

## Адсорбция хлор- и кислородсодержащих загрязняющих веществ из сточных вод активными углями

© 2022. А. К. Горелкина, д. т. н., профессор,  
И. В. Тимошук, д. т. н., профессор, Н. С. Голубева, к. т. н., доцент,  
О. В. Беляева, к. х. н., доцент, Н. В. Гора, к. т. н., доцент,  
Л. А. Иванова, к. т. н., доцент,  
Кемеровский государственный университет,  
650056, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, д. 6,  
e-mail: irina\_190978@mail.ru

Сточные воды лакокрасочного производства представлены преимущественно хлор- и кислородсодержащими соединениями, в том числе фенолом, трихлорэтиленом, хлороформом, хлорфенолом и другими, извлечение которых возможно с применением адсорбционных методов. На адсорбцию органических соединений влияет не только пористая структура адсорбента, но и химическое состояние его поверхности. Изучена адсорбция загрязняющих веществ из водных растворов гранулированными активированными углями (хлороформ – 4,73–7,87, трихлорэтилен – 2,30–6,11, фенол – 2,6–2,82, хлорфенол – 4,04–6,87 ммоль/г сорбента). Оценено влияние pH исходных растворов и влияние предварительной термической обработки адсорбентов воздухом в инертной атмосфере на извлечение токсичных компонентов. Установлено, что влияние pH на адсорбцию загрязняющих веществ заметно только в сильнощелочной среде (pH от 9 до 12). Причиной снижения адсорбции может быть рост электростатического отталкивания между ионизированными при высоких значениях pH карбоксильными и фенольными группами на поверхности адсорбентов и атомами хлора адсорбата для хлороформа, трихлорэтилена и хлорфенола, а также ионизированной гидроксильной группой – для фенолов. Адсорбция хлороформа зависит только от объема пор и их доступности. Присутствие поверхностных кислородных соединений приводит к увеличению электростатического отталкивания для трихлорэтилена и донорно-акцепторного взаимодействия для фенолов.

**Ключевые слова:** адсорбция, активные угли, хлороформ, трихлорэтилен, хлорфенол, фенол.

## Adsorption of chlorine- and oxygen-containing pollutants from wastewater by activated carbons

© 2022. A. K. Gorelkina ORCID: 0000-0002-3782-2521,  
I. V. Timoshchuk ORCID: 0000-0002-1349-2812, N. S. Golubeva ORCID: 0000-0002-2188-8331,  
O. V. Belyaeva ORCID: 0000-0003-3030-9140, N. V. Gora ORCID: 0000-0002-6055-8570,  
L. A. Ivanova ORCID: 0000-0002-4103-8780,  
Kemerovo State University,  
6, Krasnaya St., Kemerovo, Russia, 650043,  
e-mail: irina\_190978@mail.ru

Environmental protection is currently one of the significant factors influencing the further development of mankind. In recent years, the problems associated with pollution of the hydrosphere have worsened. The discharge of insufficiently treated wastewater into reservoirs leads to a decrease in the biological productivity of ecosystems and depletion of water resources. The development and implementation of low-waste and non-waste technological processes with local wastewater treatment, ensuring the reuse of purified water and bringing the extracted valuable components to a marketable product or secondary raw materials, is one of the ways to solve the problem of environmental protection and resource conservation. Wastewater of paint and varnish production is mainly represented by chlorine- and oxygen-containing compounds, including phenol, trichloroethylene, chloroform, chlorophenol and others, the extraction of which is possible using adsorption methods. The adsorption of organic compounds, the structure of which includes polar groups, is influenced not only by the porous structure of the adsorbent, but also by the chemical state of its surface. When varying pH of solutions, a change in the degree of ionization of both adsorbates and functional groups on the surface of the adsorbent is likely to be. Preliminary adsorbent modification under different conditions can lead to the change of the number of groups on the adsorbent surface. As a result, both electrostatic attraction and electrostatic repulsion can be expected between the polar adsorbate group and surface adsorbent compounds. This will eventually affect the adsorption of organic components

from aqueous solutions. We studied the adsorption of pollutants from aqueous solutions by granular activated carbons. We evaluated the pH influence of the original solutions and the effect of pre-heat treatment of adsorbents by air, in inert atmosphere on the extraction of toxic components. We found that the pH influence on the adsorption of the pollutants is noticeable only in a highly alkaline medium. The reason for the adsorption decrease can be the growth of electrostatic repulsion between ionized at high pH values carboxyl and phenolic groups on the surface of adsorbents and adsorbate chlorine atoms for chloroform, trichloroethylene and 4-chlorophenol, as well as ionized hydroxyl group for phenols. Chloroform adsorption depends only on pore volume and availability. The presence of surface oxygen compounds leads to an increase in electrostatic repulsion for trichloroethylene and donor-acceptance interaction for phenols.

**Keywords:** adsorption, activated carbons, chloroform, trichloroethylene, chlorophenol, phenols.

Токсичные хлорорганические соединения, способные вызвать онкологические заболевания, попадают в природные водные объекты при сбросе сточных вод промышленных предприятий, а также при инфильтрации захоронений промышленных и бытовых отходов. Источниками появления хлороформа и трихлорэтилена являются, в основном, производство синтетических пластмасс и плёнок, хлорорганических пестицидов, лакокрасочная промышленность. Хлороформ может образовываться в природных водах при биотрансформации. Оба компонента также могут быть продуктами хлорирования воды в процессах обеззараживания при водоподготовке.

Фенолы поступают в водоёмы со сточными водами предприятий лесохимической, анилинокрасочной, нефтеперерабатывающей, химической промышленности (производство пестицидов, органических красителей, лаков, взрывчатых веществ, синтетических смол, пластмасс). Кроме фенолов техногенного происхождения в природных водах содержатся низкомолекулярные фенолы, образующиеся при биохимическом распаде и трансформации органических веществ (гуминовые и фульвокислоты).

Адсорбционные процессы уже давно используются в очистке поверхностных и сточных вод, поскольку они характеризуются высокой эффективностью и надёжностью. Наиболее часто применяемыми сорбентами для очистки загрязнённых органическими малорастворимыми токсикантами вод являются активные угли (АУ) [1].

