенденцией к использованию побочных продуктов деревообрабатывающей и сельскохозяйственной промышленности для изготовления углеродных адсорбентов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН и ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. по направлениям V.46 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117040310050-4) и V.45, проект V.45.2.8 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А19-119050790074-9).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sharififard H., Nabavinia M., Soleimani M.* // *Adv. Environ. Technol.* 2016. V. 2. I. 4. P. 215.
2. *Saleh T.A., Gupta V.K.* // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2012. V. 19. P. 1224.
3. *Jacob J.M., Karthik C., Saratale R.G., Kumar S.S., Prabakar D., Kadirvelu K., Pugazhendhi A.* // *J. Environ. Manage.* 2018. V. 217. P. 56.
4. *Gupta N., Khan D.K., Santra S.C.* // *World Rev Sci Tech Sustain Dev.* 2010. V. 7. № 4. P. 328.
5. *Aloulou F., Kallell M., Belayouni H.* // *Environ. Forensics.* 2011. V. 12. I. 3. P. 290.
6. *Wake H.* // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 2005. V. 62. I. 1–2. P. 131.
7. *Sprovieri M., Feo M.L., Prevedello L., Manta D.S., Sammartino S., Tamburrino S., Marsella E.* // *Chemosphere.* 2007. V. 67. I. 5. P. 998.
8. *Hong N., Zhu P., Liu A., Zhao X., Guan Y.* // *Environ. Pollut.* 2018. V. 243. P. A. P. 410.
9. *Rosales-Hoz L., Cundy A.B., Bahena-Manjarrez J.L.* // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 2003. V. 58. I. 1. P. 117.
10. *Kang C.-H., So J.-S.* // *Ecol. Eng.* 2016. V. 97. P. 304.
11. *Manafi Z., Abdollahi H., Majd M.Z., Golbang N., Emtiazi G., Olson G.J.* // *Int. J. Min. Process.* 2012. V. 112. P. 43.
12. *Arivalagan P., Singaraj D., Haridass V., Kaliannan T.* // *Ecol. Eng.* 2014. V. 71. P. 728.
13. *Kumar P., Kim K.-H., Bansal V., Lazarides T., Kumar N.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2017. V. 54. P. 30.
14. *Kirby S., Mohr P.E.* // *Separations Research, Inc. Lewisville, TX Tennessee,* 1998.
15. *Jafarinejad S.* *Petroleum Waste Treatment and Pollution Control.* Oxford: Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, 2017. 378 p.
16. *Murali Krishna I.V., Manickam V.* *Environmental Management. Science and Engineering for Industry,* first ed. Cambridge: Butterworth-Heinemann, Elsevier, 2017. 664 p.
17. *Ranade V.V., Bhandari V.M.* *Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse.* Amsterdam: Elsevier, 2014. 576 p.
18. *Karhu M., Leiviskä T., Tanskanen J.* // *SeP. Purif. Technol.* 2014. V. 122. P. 231.
19. *Yan L., Wang Y., Li J., Ma H., Liu H., Li T., Zhang Y.* // *Desalination.* 2014. V. 341. P. 87.
20. *Jamaly S., Giwa A., Hasan S.W.* // *J. Environ. Sci.* 2015. V. 37. P. 15.
21. *Yang C.-L.* // *SeP. Purif. Technol.* 2007. V. 54. I. 3. P. 388.
22. *Ahmadun F.-R., Pendashteh A., Abdullah L.C., Biak D.R.A., Madaeni S.S., Abidin Z.Z.* // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 170. I. 2–3. P. 530.
23. *Yan L., Ma H., Wang B., Mao W., Chen Y.* // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 178. I. 1–3. P. 1120.
24. *Diya'uddeen B.H., Daud W.M.A.W., Abdul Aziz A.R.* // *Process Saf. Environ. Prot.* 2011. V. 89. I. 2. P. 95.
25. *Santos C.E., Fonseca A., Kumar E., Bhatnagar A., Villar V.J.P., Botelho C.M.S., Boaventura R.A.R.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2015. V. 3. I. 3. P. 2095.
26. *El-Naas M.H., Alhajja M.A., Al-Zuhair S.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. V. 2. I. 1. P. 56.
27. *Hami M.L., Al-Hashimi M.A., Al-Doori M.M.* // *Desalination.* 2007. V. 216. I. 1–3. P. 116.
28. *El-Naas M.H., Surkatti R., Al-Zuhair S.* // *J. Water Process Eng.* 2016. V. 14. P. 71.
29. *Chowdhury S., Jafar Mazumder M.A., Al-Attas O., Husain T.* // *Sci. Total Environ.* 2016. V. 569–570. P. 476.
30. *Al-Saleh I., Al-Doush I.* // *Sci. Total Environ.* 1998. V. 216. I. 3. P. 181.
31. *Alabdula'aly A., Khan M.A.* // *Environ. Monit. Assess.* 2009. V. 157. P. 23.
32. *Zhang Z., Wang J.J., Tang C., DeLaune R.D.* // *J. Geochem. Explor.* 2015. V. 159. P. 93.
33. Перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды УТВЕРЖДЕН распоряжением Правительства Российской Федерации от 8 июля 2015 года № 1316-р (с изменениями на 10 мая 2019 года). М.: Правительство РФ. 2015.
34. *Devi P., Saroha A.K.* // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 578. P. 16.
35. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2019 год под ред. Г.М. Черногаевой. М.: Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (росгидромет). 2019. 227 с.
36. *Argun M.E., Dursun S., Karatas M.* // *Desalination.* 2009. V. 249. I. 2. P. 519.
37. Канцерогенные факторы и основные требования к профилактике канцерогенной опасности Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы

- СанПиН 1.2.2353-08. М.: Главный государственный санитарный врач РФ. 2008.
38. ATSDR, Toxicological profile for cadmium, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (<http://www.atsdr.cdc.gov>), Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, GA, 1999.
  39. ATSDR, Draft toxicological profile for copper, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (<http://www.atsdr.cdc.gov>), Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, GA, 2002.
  40. Приложение № 1 к приказу Министерства труда и социальной защиты РФ от 24 января 2014 г. № 33н Методика проведения специальной оценки условий труда с изменениями и дополнениями от: 20 января, 7 сентября 2015 г., 14 ноября 2016 г. М.: Мин. труд РФ. 2014.
  41. ATSDR, Draft Toxicological profile for nickel, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (<http://www.atsdr.cdc.gov>), Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, GA, 2003.
  42. Donat R., Akdogan A., Erdem E., Cetisli H. // J. Colloid and Interface Sci. 2005. V. 286. I. 1. P. 43.
  43. Gupta V.K., Rastogi A., Nayak A. // J. Colloid Interface Sci. 2010. V. 342. I. 1. P. 135.
  44. Gupta V.K., Nayak A. // Chem. Eng. J. 2012. V. 180. P. 81.
  45. Ali I., Asim M., Khan T.A. // J. Environ. Manag. 2012. V. 113. P. 170.
  46. Gupta V.K., Gupta M., Sharma S. // Water Res. 2001. V. 35. I. 5. P. 1125.
  47. Azzam A.M., El-Wakeel S.T., Mostafa B.B., El-Shahat M.F. // J. Environ. Chem. Eng. 2016. V. 4. I. 2. P. 2196.
  48. Ho Y.S., Porter J.F., McKay G. // Water Air Soil Pollut. 2002. V. 141. P. 1.
  49. Pan S.-C., Lin C.-C., Tseng D.-H. // Resour. Conserv. Recycl. 2003. V. 39. I. 1. P. 79.
  50. Yu L.J., Shukla S.S., Dorris K.L., Shukla A., Margrave J.L. // J. Hazard. Mater. 2003. V. 100. I. 1–3. P. 53.
  51. Chiron N., Guilet R., Deydier E. // Water Res. 2003. V. 37. I. 13. P. 3079.
  52. Ko D.C.K., Cheung C.W., Choy K.K.H., Porter J.F., McKay G. // Chemosphere. 2004. V. 54 I. 3. P. 273.
  53. Tarley C.R.T., Arruda M.A.Z. // Chemosphere. 2004. V. 54. I. 7. P. 987.
  54. Gupta V.K., Ali I. // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 271. I. 2. P. 321.
  55. Gupta V.K., Singh P., Rahman N. // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 275. I. 2. P. 398.
  56. Wingenfelder U., Nowack B., Furrer G., Schulin R. // Water Res. 2005. V. 39. I. 14. P. 3287.
  57. Gupta V.K., Rastogi A., Saini V.K., Jain N. // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 296. I. 1. P. 59.
  58. Lu X., Jiang J., Sun K., Xie X. // B. Korean Chem. Soc. 2014. V. 35. I. 1. P. 103.
  59. Paraskeva P., Kalderis D., Diamadopoulos E. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2008. V. 83. I. 5. P. 581.
  60. Dolores L.-C., Juan P.M.-L., Falco C., Titirici M.-M., Diego C.-A. // Sustainable Carbon Materials From Hydrothermal Processes. 2013. V. 1. P. 100.
  61. Tamez C., Hernandez R., Parsons J.G. // Microchem. J. 2016. V. 125. P. 97.
  62. Sharifpour E., Khafri H.Z., Ghaedi M., Asfaram A., Janesar R. // Ultrason. Sonochem. 2018. V. 40. P. A. P. 373.
  63. Deliyanni E.A., Kyzas G.Z., Triantafyllidis K.S., Matis K.A. // Open Chem. 2015. V. 13. P. 699.
  64. Gupta V.K., Nayak A., Bhushan B., Agarwal S. // Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 2015. V. 45. I. 6. P. 613.
  65. Rao M.M., Ramesh A., Rao G.P.C., Seshaiiah K. // J. Hazard. Mater. 2006. V. 129. I. 1–3. P. 123.
  66. Deiana C., Granados D., Venturini R., Amaya A., Sergio M., Tancredi N. // Ind. Chem. Eng. Resour. 2008. V. 47. I. 14. P. 4754.
  67. Deiana A.C., Sardella M.F., Silva H., Amaya A., Tancredi N. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 172. I. 1. P. 13.
  68. He Z.-Y., Nie H.-L., Branford-White C., Zhu L.-M., Zhou Y.-T., Zheng Y. // Bioresour. Technol. 2008. V. 99. I. 17. P. 7954.
  69. Li Y., Du Q., Wang X., Zhang P., Wang D., Wang Z., Xia Y. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 183. I. 1–3. P. 583.
  70. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
  71. Sharma Y.C., Gode U.F. // J. Chem. Eng. Data 2010. V. 55. I. 9. P. 3991.
  72. Yang T., Lua A.C. // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 100. I. 2–3. P. 438.
  73. Foroushani F.T., Tavanai H., Hosseini F.A. // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 230. P. 39.
  74. Nejadshafiee V., Islami M.R. // Materials Science and Engineering: C. 2019. V. 101. P. 42.
  75. Machida M., Fotoohi B., Amamo Y., Ohba T., Kanoh H., Mercier L. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 221–222. P. 220.
  76. Liu C., Tang Z., Chen Y., Su S., Jiang W. // Bioresour. Technol. 2010. V. 101. I. 3. P. 1097.
  77. De Celis J., Amadeo N.E., Cukierman A.L. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 161. I. 1. P. 217.
  78. Guo M., Qiu G., Song W. // Waste Manage. 2010. V. 30. I. 2. P. 308.
  79. Aguayo-Villarreal I.A., Bonilla-Petriciolet A., Muñoz-Valencia R. // J. Mol. Liq. 2017. V. 230. P. 686.
  80. Dong L., Liu W., Jiang R., Wang Z. // Desalin. Water Treat. 2016. V. 57. I. 17. P. 7812.
  81. Ahn C.K., Park D., Woo S.H., Park J.M. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 164. I. 2–3. P. 1130.
  82. Mohan D., Singh K.P., Singh V.K. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 152. I. 3. P. 1045.
  83. Fu R., Liu Y., Lou Z., Wang Z., Baig S.A., Xu X. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. V. 62. P. 247.

84. Lv D., Liu Y., Zhou J., Yang K., Lou Z., Baig S.A., Xu X. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 428. P. 648.
85. Cui L., Wang Y., Gao L., Hu L., Yan L., Wei Q., Du B. // Chem. Eng. J. 2015. V. 281 P. 1.
86. El kaby M., Shokry H., Hamad H. // RSC Adv. 2016. V. 6. I. 85. P. 82244.
87. Chen Y., Zhang W., Yang S., Hobiny A., Alsaedi A., Wang X. // Sci. China Chemistry 2016. V. 59. P. 412.
88. Dong L., Hou L., Wang Z., Gu P., Chen G., Jiang R. // J. Hazard. Mater. 2018. V. 359. P. 76.
89. Peng W., Li H., Liu Y., Song S. // J. Mol. Liq. 2017. V. 230. P. 496.
90. Liu T., Han X., Wang Y., Yan L., Du B., Wei Q., Wei D. // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 508. P. 405.
91. Li Y., Liu F., Xia B., Du Q., Zhang P., Wang D., Wang Z., Xia Y. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 177. I. 1–3. P. 876.
92. Шаров А.В., Букмухаметова Р.Р., Филустеев О.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 2.
93. Inyang M., Gao B., Ding W., Pullammanappallil P., Zimmerman A.R., Cao X. // Sep. Sci. Technol. 2011. V. 46. I. 12. P. 1950.
94. Wang H., Gao B., Fang J., Ok Y.S., Xue Y., Yang K., Cao X. // Ecol. Eng. 2018. V. 121. P. 124.
95. Inyang M., Gao B., Yao Y., Xue Y., Zimmerman A.R., Pullammanappallil P., Cao X. // Bioresour. Technol. 2012. V. 110. P. 50.
96. Li H., Dong X., da Silva E.B., de Oliveira L.M., Chen Y., Ma L.Q. // Chemosphere 2017. V. 178. P. 466.
97. Yang X., Xu Y., Xue B., Jiang Y., Li F. // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 265. P. 219.
98. Shariful M.I., Sepehr T., Mehrali M., Ang B.C., Amlina M.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135. I. 7. P. 45851.
99. Yang X., Wan Y., Zheng Y., He F., Yu Z., Huang J., Wang H., Ok Y.S., Jiang Y., Gao B. // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 366. P. 608.
100. Tansel B., Nagarajan P. // Adv. Environ. Res. 2004. V. 8. I. 3–4. P. 411.
101. Singh N., Gupta S.K. // Int. J. Innovative Res. Sci. Eng. Technol. 2016. V. 5. P. 2267.
102. Dekov V.M., Araújo F., Van Grieken R., Subramanian V. // Sci. Total Environ. 1998. V. 212. I. 2–3. P. 89.
103. Förstner U., Ahlf W., Calmano W. // Water Science & Technology 1993. V. 28 (8–9). P. 307.
104. Murray K.S. // Environ Geol. 1996. V. 27. P. 54.
105. Moalla S.M.N., Awadallah R.M., Rashed M.N., Soltan M.E. // Hydrobiologia. 1997. V. 364. P. 31.
106. Purves D. Trace elements contamination of the environment. Elsevier. 1985. P. 260.
107. Förstner U., Prosi U. Metal pollution in the aquatic. New York 1981. P. 486.
108. Lahot P., Tiwari D.P. // J. Res. Sci. Technol. Eng. Manage. 2016. V. 2. P. 5–8.
109. Fu F., Wang, Q. // J. Environ. Manage. 2011. V. 92. I. 3. P. 407.
110. Da'na E., Awad A. // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. I. 4. P. 3091.
111. Romero L.C., Bonomo A., Gonzo E.E. // Adsorpt. Sci. Technol. 2004. V. 22. № 3. P. 237.
112. Demiral H., Güngör C. // J. Clean. Prod. 2016. V. 124. P. 103.
113. Macías-García A., Gómez Corzo M., Alfaro Dom'inguez M., Alexandre Franco M., Martínez Naharro J. // J. Hazard. Mater. 2017. V. 328. P. 46.
114. Hotová G., Slovák V., Zelenka T., Maršálek R., Parchaňská A. // Sci. Total Environ. 2020. V. 711. P. 135436.
115. Wu L., Wan W., Shang Z., Gao X., Kobayashi N., Luo G., Li Z. // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 197. P. 156.
116. Mondal S., Majumder S.K. // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7. I. 4. P. 103236.
117. Puzyr A.M., Poddubnaya O., Martínez-Alonso A., F Suárez-García, Tascón J.M.D. // Carbon. 2003. V. 41. I. 6. P. 1181.
118. Cuong D.V., Liu N.-L., Nguyen V.A., Hou C.-H. // Sci. Total Environ. 2019. V. 692. P. 844.
119. Bohli T., Ouederni A., Fiol N., Villaescusa I. // Cr. Chim. 2015. V. 18. I. 1. P. 88.
120. Cempel M., Nikel G. // Pol. J. Environ. Stud. 2006. V. 15. № 3. P. 375.
121. Lakherwal D. // Int. J. Environ. Res. Dev. 2014. V. 4. P. 41.
122. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
123. Acheampong M.A., Pereira J.P.C., Meulepas R.J.W., Lens P.N.L. // Environ. Technol. 2012. V. 33. I. 4. P. 409.
124. Afroz S., Sen T.K. // Water Air Soil Pollut. 2018. V. 229. № 225. P. 2309.
125. Gunatilake S. // J. Multidiscip. Eng. Sci. Stud. 2015. V. 1. I. 1. P. 12.
126. Ungureanu G., Santos S., Boaventura R., Botelho C. // J. Environ. Manage. 2015. V. 151. P. 326.
127. Bansal R.C., Goyal M. Activated Carbon Adsorption. CRC press. 2005. 520 p.
128. Abbas M.N., Al-Madhhachi A.-S.T., Esmail S.A. // Int. J. Hydro. Sci. Technol. 2019. V. 9. № 5. P. 550.
129. Altmann J., Ruhl A.S., Zietzschmann F., Jekel M. // Water Res. 2014. V. 55. P. 185.
130. Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. // Bioresour. Technol. 2001. V. 77. I. 3. P. 247.
131. Nsaif M., Saeed F. // WSEAS Trans. Environ. Dev. 2013. I. 4 V. 9. P. 301.
132. Gonsalvesh L., Marinov S.P., Gryglewicz G., Carleer R., Yperman J. // Fuel Process. Technol. 2016. V. 149. P. 75.
133. Krishnan K.A., Sreejalekshmi K.G., Baiju R.S. // Bioresour. Technol. 2011. V. 102 I. 22. P. 10239.

