

Исследование перспективных углеродных сорбентов полученных методом высокотемпературной активации в процессах очистки водных растворов от красителей

Э. С. Мкртчян, А. А. Попова, И. Н. Шубин

Определена сорбционная способность высокопористого углеродного материала, полученного при реализации двух вариантов активации — высокотемпературной щелочной активации и активации с дополнительной обработкой материала паром. В результате полученный активированный высокопористый углеродный материал обладал удельной поверхностью 2600 – 2700 м²/г и объемом пор более 1,3 см³/г. Была установлена высокая сорбционная активность по отношению к органическим красителям — метиленовому синему (карбонизат = 1075 мг/г; АУ-1 = 1865 мг/г; АУ-2 = 2010 мг/г) и солнечному закату (карбонизат = 66 мг/г; АУ-1 = 934 мг/г; АУ-2 = 972 мг/г). Определено время наступления сорбционного равновесия для исследуемых сорбентов от 15 до 30 мин. Полученные кинетические данные были обработаны моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядка, Еловича и внутримолекулярной диффузии. Модель псевдо-второго порядка имеет наиболее высокие коэффициенты детерминации R^2 (при удалении молекул метиленового синего красителя: АУ-2 $R^2 = 1$; АУ-1 $R^2 = 1$; карбонизата $R^2 = 0,9999$; при удалении молекул красителя солнечного заката: АУ-2 $R^2 = 1$; АУ-1; $R^2 = 0,9999$; карбонизата $R^2 = 0,9994$). Установлено, что между молекулами красителей и функциональными группами сорбента возникает химическое взаимодействие. Установлено, что активированный углеродный материал может являться высоко эффективным поглотителем органических загрязнителей из водных растворов.

Ключевые слова: активированный углеродный материал, адсорбция, углеродный сорбент, высокотемпературная активация

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-11-28-38

Введение

В настоящее время остро стоит вопрос загрязнения окружающей среды и, в частности, водных объектов. Развитие индустриализации ведет к появлению новых химических производств, имеющих большие объемы сточных вод, которые нуждаются в правильной утилизации или очистке. Несоблюдение правил утилизации сточных вод влечет за собой тяжелые последствия, а именно загрязнение окружающей среды, в том числе и водных объектов.

Одни из токсичных загрязнителей воды — органические красители, среди которых наиболее

распространенными являются метиленовый синий (МС) и солнечный закат (СЗ). Эти красители широко используются в различных производствах, и соответственно присутствуют в сточных водах, пагубно влияя на флору и фауну, в том числе и человека, что приводит к необходимости очистки вод от органических загрязнений [1].

Таким образом, очистка сточных и бытовых вод от органических красителей, в частности, МС и СЗ, является актуальной задачей [2 – 8]. В связи с этим к одним из наиболее востребованных методов очистки водных объектов можно отнести сорбционные методы, технологически отработанные и экономически обоснованные и, как правило, наи-

более результативные во многих случаях [9 – 13]. Наиболее распространенными представителями адсорбционных материалов являются активированные угли [14 – 16], силикагели [17, 18], цеолиты [20], металлоорганические соединения [21] — составляющие основу промышленных сорбирующих материалов, которые, тем не менее, не всегда удовлетворяют постоянно ужесточающимся требованиям к их эффективности. Так, например, удельная поверхность пор активированных углей может достигать 1800 – 2200 м², объем пор до 1 – 1,2 см³/г, а сорбционная способность по отношению к органическим красителям — метиленовому синему и солнечному закату — 200 – 280 мг/г [14, 15, 29].