При изучении влияния поверхностных соединений кислорода на адсорбцию органических соединений [2, 3] АУ обычно подвергаются окислению в жёстких условиях (например, обработка азотной кислотой), приводящих к образованию, в основном, карбоксильных групп. Однако при хранении и предварительной термической подготовке АУ для удаления адсорбированных при хранении газов также возможно окисление углеродной поверхности. При этом могут об-

разываться соединения как кислотного, так и основного типа, что приводит к изменению поверхностного заряда углерода.

Целью работы являлось исследование влияния состояния поверхности АУ и реакции среды исходных растворов на адсорбцию хлороформа, трихлорэтилена, фенола и хлорфенола.

### Объекты и методы исследования

**Подготовка и характеристика адсорбентов.** Образцы гранулированных промышленных АУ (производство Сорбент, Россия) марок АГ-ОВ-1 (образец А1) и СКД-515 (образец S1) предварительно были отмыты дистиллированной водой от пылевых фракций и высушены до воздушно-сухого состояния. Затем для удаления влаги АУ были прогреты при  $105 \pm 1,0$  °С в течение 2 ч и охлаждены до комнатной температуры в эксикаторе.

Для изучения влияния поверхностных комплексов кислорода на адсорбцию органических веществ АУ были окислены воздухом в муфельной печи при  $250 \pm 1$  °С в течение 5 ч, затем образцы охлаждены до комнатной температуры в эксикаторе. Окисленные образцы АГ-ОВ-1 и СКД-515 обозначены А2 и S2 соответственно.

Для повышения основных свойств АУ образцы были прогреты в кварцевой трубчатой печи при  $1000 \pm 5$  °С в течение 2 ч в потоке азота ( $50$  см<sup>3</sup>/мин), затем охлаждены в этой атмосфере до комнатной температуры. Эти образцы АГ-ОВ-1 и СКД-515 обозначены А3 и S3 соответственно. Все АУ, во избежание поглощения паров и газов, хранили в герметично закрытых ёмкостях.

**Характеристика пористой структуры адсорбента.** Характеристики пористой поверхности были определены по адсорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности Сорбтометр М (ЗАО Катакон, г. Новосибирск, Россия). Специфическая площадь поверхности ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) была рассчитана с использованием метода БЭТ. Объём микропор был рассчитан

с использованием уравнения Дубинина–Радушкевича. Объёмы мезо- и макропор рассчитывали с использованием  $t$ -метода согласно уравнению Hurkins-Jura для расчёта толщины статистического слоя адсорбата [4].

**Характеристика химического состояния поверхности адсорбента.** Существует много методик определения химического состояния поверхности АУ. Однако изменение содержания кислородсодержащих поверхностных групп удобнее отслеживать, измеряя такие параметры, как изoadсорбционная точка АУ ( $pH_{pzc}$ ), а также их кислотные и основные свойства.

Изоадсорбционная точка была определена по методике, предложенной в работе [5]. Для приготовления растворов HCl, NaOH и NaCl использовали дистиллированную воду, из которой предварительно был удалён CO<sub>2</sub>. Измерение pH проводили на иономере Ecotest-200-I. Значение  $pH_{pzc}$  определяли по точке пересечения прямой с осью абсцисс в координатах  $\Delta pH$  от  $pH_0$ .

Исходная концентрация хлороформа (ТХМ) и трихлорэтилена (ТХЭ) составляла 10 мг/л, фенола и хлорфенола – 25 мг/л.

Кислотные и основные свойства рассчитывали по результатам потенциометрического титрования растворов NaOH и HCl соответственно после контакта с навеской образцов АУ.

Значения pH в обоих исследованиях измеряли при достижении равновесия при перемешивании через 24 ч при  $25 \pm 1$  °C.

Общее содержание кислорода определяли на элементном анализаторе CHN-1000 (Leco, Германия) по разности с суммарным содержанием остальных элементов.

**Измерение изотерм адсорбции поллютантов.** В колбы из тёмного стекла помещали 100,0 мг адсорбента. Затем в каждую колбу дозатором добавляли по 100,0 мл растворов исследуемых веществ (ТХМ, ТХЭ, фенол, хлорфенол), концентрация которых варьировала от 0,20 мкмоль/л до 20,00 ммоль/л. Колбы герметично закрывали для исключения потерь из-за летучести адсорбатов и выдерживали при постоянной температуре  $25 \pm 1$  °C и перемешивании в течение 24 ч. Время достижения адсорбционного равновесия было определено в статических условиях с помощью дополнительной серии испытаний и не превышало 24 ч. По достижению равновесия растворы центрифугировали. Концентрацию ТХМ и ТХЭ определяли парофазным методом газо-жидкостной хроматографии с электронно-захватным детектором на хрома-

тографе Кристалл 2000 (Хроматек, Россия). Концентрацию фенола и ТХМ измеряли на спектрофотометре UV-2700 (Шимадзу) по собственному поглощению при 235 и 245 нм соответственно. Кислотность растворов регулировали добавлением растворов NaOH (0,1 н) и HCl (0,1 н) [6].

**Анализ полученных данных.** Количество адсорбированных органических веществ (в ммоль/г сорбента) рассчитывали по формуле (1):

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где  $C_0$  и  $C_e$  – исходная и равновесная концентрации (в ммоль/л) соответственно;  $V$  – объём раствора (в л),  $m$  – навеска угля (в г).

Основные адсорбционные параметры оценивали с использованием теории объёмного заполнения микропор [7] (уравнение (2) в линейной форме):

$$\ln(q) = \ln(q_0) - (RT/E)^2 (\ln(C_s/C_e))^2 = \ln((\rho \cdot W_0)/M) - (RT/E)^2 (\ln(C_s/C_e))^2, \quad (2)$$

где  $q_0$  – предельная адсорбционная ёмкость (в моль/г);  $E$  – характеристическая энергия адсорбции (в Дж/моль);  $\rho$  – плотность адсорбата, г/см<sup>3</sup>;  $W_0$  – предельный объём адсорбционного пространства (см<sup>3</sup>/г).

Коэффициент детерминации ( $R^2$ ) определяли по формуле [8] (3):

$$R^2 = 1 - \frac{D_1}{D_2}, \quad (3)$$

где  $D_1$  – дисперсия разности экспериментальных и расчётных данных;  $D_2$  – дисперсия экспериментальных данных.