134. *Kadirvelu K., Thamaraiselvi K., Namasisvayam C.* // *SeP. Purif. Technol.* 2001. V. 24. I. 3. P. 497.
135. *Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M.* // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2009. V. 48. P. 370.
136. *Yu J., Zhang J., Song S., Liu H., Guo Z., Zhang C.* // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2018. V. 560. P. 84.
137. *Khan M.N., Wahab M.F.* // *J. Hazard. Mater* 2007. V. 141. I. 1. P. 237.
138. *El-Hendawy A.-N.A.* // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2006. V. 75. I. 2. P. 159.
139. *Ma H., Zhu Z., Dong L., Qiu Y., Zhao J.* // *SeP. Sci. Technol.* 2010. V. 46. I. 1. P. 130.
140. *Min S.H., Han J.S., Shin E.W., Park J.K.* // *Water Research.* 2004. V. 38. I. 5. P. 1289.
141. *Rodriguez M.H., Yperman J., Carleer R., Maggen J., Dadi D., Gryglewicz G., Bart Van der Bruggen, Hern'andez J.F., Calvis A.O.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. I. 1. P. 1161.
142. *Anitha D., Ramadevi A., Seetharaman R.* // *Mater. Today-Proc.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.748>
143. *Kong J., Gu R., Yuan J., Liu W., Wu J., Fei Z., Yue Q.* // *Ecotox. Environ. Safe.* 2018. V. 156 P. 294.
144. *Mohammadi S.Z., Hamidian H., Moeinadini Z.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. V. 20. I. 6. P. 4112.
145. *Kalavathy H., Karthik B., Miranda L.R.* // *Colloid. Surface. B.* 2010. V. 78. I. 2. P. 291.
146. *Kalavathy M.H., Karthikeyan T., Rajgopal S., Miranda L.R.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 292. I. 2. P. 354.
147. *Pap S., Radonić J., Trifunović S., Adamović D., Miha-jlović I., Miloradov M.V., Sekulić M.T.* // *J. Environ. Manage.* 2016. V. 184. P. 2. P. 297.
148. *Naushad A.A.A.M., Abdalla M.A., Ahamad T., ALOthman Z.A., Alshehri S.M., Ghfar A.A.* // *J. Cleaner Prod.* 2017. V. 156. P. 426.
149. *Bao S., Yang W., Wang Y., Yu Y., Sun Y.* // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 381. P. 120914.
150. *Kataria N., Garg V.K.* // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 271. P. 228.
151. *Zhang S., Cui M., Chen J., Ding Z., Wang X., Mu Y., Meng C.* // *Mater. Lett.* 2019. V. 236. P. 233.
152. *Niu Y., Qu R., Sun C., Wang C., Chen H., Ji C., Zhang Y., Shao X., Bu F.* // *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 244–245. P. 276.
153. *Ren B., Ke W., Zhang B., Hanyu L., Yuzhong N., Hou C., Zhenglong Y., Xuzhao L., Zhang H.* // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2019. V. 101. P. 80.
154. *Vital B., Bartacek J., Ortega-Bravo J.C., Jeison D.* // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 332. P. 85.
155. *Yan T., Sun M., Liu H., Wu T., Liu X., Yan Q., Xu W., Du B.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 634. P. 223.
156. *Zhou Q., Liao B., Lin L., Qiu W., Song Z.* // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 615. P. 115.
157. *Zuman P., Ludvik J.* // *Electroanalysis.* 2000. V. 12. I. 12. P. 879.
158. *Ebisike K., Okoronkwo A.E., Alaneme K.K.* // *Environ. Technol. Innov.* 2019. V. 14. P. 100337.
159. *Kumar A., Kumar A., Sharma G., Naushad M., Stadler F.J., Ghfar A.A., Dhiman P., Saini R.V.* // *J. Cleaner Prod.* 2017. V. 165. P. 431.
160. *Overah L.C., Iwegbue C.M., Babalola J.O., Martincigh B.S.* // *Environ. Technol. Innov.* 2019. V. 13. P. 11.
161. *Naushad Mu., Alqadami A.A., Ahamad T.* // *Environ. Technol. Inno.* 2020. V. 18. P. 100686.
162. *Sharma G., Naushad M., Al-Muhtaseb A.H., Kumar A., Khan M.R., Kalia S., Shweta, Bala M., Sharma A.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2017. V. 95. P. 484.
163. *Xie X., Gao H., Luo X., Su T., Zhang Y., Qin Z.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. V. 7. I. 3. P. 103183.
164. *Wang X.-L., Wang M., Jia Y.X., Wang B.-B.* // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 174. P. 1113.
165. *Asuquo E., Martin A., Nzerem P., Siperstein F., Fan X.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. I. 1. P. 679.
166. *Paduraru C., Tofan L., Teodosiu C., Bunia I., Tudorachi N., Toma O.* // *Process Saf. Environ. Protect.* 2015. V. 94. P. 18.
167. *Chand P., Shil A.K., Sharma M., Pakade Y.B.* // *Int. Biodeterior. Biodegr.* 2014. V. 90. P. 8.
168. *Simonescu M.C.* Application of FTIR spectroscopy in environmental studies, in: A.M. Farrukh (Ed.), *Advanced Aspects of Spectroscopy*, New York: Intech Publishers, 2012, 49–84 p.
169. *Iqbal M., Saeed A., Zafar S.I.* // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 164. I. 1. P. 161.
170. *Hajati S., Ghaedi M., Yaghoubi S.* // *J Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 21. P. 760.
171. *Roundhill D.M.* // *J. Chem. Educ.* 2004. V. 81. I. 2. P. 275.
172. *Callaghan M.U., Bhambhani K.* // *J. Pediatr.* 2009. V. 154. P. 581.
173. *Bobrowska-Grzesik E., Jakóbk-Kolona A.* // *J. Food Compos. Anal.* 2008. V. 21. I. 4. P. 326.
174. *Saifuddin N.M., Palanisamy K.* // *Electron. J. Biotechnol.* 2005. V. 8. I. 1. P. 43.
175. *Zaini M.A.A., Amano Y., Machida M.* // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 180. I. 1–3. P. 552.
176. *Kadirvelu K., Kavipriya M., Karthika C., Vennilamani N., Pattabhi S.* // *Carbon.* 2004. V. 42. I. 4. P. 745.
177. *Macías-García A., Valenzuela-Calahorro C., Espinosa-Mansilla A., Bernalte-García A., Gómez-Serrano V.* // *Carbon.* 2004. V. 42. I. 8–9. P. 1755.
178. *Mahmoud M.E., Al-Bishri H.M.* // *Chem. Eng.* 2011. V. 166. P. 157.
179. *Al-Bishri H.M., Abdel-Fattah T.M., Mahmoud M.E.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2012. V. 18. № 4. P. 1252.
180. *Mahmoud M.E., Yakout A.A., Abdel-Aal H., Osman M.M.* // *Bioresour. Technol.* 2012. V. 106 P. 125.

181. *Mahmoud M.E., Abdelwahab M.S., Fathallah E.M.* // Chem. Eng. J. 2013. V. 223. P. 318.
182. *Momčilović M., Purenović M., Bojić A., Zarubica A., Randelović M.* // Desalination. 2011. V. 276. I. 1–3. P. 53.
183. *Thabede P.M., Shooto N.D., Naidoo E.B.* // SAJCE. 2020. V. 33. P. 39.
184. *Aichour A., Zaghouane-Boudiaf H., Iborra C.V., Polo M.S.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 256. P. 533.
185. *Shooto N.D., Nkutha C.S., Guilande N.R., Naidoo E.B.* // SAJCE. 2020. V. 31. P. 33.
186. *Wang H., Yao Q., Wang C., Fan B., Sun Q., Jin C., Xiong, Y., Chen Y.* // Sci. ReP. 2016. V. 6. P. 35549.
187. *Krishnamoorthy R., Govindan B., Banat F., Sagadevan V., Purushothaman M., Show P. L.* // J Biosci. Bioeng. 2019. V. 128. I. 1. P. 88.
188. *Lalhruitluanga H., Jayaram K., Prasad M.N.V., Kumar K.K.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 175. I. 1–3. P. 311.
189. *Bosca M., Pop L., Borodi G., Pascuta P., Culea E.* // J. Alloy. Comp. 2009. V. 479. P. 579.
190. *Sardella F., Gimenez M., Navas C., Morandi C., Deiana C., Sapag K.* // J. Environ. Chem. Eng. 2015. V. 3. I. 1. P. 253.
191. *Dong L., Pan S., Liu J., Wang Z., Hou L., Chen G.* // J. Water Process Eng. 2020. V. 36. P. 101255.
192. *Tao H.C., Zhang H.-R., Li J.-B., Ding W.-Y.* // Biore-sour. Technol. 2015. V. 192. P. 611.
193. *Kołodzyńska D., Krukowska J., Thomas P.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 307. P. 353.
194. *Zhao Y., Choi J.W., Bediako J.K., Song M-Hee, Lin S., Cho C.W., Yun Y-Sang* // J. Hazard. Mater. 2018. V. 360. P. 529.

УДК 662.764

## ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ ГРАФИТА И АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ В АРГОНЕ

© 2021 г. А. Н. Лопанов<sup>1,\*</sup>, Е. А. Фанина<sup>1,\*\*</sup>, Н. В. Нестерова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
308012 Белгород, Россия

\*e-mail: alopанov@yandex.ru

\*\*e-mail: evgenia-@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2020 г.

После доработки 29.07.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Выполнены калориметрические и гравиметрические измерения дисперсий спектрального графита С-3, активированного угля ОУ-Б в атмосфере инертного газа – аргона при различных температурах. Показана актуальность проведенных исследований для технологии графита, активированного угля. Установлено, что важным параметром для физико-химических характеристик графитов, активированных углей является потеря массы в среде инертного газа при температурах до 1000°C.

Ключевые слова: дифференциально-сканирующая калориметрия в аргоне, графит, активированный уголь

DOI: 10.31857/S0023117721020055

### ВВЕДЕНИЕ

Строение углеродных, графитовых материалов, часто являющихся компонентами твердых топлив – углей, является основой для понимания структурных и фазовых превращений, происходящих как при термической обработке топлив, так и в процессе метаморфизма. Структура углеродных материалов, графитов изучена достаточно подробно, изложена в научных статьях и монографиях, но существует проблема определения адсорбированного кислорода в графитах, активированных углях, а также ископаемых углях высокой стадии метаморфизма – антрацитах, полуантрацитах. Указанные углеродные вещества и материалы на их основе применяют в технологических процессах, где требуется не только высокая степень очистки, но и данные по структуре поверхностных соединений, дефектов кристаллической решетки, так как важными этапами получения композитов на основе углеродных матриц являются модификация поверхности и образование слоев, имеющих наноразмерные величины. Многие производители малозольных графитов особой чистоты, которые применяют в качестве оснастки при получении полупроводниковых материалов и в технологиях карбоновых изделий, не указывают наличие кислорода, которое может существенно превышать содержание других элементов, поэтому исследования, направленные на определение поверхностных

свойств углеродных материалов, в частности, кислородных соединений углерода, актуальны и в настоящее время.

Цель работы состояла в установлении закономерностей потери массы, тепловых эффектов на графите и активированном угле в атмосфере инертного газа – аргона методом дифференциально-сканирующей калориметрии и на основе анализа кривых ДСК, ТГ определения кислорода, входящего в состав поверхностных функциональных групп и межплоскостных сеток углерода.

**Кислородные соединения на поверхности углеродных веществ – графитов, активированных углей.**

Физические и химические свойства углеродных соединений исследованы подробно и систематизированы по различным признакам [1–5]. Кислородные соединения определяют структуру поверхности, автоэмиссионные свойства углеродных материалов, а также другие физико-химические свойства, например, прочность, способность к окислению [6]. Так, производители указывают, что в образцах особо чистых графитов ГМЗ, ППГ, МГ, МГ-1 примесей содержится не более  $5 \cdot 10^{-3}$ ;  $6 \cdot 10^{-4}$ % (классы чистоты ОСЧ-7-2, ОСЧ-7-3) [7]. В указанных образцах графита содержание углерода должно составлять 99.995–9.9994 мас. %, что может вызывать сомнения по достоверности, так как не указано содержание адсорбированного кислорода, входящего в

**Таблица 1.** Содержание примесей в спектральном графите С-3 [8]

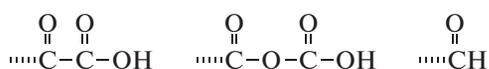
Примесь	Содержание примеси, %
Бор	$5 \cdot 10^{-4}$
Железо	$2 \cdot 10^{-4}$
Марганец	$2 \cdot 10^{-5}$
Медь	$6 \cdot 10^{-5}$
Кальций	$5 \cdot 10^{-5}$
Кремний	$4 \cdot 10^{-4}$
Алюминий	$5 \cdot 10^{-5}$
Титан	$1 \cdot 10^{-4}$
Ванадий	$2 \cdot 10^{-5}$
Никель	—
Серебро	—
Магний	$4 \cdot 10^{-5}$
Всего	$1.43 \cdot 10^{-3}$

структуру углеродных сеток. Декларируется, что в образцах графита С-3, применяемого для спектрального анализа, общее содержание примесей не превышает  $1.43 \cdot 10^{-3}$  мас. %, но содержание кислорода также не указано, табл. 1 [8].

Кислородные соединения на поверхности углеродных веществ — активированных углей, ископаемых углей, графитах идентифицируются как химическими методами [9, 10], так и методами спектроскопии [11–14]. Показана роль кислородсодержащих групп при активации поверхности графита в условиях, допускающих окисление и без него.

На ископаемых углях различной стадии метаморфизма достаточно подробный обзор исследований определения функциональных групп представлен в работе [15]. В большинстве случаев на поверхности углеродных веществ можно выделить такие функциональные группы, как карбонильные, фенольные, карбоксильные, лактонные, хиноидные.

Электрохимические процессы, протекающие на поверхности углеродных электродов вследствие адсорбции кислорода, изучены в работе [16]. Показано, что уголь, обезгаженный в вакууме при повышенной температуре, при контакте с

**Рис. 1.** Функциональные группы на поверхности графита по результатам анализа потенциометрических кривых потенциал графитового электрода—кислотность среды [19].

кислородом или воздухом практически мгновенно поглощает кислород, который химически адсорбируется на поверхности. Адсорбция кислорода влияет на ионный обмен, природу двойного электрического слоя в результате ионизации адсорбированного кислорода, химически связанного с поверхностью. Разность потенциалов между углем и раствором зависит от количества адсорбированного газа и *pH* среды. Так как в атмосфере кислорода уголь функционирует как кислородный электрод, то его поверхность заряжена положительно. Активированные угли, графиты в результате гидролиза поверхностных соединений и последующего ионного обмена посылают ионы гидроксидов в раствор и адсорбируют анионы. Справедливость этих предположений подтверждается наличием линейной зависимости между количеством адсорбированных ионов и потенциалом угольного электрода [17]. Адсорбция кислорода исследовалась из различных электролитов на активированном угле, саже и графите, где были подтверждены вышеизложенные представления электрохимической теории адсорбции [18].

Строение поверхностных функциональных групп в углеродных веществах регистрируется электрохимическими методами. Обзор по применению электрохимических методов исследования поверхности ископаемых углей выполнен в работе [19]. Установлено наличие кислородных функциональных групп на ископаемых углях, графитах, других углеродных материалах. Активированные угли, графиты, природные угли поздней стадии метаморфизма — антрациты, полуантрациты вследствие наличия адсорбированного кислорода являются оксидными электродами. При контакте оксидного электрода с электролитом на поверхности реализуется электрохимический процесс с переносом заряда — электрохимическая полуреакция, которая регистрируется потенциометрическим методом. Методом моделирования на поверхности графитов идентифицированы функциональные группы различной природы, некоторые из которых представлены на рис. 1.

Поверхностные оксиды на углеродных веществах в зависимости от степени окисления могут занимать до 20% поверхности, но без окисления эта величина не превышает 2–5%. Таким образом, общее содержание кислорода в углеродных веществах может зависеть от их удельной поверхности. Например, при удельной поверхности активированного угля 800 м<sup>2</sup>/г содержание кислорода на поверхности в зависимости от степени окисления может достигать 0.02–0.2 г в расчете на 1 г угля (2–20 мас. %). В данном примере в расчетах предполагали, что диаметр молекулы кислорода можно оценить на уровне  $1 \cdot 10^{-10}$  м, а расчет проводили для фрагмента функциональной групп

пы =C=O. На графите с удельной поверхностью 0.54 м<sup>2</sup>/г содержание кислорода на поверхности существенно меньше и может находиться в пределах от  $1.4 \cdot 10^{-5}$  до  $1.4 \cdot 10^{-4}$  г/г ( $1.4 \cdot 10^{-3}$ – $1.4 \cdot 10^{-2}$  мас. %). В действительности содержание кислорода в графите может существенно превышать указанные значения, так как основная часть кислорода может внедряться между плоскостями кристаллической решетки – для графита характерны соединения внедрения.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводили с помощью синхронного термического анализатора “*STA 449 FI Jupiter*”. Чувствительность прибора по гравиметрии (ТГ) составляла 0.025 мкг. Измерения проводили в атмосфере аргона в режиме дифференциально-сканирующей калориметрии при скорости нагрева образцов 10 град/мин. Проводили коррекцию полученных кривых по ДСК и ТГ. При проведении коррекции в держателе образца находился тигель без вещества. В качестве объектов исследования использовали спектральный графит высокой чистоты С-3, активированный уголь марки ОУ-Б. Для графита выделяли две фракции частиц, имеющих средние размеры частиц 5; 150 мкм. Удельную поверхность активированного угля находили по методу БЭТ при низкотемпературной адсорбции азота. Удельную поверхность фракций графита определяли по методу диффузии газа через дисперсный порошок, применяя прибор ПСХ-12. При микроскопическом исследовании установили, что активированный уголь ОУ-Б содержит частицы неправильной формы размером порядка 1 мкм, ромбоэдрические фраг-

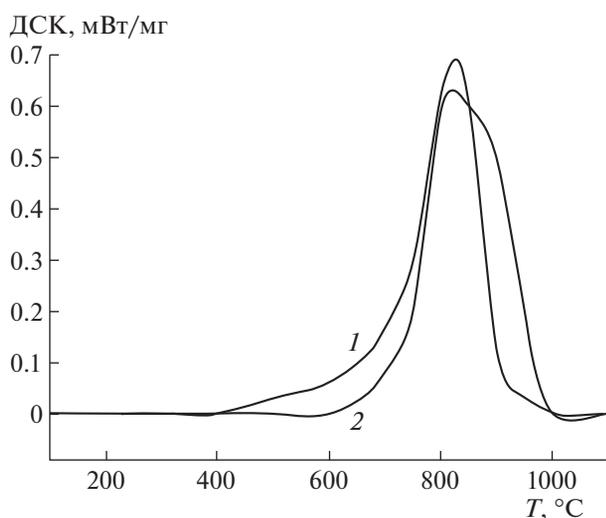
**Таблица 2.** Характеристики исследованных веществ

Уголь	Марка	Средний размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Графит	С-3	5	0.54
Графит	С-3	150	0.02
Активный	ОУ-Б	1–40	800

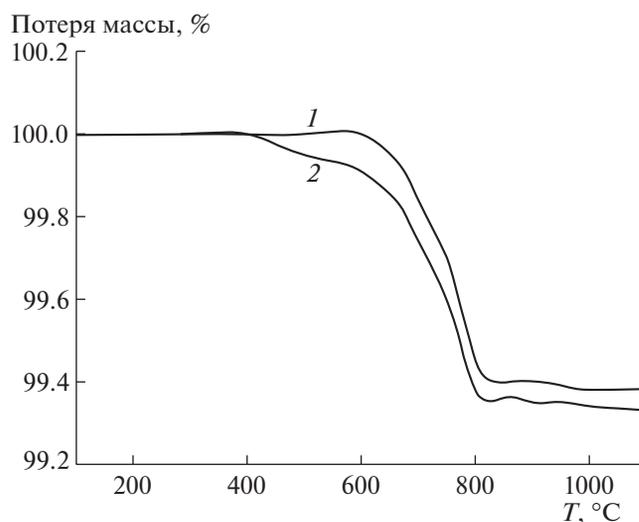
менты 20–40 мкм, ситообразные структуры со сквозными отверстиями диаметром около 1 мкм. Частицы графита представляют куб или параллелепипед неправильной формы. Характеристики исследованных веществ представлены в табл. 2.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2, 3 представлены кривые ДСК, ТГ в атмосфере аргона для частиц графита с различными размерами 5; 150 мкм. На кривой ДСК наблюдали экзотермический эффект с максимумом в области 841–842°С. Начало экзотермического эффекта зависит от дисперсности и при скорости нагрева 10 град/мин составляет для частиц 5; 150 мкм 520; 670°С соответственно. Выделение тепла заканчивается при 920; 1000°С. В исследованной области температур каких-либо фазовых превращений графита с выделением теплоты не существует, поэтому единственное объяснение полученных экспериментальных данных состоит в том, что происходит взаимодействие адсорбированного кислорода с углеродом с образованием оксидов углерода, которые десорбируются с поверхности. В указанной области температур происходит и потеря массы образцов, которая со-



**Рис. 2.** Кривые ДСК графита С-3 в зависимости от температуры: 1, 2 – соответственно дисперсность 5; 150 мкм.



**Рис. 3.** Кривые ТГ графита С-3 в зависимости от температуры: 1, 2 – соответственно дисперсность 5; 150 мкм.

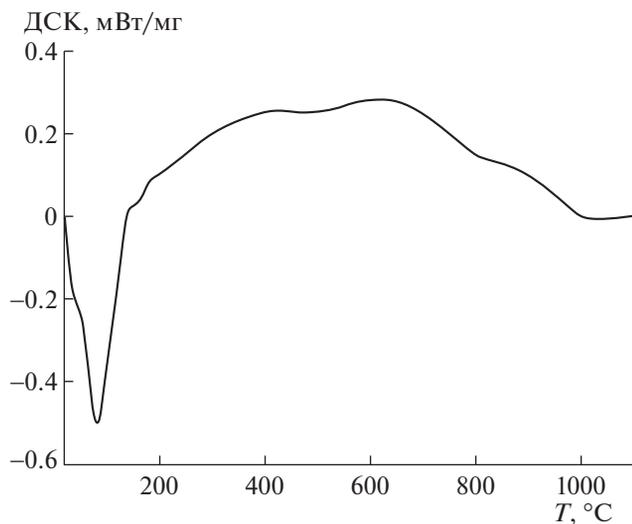


Рис. 4. Кривая ДСК активированного угля ОУ-Б в зависимости от температуры.