При решении данной задачи можно отметить несколько направлений, используемых для повышения эффективности сорбирующих материалов. Так, в ряде работ рассматривается модифицирование имеющихся промышленных сорбентов углеродными наноразмерными материалами (УНМ). В работах [8, 12, 13] для повышения характеристик сорбентов предложено модифицирование классических сорбентов — повышение их сорбционных характеристик за счет увеличения активной поверхности — внедрением непосредственно в их структуру УНМ, которые обладают сорбционной способностью и позволяют повысить емкостные характеристики получаемого сорбента. Одним из способов внедрения УНМ является их выращивание непосредственно на всей поверхности сорбента. В других работах, например, предлагается способ модифицирования, предусматривающий приготовление многокомпонентной смеси нано- и микродисперсных сыпучих материалов, содержащей исходный сорбент, связующее и УНМ, которую формуют и далее термообработывают [20 – 22].

Но при этом во всех рассмотренных выше работах [22 – 24] не учитываются особенности приготовления модифицированных сорбентов, влияние их физико-механических характеристик на параметры технологического оборудования при промышленной реализации данной технологии.

Также многие авторы рассматривают в качестве перспективных сорбентов углеродные нанотрубки [25], эффективность которых при удалении органических и неорганических соединений из сточных вод подтверждается в работах [26 – 28].

К другому направлению можно отнести создание принципиально новых сорбирующих материалов с изначальными более высокими характеристиками и этот подход в настоящее время является более востребованным. Одним из наиболее перспективных представителей этого направ-

ления является разработка сорбентов, имеющих высоко развитую нанопористую структуру за счет термической активации исходного сырья, в результате которой возможно получение высокопористых углеродных материалов с большой удельной поверхностью — более 2700 м²/г и объемом пор более 1,3 см³/г. Эти материалы, обладая значительными удельной поверхностью и объемом пор, в сочетании с их размерами, приходящимися на наноразмерный диапазон (до 50 нм), являются наиболее универсальными и эффективными для применения в различных сорбционных процессах [29, 30]. В результате чего становятся возможными разработка и проведение исследований в области создания новых высокоэффективных сорбционных материалов для очистки водных объектов от токсичных загрязнений. Разрабатываемый сорбент должен отвечать целому ряду требований: иметь большую удельную поверхность и значительный объем пор, доступное исходное сырье, технология его получения должна быть простой и дешевой, реализовываться на стандартном, типовом оборудовании, обеспечивая возможность производства в значительных объемах и т.д. [14, 15].

Одним из наиболее эффективных методов активации является высокотемпературная активация, обеспечивающая формирование высоких удельной поверхности и пористой структуры активированного материала, при которой осуществляется сложный многоэтапный химический процесс, заключающийся в термической обработке различного предварительно карбонизированного углеродного сырья жидко- или газофазными реагентами, например, водяным паром, кислотами или щелочами, что позволяет получить значительную удельную поверхность и высокопористую наноразмерную структуру [31, 32].

Предварительные исследования, проведенные авторами, а также литературные источники, показали, что данные характеристики полученных высокопористых углеродных материалов, зависят, в первую очередь, от режимных параметров активации — массового соотношения активируемых компонентов в реакционной смеси, температуры и продолжительности процесса, режима газообмена и др. Одним из наиболее эффективных методов активации является щелочная активация. Реализация этого процесса возможна двумя вариантами активации реакционной смеси — карбонизата со щелочью при температуре 400 – 750 °С и активацией в температурном диапазоне 400 – 600 °С с дополнительной обработкой реакционной смеси водяным паром [33 – 35].

Цель работы — исследование сорбционных характеристик высокопористого углеродного материала, полученного по двум вариантам активации по отношению к различным органическим красителям.

Материалы и методика эксперимента

Активация углеродных материалов

Данное исследование включало два этапа. На первом была проведена активация углеродного материала на экспериментальной лабораторной установке, предназначенной для реализации процесса высокотемпературной активации (рис. 1).

Активация была проведена по двум вариантам:

1) с одним активатором — щелочью (KOH), при температуре 750 °С в течение 2 ч при непрерывной подаче инертного газа (аргона) с расходом 1 л/мин;

2) с двумя активаторами — KOH+H₂O, при температуре 600 °С в течение 2 ч при непрерывной подаче аргона с расходом 1,3 л/мин.