## Результаты и обсуждение

**Характеристика активных углей.** Параметры пористой структуры и химического состояния поверхности адсорбентов приведены в таблице 1.

Исследования показали, что при окислительной термической обработке (воздухом) происходит увеличение общего содержания кислорода в органической массе угля за счёт образования поверхностных соединений кислорода (ПСК) различного типа. При термообработке в инертной атмосфере наблюдается снижение содержания кислорода в органической массе угля за счёт деструкции и/или конверсии поверхностных групп в неактивные поверхностные соединения кислорода.

Таблица 1 / Table 1

Характеристики пористой структуры и химического состояния поверхности АУ  
 Characteristics of the porous structure and chemical state surface of AC

Образец Model	$S_{BET}$ , м <sup>2</sup> /г m <sup>2</sup> /g	$V_{mi}$ , см <sup>3</sup> /г cm <sup>3</sup> /g	$V_{me}$ , см <sup>3</sup> /г cm <sup>3</sup> /g	$V_{ma}$ , см <sup>3</sup> /г cm <sup>3</sup> /g	pH <sub>pzc</sub>	Кислотность, ммоль/г Acidity, mmol/g	Основность, ммоль/г Basicity, mmol/g
A1	683	0,22	0,24	0,57	8,00	0,34	0,48
A2	619	0,27	0,15	0,55	7,85	0,47	0,72
A3	823	0,22	0,39	0,11	8,34	0,05	0,34
S1	791	0,26	0,20	0,16	7,94	0,34	0,57
S2	742	0,19	0,17	0,36	8,08	0,34	0,52
S3	768	0,30	0,02	0,40	9,22	–	0,80

Примечание:  $S_{BET}$  – суммарная площадь поверхности,  $V_{mi}$  – объём микропор,  $V_{me}$  – объём мезопор,  $V_{ma}$  – объём макропор, pH<sub>pzc</sub> – изоадсорбционная точка АУ.

Note:  $S_{BET}$  – total surface area,  $V_{mi}$  – micropore volume,  $V_{me}$  – mesopore volume,  $V_{ma}$  – macropore volume, pH<sub>pzc</sub> – isoadsorption point AC.

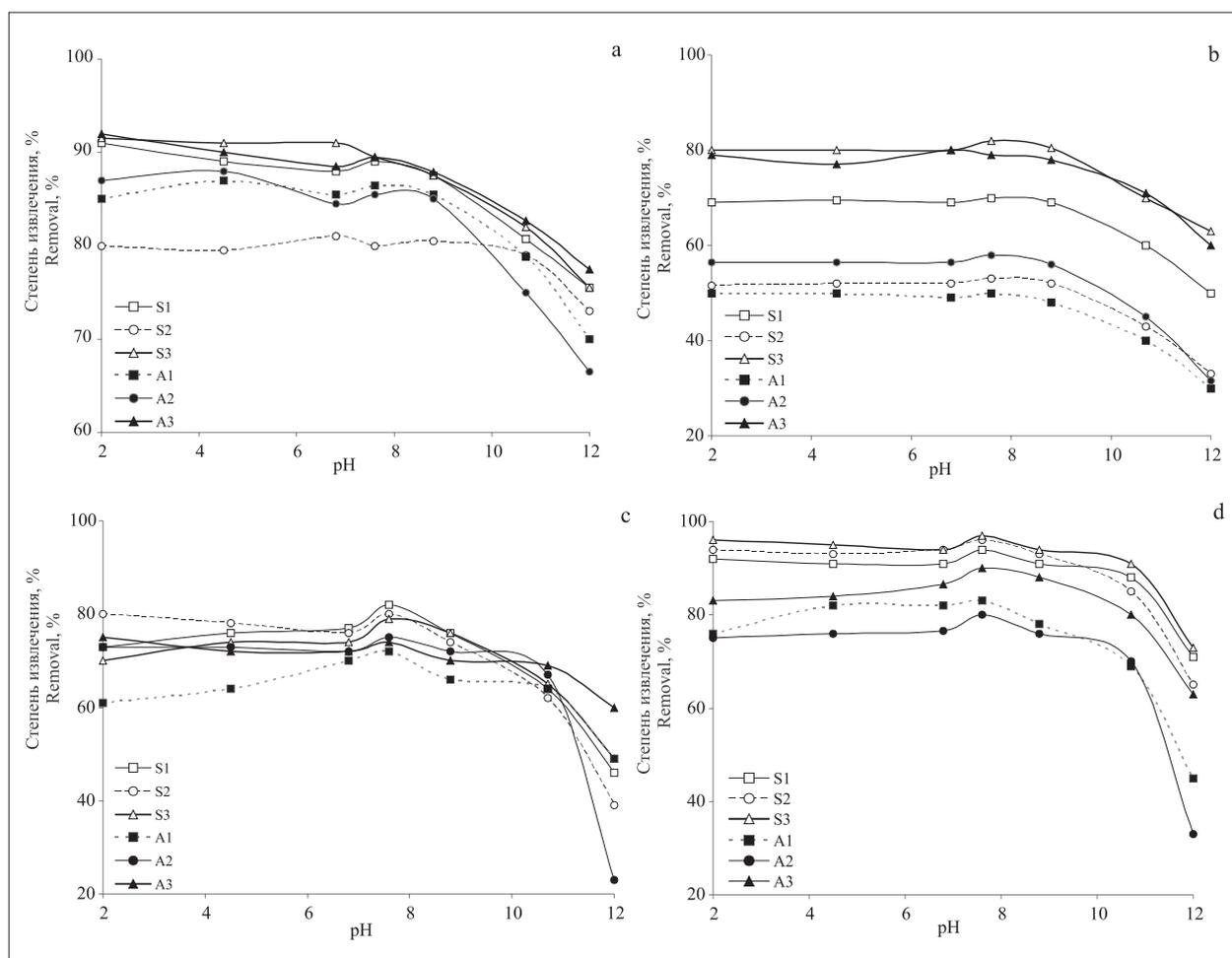


Рис. 1. Влияние pH на адсорбцию из водных растворов хлороформа (а), трихлорэтилена (b), фенола (c) и хлорфенола (d). Здесь и далее: образцы А1 и S1 – промышленные АУ марки АГ-ОВ-1 и СКД-515; А2 и S2 – промышленные АУ марки АГ-ОВ-1 и СКД-515, окисленные воздухом в муфельной печи при 250±1 °С в течение 5 ч; А3 и S3 – промышленные АУ марки АГ-ОВ-1 и СКД-515, прогретые в кварцевой трубчатой печи при 1000±5 °С в течение 2 ч в потоке азота (50 см<sup>3</sup>/мин)