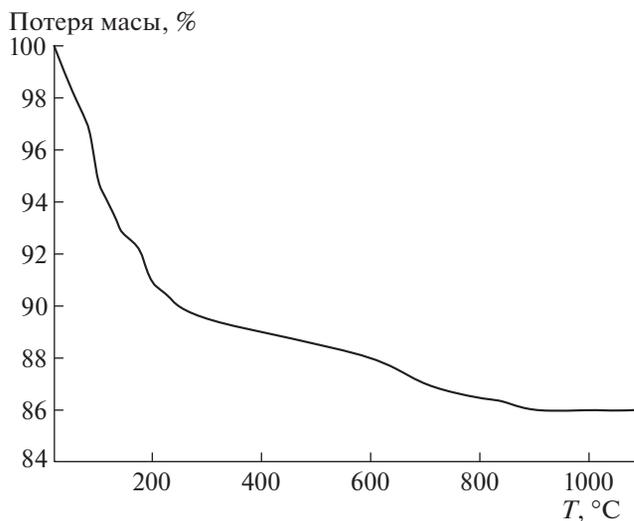


Рис. 5. Кривая ТГ активированного угля ОУ-Б в зависимости от температуры.

ставляет около 0.6%. Отсутствие существенной разницы в общей потере массы от дисперсности графита свидетельствует о том, что основная часть кислорода находится не на поверхности частиц, а в межплоскостных сетках графита, образуя соединения внедрения. Оценим содержание кислорода в графите по кривым ТГ, ДСК, предполагая, что образуется оксид углерода (IV), стандартная энтальпия образования которого равна:  $\Delta H^\circ = -393.5$  кДж/моль. По кривой ТГ расчетное содержание кислорода в графите составит 0.436 мас. %. Анализируя кривую ДСК, определим, что общее количество выделяемой теплоты при массе навески 9.48 мг составило около 0.5 Дж. Учитывая стандартную энтальпию образования оксида углерода (IV), расчетное значение содержания кислорода по кривой ДСК равно 0.428 мас. %. Таким образом, предположение о том, что в структуре графита С-3 находится адсорбированный кислород в количестве 0.44–0.43 мас. %, обосновано и подтверждено результатами гравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии (кривые ТГ, ДСК).

Более сложными являются зависимости потери массы и калориметрические характеристики от температуры для активированного угля ОУ-Б, рис. 4, 5. Представительные образцы активированного угля содержат до 7 мас. % влаги, которая удаляется при температурах до 180°C. Удаление влаги сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом поглощения теплоты в области 95–96°C. Далее при термической обработке угля до 1000°C общая потеря массы достигает 14%. Наблюдали широкий пик выделения теплоты от 180 до 1000°C, имеющий несколько сглаженных максимумов при температурах 400; 650; 880°C. Пред-

полагая, как и для графита, что потеря массы обусловлена выделением оксидов углерода, оценим содержание кислорода, адсорбированного активированным углем по кривой ТГ – 5.1 мас. %. Общее количество теплоты, выделяемое в интервале температур 180–1000°C, составляет 0.76 Дж. Если провести расчет и определить содержание кислорода по выделению теплоты, то величина составит 0.68 мас. %. Таким образом, оценки содержания кислорода в активированном угле по кривым ДСК, ТГ не совпадают – оценочные значения различаются в 7.5 раза. Следует выделить несколько причин, по которым нет совпадения расчетов на основе экспериментальных данных ТГ, ДСК. Во-первых, на кривых ДСК экзотермические эффекты занижены, так как на поверхности активированного угля присутствуют кислородные соединения углерода, которые десорбируются в других молекулярных формах, отличных от оксида углерода (IV). Например, десорбция соединений кислорода с углеродом, сходных по структуре с органическими соединениями, с поверхности активированных углей сопровождается поглощением теплоты, а образование оксидов углерода происходит с выделением теплоты, поэтому суммарный процесс выделения теплоты не соответствует реакции образования оксида углерода (IV). Потеря массы состоит из нескольких маршрутов – десорбция соединений органического характера с поверхности активированного угля, взаимодействие адсорбированного кислорода с углеродом и образование оксидов углерода. Во-вторых, возможны эндотермические переходы и образование микроскопических фаз в турбостратной структуре активированного угля. В пользу возможности течения указанного процесса указывают пики на кривой ДСК.

Следует отметить достаточно высокую чувствительность определения адсорбированного кислорода на графите и тепловых эффектов в структуре углерода. Так, при чувствительности прибора 0.025 мкг и массе навески около 10 мг по кривой ТГ можно определить содержание кислорода вплоть до величин порядка  $10^{-4}$  мас. %. По кривой ДСК, учитывая высокую энтальпию сгорания углерода, при мощности выделения теплоты 0.05 мВт/мг содержание кислорода также можно определять до величин порядка  $10^{-4}$  мас. %.

### ВЫВОДЫ

1. Исследование кривых ДСК, ТГ в атмосфере инертного газа — аргона на графитах, активированных углях необходимо для понимания технологии графита, активированного угля в связи с установлением количества адсорбированного кислорода, находящегося на поверхности и в межплоскостных сетках углерода. Важным параметром для физико-химических характеристик графитов, активированных углей является потеря массы в среде инертного газа при температурах до 1000°C.

2. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии на графите с дисперсностью частиц 5; 150 мкм в среде аргона наблюдали характерный экзотермический эффект с максимумом при 841–842°C, сопровождающийся потерей массы, что вызвано взаимодействием хемосорбированного кислорода с углеродом и выделением оксида углерода (IV). По кривым ТГ, ДСК проведена оценка содержания адсорбированного кислорода. Результаты различных методов расчета совпадают, показывая, что содержание кислорода в межплоскостных сетках спектрального графита С-3 равно 0.43–0.44 мас. %.

3. Для активированного угля ОУ-Б общая потеря массы при термической обработке в среде аргона до 1000°C составляет 14%, кривые ДСК носят более сложный вид, чем для образцов графита, что обусловлено наличием на поверхности активированного угля кислородных соединений углерода, которые десорбируются в других молекулярных формах, отличных от оксида углерода (IV). Потеря массы происходит по нескольким маршрутам — в результате десорбции соединений органического характера с поверхности активированного угля, взаимодействия адсорбированного кислорода с углеродом и образованием оксидов углерода. Суммарный процесс выделения

теплоты не соответствует реакции образования оксида углерода (IV).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. 256 с.
2. Филалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
3. Okino F., Touhara H. // *Comprehensive Supramolecular Chemistry* / Ed by J.L. Alwood et al. Oxford: Pergamon Press. 1996. V. 7. P. 25.
4. Heimann R.B., Evsykov S.E., Koga Y. // *Carbon. Letters to the Editor*. 1997. V. 35. № 10–11. P. 1654–1658.
5. Matsuo Y., Tabata T., Fukunaga T., Fukutsuka T., Sugie Y. // *Carbon*. 2005. V. 43. P. 2875–2882.
6. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М: Изд-во МФТИ. Физматкнига, 2001. 287 с.
7. ЗАО “Графитсервис”. [Электронный ресурс] // URL. <https://www.graphit-servis.ru/catalog/made/purity/> (дата обращения 5.02.2020).
8. ООО НПО “Графит Гарант”. [Электронный ресурс] URL. <http://grafit-garant.ru/grafit/us/> (дата обращения 25.01.2019).
9. Burg P., Cagniant D. // *Chemistry and physics of Carbon*. 2008. V. 30. P. 129–176.
10. Zenga Y., Prasetyoa L., Nguayena Van T., etc. // *Carbon*. 2015. V. 81. P. 447–457.
11. Boehm H.P. // *Carbon*. 1994. V. 32. № 5. P.759–769.
12. Солдатов А.И. // *Химическая технология*. 2001. № 1. С. 155–163.
13. Collins J., Ngo T., Qu D., Foster M. // *Carbon*. 2013. V. 57. P. 174–183.
14. Смирнов Н.Н., Коновал А.В., Смирнова Д. Н., Кочетков С.П. // *Экология и строительство*. 2019. № 2. С. 11–17.
15. Хабибулина Е.Р. Исследование углей Кузбасса ряда метаморфизма физико-химическими методами: Дис. ... канд. хим. наук. Кемерово: КГУ, 2018. 142 с.
16. Фрумкин А.Н. // *Потенциалы нулевого заряда*. М.: Наука, 1979. С. 57–59.
17. Wei W., Xu M., Chang H., Li X. // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2013. V. 35. P. 2181–2188.
18. Strobela R., Jorissena L., Schliermann T., ect. // *J. Power Sources*. 1999. № 84 (2). P. 221–224.
19. Лопанов А.Н. Коллоидно-электрохимические свойства углеродных материалов и их регулирование в гетерогенных системах: Дис. ... докт. тех. наук. СПб: СПГТИ(ТУ). 2004. 319 с.

УДК 552.574:66.094.76:661.183

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕПЛООВОГО УДАРА В ТЕРМОЩЕЛОЧНОЙ КОНВЕРСИИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ В НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

© 2021 г. В. А. Саберова<sup>1,\*</sup>, Ю. В. Тамаркина<sup>1,\*\*</sup>, В. А. Кучеренко<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Институт физико-органической химии и углехимии имени Л.М. Литвиненко НАН Украины (ИнФОРУ НАНУ),  
02160 Киев, Украина

\*e-mail: [Saberova@nas.gov.ua](mailto:Saberova@nas.gov.ua)

\*\*e-mail: [Tamarkina@nas.gov.ua](mailto:Tamarkina@nas.gov.ua)

\*\*\*e-mail: [V.O.Kucherenko@nas.gov.ua](mailto:V.O.Kucherenko@nas.gov.ua)

Поступила в редакцию 13.06.2020 г.

После доработки 13.07.2020 г.

Принята к публикации 07.10.2020 г.

Сравнением характеристик пористой структуры активированных углей (АУ) проведена оценка эффективности теплового удара (ТУ), введенного вместо программируемого нагревания (4 град/мин) при щелочной активации (КОН, 800°C) ископаемых углей всего метаморфического ряда ( $C^{daf} = 70.4–95.6\%$ ). При ТУ образуются АУ с увеличенными удельной поверхностью ( $\leq 2.5$  раза) и объемом пор ( $\leq 2.2$  раза), но с меньшими выходами (в 1.07–1.30 раза). Эффект ТУ, выраженный приращением удельной поверхности  $\Delta S$ , максимален при конверсии бурого угля ( $\Delta S = 870 \text{ м}^2/\text{г}$ ), снижается до минимального для углей с  $C^{daf} = 90 \pm 1\%$  ( $\Delta S = 109 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и возрастает при активации антрацитов ( $\Delta S = 496 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Показано, что для бурых и каменных углей эффективность ТУ возрастает с ростом  $O^{daf}$ , который отвечает за формирование субнанопор. При активации антрацитов включается дополнительный механизм порообразования, не связанный с кислородными группами.

Ключевые слова: *ископаемый уголь, щелочная активация, режим нагревания, активированный уголь, пористость*

DOI: 10.31857/S0023117721020079

### ВВЕДЕНИЕ

Нагревание ископаемых углей любой стадии метаморфизма (СМ) с гидроксидами щелочных металлов ведет к образованию активированных углей (АУ) с развитой нанопористой структурой и большой удельной поверхностью ( $S \geq 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [1]. Этот метод – щелочная активация, один из основных методов получения нанопористых углеродных материалов (НПМ). Он технологически проще, чем матричный (темплатный) синтез НПМ (осаждение углерода на неорганической подложке с последующим растворением последней в HF [2]) или синтез НПМ высокотемпературной ( $\geq 600^\circ\text{C}$ ) обработкой карбидов металлов хлором [3]. Кроме того, щелочная активация одинаково применима для получения АУ из разнообразных видов исходного углеродсодержащего сырья: биомассы [4], ископаемых углей [5, 6], полимеров [7], коксов [8] и других углеграфитовых материалов. Наиболее изученный вариант щелочной активации включает стадию нагревания с постоянной скоростью (4–10 град/мин) до температуры активации, варьируемой в интервале 700–

900°C [4–6, 9]. Этот процесс можно назвать термoprogramмируемой активацией (ТП-активацией). Менее распространенный вариант – термощелочная конверсия за счет СВЧ-энергии [10].

Новым вариантом конверсии углей в НПМ является процесс щелочной активации с тепловым ударом (сокращенно АТУ-процесс), впервые созданный при участии авторов настоящей работы [11–13]. В АТУ-процессе нагревание импрегнированного щелочью угля осуществляется в режиме теплового удара – быстрого введения образца в зону реактора, предварительно нагретую до температуры активации (800°C). Основное преимущество АТУ-процесса заключается в использовании значительно меньших количеств щелочного активатора (КОН) без ухудшения характеристик пористой структуры образующихся АУ. Эффективность введения теплового удара впервые установлена при щелочной активации бурого угля: при весовом соотношении КОН/уголь 1.0 г/г образуется АУ с  $S_{BET} = 1700 \text{ м}^2/\text{г}$ , тогда как при термoprogramмируемом (4 град/мин) нагревании – АУ с  $S_{BET} = 1000 \text{ м}^2/\text{г}$  [13].

В дальнейшем определены характеристики буроугольных АУ, которые образуются в АТУ-процессе при варьировании природы щелочи, температуры теплового удара и времени изотермической выдержки ( $\leq 1$  ч) при конечной температуре ( $800^\circ\text{C}$ ) [11, 14]. Установлено, что совместное действие теплового удара и КОН развивают пористость в интервале  $400\text{--}850^\circ\text{C}$ : повышение температуры увеличивает удельную поверхность до  $2414\text{ м}^2/\text{г}$ , общий объем пор до  $1.04\text{ см}^3/\text{г}$ , но снижает выход АУ с 67 до 15%. Активирующая способность гидроксидов щелочных металлов при  $800^\circ\text{C}$  увеличивается линейно ( $R^2 \geq 0.984$ ) в ряду катионов  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$  с ростом их электронной поляризуемости. Изотермическая выдержка после теплового удара дополнительно развивает поверхность АУ: с  $45\text{ м}^2/\text{г}$  до  $380\text{ м}^2/\text{г}$  (LiOH), с 190 до  $740\text{ м}^2/\text{г}$  (NaOH) и с 550 до  $1850\text{ м}^2/\text{г}$  (KOH) [14]. Также измерены характеристики пористой структуры образцов АУ, полученных в одинаковых условиях АТУ-процесса ( $800^\circ\text{C}$ , выдержка 1 ч) при варьировании степени метаморфизма ископаемого угля (диапазон содержания углерода  $C^{daf} = 70.4\text{--}95.6\%$ ).

Цель данной работы – оценка эффективности теплового удара при щелочной активации ископаемых углей разной степени метаморфизма сравнением характеристик пористой структуры АУ, образующихся в АТУ-процессе и ТП-активации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование выполнено на образцах углей разной СМ с характеристиками, приведенными в работе [12]. Критерием СМ выбрано содержание углерода  $C^{daf}$ , значения которого охватывают диапазон  $C^{daf} = 70.4\text{--}95.6\%$ .

Обработку угля гидроксидом калия выполняли импрегнированием [13]; весовое соотношение КОН/уголь во всех экспериментах одинаково –  $R_{\text{KOH}} = 1.0\text{ г/г}$ . АТУ-процесс проводили в вертикальном трубчатом реакторе из нержавеющей стали, продуваемом чистым (99.996%) аргоном с объемной скоростью  $\sim 2\text{ дм}^3/\text{ч}$ . Реактор нагревали до  $800^\circ\text{C}$ , затем импрегнированный уголь ( $\sim 10\text{ г}$ ) быстро вводили в нагретую зону, выдерживали в течение 1 ч и быстро охлаждали в токе аргона. ТП-активацию выполняли в тех же условиях, но нагревание до  $800^\circ\text{C}$  осуществляли со скоростью 4 град/мин. Конечный продукт – смесь АУ с соединениями калия обрабатывали дистиллированной водой для удаления основного количества активатора, затем АУ обрабатывали раствором HCl (0.1M) для перевода калиевых соединений в хлориды и окончательно отмывали от KCl водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы (по  $\text{AgNO}_3$ ). Далее АУ сушили на воздухе при темпе-

ратуре  $120 \pm 10^\circ\text{C}$  до постоянного веса. Образцы, синтезированные с тепловым ударом, обозначены АУ<sub>ТУ</sub>, а их выход –  $Y_{\text{ТУ}} (\%)$ . Образцы, полученные при ТП-активации, обозначены АУ<sub>ТП</sub>, а их выход –  $Y_{\text{ТП}} (\%)$ .

Характеристики пористой структуры АУ определены на основании изотерм низкотемпературной (77 К) адсорбции – десорбции азота (прибор *Micromeritics ASAP 2020*). Перед измерениями образцы АУ дегазировали в вакууме ( $\sim 1.5\text{ кПа}$ ) в течение 20 ч при  $200^\circ\text{C}$ . Общий объем пор  $V_t$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) определяли по количеству  $\text{N}_2$ , адсорбированного при относительном давлении  $P/P_0 \sim 1.0$ . Объемы микропор ( $V_{mi}$ ) и субнанопор ( $V_{1nm}$ ) определяли из интегральных зависимостей объема пор от средней ширины пор ( $W$ , нм), полученных методом *2D-NLDFT* [15]. Суммарный объем мезо- и макропор ( $V_{me} + V_{ma}$ ) 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 субнанопор ( $V_{1nm}/V_t$ ), микропор ( $V_{mi}/V_t$ ) и сумму долей макро- и мезопор ( $V_{me} + V_{ma}/V_t$ ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выход АУ при ТП-активации увеличивается с ростом СМ исходного угля (рис. 1) и описывается линейной корреляционной зависимостью  $Y_{\text{ТП}} = 2.05C^{daf} - 116.3$  ( $R^2 = 0.973$ ). Выход АУ в АТУ-процессе меньше для всех исследованных образцов угля, но также линейно возрастает при переходе от бурого угля к антрацитам в согласии с уравнением  $Y_{\text{ТУ}} = 2.03C^{daf} - 121.8$  ( $R^2 = 0.962$ ) [12]. Разность выходов  $\Delta Y = Y_{\text{ТП}} - Y_{\text{ТУ}}$  варьируется в относительно узком интервале  $\Delta Y = 5.1\text{--}12.9\%$  (в среднем – 7.6%). Относительное уменьшение выхода АУ при замене термопрограммируемого нагревания на тепловой удар для разных углей находится в диапазоне 6.8–23.1% и проявляет тенденцию снижаться в ряду от бурого угля (23.1%) до антрацита (6.8%).

Потеря массы угля ( $\Delta m$ , мг/г) при образовании АУ складывается из летучих продуктов и по физическому смыслу эквивалентна степени обгара при активации диоксидом углерода или водяным паром. Летучие продукты образуются в результате двух основных процессов: 1) термической деструкции структурных фрагментов угольного каркаса и 2) термоинициируемых реакций угольного вещества с КОН, например, гетеролиза C–C связей [16] или щелочного деалкилирования  $\text{R-Alk} + \text{KOH} \rightarrow \text{R-OK} + \text{Alk-H}$  [17]. Параметр  $k_S = \Delta m/S$  ( $\text{мг/м}^2$ ) позволяет оценить среднюю потерю массы, необходимую для формирования  $1\text{ м}^2$  удельной поверхности при переходе “уголь  $\rightarrow$  АУ”.