Fig. 1. pH effect on adsorption from aqueous solutions of chloroform (a), trichloroethylene (b), phenol (c) and 4-chlorophenol (d). Here and below: samples A1 and S1 – industrial AU brand AG-OV-1 and SKD-515; A2 and S2 – industrial AU brand AG-OV-1 and SKD-515, oxidized by air in a muffle furnace at 250±1 °C for 5 hours; A3 and S3 – industrial AU brand AG-OV-1 and SKD-515, heated in a quartz tube furnace at 1000±5 °C for 2 hours in a nitrogen stream (50 cm<sup>3</sup>/min)

**Исследование адсорбции.** При адсорбции из жидких сред на АУ органических веществ, содержащих в структуре кратные связи и/или гетероатомы, реализуется, главным образом, два типа взаимодействия: электростатическое и дисперсионное.

В чистом виде электростатическое взаимодействие проявляется только для ионов. Однако углеродная поверхность может проявлять амфотерный характер за счёт диссоциации различных соединений кислорода, при этом заряд поверхности будет зависеть от  $pH_{pzc}$  адсорбента и  $pH$  раствора. Наличие в структуре молекулы адсорбата гетероатома может способствовать как электростатическому притяжению его к поверхности АУ, так и отталкиванию. Сложнее учесть данный эффект для ароматических соединений, у которых к ароматическому кольцу присоединены одна или несколько функциональных групп, приводящих к делокализации электронного заряда. Не стоит также исключать электростатическое взаимодействие молекул воды с ПСК, и, как следствие, конкуренцию за первичные адсорбционные центры (ПАЦ) [9].

**Влияние pH.** Зависимость адсорбции исследуемых компонентов от  $pH$  раствора представлена на рисунке 1.

Исследования показали, что для всех изученных загрязняющих веществ наблюдается общая закономерность – резкое снижение адсорбции в области  $pH$  от 9 до 12. В случае

ТХМ и ТХЭ это может быть объяснено ростом электростатического отталкивания, возникающего между ионизированными при данных значениях  $pH$  кислотными поверхностными группами (карбоксильными и фенольными), адсорбированными гидроксильными группами [10] и атомами хлора молекул адсорбата. Для фенолов этот эффект усиливается из-за их собственной ионизации. Кроме того, возрастает адсорбция воды, кластеры которой могут блокировать доступ органическим компонентам в поры [11].

При  $pH$  от 2 до 9 изменение адсорбции для ТХМ и ТХЭ находится в пределах погрешности измерений во всём интервале. Для фенола и 4-хлорфенола максимальная адсорбция наблюдается в области  $pH$  от 6,5 до 8,5, то есть при значениях  $pH$ , близких к  $pH_{pzc}$ . Это согласуется с данными, приведёнными в [6]. Небольшие колебания величины адсорбции фенола и 4-хлорфенола в области низких значений  $pH$ , вероятно, зависят от взаимодействия ионов водорода с поверхностью АУ. При этом наблюдается не только подавление ионизации поверхностных групп адсорбентов кислотного типа, но и, возможно, частичная делокализация положительного заряда по базальной плоскости углерода. Конечный эффект будет зависеть от вида предварительной обработки АУ и может усилить как адсорбцию фенолов за счёт взаимодействия электронов ароматического кольца с поверхностными

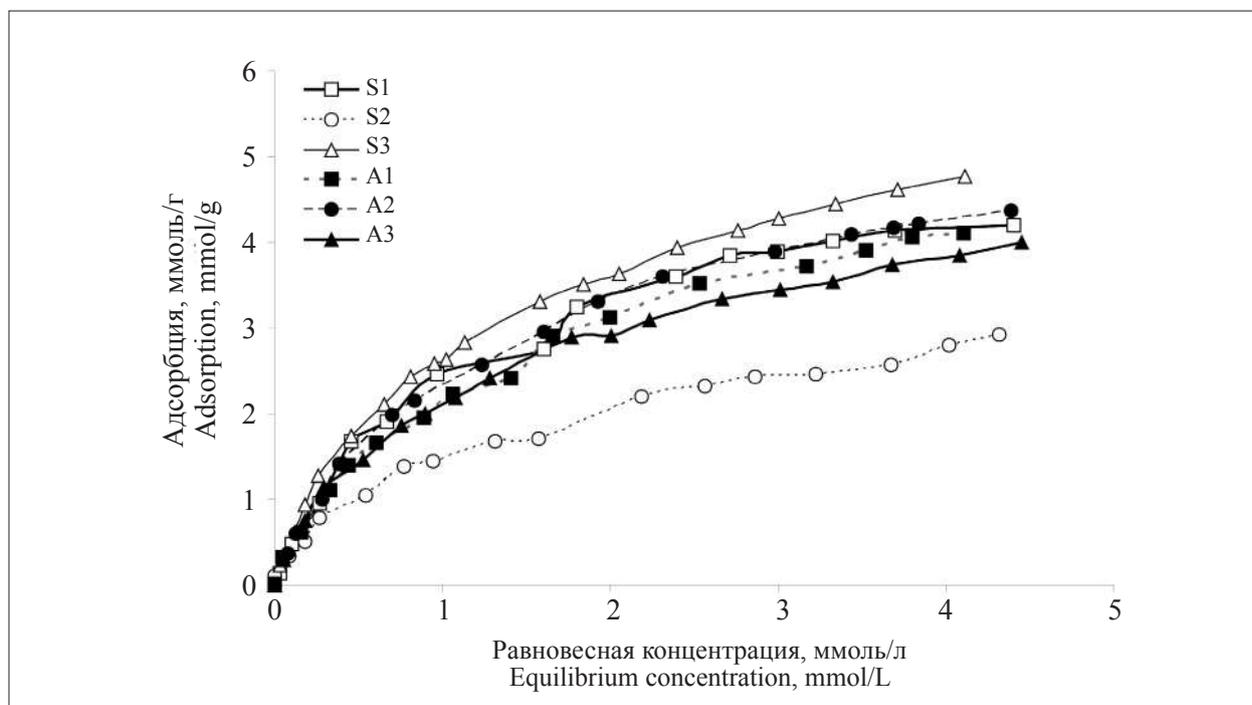


Рис. 2. Изотермы адсорбции хлороформа активными углями  
 Fig. 2. Isotherms of chloroform adsorption by activated carbons

Таблица 2 / Table 2

Параметры адсорбции хлороформа, рассчитанные по уравнению Дубинина–Радушкевича  
Chloroform adsorption parameters calculated by the Dubinin–Radushkevich equation

Образец Model	$q_0$ , ммоль/г mmol/g	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г cm <sup>3</sup> /g	$E$ , кДж/моль kJ/mol	$R^2$
A1	7,12	0,57	9,98	99,75
A2	7,42	0,60	9,96	99,95
A3	7,52	0,60	10,17	99,56
S1	7,35	0,59	9,78	99,75
S2	4,73	0,38	10,13	99,86
S3	7,87	0,63	10,24	99,80

Примечание: здесь и далее  $q_0$  – величина адсорбции,  $W_0$  – суммарный объём адсорбционного пространства,  $E$  – характеристическая энергия адсорбции,  $R^2$  – коэффициент детерминации.

Note: here and below  $q_0$  – adsorption value,  $W_0$  – total volume of the adsorption space,  $E$  – characteristic adsorption energy,  $R^2$  – coefficient of determination.

группами [12], так и адсорбцию молекул воды. Поскольку рН водных растворов исследуемых компонентов находится в интервале от 6,8 до 7,8, т. е. в области, близкой к рН<sub>рзс</sub>, дальнейшие исследования проводили без жёсткого регулирования кислотности. Результаты адсорбции каждого компонента обсуждены ниже.

**Хлороформ.** Изотермы адсорбции ХФМ при комнатной температуре представлены на рисунке 2. Рассчитанные с использованием модели теории объёмного заполнения микропор (ТОЗМ) параметры приведены в таблице 2. Для ХФМ характерно дисперсионное взаимодействие и на величину его адсорбции должны влиять размер пор и доступность углеродной поверхности [13]. Полученные нами результаты в основном согласуются с данным утверждением. Адсорбция ХФМ, согласно величине характеристической энергии адсорбции ( $E$ ), протекает в доступных по размеру порах (с радиусом 0,60–0,65 нм), что согласуется с линейными размерами молекулы и сопровождается практически полным вытеснением воды. Резкое снижение адсорбции на S2 связано, вероятно, с суммарным эффектом воздействия – общим уменьшением объёма микро- и мезопор в совокупности с блокированием доступа к ним адсорбированных на ПСК молекул воды.

**Трихлорэтилен.** Адсорбция ТХЭ, также как и ХФМ, предположительно происходит за счёт дисперсионного взаимодействия. Однако проведённые исследования показали, что адсорбция этого компонента зависит от состояния поверхности АУ. Наблюдаемую форму изотерм адсорбции ТХЭ (рис. 3) для промышленных АУ А1 и S1 и особенно их окисленных образцов А2 и S2 можно отнести к S-группе по классификации Гильса. Это позволяет предположить возникновение

сильного электростатического отталкивания между поверхностными группами адсорбента, несущими частичный отрицательный заряд, и атомами хлора молекул адсорбата. Кроме того, не стоит исключать и адсорбцию воды на уже существующих и возникших в процессе окисления кислородсодержащих ПАЦ. Учитывая высокую гидрофобность адсорбата, можно предположить, что его молекулы будут стремиться расположиться в виде цепочек или кластеров вокруг первичных адсорбционных центров. Повышение адсорбции ТХЭ на прогретых в инертной атмосфере образцах А3 и S3 связано с удалением большей части соединений кислорода с углеродной поверхности и освобождении адсорбционного пространства для органического компонента.

На изотермах промышленных и окисленных образцов АУ, представленных в координатах уравнения Дубинина–Радушкевича, наблюдается два линейных участка. Это позволяет предположить адсорбцию ТХЭ в порах разного размера [10, 14, 15]. Рассчитанные с использованием модели ТОЗМ параметры адсорбции ТХЭ представлены в таблице 3. Расчёты показали, что в области низких равновесных концентраций, согласно величине  $E$ , на образцах А1, А2, S1 и S2 адсорбат занимает поры радиусом 0,60–0,65 нм, т. е. молекулы ТХЭ ориентируются параллельно углеродной поверхности.

Доля адсорбированных таким образом молекул не превышает 10%. В области более высоких равновесных концентраций ТХЭ адсорбируется в порах радиусом более 0,85 нм, при этом, возможно, происходит переориентация молекул, и их расположение относительно углеродной поверхности становится хаотичным, приближающимся к перпендикулярному. Рассчитанный суммарный объём