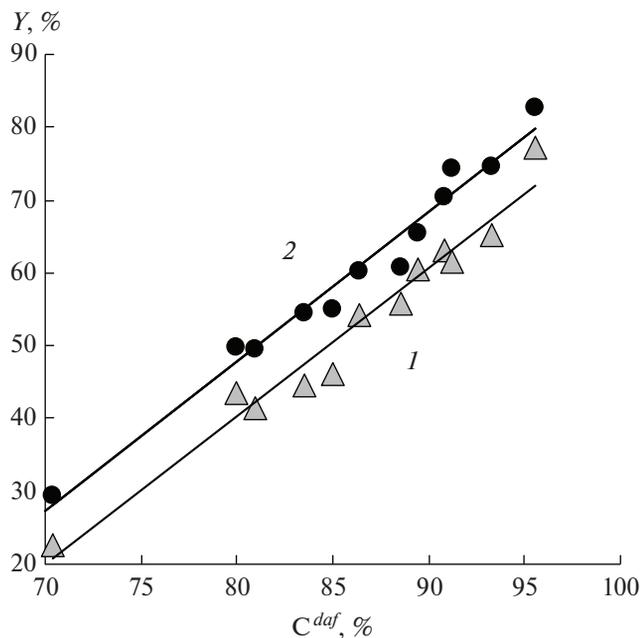


Рис. 1. Выходы АУ в АТУ-процессе (1) и ТП-активации (2).

Оказалось, что при ТП-активации каменных углей ( $C^{daf} = 80.0\text{--}91.2\%$ ) формирование поверхности требует примерно одной и той же потери массы ( $k_S = 0.29\text{--}0.34 \text{ мг/м}^2$ ), а для бурого угля и антрацитов А и А<sub>5</sub> этот параметр выше и составляет 0.62, 0.37 и 0.53  $\text{мг/м}^2$  соответственно. В АТУ-процессе повышенное значение коэффициента  $k_S = 0.38 \text{ мг/м}^2$  наблюдается только при активации бурого угля, а для остальных углей варьируется в узких пределах  $k_S = 0.28\text{--}0.32 \text{ мг/м}^2$ . Таким образом, если судить только по величине  $k_S$ , то эффективность обоих температурных режимов одинакова для большинства углей и только для бурого угля и антрацита тепловой удар эффективнее и позволяет сформировать поверхность АУ с меньшей потерей массы, т.е. с увеличенным выходом.

В отличие от выходов АУ, величина удельной поверхности  $S$  изменяется более сложным образом (рис. 2). Образцы АУ<sub>ТУ</sub> характеризуются более высокими значениями  $S$  по сравнению с образцами АУ<sub>ТП</sub>, что наиболее заметно для низкометаморфизованных углей. При ТП-активации наблюдается экстремальная зависимость  $S$  от  $C^{daf}$ : поверхность увеличивается от бурого к углю марки Д с ростом значений  $C^{daf}$  от 70 до 80%.

Для АУ из каменных углей и антрацитов (диапазон  $C^{daf} = 80\text{--}96\%$ ) величина  $S$  уменьшается в 4.8 раза: от 1547  $\text{м}^2/\text{г}$  (уголь Д) до 322  $\text{м}^2/\text{г}$  (антрацит А<sub>5</sub>). Для серии АУ<sub>ТУ</sub> зависимость  $S$  от  $C^{daf}$  другая: максимальную величину  $S = 2012 \text{ м}^2/\text{г}$  имеет

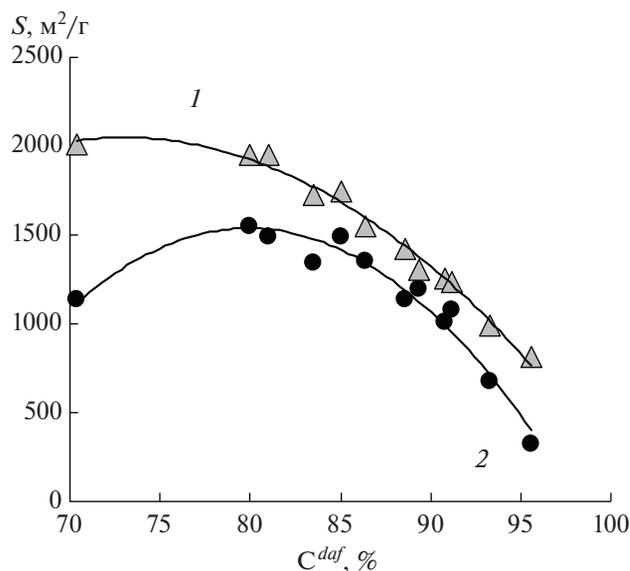


Рис. 2. Удельная поверхность АУ, образованных в АТУ-процессе (1) и ТП-активации (2).

АУ из бурого угля и очень близкие значения  $S = 1950\text{--}1955 \text{ м}^2/\text{г}$  имеют АУ из углей Д и Г<sub>1</sub> ( $C^{daf} = 80\text{--}81\%$ ). В ряду других образцов АУ<sub>ТУ</sub> значения  $S$  уменьшаются в 2.4 раза — от 1950  $\text{м}^2/\text{г}$  (уголь Д) до 818  $\text{м}^2/\text{г}$  (антрацит А<sub>5</sub>), т.е. более плавно в сравнении с серией АУ<sub>ТП</sub>.

Характеристики пористой системы АУ из разных углей сведены в таблицу. Общий объем  $V_i$  адсорбирующих пор образцов АУ<sub>ТУ</sub> снижается в ряду метаморфизма исходного угля практически линейно (рис. 3, линия 1), что ранее установлено в работе [12]. Аналогичная зависимость для серии АУ<sub>ТП</sub> экстремальна и описывается полиномом второй степени с  $R^2 = 0.955$  (рис. 3, линия 2). Сравнение зависимостей  $V_i$  от  $C^{daf}$  для АУ<sub>ТУ</sub> и АУ<sub>ТП</sub> показывает следующее. Наибольшее влияние на формирование общей пористости АУ тепловой удар оказывает при активации бурого угля (увеличение  $V_i$  в 2.23 раза), существенно меньшее влияние (увеличение  $V_i$  в 1.23–1.38 раза) наблюдается для углей с  $C^{daf} = 80\text{--}85\%$ , а для высокометаморфизованных углей и антрацитов эффект выражен слабо. Зависимости объемов микропор и субнанопор от  $C^{daf}$  для образцов АУ<sub>ТП</sub> экстремальны с максимумами для активированных углей Д и Г<sub>1</sub> (табл. 1) и описываются полиномами второй степени с  $R^2 = 0.932$  ( $V_{mi}$ ) и  $R^2 = 0.884$  ( $V_{1nm}$ ). Полученные с тепловым ударом образцы АУ<sub>ТУ</sub> характеризуются увеличенными объемами микро- и субнанопор. Зависимости  $V_{mi}$  и  $V_{1nm}$  от  $C^{daf}$  также экстремальны и также описываются полиномами, но с более высокими коэффициен-

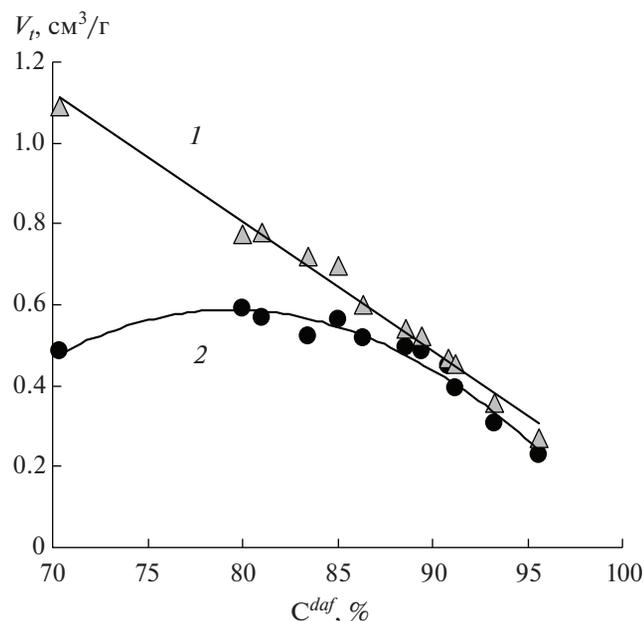


Рис. 3. Общий объем пор АУ, образованных в АТУ-процессе (1) и ТП-активации (2).

тами корреляции –  $R^2 = 0.993$  ( $V_{mi}$ ) и  $R^2 = 0.990$  ( $V_{1nm}$ ).

Наличие полиномиальных зависимостей позволяет предположить существование еще как минимум одного фактора, который влияет на характеристики пористой структуры АУ и также зависит от  $C^{daf}$ . Он может быть обусловлен стерической подвижностью фрагментов угольного кар-

каса, которая в существенной мере отвечает за интеркалирование молекул КОН на стадии импрегнирования.

Количественно оценить эффективность теплового удара в сравнении с ТП-активацией можно параметром  $\Delta X = X_{\text{ТУ}} - X_{\text{ТП}}$ , где  $X - S, V_t, V_{mi}$  или  $V_{1nm}$ ;  $X_{\text{ТУ}}$  и  $X_{\text{ТП}}$  – характеристики образцов АУ<sub>ТУ</sub> и АУ<sub>ТП</sub> соответственно. Дополнительную информацию также несет относительное приращение  $\Delta X/X_{\text{ТП}}$  (%), которое показывает относительное изменение характеристик АУ из конкретного образца угля как отклик на введение теплового удара вместо термопрограммируемого нагревания.

Приращение общего объема пор  $\Delta V_t$  монотонно уменьшается с увеличением содержания углерода (рис. 4), т.е. с ростом СМ угля эффективность теплового удара в плане развития пористости АУ снижается, по крайней мере, в принятых условиях активации.

Приращение  $\Delta S$  удельной поверхности АУ из бурого угля максимально ( $\Delta S = 870 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и в диапазоне каменных углей проявляет тенденцию уменьшаться с ростом  $C^{daf}$  (рис. 4); линейная аппроксимация для диапазона  $C^{daf} = 70.0\text{--}91.2\%$  дает уравнение  $\Delta S = 3094 - 32.57C^{daf}$  ( $R^2 = 0.891$ ).

Антрацитовые АУ выпадают из этой зависимости и показывают сильно завышенные значения  $\Delta S = 309 \text{ м}^2/\text{г}$  (АУ из антрацита А) и  $\Delta S = 496 \text{ м}^2/\text{г}$  (АУ из антрацита А<sub>5</sub>). Вероятнее всего, это является следствием того, что в АТУ-процессе антрациты образуют АУ с доминированием субнано-

Таблица 1. Объемы пор образцов АУ, полученных в условиях ТП-активации и АТУ-процессе (800°C,  $R_{\text{КОН}} = 1.0 \text{ г/г}$ )

Исходный уголь			Объем пор АУ, см <sup>3</sup> /г							
марка	$C^{daf}, \%$	$O^{daf}, \%$	$V_t$		$V_{1nm}$		$V_{mi}$		$V_{me+ma}$	
			ТП	АТУ	ТП	АТУ	ТП	АТУ	ТП	АТУ
БУ	70.4	17.8	0.487	1.088	0.321	0.541	0.367	0.694	0.120	0.394
Д	80.0	11.8	0.593	0.772	0.421	0.538	0.511	0.610	0.083	0.162
Г <sub>1</sub>	81.0	8.6	0.566	0.779	0.420	0.520	0.481	0.625	0.085	0.154
Г <sub>2</sub>	83.5	8.7	0.520	0.717	0.381	0.502	0.430	0.583	0.090	0.134
Ж	85.0	7.2	0.564	0.696	0.395	0.461	0.489	0.537	0.075	0.159
К <sub>1</sub>	86.4	6.6	0.519	0.600	0.389	0.451	0.457	0.524	0.062	0.076
К <sub>2</sub>	88.6	3.6	0.495	0.542	0.380	0.431	0.427	0.485	0.068	0.057
ОС <sub>1</sub>	89.4	3.0	0.484	0.524	0.357	0.385	0.416	0.449	0.068	0.075
ОС <sub>3</sub>	90.8	2.8	0.448	0.467	0.340	0.352	0.393	0.409	0.055	0.058
Т	91.2	1.5	0.393	0.454	0.312	0.360	0.355	0.407	0.038	0.047
А	93.3	1.3	0.307	0.355	0.176	0.281	0.251	0.325	0.056	0.030
А <sub>5</sub>	95.6	1.1	0.229	0.269	0.036	0.227	0.170	0.249	0.059	0.020

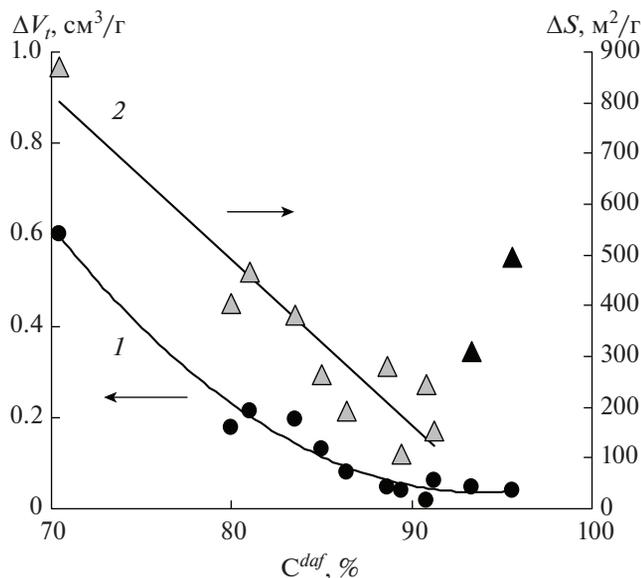


Рис. 4. Зависимости приращения объема пор  $\Delta V_t$  (1) и удельной поверхности  $\Delta S$  (2) АУ от содержания углерода исходного угля (черные треугольники – антрацитовые АУ).

пор, тогда как при ТП-активации этого не происходит. Например, у АУ<sub>ТУ</sub> из антрацита А<sub>5</sub> доли объема и поверхности субнанопор составляют  $(V_{1nm}/V_t) = 0.842$  и  $(S_{1nm}/S) = 0.955$  [12], тогда как у АУ<sub>ТП</sub> из А<sub>5</sub> эти доли равны  $(V_{1nm}/V_t) = 0.157$  и  $(S_{1nm}/S) = 0.239$ .

Промотирование образования субнанопор (пор шириной  $\leq 1$  нм) представляет собой важный совместный эффект теплового удара и действия КОН. Такие поры могут находиться как между графеновыми слоями в кристаллитах АУ, так и непосредственно в графеновом слое как дефекты упаковки [18]. Они являются частью микропор и отвечают за уникальные свойства АУ, например аномальное возрастание емкости в суперконденсаторах с органическим электролитом  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$  [19], могут выступать ловушками органических экотоксикантов, когда скорость диффузии молекулы адсорбата из субнанопоры очень мала.

Для наших образцов АУ зависимость приращения объема субнанопор  $\Delta V_{1nm}$  от  $C^{daf}$  исходного угля представлена на рис. 5 и качественно повторяет зависимость  $\Delta S$  от  $C^{daf}$  (рис. 4). В плане формирования субнанопористой системы АУ тепловой удар проявил максимальную эффективность при активации бурого угля:  $\Delta V_{1nm} = 0.220$  см<sup>3</sup>/г, относительное приращение  $(\Delta V_{1nm}/V_{1nm(ТП)}) = 68.6\%$ . Близкая эффективность ( $\Delta V_{1nm} = 0.191$  см<sup>3</sup>/г) установлена для АУ из антрацита А<sub>5</sub>, но относительное приращение оказалось аномально высо-

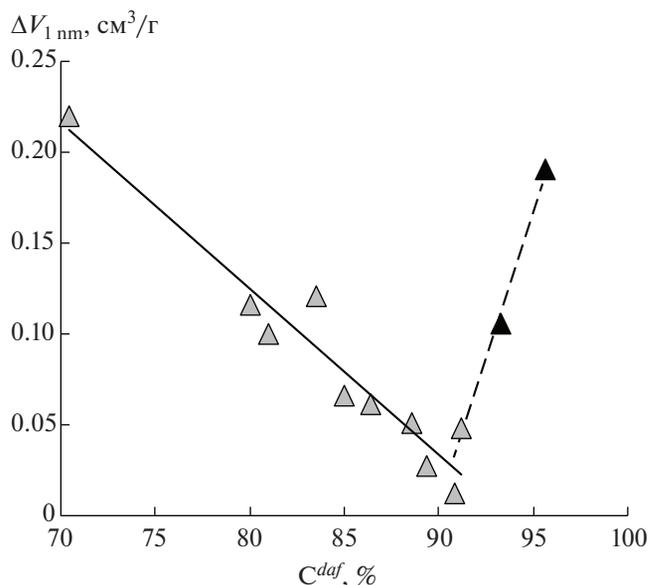


Рис. 5. Зависимость приращения объема субнанопор  $\Delta V_{1nm}$  от содержания углерода исходного угля (черные треугольники – антрацитовые АУ).

ким  $(\Delta V_{1nm}/V_{1nm(ТП)}) = 529\%$  за счет низкого значения объема субнанопор ( $V_{1nm} = 0.036$  см<sup>3</sup>/г) образца АУ<sub>ТП</sub> из А<sub>5</sub>. В интервале  $C^{daf} = 70.4\text{--}91.2\%$  значения  $\Delta V_{1nm}$  практически линейно снижаются в согласии с корреляционным уравнением  $\Delta V_{1nm} = 0.8573 - 0.0092C^{daf}$  ( $R^2 = 0.928$ ). У образцов АУ из углей с  $C^{daf} \geq 91.2\%$  значения  $\Delta V_{1nm}$  растут (пунктирная линия на рис. 5).

Наименее восприимчивым к тепловому удару при щелочной активации оказался уголь ОС<sub>3</sub> ( $C^{daf} = 90.8\%$ ): приращение объемов пор АУ незначительно и составляет  $\Delta V_t = 0.019$  см<sup>3</sup>/г (относительное приращение 4.2%),  $\Delta V_{mi} = 0.0163$  см<sup>3</sup>/г (4.1%),  $\Delta V_{1nm} = 0.0124$  см<sup>3</sup>/г (3.6%). Вероятной причиной этого может быть супрамолекулярная пространственная организация угля этой стадии метаморфизма, которая отвечает наиболее совершенной глобулярной структуре углей с  $C^{daf} = 89\text{--}91\%$  [20].

Учитывая, что наиболее активными группами угля по отношению к щелочи являются кислородные функциональные группы, представлялось целесообразным установить зависимости параметров  $\Delta S$ ,  $\Delta V_t$ ,  $\Delta V_{mi}$  и  $\Delta V_{1nm}$  от содержания кислорода  $O^{daf}$ . С ростом значений  $O^{daf}$  приращение общего объема пор  $\Delta V_t$  монотонно увеличивается (рис. 6, линия 1) и отвечает уравнению  $\Delta V_t = 0.002(O^{daf})^2 - 0.0044O^{daf} + 0.044$  ( $R^2 = 0.944$ ). Значения  $\Delta V_t$  для АУ из антрацитов близки к минимальным и укладываются в общую зависимость. Параметр  $\Delta S$  для АУ из бурого и каменных

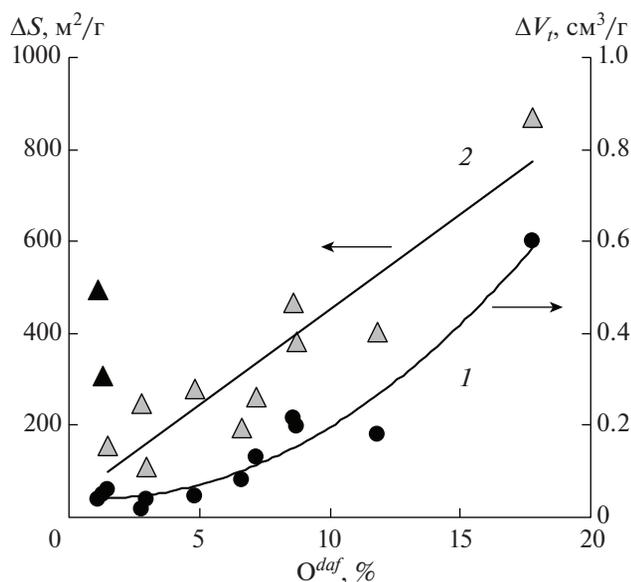


Рис. 6. Параметры  $\Delta V_t$  (1) и  $\Delta S$  (2) как функции содержания кислорода исходного угля (черные треугольники – антрацитовые АУ).