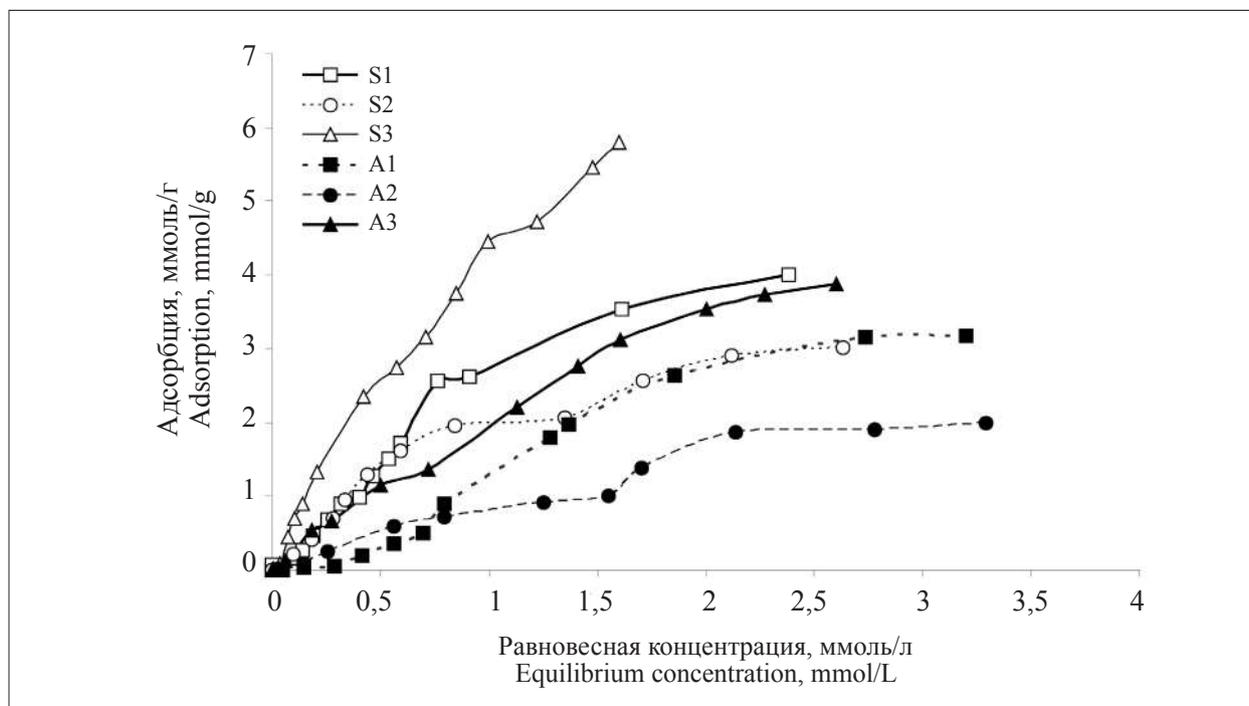


Рис. 3. Изотермы адсорбции трихлорэтилена активными углями  
 Fig. 3. Isotherms of trichloroethylene adsorption by activated carbons

Таблица 3 / Table 3

Параметры адсорбции трихлорэтилена, рассчитанные по уравнению Дубинина–Радушкевича  
 Trichloroethylene adsorption parameters calculated by the Dubinin–Radushkevich equation

Образец Model	$q_{01}$ , ммоль/г mmol/g	$W_{01}$ , см <sup>3</sup> /г cm <sup>3</sup> /g	$E_1$ , кДж/моль kJ/mol	$R_1^2$	$q_{02}$ , ммоль/г mmol/g	$W_{02}$ , см <sup>3</sup> /г cm <sup>3</sup> /g	$E_2$ , кДж/моль kJ/mol	$R^2$
A1	0,20	0,02	9,58	99,66	6,05	0,54	4,37	98,81
A2	0,11	0,01	9,07	99,47	2,30	0,21	5,97	99,01
A3	6,42	0,58	5,92	99,25	–	–	–	–
S1	0,64	0,06	8,72	99,85	6,11	0,55	5,95	98,76
S2	0,25	0,02	9,93	98,17	3,91	0,35	6,88	99,18
S3	7,09	0,63	7,54	99,56	–	–	–	–

Примечание: изотермы адсорбции образцов А3 и S3 в координатах уравнения Дубинина–Радушкевича имеют один линейный участок, поэтому  $q_{02}$ ,  $W_{02}$ ,  $E_2$  не рассчитываются.

Note: the adsorption isotherms of samples A3 and S3 in the coordinates of the Dubinin–Radushkevich equation have one linear section, so  $q_{02}$ ,  $W_{02}$ ,  $E_2$  are not calculated.

адсорбционного пространства ( $W_0$ ), также как и в случае с хлороформом, предполагает, что молекулы адсорбата занимают весь доступный адсорбционный объём АУ.

**Фенол.** Изотермы адсорбции фенола образцами АУ приведены на рисунке 4. Можно предположить, что адсорбция данного компонента мало зависит от характеристик пористой структуры и химического состояния поверхности. Наблюдаемые изотермы являются результатом совокупности нескольких факторов. С одной стороны, степень диссоциации фенола в условиях эксперимента (рН от 6,8 до 7,8) не превышает 0,1%, и, следовательно, фенол

должен адсорбироваться преимущественно за счёт дисперсионного взаимодействия [16]. Такой тип взаимодействия, вероятнее всего, преобладает при адсорбции фенола на А3 и S3. С другой стороны, высокое содержание ПСК у А1 и S1 и особенно у А2 и S2 должно привести к снижению адсорбции фенола за счёт блокирования пор адсорбированными молекулами воды. Этого не происходит, вероятно, из-за образования водородной связи между гидроксильной группой фенола и кислородом на поверхности АУ. Также возможно  $\pi$ - $\pi$ -электронное донорно-акцепторное взаимодействие между карбоксильными

и карбонильными группами на поверхности АУ и ароматическим кольцом фенола [16]. Подобный тип взаимодействия, вероятнее всего, преобладает для А2 и S2.

Расчитанные с использованием уравнения Дубинина–Радушкевича параметры адсорбции фенола представлены в таблице 4. Величина адсорбции фенола исследуемыми образцами АУ имеет близкие значения (отклонения в пределах погрешности эксперимента). При этом фенол адсорбируется в доступных по размеру микро- и мезопорах.

**Хлорфенол.** Изотермы адсорбции хлорфенола (ХФ) представлены на рисунке 5. Более высокая адсорбция ХФ по сравнению с фенолом (рис. 4) может быть связана с большей гидрофобностью этого соединения, так

как вклад этого взаимодействия при адсорбции на углеродной поверхности преобладает. В большей степени на увеличение адсорбции хлорсодержащих производных фенолов может сказаться введение сильного электроотрицательного атома хлора в бензольное кольцо. Это приводит к уменьшению его электронной плотности и усилению  $\pi$ - $\pi$ -электронного донорно-акцепторного взаимодействия.