углей (кроме антрацитовых АУ) проявляет тенденцию увеличиваться с ростом  $O^{daf}$ : аппроксимация дает линейное уравнение  $\Delta S = 41.39O^{daf} + 35.56$  ( $R^2 = 0.849$ ). Антрацитовые АУ не укладываются в эту закономерность (как и в зависимость  $\Delta S$  от  $C^{daf}$  на рис. 4), что связано с аномально высокими значениями  $\Delta V_{1nm}$  (рис. 7), вызванными доминирующим образованием субнанопор при тепловом ударе. Для АУ из других углей зависимость  $\Delta V_{1nm}$  от  $O^{daf}$  передается уравнением  $\Delta V_{1nm} = 0.0118O^{daf} - 0.0036$  ( $R^2 = 0.911$ ).

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что при щелочной активации бурых и каменных углей кислород угля отвечает за дополнительное образование субнанопор при тепловом ударе и влияет на свойства пористой структуры в целом. Именно по этой причине максимальная эффективность теплового удара установлена при активации бурого угля. При активации антрацитов (особенно образца А<sub>5</sub>) наблюдается другая картина. Для АУ из А<sub>5</sub> приращение удельной поверхности значительное ( $\Delta S = 496 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Оно меньше, чем у буроугольных АУ ( $\Delta S = 870 \text{ м}^2/\text{г}$ ), но больше, чем у АУ из низкометаморфизованного угля Г<sub>1</sub> ( $\Delta S = 467 \text{ м}^2/\text{г}$ ). То есть введение теплового удара увеличивает поверхность АУ их А<sub>5</sub> в 2.54 раза, тогда как для всех остальных АУ – не более чем в 1.76 раза. Этот “антрацитовый эффект” обусловлен дополнительным развитием субнанопористой структуры. Можно предположить, что при щелочной активации антрацитов тепловой удар включает допол-

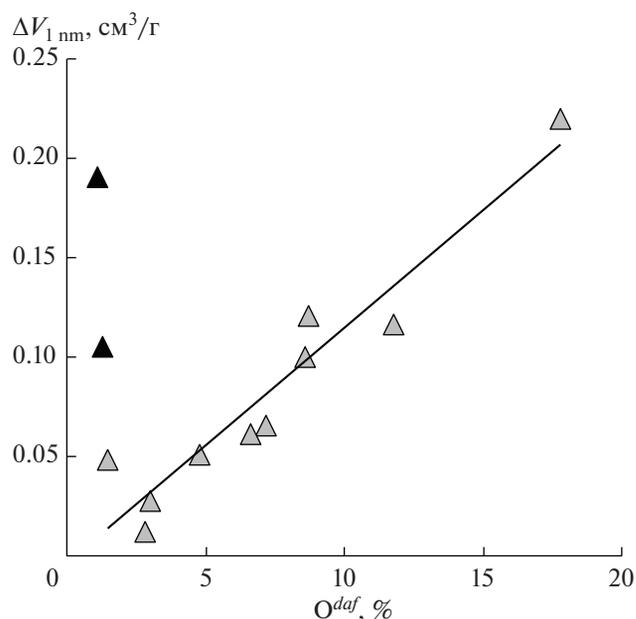


Рис. 7. Приращение объема субнанопор АУ как функция содержания кислорода исходного угля (черные треугольники – антрацитовые АУ).

нительный механизм формирования субнанопор, который не связан с кислородными группами угля. Он пока не идентифицирован и требует дополнительных исследований химических превращений антрацитов в АТУ-процессе.

## ВЫВОДЫ

1. Введение теплового удара вместо программируемого нагревания (4 град/мин) при термолитезе угля с КОН (800°C) приводит к получению АУ с увеличенными удельной поверхностью ( $\leq 2.5$  раза) и общим объемом пор ( $\leq 2.2$  раза), но с меньшими выходами (в 1.07–1.30 раза).

2. Выраженная приращением удельной поверхности  $\Delta S$  и общего объема пор  $\Delta V_t$  эффективность теплового удара зависит от содержания углерода исходного угля (в интервале  $C^{daf} = 70.4$ –95.6%), максимальна у буроугольных АУ ( $\Delta S = 870 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\Delta V_t = 0.60 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и в ряду АУ из каменных углей снижается до минимальной у углей с  $C^{daf} = 90 \pm 1\%$  ( $\Delta S = 109 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\Delta V_t = 0.019 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

3. Активация антрацитов более чувствительна к тепловому удару и образует АУ с более развитой пористостью ( $\Delta S \leq 496 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\Delta V_t \leq 0.048 \text{ см}^3/\text{г}$ ) за счет доминирующего образования субнанопор – пор с шириной  $\leq 1$  нм. Введение теплового удара увеличивает объем субнанопор антрацитовых АУ в 1.6–6.3 раза, буроугольных АУ – в 1.7 раза, остальных АУ – в 1.04–1.32 раза.

4. Кислород бурых и каменных углей отвечает за дополнительное образование субнанопор и с ростом  $O^{daf}$  эффективность теплового удара возрастает. При АТУ-активации антрацитов включается дополнительный механизм формирования субнанопористости, не связанный с кислородными группами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J., Raskel S. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 45. P. 23710. <https://doi.org/10.1039/C2JM34066F>
2. Hseu Z.-Y., Hsi H.-C., Syu J.-S., Wang L.-C. // Aerosol and Air Quality Research. 2013. V. 13. P. 1779. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.11.0301>
3. Gao P.-C., Tsai W.-Y., Daffos B., Taberna P.-L., Pérez C.R., Gogotsi Y., Simon P., Favier F. // Nano Energy. 2015. V. 12. P. 197. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.12.017>
4. Yakaboylu G.A., Yumak T., Jiang C., Zondlo J.W., Wang J., Sabolsky E.M. // Energy Fuels 2019. V. 33. № 9. P. 9309. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01260>
5. Mikova N.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. // Sib-FU Journal. Chemistry. 2009. V. 2. № 1. P. 3. <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/1303>
6. Byamba-Ochir N., Shim W.G., Balathanigaimani M.S., Moon H. // Applied Surface Science. 2016. V. 371. P. 331. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.082>
7. Heimböckel R., Kraas S., Hoffmann F., Fröba M. // Applied Surface Science. 2018. V. 427. Part A. P. 1055. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.095>
8. Jang E., Choi S.W., Lee K.B. // Fuel. 2019. V. 248. P. 85. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.051>
9. Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J., Chen Z.-F., Zhang C.-X., Huang G.-X., Xie W., Yu J.-L. // Fuel Process. Technology. 2015. V. 138. P. 734. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.017>
10. Chen T., Liu H., Bie R. // J. Anal. and Appl. Pyrolysis. 2020. V. 145. Article 104739 <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104739>
11. Саберова В.А., Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А. Изменение структуры бурого угля при щелочной активации с тепловым ударом // ХТТ. 2019. № 3. С. 9. <https://doi.org/10.1134/S0023117719030101>
12. Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Саберова В.А. ХТТ. 2020. № 2. С. 22. [Solid Fuel Chemistry. 2020. V. 54. № 2, P. 79. <https://doi.org/10.3103/S0361521920020068>] <https://doi.org/10.31857/S0023117720020061>
13. Kucherenko V.A., Shendrik T.G., Tamarkina Yu.V., Mysyk R.D. // Carbon. 2010. Vol. 48. № 15. P. 4556. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.07.027>
14. Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Раенко Г.Ф., Попов А.Ф. // Вопросы химии и химической технологии. 2017. № 4. С. 49–56.
15. Jagiello J., Olivier J.P. // Carbon. 2013. V. 55. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.011>
16. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. // ХТТ. 2014. № 4. С. 40. <https://doi.org/10.7868/S0023117714040112>
17. Tamarkina Yu.V., Tamko V.A., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. V. 86. № 12. P. 1825. <https://doi.org/10.1134/S1070427213120045>
18. Robertson A.W., Lee G.-D., He K., Gong C., Chen Q., Yoon E., Kirkland A.I., Warner J.H. // ACS Nano. 2015. V. 9. № 12. P. 11599. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b05700>
19. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L. // Science. 2006. V. 313. № 5794. P. 1760. <https://doi.org/10.1126/science.1132195>
20. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная структура и свойства угля. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.

УДК 544.723.2

## АДСОРБЦИЯ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ НА МИКРОПОРИСТОМ ГРАНУЛИРОВАННОМ АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

© 2021 г. А. К. Ракишев<sup>1,\*</sup>, М. Д. Веденяпина<sup>1,\*\*</sup>, С. А. Кулайшин<sup>1,\*\*\*</sup>, Д. В. Курилов<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: askar@ioc.ac.ru

\*\*e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

\*\*\*e-mail: s.kulaishin@mail.ru

\*\*\*\*e-mail: kur-dv@mail.ru

Поступила в редакцию 06.08.2020 г.

После доработки 08.12.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Изучена кинетика адсорбции салициловой кислоты на микропористом гранулированном активированном угле (ГАУ) в водной среде. Показана высокая адсорбционная емкость ГАУ по этому веществу. Определены порядок адсорбции салициловой кислоты и энергия активации адсорбции.

Ключевые слова: *гранулированный активированный уголь, адсорбция, салициловая кислота, кинетика адсорбции*

DOI: 10.31857/S0023117721020067

### ВВЕДЕНИЕ

Лекарственные препараты медицинского применения, например аспирин и салициловая кислота (СК), как и целый ряд других препаратов, являются биологически активными и подавляют рост и жизнедеятельность колоний микроорганизмов, используемых на очистных сооружениях для очистки стоков от вредных компонентов. Это приводит к тому, что стоки остаются не полностью очищенными, препараты попадают в окружающую среду и могут проникать в живые организмы. В работе [1] описано присутствие аспирина в форели, выловленной в оз. Боден (*Boden-See*). СК-метаболит аспирина — также широко используемый лекарственный препарат [2, 3].

Для предотвращения негативного влияния СК необходимо использовать методы либо ее извлечения, либо деградации в сточных водах до стадии биологической очистки. Адсорбция на активированных углях и других углеродных адсорбентах — эффективный метод удаления фармацевтических препаратов из водных растворов [4–14]. Эффективными адсорбентами для удаления фармацевтических препаратов, в том числе салициловой кислоты, являются микропористые активированные угли [14]. Ранее в работе [15] было показано, что углеродные материалы, применяемые для адсорбции фармацевтических препаратов (ФП) из водной среды, — эффективные ад-

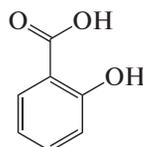
сорбенты. Сорбционная емкость по отношению к ФП обеспечивалась за счет высокой удельной поверхности и общего объема пор. Анализ ряда работ позволил заключить, что проблема очистки сточных вод может быть решена с использованием метода адсорбции. Важный вопрос в решении этой проблемы — это подбор с научной точки зрения подходящего адсорбента. В [11] был изучен активированный уголь Сибунит в процессе адсорбции СК.

В работе [16] был изучен микропористый адсорбент — гранулированный активированный уголь (ГАУ, *GAC-2*), показавший свою эффективность при очистке сточных вод от биологически активных органических соединений (БАОС) и ионов тяжелых металлов на очистных сооружениях. Образец имел нанесенные поверхностные группы железа. Известно, что поверхностные группы железа на активированных углях способствуют более высокому значению адсорбционной емкости по отношению к ионам тяжелых металлов [17]. В [18] показано, что ГАУ способен эффективно адсорбировать также и БАОС, например 2,4-дихлорфеноксиуксусную кислоту. Известно, что микропористые образцы активированных углей обладают значительной адсорбционной емкостью, как, например, активированный уголь из скорлупы кокосового ореха (АУКО) [19].

В настоящей работе изучена кинетика адсорбции СК на ГАУ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали СК фирмы “Sigma-Aldrich Chemie”. Для исследований был взят углеродный адсорбент – гранулированный активированный уголь (ГАУ) фирмы “Wasserchemie” GmbH & Co. KG”, (производства Германии). Структурная формула СК приведена ниже:



Линейные размеры молекулы СК составляют  $0.696 \times 0.587$  нм<sup>2</sup>; константа диссоциации кислоты  $pK_a$  2.97; растворимость в воде при 298 К – 8.21 г/л [13].

Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду. Адсорбцию СК на ГАУ из водных растворов с заданной концентрацией проводили в термостатированной ячейке с обратным холодильником при постоянном перемешивании магнитной мешалкой (150 об/мин) при 25, 40 и 60°C. Концентрацию СК после адсорбции определяли методом УФ-спектроскопии по поглощению при 295 нм на приборе Hitachi U-1900. Кинетику адсорбции изучали по изменению концентрации СК во времени. Величину адсорбции  $q_t$  (массу адсорбированной кислоты, приходящейся на 1 г адсорбента) рассчитывали по формуле

$$q_t = (c_0 - c_t)V/m_c,$$

где  $m_c$  – масса ГАУ, г;  $V$  – объем раствора, л;  $c_0$  и  $c_t$  – концентрации СК, мг/л, в начале эксперимента и через время  $t$ , ч.

Величину удельной поверхности и пористую структуру ГАУ определяли на объемной вакуумной статической установке ASAP2020M “Micromeritics” с использованием низкотемпературной адсорбции азота при 77 К. Текстуры характеристики образцов рассчитывали из изотерм адсорбции–десорбции с применением сервисной DFT-программы “Micromeritics” к прибору ASAP-2020M. Средний размер пор ГАУ, определенный методом Хорвата-Кавазое, составил 0.8 нм. Общая площадь поверхности по БЭТ равна 1513 м<sup>2</sup>/г.

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [20]. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи прово-

дящей липкой ленты. Морфология образцов исследовалась в нативных условиях для исключения поверхностных эффектов от напыления проводящего слоя [21]. Съемку изображений проводили в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2–15 кВ и рабочем расстоянии 8–11 мм. Данные микроскопического исследования показали, что структура поверхности ГАУ образована частицами от 50 до 500 нм в виде глобул [18].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1–3 приведены данные по кинетике адсорбции СК при температуре 25°C (рис. 1), 40°C (рис. 2) и 60°C (рис. 3) для различных исходных концентраций СК (50–200 мг/л) и массы ГАУ, равной 0.1 г. Кинетические кривые адсорбции СК на ГАУ обнаруживают вначале быстрый рост, а затем приближение к некоторому предельному значению адсорбции ( $q_e$ ), более высокому для больших начальных концентраций субстрата.

Анализ кинетических кривых проводили в предположении протекания адсорбции по псевдопервому и псевдovторому порядкам. Уравнение псевдопервого порядка в дифференциальной форме (уравнение Лагергрена) имеет вид

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t), \quad (1)$$

где  $k_1$  – константа скорости адсорбции псевдопервого порядка (мин<sup>-1</sup>),  $q_t$  – значение адсорбции, мг/г, в момент времени  $t$ , мин, и  $q_e$  – равновесное значение адсорбции СК.

После интегрирования при начальном условии  $q_t = 0$  выражение (1) принимает вид

$$\ln(1 - q_t/q_e) = -k_1 t.$$

В такой линейной форме уравнение псевдопервого порядка может быть применено для визуального анализа экспериментальных данных. Однако в интегральной нелинейной форме уравнение (2) псевдопервого порядка позволяет анализировать опытные данные, не прибегая ни к каким специальным преобразованиям:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}). \quad (2)$$

В дальнейшем все вычисления приводили для нелинейных форм кинетических уравнений. Из уравнения (2) величины  $q_e$  и  $k_1$  рассчитывали при помощи программы minerr, встроенной в систему Mathcad-15 [4, 5, 7, 9–11, 18, 19]. В табл. 1 приведены значения параметров уравнения (2), определенные при 25, 40 и 60°C для шести значений исходной концентрации СК. Высокие значения коэффициентов корреляции указывают на удовлетворительное соответствие уравнения псевдопервого порядка экспериментальным данным.

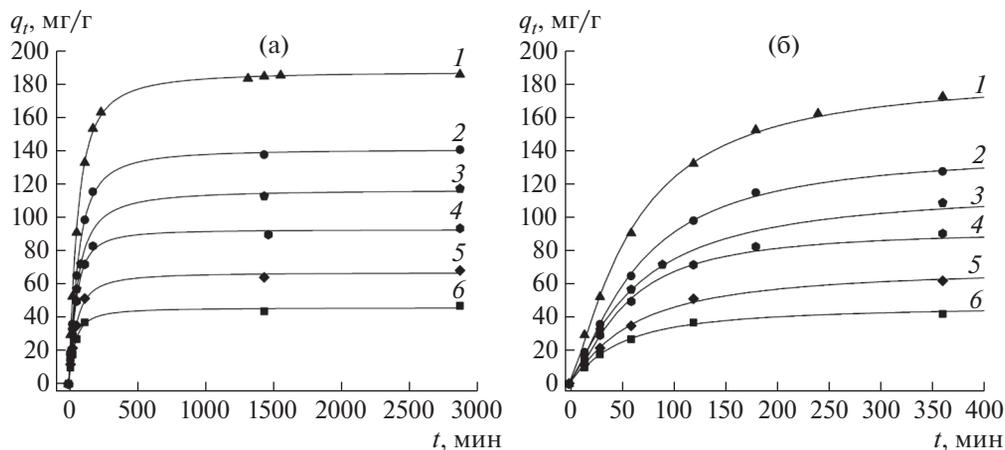


Рис. 1. Кинетика адсорбции СК на ГАУ при 25°C и начальных концентрациях СК, мг/л: 1 – 200, 2 – 150, 3 – 125, 4 – 100, 5 – 75, 6 – 50; (а) в течение 2900 мин, (б) – 400 мин.

Была проведена также проверка выполнимости уравнения псевдвторого порядка:

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2, \quad (3)$$

где  $k_2$  – константа скорости псевдвторого порядка. Проверку проводили расчетным анализом нелинейной интегральной формы, полученной интегрированием уравнения (3):

$$q_t = q_e^2 k_2 t / (1 + k_2 q_e t). \quad (4)$$

Выражение (4) для удобства использования в программе *Mathcad* было преобразовано в следующий вид:

$$q_t = q_e t / [(1/k_2 q_e) + t],$$

используемое в подпрограмме *minerr* в виде

$$y = ax / (b + x),$$

где  $y = q_t$ ,  $a = q_e$ ,  $b = 1/k_2 q_e$ ,  $x = t$ .

Несмотря на одинаково высокие значения коэффициентов корреляции, найденных для кинетических кривых, рассчитанных по обоим порядкам адсорбции, эти кривые не в одинаковой степени точно соответствуют экспериментальным данным. Это следует прежде всего из того, что значения  $q_e$ , вычисленные по уравнению псевдвторого порядка, значительно (на 7–22 мг/г) превышают экспериментальные значения макси-

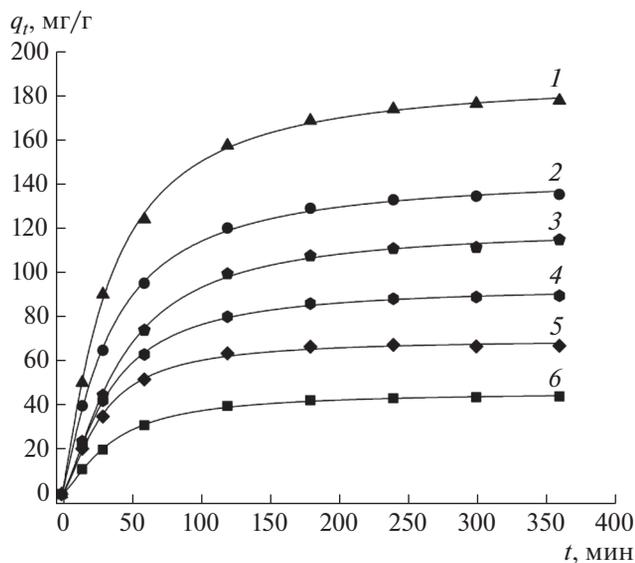


Рис. 2. Кинетика адсорбции СК на ГАУ при 40°C и начальных концентрациях СК, мг/л: 1 – 200, 2 – 150, 3 – 125, 4 – 100, 5 – 75, 6 – 50.