Сравнивая адсорбцию ХФ на окисленных АУ и образцах с основной поверхностью, следует отметить, что, как и в случае с фенолом, адсорбция ХФ происходит как за счёт дисперсионного, так и электростатического взаимодействия сорбент – сорбат. Именно этим можно объяснить незначительное различие в адсорбции на А1, А2 и А3 (рис. 5,

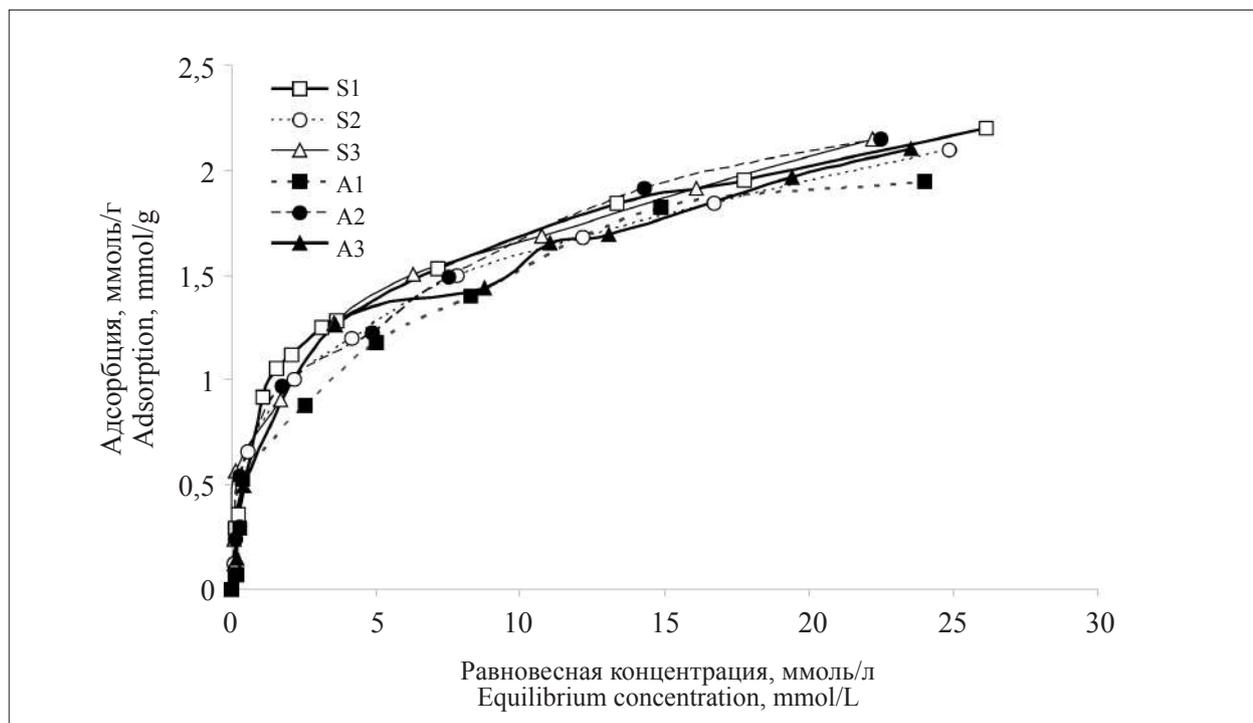


Рис. 4. Изотермы адсорбции фенола активными углями  
Fig. 4. Isotherms of phenol adsorption by activated carbons

Таблица 4 / Table 4

Параметры адсорбции фенола, рассчитанные по уравнению Дубинина–Радушкевича  
Phenol adsorption parameters calculated by the Dubinin–Radushkevich equation

Образец Model	$q_0$ , ммоль/г mmol/g	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г cm <sup>3</sup> /g	$E$ , кДж/моль kJ/mol	$R^2$
A1	2,60	0,23	14,80	98,66
A2	2,67	0,23	15,42	99,95
A3	2,60	0,23	14,91	98,68
S1	2,69	0,24	16,55	99,22
S2	2,68	0,24	15,16	99,06
S3	2,82	0,25	14,89	97,32

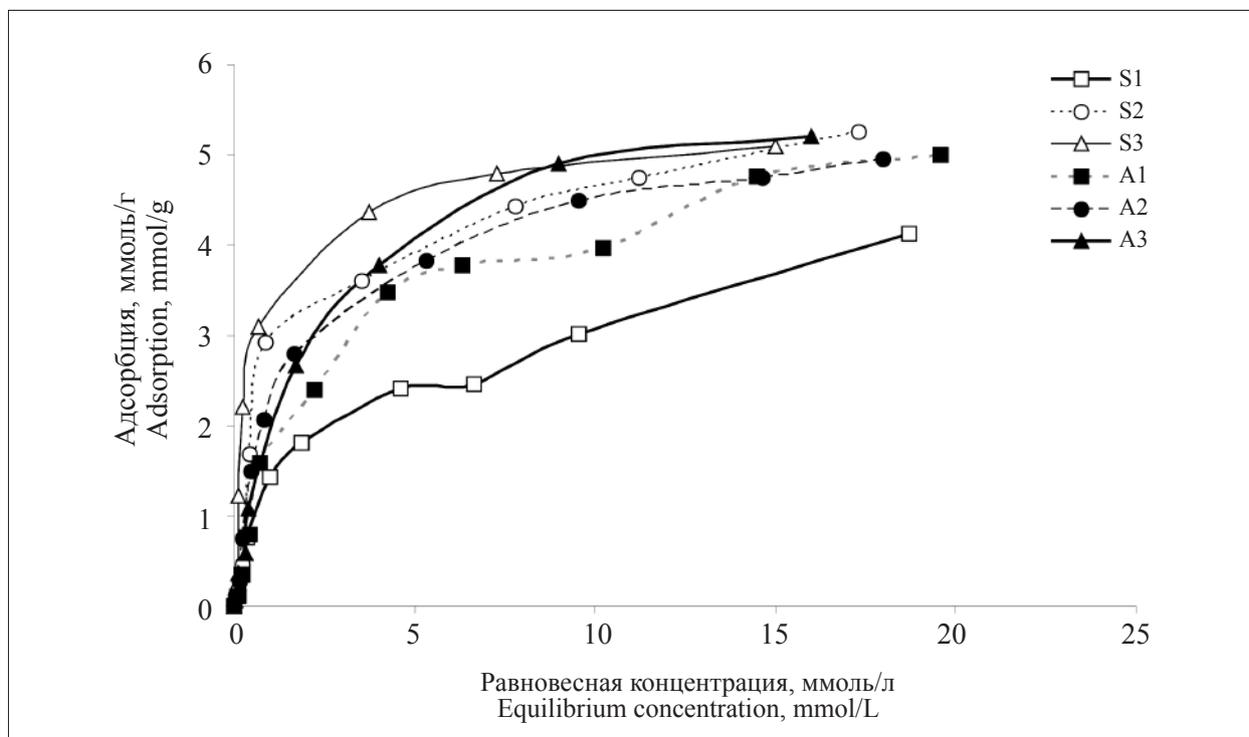


Рис. 5. Изотермы адсорбции хлорфенола активными углями  
 Fig. 5. Isotherms of chlorophenol adsorption by activated carbons

Таблица 5 / Table 5

Параметры адсорбции 4-хлорфенола, рассчитанные по уравнению Дубинина–Радушкевича  
 Parameters of 4-chlorophenol adsorption calculated by the Dubinin–Radushkevich equation

Образец Model	$q_0$ , ммоль/г mmol/g	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г cm <sup>3</sup> /g	$E$ , кДж/моль kJ/mol	$R^2$
A1	5,78	0,58	12,53	98,52
A2	6,00	0,60	13,60	99,42
A3	6,57	0,65	13,08	99,29
S1	4,04	0,40	14,42	98,87
S2	6,87	0,68	14,73	98,52
S3	6,84	0,68	15,93	98,19

табл. 5). Для S2 и S3 повышение адсорбции более заметно. В первом случае рост адсорбции, вероятно, будет происходить за счёт взаимодействия  $\pi$ -электронной системы кольца молекулы с карбонильными и хиноидными (нетитруемыми) группами. В случае S3 преобладать будет дисперсионное и гидрофобное взаимодействие.

### Заключение

Изучена адсорбция четырёх токсичных загрязняющих веществ гранулированными АУ. Влияние pH на адсорбцию хлороформа, трихлорэтилена, фенола и хлорфенола значительно сказывается лишь в сильно щелочной среде, когда происходит ионизация карбоксильных и фенольных групп на поверхности АУ. Ад-

сорбция хлороформа зависит только от объёма и доступности пор. На адсорбцию трихлорэтилена, фенола и хлорфенола существенное влияние оказывает также химическое состояние поверхности адсорбента. Присутствие поверхностных соединений кислорода приводит к росту электростатического отталкивания для трихлорэтилена и донорно-акцепторного взаимодействия для фенолов. Предложенные способы модифицирования промышленных марок АУ позволяют изменить химическое состояние поверхности сорбентов, и, как следствие, увеличить степень их адсорбционного извлечения поллютантов при адсорбционной очистке сточных вод промышленных предприятий.

*Работа выполнена в рамках КНТП полного инновационного цикла, Распоряжение Прави-*

тельства РФ от 11.05.2022, N 1144-р, № соглашения 075-15-2022-1201.

## References

1. Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials // Carbon. 2004. No. 2. P. 83–94. doi: 10.1016/j.carbon.2003.09.022
2. da Costa Lopes A.S., de Carvalho S.M.L., do Socorro Barros Brasil D., de Alcântara Mendes R., Lima M.O. Surface modification of commercial activated carbon (CAG) for the adsorption of benzene and toluene // American Journal of Analytical Chemistry. 2015. No. 6. P. 528–538. doi: 10.4236/ajac.2015.66051
3. Wibowo N., Setyadhi L., Wibowo D., Setiawan J., Ismadji S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption // Journal of Hazardous Materials. 2007. V. 146. P. 237–242. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.12.011
4. Webb P., Orr C. Analytical methods in the fine particle technology. Norcross GA.: Micromeritics Instrument Corporation, 1997. 301 p.
5. Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., Ferro-García M.A., Moreno-Castilla C. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption // J. Chem. Biotechnol. 2001. V. 76. No. 12. P. 1209–1215.
6. Ding H., Li X., Wang J., Zhang X., Chen C. Adsorption of chlorophenols from aqueous solutions by pristine and surface functionalized single-walled carbon nanotubes // Journal of Environmental Sciences. 2016. V. 43. P. 187–198. doi: 10.1016/j.jes.2015.09.004
7. Dubinin M.M., Zaverina E.D., Radushkevich L.V. Current state of the theory of volumetric filling of micropores in carbon adsorbents // Zhurnal fizicheskoi khimii. 1991. No. 1. P. 9–30 (in Russian).
8. Krasnova T.A., Gorelkina A.K., Gora N.V., Golubeva N.S., Timoshchuk I.V., Buyanova I.V. Study of the kinetics of trichlorethylene adsorption from aqueous solutions // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 2. P. 51–56 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-051-056
9. Dubinin M.M., Nikolaev K.M., Petukhova G.A., Polyakov N.S. Effect of surface chemistry of activated carbons on water vapor adsorption // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science. 1991. V. 40. No. 1. P. 24–28 (in Russian).
10. Gorelkina A., Krasnova T., Timoshchuk I., Gora N., Golubeva N. Study of the dynamics of the adsorption of trichloroethylene (TCE) on active carbons // Ecology and Industry of Russia. 2019. V. 23. No. 9. P. 30–35 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2019-9-30-35
11. Naghizadeh A., Nasser S., Nazmara Sh. Removal of trichloroethylene from water by adsorption on to multiwall carbon nanotubes // Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng. 2011. V. 8. No. 4. P. 317–324.
12. Yan M.A., Naiyun G.A.O., Wenhai C.H.U., Cong L.I. Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption // Front. Environ. Sci. Eng. 2013. V. 7. No. 2. P. 158–165. doi: 10.1007/s11783-012-0479-7
13. Krasnova T.A., Timoshchuk I.V., Gorelkina A.K., Dugarjav J. The choice of sorbent for adsorption extraction of chloroform from drinking water // Foods and Raw Materials. 2017. V. 5. No. 2. P. 189–196. doi: 10.21603/2308-4057-2017-2-189-196
14. Prosekov A.Yu., Timoshchuk I.V., Gorelkina A.K. On the issue of the use of waste from water desalting ion exchange units of power plants // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 4. P. 127–132 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-127-132
15. Skugoreva S.G., Kantor G.Ya., Domracheva L.I. Evaluation of the sorption efficiency of lead(II) ions using models of kinetics and sorption isotherm // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 3. P. 44–51 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-044-051
16. Krasnova T.A., Gora N.V., Belyaeva O.V., Gorelkina A.K., Golubeva N.S., Timoshchuk I.V. The use of semi-coke for phenol removal from aqueous solutions // Carbon Letters. 2021. V. 31. No. 5. P. 1023–1032. doi: 10.1007/s42823-020-00216-z