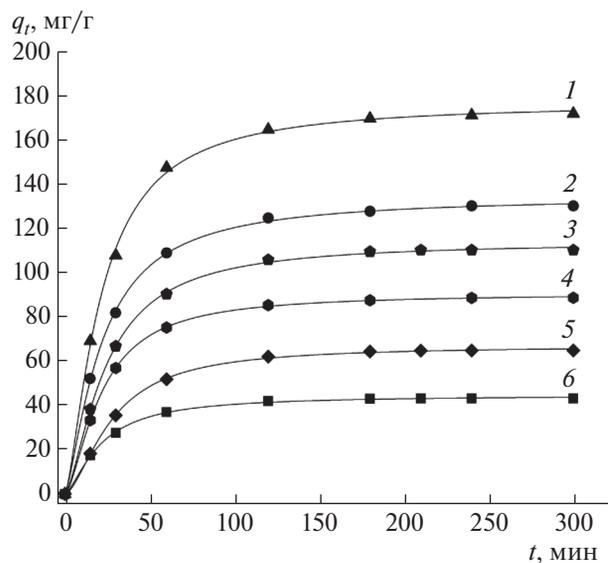


Рис. 3. Кинетика адсорбции СК на ГАУ при 60°C и начальных концентрациях СК, мг/л: 1 – 200, 2 – 150, 3 – 125, 4 – 100, 5 – 75, 6 – 50.

Таблица 1. Кинетические параметры адсорбции СК на ГАУ

T, °C	c <sub>0</sub> , мг/л	Псевдопервый порядок					Псевдвторой порядок				
		q <sub>e</sub> , мг/г	k <sub>1</sub> · 10 <sup>-2</sup> , 1/мин	V <sub>0</sub> <sup>1</sup> , мг/(г · мин)	R <sup>2</sup>	V <sub>0</sub> <sup>эксп</sup> , мг/(г · мин)	q <sub>e</sub> , мг/г	k <sub>2</sub> · 10 <sup>-4</sup> , г/(мг · мин)	V <sub>0</sub> <sup>2</sup> , мг/(г · мин)	R <sup>2</sup>	
25	200	184	1.1	2.02	0.998	1.96	193	0.83	3.09	0.992	
	150	139	1.0	1.39	1	1.27	147	0.95	2.06	0.989	
	125	117	1.1	1.29	0.998	1.14	120	1.21	1.72	0.997	
	100	92	1.3	1.20	0.999	0.98	96	1.92	1.78	0.983	
	75	68	1.2	0.82	0.993	0.8	70	2.36	1.17	0.992	
	50	46	1.5	0.69	0.994	0.68	47	4.51	1.02	0.993	
40	200	174	2.2	3.84	0.997	3.24	201	1.31	5.31	0.997	
	150	133	2.2	2.93	0.999	2.66	154	1.67	3.96	0.997	
	125	113	1.7	1.92	0.999	1.67	136	1.36	2.50	0.992	
	100	89	2.0	1.78	0.999	1.53	104	2.28	2.45	0.994	
	75	67	2.5	1.68	1	1.36	76	3.97	2.32	0.990	
	50	44	2	0.88	1	0.77	51	4.60	1.20	0.993	
60	200	170	3.4	5.79	1	4.7	190	2.33	8.44	0.993	
	150	128	3.4	4.35	0.999	3.61	146	2.85	6.10	0.996	
	125	110	3.0	3.29	0.999	2.7	129	2.65	4.40	0.995	
	100	88	3.3	2.91	0.999	2.23	99	4.32	4.22	0.991	
	75	65	2.5	1.63	0.998	1.22	79	3.39	2.11	0.990	
	50	43	3.4	1.46	1	1.2	49	8.38	2.05	0.995	

мально достижимой адсорбции (в течение 10–25 ч). В то же время величины  $q_e$ , рассчитанные по уравнению псевдопервого порядка, отличаются от этих экспериментальных значений не более чем на 4 мг/г. Для сравнения результатов расчетов кинетических параметров адсорбции СК на ГАУ по различным порядкам были определены начальные скорости адсорбции СК  $V_0$ . Для уравнения псевдопервого порядка величину  $V_0^1$  рассчитывали по формуле

$$V_0^1 = k_1 q_e,$$

для уравнения псевдвторого порядка аналогичный показатель  $V_0^2$  вычисляли по формуле

$$V_0^2 = k_2 (q_e)^2.$$

Эти величины сравнивали с начальной скоростью адсорбции СК, рассчитанной непосредственно из экспериментальных данных по формуле

$$V_0^{\text{эксп}} = q_t^{15}/15,$$

где  $q_t^{15}$  – адсорбция СК, измеренная после адсорбции в течение 15 мин. Сравнение величин  $V_0^1$ ,  $V_0^2$  и  $V_0^{\text{эксп}}$ , приведенных в табл. 1, показывает, что начальные скорости адсорбции, вычисленные по

уравнению первого порядка, оказываются наиболее близкими к таковой, вычисленной непосредственно по начальному участку кинетической кривой адсорбции. Из этого можно сделать вывод, что только уравнение псевдопервого порядка адекватно описывает кинетику адсорбции СК на ГАУ.

Сравнение кинетических кривых адсорбции СК, измеренных при равных начальных концентрациях СК при 25, 40 и 60 °C, показывает, что, хотя максимальная адсорбция СК практически не зависит от температуры опыта, тем не менее для каждого данного момента времени адсорбция оказывается большей для более высокой температуры. Таким образом, скорость адсорбции растет с ростом температуры. Из температурной зависимости константы скорости адсорбции СК  $k_1$  от температуры для  $c_0 = 200$  мг/л (рис. 4) было найдено, что энергия активации адсорбции  $E_{\text{акт}} = 26$  кДж/моль, что указывает на то, что лимитирующая стадия адсорбции имеет диффузионную природу.

Из значений  $q_e$  (табл. 1) по уравнению Ленгмюра

$$q_e = q_{\text{max}} b_L c_e / (1 + b_L c_e),$$

где  $q_e$  – адсорбция СК, мг/г, отвечающая равновесной концентрации СК в растворе  $c_e$ , мг/л;

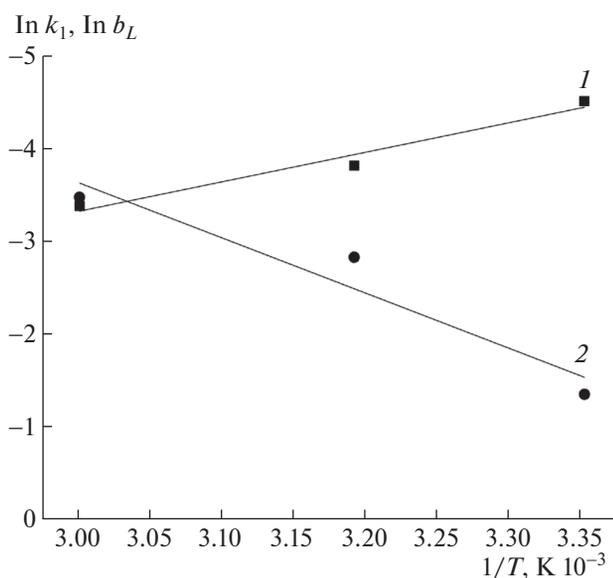


Рис. 4. Зависимость констант  $k_1$  (1) и  $b_L$  (2) от температуры адсорбции.

$q_{\max}$  — емкость монослоя адсорбированной СК, мг/г;  $b_L$  — коэффициент адсорбции, были построены изотермы адсорбции СК при различных температурах (рис. 5). Значения параметров уравнения Ленгмюра приведены в табл. 2.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что ГАУ обладает высокой адсорбционной емкостью по отношению к СК. Максимальная адсорбционная емкость его по СК в несколько раз превышает указанную в литературе для других углеродных материалов [12–14]. В данной работе определено, что повышение температуры раствора от 25 до 60°C может увеличить скорость его извлечения более чем в 2 раза. ГАУ имеет более чем в 4 раза большую удельную поверхность по БЭТ, более чем в 3 раза начальную скорость адсорбции и более чем в 2 раза большую адсорбционную емкость ( $q_e$ ) по сравнению с образцом Сибунит [11].

Таблица 2. Параметры уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра

Параметр	Температура, °С		
	25	40	60
$q_{\max}$ , мг/г	192	303	345
$b_L$ , л/мг	0.258	0.059	0.031
$R^2$	0.939	0.971	0.994

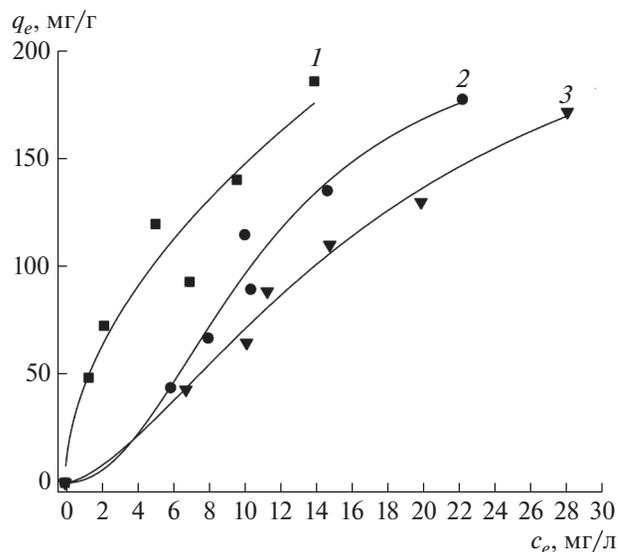


Рис. 5. Изотермы Ленгмюра. Температура опыта, °С: 1 – 25, 2 – 40, 3 – 60.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. по направлениям V.46 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117040310050-4).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веденяпин А.А., Ракишев А.К., Веденяпина М.Д., Скундин А.М. // Изв. Академии промышленной экологии. 2007. № 1. С. 61.
2. Hippert N. Elimination von Ibuprofen und NBBS in kommunalen Kläranlagen analysiert mittels Festphasenmikroextraktion. Diss., Karlsruhe. 1999. P. 148.
3. Веденяпин А.А., Веденяпина М.Д., Ракишев А.К., Скундин А.М., Кулова Т.Л., Стрельцова Е.Д. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 1. С. 26.
4. Веденяпина М.Д., Борисова Д.А., Ракишев А.К., Веденяпин А.А. // ХТТ. 2014. № 5. С. 51. [Solid Fuel Chemistry, 2014. V. 48. № 5. P. 323. <https://doi.org/10.3103/S0361521914050139>. <https://doi.org/10.7868/S0023117714050132>
5. Веденяпина М.Д., Стрельцова Е.Д., Виль В.А., Терентьев А.О., Веденяпин А.А. // ХТТ. 2016. № 5. С. 34. [Solid Fuel Chemistry, 2016. V. 50. P. 306. <https://doi.org/10.3103/S0361521916050086>. <https://doi.org/10.7868/S002311771605008X>
6. Веденяпина М.Д., Стопп П., Вайхгребе Д., Веденяпин А.А. // ХТТ. 2016. № 4. С. 61. [Solid Fuel Chemistry, 2016. V. 50. № 4. P. 265. <https://doi.org/10.3103/S036152191604011X>. <https://doi.org/10.7868/S0023117716040113>

7. Веденяпина М.Д., Стоп П., Вайхгребе Д., Веденяпин А.А. // ХТТ. 2016. № 1. С. 48. [Solid Fuel Chemistry, 2016. V. 50. № 1. P. 46. <https://doi.org/10.3103/S0361521916010109>. <https://doi.org/10.7868/S0023117716010102>
8. Веденяпина М.Д., Веденяпин А.А. // ХТТ. 2015. № 1. С. 44. [Solid Fuel Chemistry, 2015. V. 49. № 1. P. 41. <https://doi.org/10.3103/S0361521915010127>. <https://doi.org/10.7868/S0023117715010132>
9. Борисова Д.А., Веденяпина М.Д., Стрельцова Е.Д., Маслов В.Л., Розенвинкель К.-Х., Вайхгребе Д., Стоп П., Веденяпин А.А. // ХТТ. 2013. № 5. С. 46. [Solid Fuel Chemistry, 2013. V. 47. № 5. P. 298. <https://doi.org/10.3103/S0361521913050030>. <https://doi.org/10.7868/S0023117713050034>
10. Веденяпина М.Д., Борисова Д.А., Симакова А.П., Прошина Л.П., Веденяпин А.А. // ХТТ. 2013. № 1. С. 60. [Solid Fuel Chemistry, 2013. V. 47. № 1. P. 59. <https://doi.org/10.3103/S0361521912060134>. <https://doi.org/10.7868/S002311771206014X>
11. Веденяпина М.Д., Ракишев А.К., Цаплин Д.Е., Веденяпин А.А., Липидус А.Л. // ХТТ. 2018. № 3. С. 41. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 52. № 3. P. 179. <https://doi.org/10.3103/S0361521918030126>. <https://doi.org/10.7868/S0023117718030064>
12. Raoul T.T.D., Gabche A.S., Ndifor-Angwafor N.G., Mbadcam K.J. // International J. Current Engin. and Techn. 2015. V. 5. № 3. P. 1641.
13. Bernal V., Giraldo L., Moreno-Piraján J. C. // Environ. Sci. Pollut. R. 2020. V. 27. P. 36639.
14. Coimbra R.N., Calisto V., Ferreira C.I.A., Esteves V.I., Otero M. // Arab. J. Chem. 2019. V. 12. I. 8. P. 3611.
15. Vedenyapina M.D., Kurmysheva A.Yu., Rakishev A.K., Kryazhev Yu.G. // Solid Fuel Chem. 2019. V. 53. P. 382.
16. Mohammd-Pajooh E., Turcios A.E., Cuff G., Weichgrebe D., Rosenwinkel K.-H., Vedenyapina M.D., Sharifullina L.R. // J. Environ. Manage. 2018. V. 228. P. 189.
17. Xuejiao Liu, Yin Wang // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 222. P. 369.
18. Кулайшин С.А., Веденяпина М.Д., Шарифуллина Л.Р., Липидус А.Л. // ХТТ. 2020. № 1. С. 63. [Solid Fuel Chemistry, 2020. V. 54. № 1. P. 54. <https://doi.org/10.3103/S0361521920010115>. <https://doi.org/10.31857/S0023117720010120>
19. Веденяпина М.Д., Шарифуллина Л.Р., Кулайшин С.А., Веденяпин А.А., Липидус А.Л. // Химия твердого топлива, 2017. № 2. С. 51. [Solid Fuel Chemistry, 2017. V. 51. № 2. P. 115. <https://doi.org/10.3103/S0361521917020100>. <https://doi.org/10.7868/S0023117717020104>
20. Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П. // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 648.
21. Кашин А.С., Анаников В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 12. С. 2551.

УДК 91+502+55(474.3+438)

## ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОРФА

© 2021 г. К. О. Крысанова<sup>1,\*</sup>, А. Ю. Крылова<sup>2,\*\*</sup>, В. М. Зайченко<sup>2,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), 125412 Москва, Россия

\*e-mail: kristinakrysanova@gmail.com

\*\*e-mail: aykrylova@yandex.ru

\*\*\*e-mail: zaitch@oivtran.ru

Поступила в редакцию 20.05.2020 г.

После доработки 28.08.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Изучено влияние условий проведения процесса гидротермальной карбонизации (температуры, длительности процесса, присутствия катализатора (лимонной кислоты), соотношение сырье/вода) на свойства гидрочара, полученного из торфа. Установлены следующие закономерности: с увеличением температуры и времени реакции массовый и энергетический выход гидрочара снижается. Повышение температуры реакции со 170 до 230°C способствовала возрастанию теплотворной способности (высшая – с 23.86 до 26.8 МДж/кг, низшая с 22.26 до 25.02 МДж/кг). Увеличение времени реакции с 1 до 6 ч также повлекло за собой увеличение теплотворных способностей (высшая – с 22.72 до 24.61 МДж/кг, низшая с 24.61 до 23.20 МДж/кг). Добавление катализатора увеличивало на 6% высшую и на 6.2% низшую теплотворную способность гидрочара.

Ключевые слова: *биоуголь, торф, мягкий пиролиз, гидротермальная карбонизация, гидрочар*

DOI: 10.31857/S002311772102002X

### ВВЕДЕНИЕ

Торф – горючее полезное ископаемое растительного происхождения, предшественник генетического ряда углей. Образуется в результате естественного отмирания и неполного распада болотных растений под воздействием биохимических процессов в условиях повышенной влажности и недостатка кислорода.

Однако несмотря на обширные запасы торфа на территории РФ (около 176 млрд т) и ежегодный прирост запасов, составляющий 252 млн, его доля в топливном балансе едва превышает 0.1%, что связано со снижением спроса со стороны энергетических предприятий. По данным Росстата, с 1995 по 2016 г. добыча торфа сократилась с 13.5 млн до 1.2 млн т в год [1].

С целью стимулировать ТЭЦ к переходу с менее экологичных и более дорогостоящих угля и дизеля на торф, правительство в 2014 г. поручило Минэнерго разработать меры поддержки отрасли, а в 2016 г. внесли изменения в Федеральный закон в части реализации мер поддержки производства электрической энергии с использованием торфа в качестве топлива.

С экологической точки зрения – разработка торфяников благотворно влияет не только на снижение пожароопасности торфяных полей и в летний период, но и на уменьшение парникового эффекта.

Болота поглощают углекислый газ существенно эффективнее, чем лесные массивы. Но в то же время они выделяют метан, от 4 до 16 г на 1 м<sup>2</sup> болота в летний сезон, а парниковый эффект метана, как известно, в 5–10 раз выше, чем углекислого газа. Осушение и разработка торфяных месторождений предотвращают поступление метана в атмосферу, а при искусственном заболачивании выработанного торфяника связывается в 3–4 раза большее количество углекислого газа, чем в естественном болотном массиве [2].

Применение торфа в топливных целях обусловлено относительно высокой теплотой сгорания и низкой зольностью этого сырья. Так, калорийность кускового торфа составляет 2900–3400 ккал/кг, торфяных брикетов 4000–5000 ккал/кг, что превышает калорийность дров (2500–3000 ккал/кг) и сопоставимо с углями низкого качества (средняя теплота сгорания углей, потребляемых на тепловых электростанциях России, составляет

4000 ккал/кг) [3]. Кроме того, торф содержит меньшее количество серы и вредных примесей, и его сжигание не столь сильно вредит экологии как сжигание угля. Основным недостатком торфа – высокая влажность, затрудняющая его использование в необработанном виде [4].

Одним из способов повышения теплотехнических свойств торфа является гидротермальная карбонизация (ГТК). ГТК – это современный экологичный способ обработки углеродсодержащего сырья, в том числе отходов сельскохозяйственной и лесозаготовительной промышленности, торфа, осадков сточных вод и т.д., направленный на достижение растительным сырьем теплотехнических показателей, сравнимых с бурыми углями [5]. Процесс протекает при температурах от 180 до 280°C в аэробных условиях и в присутствии докритической жидкой воды [6]. Одним из основных преимуществ процесса ГТК является возможность переработки биомассы с высокой влажностью, в том числе осадков сточных вод и отходов животноводства [7]. Углеподобный продукт, получаемый в результате процесса, называется гидрочар. Основные химические реакции, протекающие в процессе ГТК, направлены в первую очередь на деоксигенацию исходного материала, а также извлечение связанной воды, что безусловно благотворно влияет на топливные характеристики полученного гидрочара [8].

Цель работы – изучение возможности улучшения теплотехнических характеристик торфяного энергетического топлива путем его облагораживания методом гидротермальной карбонизации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В разделе представлены результаты исследования влияния условий проведения процесса гидротермальной карбонизации (температуры, длительности процесса, присутствие катализатора (лимонной кислоты), соотношение сырье/вода на свойства гидрочара, полученного из торфа. В качестве образца для исследования был взят верховой торф из г. Ярославля, Россия. Элементный анализ показал, что исследуемый торф имеет следующий состав: С 46.59%, Н 6.27%, N 0.29%, О 26.28%, S 2.85%, зольность 17.72%. Теплотворные способности сырья составляют 20.84 МДж/кг высшая, и 19.42 МДж/кг низшая.

Основной задачей исследования являлось определение параметра процесса, оказывающего наибольшее влияние на качество полученного материала.

Гидротермальная карбонизация проводилась при четырех температурах: 170, 190, 210 и 230°C. Для проведения опыта 15 г сырья смешивали с водой в необходимом соотношении (от 1/3 до

1/6 сырье к воде). Сырье в стеклянной колбе помещали в реактор. Реактор нагревали до требуемой температуры и выдерживали в течение 1–6 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. Полученную суспензию разделяли на фильтровальную бумагу на твердый остаток и жидкость. Для этого фильтровальную бумагу с размером пор 3–5 мкм складывали и помещали в стеклянную воронку, далее суспензию выливали на фильтровальную бумагу. Фильтрация осуществлялась без применения дополнительных устройств. Твердый остаток сушили при 20°C до постоянной массы.

Для изучения влияния применения катализатора на характеристики полученного биоугля использовали водный раствор лимонной кислоты, рН которого составлял 3.5. Лимонная кислота является относительно безопасным и доступным веществом и, согласно литературным источникам, ранее использовалась в качестве катализатора для исследований процесса гидротермальной карбонизации [9, 10].

Для определения влажности и зольности сырья и гидрочара был использован термоанализатор *SDTQ 600*, позволяющий проводить синхронный термический анализ, который включает термогравиметрический и дифференциальный термогравиметрический анализ, а также дифференциальную сканирующую калориметрию.

Элементный анализ проводили на приборе *Vario MICRO Cube*, предназначенном для одновременного определения элементов С, Н, N и S в образцах.

Кислород (О, мас.%) был посчитан из материального баланса:

$$O = 100 - (C + H + N + S + A), \quad (1)$$

где С, Н, N, S, А – содержание углерода, водорода, азота, серы и золы в пересчете на сухое вещество.

Теплотворные способности материала были рассчитаны на основе элементного состава из уравнения Менделеева [11]:

$$ВТС = 0.339[C] + 1.256[H] + 0.109[S] - 0.109[O], \quad (2)$$

$$НТС = 0.339[C] + 1.256[H] + 0.109[S] - 0.109[O] - 0.0252[9H + W], \quad (3)$$

где ВТС, НТС – высшая и низшая теплотворная способность, кДж/кг.

Массовый выход  $M_b$  определяет процентное содержание сырья, остающегося в гидрочаре, и рассчитывается как отношение массы карбонизованного продукта ( $m_c$ ) к массе сырой биомассы ( $m_6$ ):

$$M_b = m_c / m_6. \quad (4)$$

Энергетический выход  $\mathcal{E}_c$  указывает, какой процент калорийности исходного сырья остается

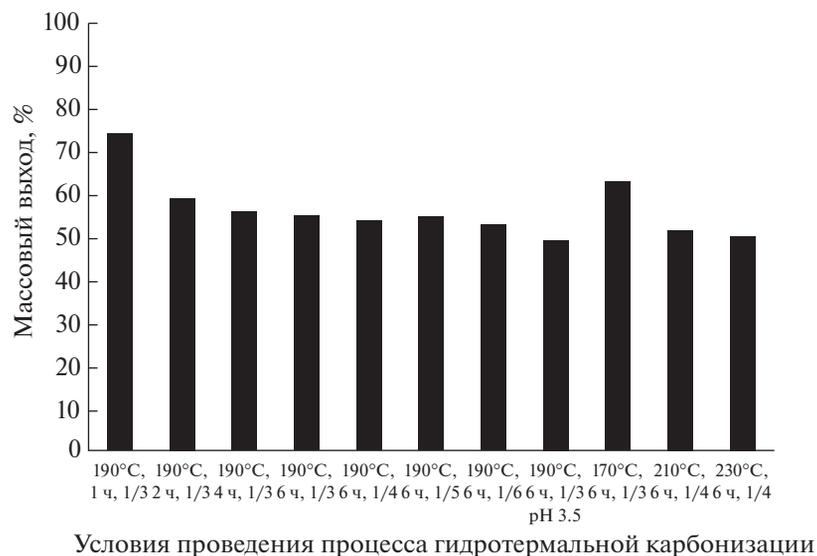


Рис. 1. Массовый выход полученного гидрочара в зависимости от различных условий проведения процесса.

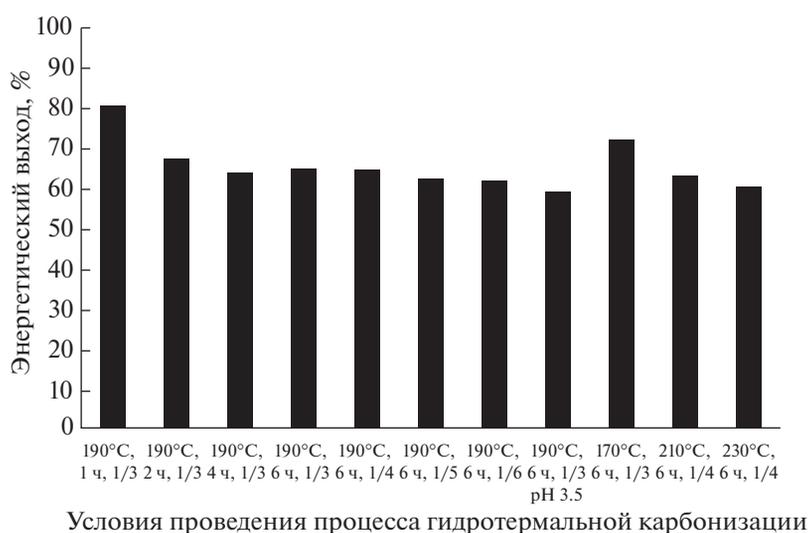


Рис. 2. Энергетический выход полученного гидрочара в зависимости от различных условий проведения процесса.

в твердом остатке. Показатель рассчитывается следующим образом:

$$\mathcal{E}_e = M_v(\text{ВТС}_r/\text{ВТС}_c), \quad (5)$$

где  $\text{ВТС}_r$  и  $\text{ВТС}_c$  – высшие теплотворные способности гидрочара и сырья.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Массовый и энергетический выходы.* Влияние четырех различных рабочих параметров на массовый и энергетический выход полученного гидрочара: время реакции, температура реакции, присутствие катализатора, а также отношение сы-

рье/вода показаны на рис. 1 и 2. Как и ожидалось, массовый выход гидрочара уменьшался с увеличением времени реакции и повышением температуры. Наибольшее влияние на массовый выход гидрочара оказывало время реакции (рис. 1): разница между образцами, полученными через 1 и 6 ч, составляла 35%. Наименьший массовый выход наблюдали при самых жестких условиях протекания реакции (230°C, 6 ч). Он составлял всего 52.8%.

Снижение массового выхода с увеличением длительности и повышением температуры карбонизации объясняется химическими реакциями, протекающими в течение процесса. Основные из

**Таблица 1.** Элементный состав гидрочара

Условия проведения процесса ГТК				Элементный анализ, мас. %					
T, °C	время реакции, ч	соотношение сырье к воде	pH среды	C	H	S	O	N	A
190	1	1/3	7.5	51.32	6.28	0.30	23.69	2.97	15.56
190	2	1/3	7.5	52.51	6.46	0.24	20.34	3.07	17.08
190	3	1/3	7.5	54.65	5.88	0.23	19.72	2.98	16.68
190	4	1/3	7.5	54.83	6.30	0.23	17.50	2.95	18.59
190	6	1/4	7.5	55.26	6.49	0.31	14.55	3.12	19.27
190	6	1/5	7.5	55.40	5.71	0.21	16.75	2.66	19.38
190	6	1/6	7.5	54.08	6.14	0.28	17.23	3.01	19.07
170	6	1/3	7.5	52.54	6.51	0.30	19.66	2.74	17.29
210	6	1/3	7.5	55.96	6.40	0.26	14.44	3.17	19.66
230	6	1/3	7.5	56.25	5.86	0.23	12.06	3.20	22.16
190	6	1/3	3.5	56.1	6.11	0.25	17.12	3.06	17.27

них: гидролиз, дегидратация, декарбоксилирование, ароматизация и полимеризация. Гидролиз, протекающий на первом этапе процесса, оказывает наибольшее влияние на массовый выход продукта, поскольку непосредственно влияет на степень деполимеризации компонентов в сырье [12]. Известно, что степень гидролиза полисахаридов увеличивается с возрастанием температуры и времени реакции, что приводит к уменьшению массового выхода гидрочара с ужесточением условий протекания процесса. Добавление катализатора в виде лимонной кислоты негативно сказалось на выходе продукта.

Энергетический выход так же, как и массовый снижается с увеличением длительности и температуры реакции. Наименьшим энергетическим выходом (58.4%) характеризуется образец, полученный при температуре 190°C с добавлением лимонного катализатора (рис. 2). Этот эффект, как и в случае массового выхода, объясняется высокой степенью деполимеризации структурных компонентов сырья, в частности, гемицеллюлоз и целлюлозы. Наибольший энергетический выход наблюдается у образцов, полученных при самой низкой температуре 170°C (72%), а также при малой длительности процесса (1 ч) при 190°C (80.7%). С повышением температуры со 170 до 230°C массовый выход снижался на 26%, а энергетический на 20%.

Изменение соотношения сырья и воды оказывает незначительное влияние как на массовый, так и на энергетический выходы.

*Элементный анализ и теплотворные способности гидрочара.* Элементный состав торфа и полученного гидрочара представлен в табл. 1. Данные свидетельствуют о значительной деоксигенации полученных образцов. Эффект достигается за

счет реакций дегидратации и декарбоксилирования, способствующих снижению содержания кислорода и зольности в образцах [13].

Гидротермальная обработка торфа при относительно низкой температуре (170°C) увеличила концентрацию углерода в гидрочаре на 12% в сравнении с исходным торфом, т.е. до 52.54% (табл. 1). Повышение температуры обработки до 230°C позволило увеличить долю углерода до 56.25%, что на 20% больше, чем в исходном сырье. Снижение содержания кислорода в образце достигало почти 55%.

При увеличении времени реакции с 1 до 6 ч содержание углерода в гидрочаре увеличивается с 51.32 до 55.26%, а содержание кислорода уменьшается с 23.69 до 17.6% (табл. 1).

Первой стадией процесса ГТК является гидролиз гемицеллюлоз и целлюлозы до олигомеров и мономеров [12], а следовательно, добавление кислот или оснований может влиять на выход и состав образующихся продуктов, поскольку катализирует процесс гидролиза. Установлено, что добавление лимонной кислоты в качестве катализатора увеличивает содержание углерода с 54.83 до 56.1% (табл. 1). Согласно [14], добавление катализатора влияет не только на элементный состав полученного гидрочара, но и на скорость протекания процесса.

Также было исследовано влияние отношения пропорций сырья к воде на свойства гидрочара (табл. 1). Образец, полученный при соотношении 1/5, обладает наибольшими содержанием углерода (55.4%). Наименьшее количество углерода и –54.08% наблюдается у образца, полученного при соотношении 1/6. Наиболее деоксигенированным является образец, полученный при соот-

**Таблица 2.** Теплотворные способности гидроchara

Условия проведения процесса ГТК				Теплотворная способность, МДж/кг	
T, °C	время реакции, ч	соотношение сырье к воде	pH среды	высшая	низшая
190	1	1/3	7.5	22.72	21.17
190	2	1/3	7.5	23.72	22.13
190	4	1/3	7.5	23.79	22.46
190	6	1/3	7.5	24.61	23.20
190	6	1/4	7.5	24.99	23.39
190	6	1/5	7.5	23.74	22.31
190	6	1/6	7.5	24.69	22.67
170	6	1/3	7.5	23.86	22.26
210	6	1/3	7.5	25.46	24.48
230	6	1/3	7.5	26.80	25.02
190	6	1/3	3.5	26.06	24.73

ношении 1/4 с содержанием кислорода 14.55%, что на 45% меньше, чем у исходного сырья.

При гидротермальной карбонизации, в отличие от других термических методов переработки сырья, минеральные компоненты, содержащиеся в материале, вымываются водой. Подобный эффект был описан в [15] и обусловлен разрушением гемицеллюлоз и целлюлозы, в которых присутствует наибольшее количество минеральных составляющих материала. В условиях гидротермальной карбонизации происходит деполимеризация структурных компонентов, что приводит к образованию пористых структур в материале [16]. Эти пористые структуры способствуют выщелачиванию металлов, которые ранее удерживались/связывались в сшитой матричной структуре биомассы [17].

Одновременно в процессе ГТК помимо выщелачивания минеральной составляющей также наблюдается и ее концентрация, связанная с деструкцией органической части материала. Поэтому точно спрогнозировать зольность полученного гидроchara достаточно проблематично.

Наименьшее количество минеральных веществ наблюдается в образце, полученном при 190°C и времени 1 ч – 15.56%, что на 13% меньше, чем у исходного торфа (табл. 1). При увеличении длительности и повышении температуры реакции зольность возрастает.

Значения теплотворных способностей полученного гидроchara представлены в табл. 2. Показано, что образцы, обладающие наибольшим количеством углерода и наименьшим кислорода в своем составе, имели наибольшие теплотворные способности. Самые высокие значения (НТС 24.73 МДж/кг, ВТС 26.06 МДж/кг) наблюдаются у образца, полученного при температуре 230°C и времени выдержки 6 ч (табл. 2).

Во время протекания гидротермальной карбонизации целлюлоза и гемицеллюлоза обладают наименьшей стабильностью, в отличие от лигнина, который имеет наибольшую теплотворную способность среди упомянутых выше материалов. После разрушения целлюлозы и гемицеллюлоз в процессе ГТК большая часть лигнина остается, тем самым увеличивая теплотворную способность полученного гидроchara.

Кроме того, деградация гемицеллюлоз и целлюлозы приводит к образованию большого количества мономеров, имеющих более высокие значения теплотворных способностей, например, фурфуроли 5-гидроксилметилфурфурол [18]. Эти интермедиаты, осаждаясь в пористой структуре гидроchara, увеличивают энергетический выход и теплотворную способность получаемого материала [19]. Механизм протекания реакции описан в литературе [17].

*Диаграмма Ван Кревелена.* Диаграмма Ван Кревелена демонстрирует соотношение кислорода, водорода и углерода в материале. Изменение атомных отношений О/С и Н/С указывает на степень деоксигинации биомассы путем декарбонилирования, дегидратации или деметанирования. Снижение отношения О/С главным образом связано с дегидратацией и декарбонилированием, а отношение Н/С соотносится с дегидратацией и повышенной степенью ароматизации [20]. Материалы с низким отношением О/С и Н/С могут избежать потерь энергии при сгорании, поэтому чем ближе образец к нулю на диаграмме Ван Кревелена, тем лучше его топливные свойства и тем ближе они к свойствам антрацита. Как показано на рис. 3, снижение атомных отношений О/С и Н/С иллюстрирует важные позитивные изменения теплотворных качеств гидроchara при дегидратации и декарбонилировании. Таким образом, основными реакциями, влияющими

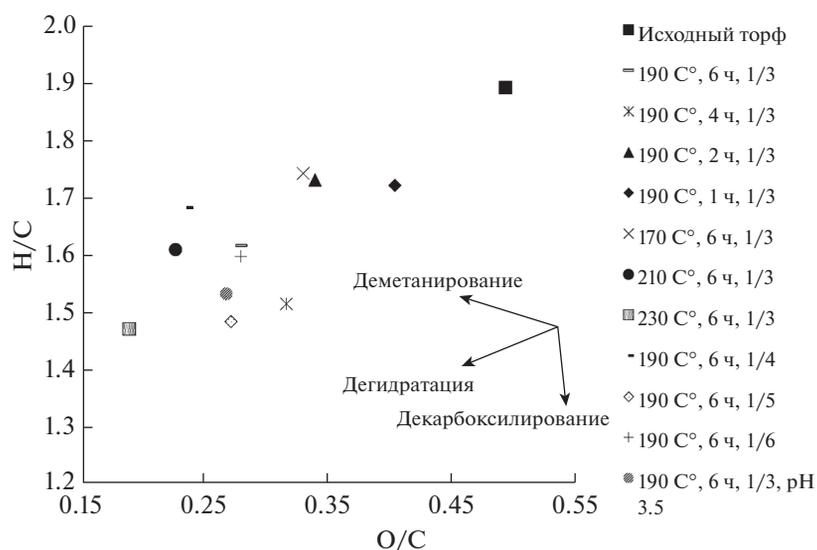


Рис. 3. Диаграмма Ван Кревелена для исходного торфа и полученного гидроcharа.

ми на энергетические свойства гидроcharа, являются декарбоксилирование и дегидратация, но не деметанирование. Похоже зависимости наблюдаются в [21]. Согласно данным, приведенным на рис. 3, увеличение жесткости протекания реакции способствует улучшению топливных характеристик материала. Образец, полученный при 230°C и длительности выдержки 6 ч, имеет наилучшие теплофизические свойства по сравнению с остальными, поскольку находится ближе к началу координат.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальная карбонизация – это современный метод обработки различных видов биомассы для производства биоугля с высокими теплотехническими свойствами, близкими к свойствам ископаемого угля. Время реакции и температура существенно влияют на образующийся материал.

Согласно полученным данным, наиболее важным параметром, влияющим на процесс, является температура. Были выявлены следующие зависимости: с увеличением температуры и времени реакции массовый и энергетический выход гидроcharа снижается. Теплотворная способность материала, напротив, возрастает с ужесточением условий протекания процесса.

Добавление катализатора значительно влияет на свойства гидроcharа, снижая оптимальную температуру реакции: материал, полученный при 190°C с применением катализатора, имел близкие теплотворные характеристики с гидроcharом, полученным при 230°C в отсутствие катализатора.

При проведении гидротермальной карбонизации торфа наблюдалось выщелачивание мине-

ральных составляющих материала в воду. Наименьшей зольностью обладали образцы, полученные при низкой температуре и небольшой длительности процесса.

На основании результатов проведенного исследования можно утверждать, что гидротермальная карбонизация улучшает теплотехнические характеристики исходного материала и в дальнейшем может рассматриваться как перспективный способ получения энергии из лигноцеллюлозной биомассы, являющейся местным топливно-энергетическим ресурсом.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00862 А.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эл. ссылка: <https://iz.ru/681794/arsenii-pogossian/torf-priravnaiut-k-alternativnoi-energetike>
2. Язев В.А., Ермолович М.Н. Государственное стимулирование развития торфяной отрасли. Рекомендации парламентских слушаний. М.: Издание Государственной Думы. 2011. 96 с.
3. Эл. ссылка: <https://riss.ru/analytics/2474/>
4. Тимофеева С.С., Мингалеева Г.Р. // Изв. ТПУ. 2014. Т. 325. № 4. С. 46.
5. Панов В.В., Мисников О.С. // Тр. Инсторфа. 2018. 11 (64). С. 3.
6. Reza M. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. Ph.D. thesis. 2013.
7. Wilk M., Magdziarz A. // Energy. 2017. V. 140. Part 1. P. 1292.
8. Zhai Y., Peng C., Xu B., Wang T., Li C., Zeng G., Zhu Y. // Energy. 2017. V. 127. P. 167.

9. Escala M., Zumbühl T., Koller C., Junge R., Krebs R. // *Energ. fuel.* 2012. V. 27. № 1. P. 454.
10. Faradilla R.F., Lucia L., Hakovirta M. // *Nanomaterials.* 2020. V. 10 (6). P. 1049.
11. Бесков. С.Д. Техно-химические расчеты. М.: Высш. школа, 1962. 466 с.
12. Funke A., Ziegler F. // *Biofuel. Bioprod. Bior.* 2010. V. 4. P. 4160.
13. Smith A., Singh S., Ross. A. // *Fuel.* 2016. V. 169. P. 135.
14. Wang L., Chang Y., Li A. // *Renew.Sustenerg. rev.* 2019. V. 108. P. 423.
15. Barta-Rajnai E., Babinszki B., Sebestyén Z., István C.S., May Z., Jakab E. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2018. V. 135. P. 32.
16. Kambo H., Dutta A. // *Energ. Convers. Manage.* 2015. V. 105. P. 746.
17. Reza M., Lynam J., Helal U.C., Coronella M. // *Bio-mass. Bioenerg.* 2013. V. 49. P. 86.
18. Demirbas A. // *Prog. Energ. Combust. Sci.* 2005. V. 31. № 2. P. 171.
19. Titirici M.M., Antonietti M. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. 103.
20. Liu H., Yingquan C., Haiping Y., Gentili F., Söderlind U., Wang X., Zhang W., Chen H. // *Fuel.* 2019. V. 249. P. 441.
21. Yao Z., Ma X. // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 282. P. 28.

УДК 662.732

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ПОЛУКОКСОВАНИЯ БУРОГО УГЛЯ

© 2021 г. Д. А. Логинов<sup>1,\*</sup>, А. П. Черных<sup>1,\*\*</sup>, С. Р. Исламов<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ООО «Сибниуглеобогащение», 660060 г. Красноярск, Россия

\*e-mail: LoginovDA@suek.ru

\*\*e-mail: ChernykhAP@suek.ru

\*\*\*e-mail: IslamovSR@suek.ru

Поступила в редакцию 31.07.2020 г.

После доработки 11.08.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Исследован процесс полукоксования бурого угля марки 2Б под внешним избыточным давлением газов в диапазоне 0–30 бар. Установлены зависимости основных характеристик получаемого продукта от давления процесса, температуры и времени нагрева. Представлены характеристики бурого угольного полукокса, полученного термической обработкой под давлением.

Ключевые слова: уголь, буроугольный полукокс, давление, термообработка, влага, зольность, выход летучих веществ, прочность, водопоглощение, пористость, теплота сгорания

DOI: 10.31857/S0023117721020043

### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день возможности по добыче бурых углей сильно ограничены возможностями сбыта — из-за низкой теплоты сгорания и, как следствие, низкой стоимости, транспортировка на дальние расстояния нерентабельна. В то же время существующие технологии переработки бурых углей в полукокс обладают рядом недостатков [1].

Основной недостаток существующих технологий получения полукокса из бурого угля — это мелкий размер частиц получаемого продукта, затрудняющий его транспортировку, а использование полукокса в кусковом виде требует брикетирования, что неизбежно приводит к его удорожанию.

В настоящее время полукокс применяют в качестве углеродистого восстановителя [2] в металлургических процессах производства ферросплавов, высокотемпературного обжига руд и нерудных материалов, а также в других приложениях, требующих использования твердого топлива с высокой теплотой сгорания [3].

В работе исследован технологический процесс производства кускового полукокса из бурого угля, который заключается в термообработке исходного угля в закрытом реакторе под избыточным давлением газовой фазы. В процессе нагрева угля угольная матрица размягчается и под воздействием внешнего давления газа сжимается, в ре-

зультате чего снижается общий объем пор кусков угля, что позволяет получить кусковой продукт, обладающий механической прочностью, сопоставимой с прочностью исходного угля, повышенной низшей теплотой сгорания, сниженным водопоглощением, высокой реакционной способностью и большим удельным электросопротивлением.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И ЭТАПЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С целью выявления влияния режимных параметров процесса на технические характеристики полукокса была проведена серия экспериментов на лабораторной установке, которая включает в себя реактор из нержавеющей стали, рассчитанный на давление до 50 бар, оснащенный системой автоматического поддержания необходимого давления, отводчиком конденсата и термодатчиками, с возможностью визуализации процесса нагрева на персональном компьютере. Эксперименты проводили следующим образом: в реактор загружали уголь, помещали реактор в электропечь, при помощи присоединенного баллона с инертным газом повышали давление внутри реактора и затем нагревали печь до необходимой температуры, значение которой в засыпке угля определяли встроенной в реактор термопарой типа ТХА.

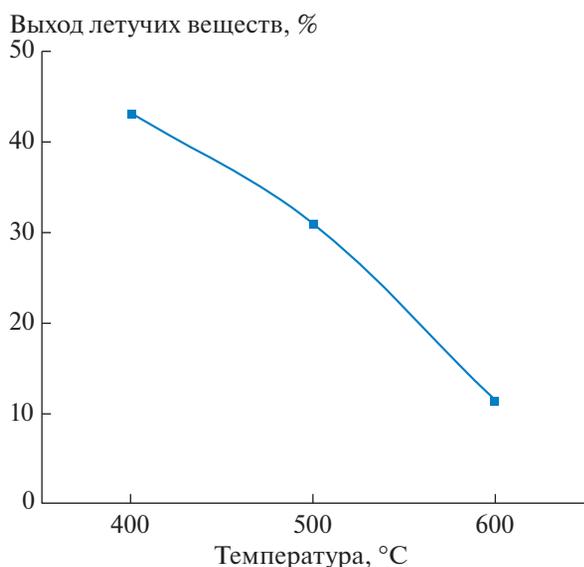
**Таблица 1.** Технический и элементный состав исходного угля, %

$W_t^r$	$A^d$	$V^{daf}$	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$N^{daf}$	$O^{daf}$	$S_t^d$	$Q_t^r$ , МДж/кг
31.3	4.0	48.0	74.8	5.1	1.0	19.1	0.3	17.6

На установке были выполнены поисковые работы на угле класса крупности 20–25 мм в диапазоне давлений 0–40 бар, различных температурах и временах нагрева. В качестве сырья был использован уголь марки 2Б АО “СУЭК-Красноярск” (Разрез Бородинский им. М.И. Щадова), являющийся перспективным сырьем для получения углеродистого восстановителя ввиду его низкой зольности и малого содержания серы и фосфора.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

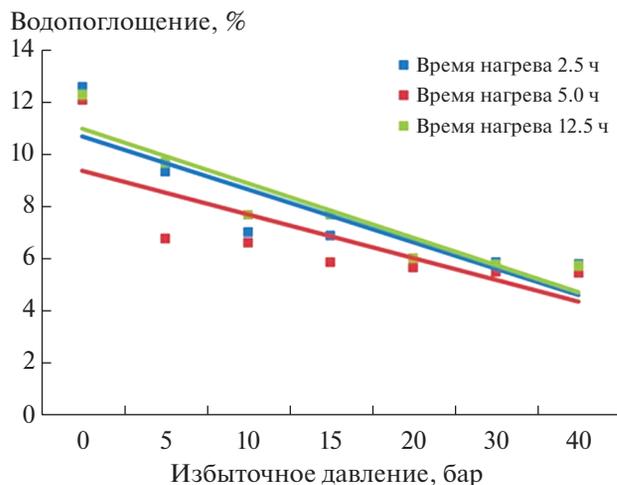
С целью определения необходимой температуры нагрева для получения продукта с содержанием летучих веществ  $V^{daf}$  не более 15%, что характерно для углеродистых восстановителей, используемых в качестве заменителей древесного угля, были проведены эксперименты с нагревом до различных температур в диапазоне до 600°C. Типичные характеристики использованного в экспериментах угля приведены в табл. 1. Как отмечается в [4], использование углеродистого восстановителя с содержанием остаточных летучих веществ в указанном диапазоне будет сопровождаться снижением склонности колошникового слоя шихты к спеканию и, как следствие, повышением его газопроницаемости и снижением

**Рис. 1.** Зависимость выхода летучих веществ от температуры.

удельного расхода электроэнергии. Его применение в составе шихты улучшает механические свойства верхнего колошникового слоя шихтовой композиции, разрыхляя его в результате выделения из восстановителя летучих веществ в диапазоне температур слипания размягчаемых частиц рудного сырья. Как показано на рис. 1, исходная температура составляет 570°C и дальнейшие исследования проводились при указанной температуре.

Затем были исследованы зависимости водопоглощения (ГОСТ 21290-70) и объема пор по воде (ГОСТ 17219-71) от давления процесса и времени нагрева, так как скорость нагрева влияет на протекание пиролиза в массе угольных частиц [5]. При коксовании угля вследствие термической усадки за счет высыхания и пиролиза происходит растрескивание угольных частиц, что, в свою очередь, приводит к увеличению водопоглощения и общего объема пор. Как показано на рис. 2, 3, увеличение времени нагрева при атмосферном давлении с 2.5 до 12.5 ч сопровождается незначительным снижением объема пор и водопоглощения. При этом указанные показатели для каждого отдельного эксперимента с заданным давлением также практически не отличаются. Однако увеличение внешнего давления позволяет достичь снижения этих показателей: двукратного для водопоглощения (с 12% при атмосферном давлении до 6% при давлении 20–40 бар) и полуторакратного для общего объема пор (с 0.3 до 0.19 см<sup>3</sup>/г).

Относительный выход и насыпная плотность полученного продукта не зависят от давления процесса и времени нагрева и составляют: относительный выход 50%, насыпная плотность 500 кг/м<sup>3</sup>.

**Рис. 2.** Зависимость водопоглощения от давления и времени нагрева до 570°C.

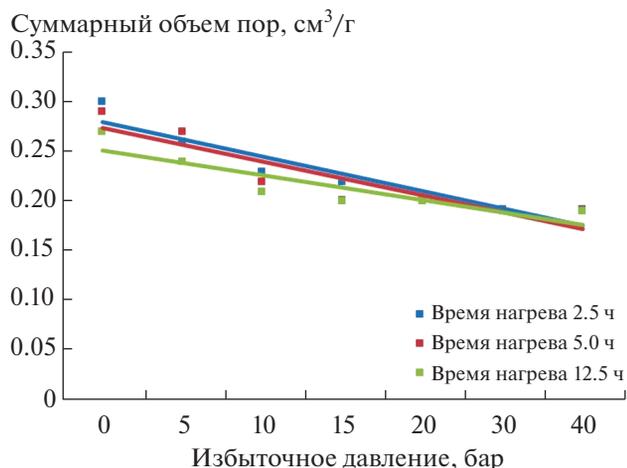


Рис. 3. Зависимость объема пор от давления и времени нагрева до 570°C.

Определение прочности на истирание полученных при различном давлении образцов угля проводилось на основе ГОСТ 15490-70. Показатель  $M_{10}$  – это отношение массы остатка на сите 10 мм после рассеивания на ситах к общей массе пробы (рис. 4).

На рис. 2–4 показано, что исследованные характеристики практически не зависят от времени нагрева, а зависят от избыточного давления и прочность полукокса перестает зависеть от времени нагрева при увеличении давления процесса до 10 бар. Прочность полукокса, полученного при избыточном давлении 20 бар, соответствует проч-

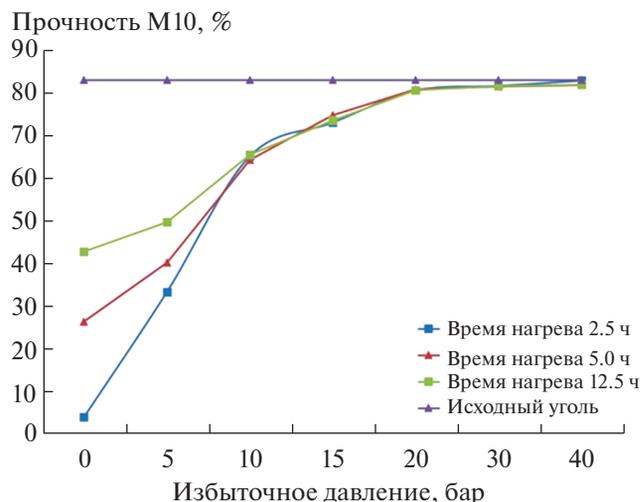


Рис. 4. Зависимость прочности  $M_{10}$  полученного продукта от давления при нагреве до 570°C.

ности исходного угля и при дальнейшем увеличении давления почти не растет.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из представленных результатов, водопоглощение и объем пор полукокса практически не зависят от времени нагрева, а зависят от избыточного давления процесса. Прочность полукокса при атмосферном давлении вследствие интенсивного возникновения трещин в угольных частицах при быстром нагреве сильно зависит от

Таблица 2. Характеристики полукокса, полученного при температуре 570°C

Показатель	Нормативный документ	Единица измерения	Значение показателя
Влага общая	ГОСТ Р 53357-2013	%	1.1
Зольность (на сухое состояние)		%	7.0
Выход летучих веществ (на сухое беззольное состояние)		%	11.9
Содержание углерода (на сухое беззольное состояние)	ГОСТ 2408.1-95	%	90.7
Содержание водорода (на сухое беззольное состояние)		%	5.0
Содержание кислорода (на сухое беззольное состояние)	ГОСТ 2408.3-95	%	2.83
Содержание азота (на сухое беззольное состояние)	ГОСТ 28743-93	%	1.31
Содержание серы (на сухое состояние)	ГОСТ 8606-2015	%	0.19
Низшая удельная теплота сгорания	ГОСТ 147-2013	МДж/кг	31.3
Насыпная плотность	ГОСТ 32558-2013	кг/м³	500
Водопоглощение	ГОСТ 21290-70	%	6.0
Объем пор по воде	ГОСТ 17219-71	%	0.19
Прочность $M_{10}$	ГОСТ 15490-70	%	80
Удельное электросопротивление	ГОСТ 4668-75	Ом · см	41.0
Реакционная способность	ГОСТ Р 54250-2010	%	89.6

скорости нагрева. Однако под воздействием внешнего давления среды угольная матрица, размягченная за счет нагрева угля, сжимается, уменьшая количество возникающих трещин и увеличивая механическую прочность даже при большой скорости нагрева. Прочность полукокса резко возрастает при увеличении давления до 20 бар, при дальнейшем повышении давления рост незначительный. Таким образом, нагрев угля под давлением позволяет получить прочный полукокс при гораздо большей скорости нагрева, чем при атмосферном давлении.

В качестве оптимального режима для получения углеродистого восстановителя был выбран режим со следующими характеристиками: температура нагрева засыпки 570°C, избыточное давление процесса 20 бар, время нагрева 2.5 ч. При указанных параметрах был получен полукокс, характеристики которого представлены в табл. 2.

### ВЫВОДЫ

В ходе исследований процесса полукоксования бурого угля марки 2Б под внешним избыточным давлением газов были установлены зависимости характеристик получаемого продукта от давления процесса, температуры и времени нагрева. Термическая обработка угля под давлением позволяет получить полукокс из бурого угля при более высокой скорости нагрева угольной засып-

ки, чем при атмосферном давлении, что позволяет в разы увеличить производительность процесса.

Получаемый полукокс может использоваться в качестве углеродистого восстановителя в металлургических процессах производства ферросплавов, высокотемпературного обжига руд и нерудных материалов, бездымного бытового топлива, а также использован в качестве высококалорийного топлива в современных энергоустановках по получению пара с суперкритическими параметрами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Галевский Г.В., Аникин А.Е., Руднева В.В., Галевский С.Г.* // СПб: Научно-технические ведомости СПбПУ. 2016. № 2. С. 114.
2. *Исламов С.Р.* Частичная газификация угля. М.: Горное дело ООО "Киммерийский центр", 2017. 384 с.
3. *Мизин В.Г., Серов Г.В.* Углеродистые восстановители для ферросплавов. М.: Металлургия, 1976. 272 с.
4. *Ким В.А.* // М.: Сталь ООО "Интермет инжиниринг", 2017. № 2. С. 25.
5. *Грязнов Н.С.* Пиролиз углей в процессе коксования. М.: Металлургия, 1983. 184 с.
6. *Исламов С.Р., Логинов Д.А., Черных А.П.*, Способ получения кускового карбонизата. Патент 2725792 РФ // Б.И. 2020. № 19. 3 с.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Редакция журнала принимает рукописи через авторский портал редакционно-издательской системы (РИС) издательства “*Pleiades Publishing*”: <https://publish.sciencejournals.ru> (по техническим вопросам можно обращаться по e-mail: [publishingsystem@science.journals.ru](mailto:publishingsystem@science.journals.ru)).

В редакцию по e-mail: [glin-na@mail.ru](mailto:glin-na@mail.ru) отправляется папка с материалами:

1) папка с предоставляемыми файлами должна называться: фамилия первого автора статьи (с заглавной буквы);

2) файл, содержащий текст статьи, должен называться: фамилия первого автора статьи (с заглавной буквы), пробел, тире, пробел, название статьи (с заглавной буквы), точка, расширение файла;

3) файл, содержащий иллюстрации статьи, должен называться: фамилия первого автора (с заглавной буквы) на ЛАТИНИЦЕ, ниже подчеркивание, слово “Image”, ниже подчеркивание, порядковый номер иллюстрации в статье в двузначном виде, точка, расширение файла;

4) файл, содержащий лицензионный договор для переводных журналов, подписанный авторами статьи (имя, отчество писать полностью);

5) файл, содержащий договор о передаче авторского права, подписанный авторами статьи (Copyright Transfer Agreement).

Пример:

1) Антонов

2) Антонов – Разработка процесса гидрогенизации углей под невысоким давлением водорода.doc

3) Antonov\_Image\_01.tif

Antonov\_Image\_02.tif

Antonov\_Image\_03.tif

4) Антонов\_Лицензионный договор.doc

5) Antonov\_Copyright Transfer Agreement.doc

6) Антонов\_Акт экспертизы.doc

Направляя рукопись в журнал, автор гарантирует, что соответствующий материал (в оригинале или в переводе на другие языки или с других языков) ранее не публиковался и не находится на рассмотрении для публикации в других изданиях. Переписка с редакцией ведется с одного адреса: с e-mail первого автора статьи.

Обязательными являются следующие элементы статьи:

Название (максимально конкретное и информативное).

Полный список авторов.

Место работы каждого автора (название организации, почтовый индекс город, страна).

Электронный адрес каждого автора.

Поступила в редакцию . . . г.

После доработки . . . г.

Принята к публикации . . . г.

Аннотация (должна быть информативной, описывать методы, главные результаты исследования и не дублировать выводы или заключение).

Ключевые слова: уголь, сланец и т.д.

Текст набирается кеглем 12 через два интервала. Таблицы (с номером и кратким тематическим заголовком, напечатанные на отдельных страницах) размещаются в статье по мере упоминания, список литературы (должен отражать современное состояние дел в исследуемой области, содержать ссылки на доступные источники) с полным составом авторов в ссылках (составленный по порядку цитирования), подрисуночные подписи (ко всем рисункам на одном листе) – в конце статьи. Принадлежность электронного адреса автору статьи указывается соответствующим количеством звездочек у адресов и фамилий, принадлежность организации автору статьи обозначается цифрами 1, 2, 3 и т.д. Если авторы работают в одной организации, то она обозначается цифрой 1, которая повторяется у фамилии каждого автора. Ссылки на электронные адреса всех авторов обязательны.

Рисунки, соответствующие подрисуночным подписям и тексту статьи (подписать: Рис. 1. Фамилия), принимаются со следующими качественными характеристиками: полутоновые иллюстрации должны иметь разрешение не ниже 300 dpi (точек на дюйм); штриховые или комбинированные полутоновые/штриховые иллюстрации должны иметь разрешение не ниже 600 dpi; толщина линий не должна быть меньше 0.4 pt (пункт).

Следует соблюдать единообразие в обозначениях, системах единиц измерения, номенклатуре. Все сокращения и аббревиатуры должны быть расшифрованы в тексте при их первом упоминании. Все латинские буквы (формулы, обозначения показателей, например  $V^{daf}$  и т.п., названия приборов, программ) набираются светлым курсивом, кроме: нулей, химических элементов и соединений (H,

O, H<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> и т.п.), С (Цельсий), К (Кельвин), русских индексов (даются без точки), а также max, min (набираются прямым шрифтом); формулы включаются в текст как равноправные члены предложения с соблюдением всех правил грамматики и синтаксиса; нумеруются (арабскими цифрами) только те формулы, на которые есть ссылки; единицы измерения — по системе СИ; в десятичных дробях — точки.

Рукопись, направленная авторам на доработку, должна быть возвращена в исправленном виде в течение месяца. По истечении этого срока она рассматривается как вновь поступившая.

После принятия рукописи к публикации автор не может вносить существенных изменений и добавлений. После публикации автор получает копию статьи в формате PDF.

### Образец оформления списка литературы

#### Книга

*Ширяева А.С.* Экология человека. М.: Мир, 1984. Ч. 1. Гл. 2. 270 с. (количество страниц).

#### Журнал

(в случае цитирования статей в журналах, имеющих переводную версию, даются ссылки на обе версии; указываются DOI статей)

*Ширяева А.С.* // ХТТ. 2017. № 6. С. 15. DOI: .... [Solid Fuel Chemistry, 2017, vol. 51, no. 6, p. 349. DOI: ...]

*Sato Y.I.* // Fuel. 1979. V. 58. P. 318.

*Stein S.E., Golden D.H., Sato Y.I.* // J. Org. Chem. 1977. V. 42. № 2. P. 839.

#### Авторское свидетельство (Патент)

*Ширяева А.С.* Экология человека. А.с. 1650013 РФ // Б.И. 1986. № 13. С. 44.

#### Препринт

*Ширяева А.С.* Экология человека: Препринт № 154. М.: ИНИОН, 1984. 27 с.

#### Депонирование

*Ширяева А.С.* Экология человека. М., 1984. 24 с. — Деп. в ВИНТИ 27.09.84. № 18391.

#### Диссертация, автореферат

*Ширяева А.С.* Пиролиз бурого угля: Дис. ... канд. (д-ра) хим. наук. М.: ИГИ, 1988. 100 с.

**Редакция вправе не вступать в переписку с авторами относительно причин (оснований) отказа в публикации статьи.**

Редакция