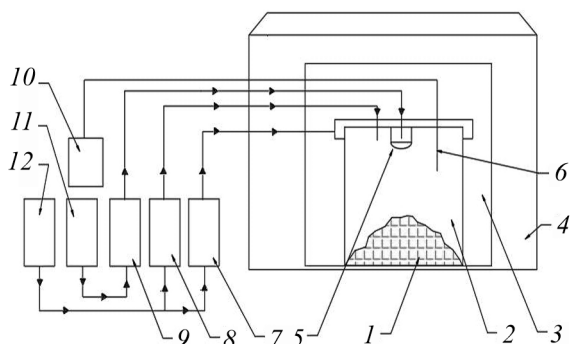


Рис. 1. Схема экспериментальной лабораторной установки: 1 — активируемый материал, 2 — реактор активации, 3 — муфельная печь, 4 — вытяжной шкаф, 5 — чаша для испарения воды, 6 — термопара, 7 — расходомер инертного газа для подачи в газовый шлюз, 8 — расходомер инертного газа для подачи в реактор активации, 9 — дозатор, 10 — программатор, 11 — емкость для дистиллированной воды, 12 — баллон с инертным газом.

Fig. 1. Scheme of the experimental laboratory installation: 1 — activated material, 2 — activation reactor, 3 — muffle furnace, 4 — fume hood, 5 — bowl for water evaporation, 6 — thermocouple, 7 — inert gas flow meter for supply to the gas lock, 8 — inert gas flow meter for supply to the activation reactor, 9 — dispenser, 10 — programmer, 11 — container for distilled water, 12 — cylinder with inert gas.

Соотношение активируемого материала и основного активатора (KOH) в обоих вариантах составляло 1:3. По каждому из вариантов была проведена серия из нескольких активаций. Технологические режимы активации были установлены в работах, проведенных авторами ранее [36, 37].

Диагностику характеристик активированного углеродного материала — его удельную поверхность и параметры пористости проводили на аналитическом комплексе Nova Quantachrome E1200 с использованием методов Брунауэра – Эммета – Тейлора (Brunauer – Emmett – Teller — BET) — для определения удельной поверхности и Теории функционала плотности (density functional theory — DFT) — для характеристики пористости.

Адсорбционные исследования

На втором этапе исследований определения сорбционной способности по органическим красителям МС и СЗ исходного карбонизата и активированных по двум вариантам углеродных материалов был исследован процесс адсорбции растворенного вещества на границе раздела фаз “твёрдое тело – жидкость (раствор)”. Для этого были подготовлены растворы, которые заливали в пробирки объемом 50 мл. Адсорбционные исследования проводили в ограниченном объеме, в пробирки заливали 30 мл раствора МС начальной концентрацией 1500 мг/л и СЗ начальной концентрацией 1500 мг/л, затем добавляли 0,01 г исследуемого материала. Для оценки кинетических характеристик разработанных сорбционных материалов и определения времени достижения равновесия проводили анализ сорбционной емкости при различных временных интервалах. Пробирки с приготовленным раствором помещали в программируемый мульти-ротатор Multi Bio RS-24 (Biosan, Рига, Латвия) и непрерывно перемешивали с частотой 100 об/мин при комнатной температуре в течение 5, 10, 15, 30 и 60 мин. Затем отделяли сорбент от раствора с использованием фильтровальной бумаги. Далее проводили измерение оптической плотности отфильтрованного раствора МС и СЗ на спектрофотометре ПЭ-5400ВИ (ООО “ЭКРОСХИМ”, г. Санкт-Петербург, Россия) при длине волны $\lambda = 815$ и 511 нм, рассчитывали значение сорбционной способности исходного карбонизата и активированных по двум вариантам углеродных материалов с использованием уравнения Гиббса. На основе полученных данных строили экспериментальные кинетические зависимости (рис. 2).

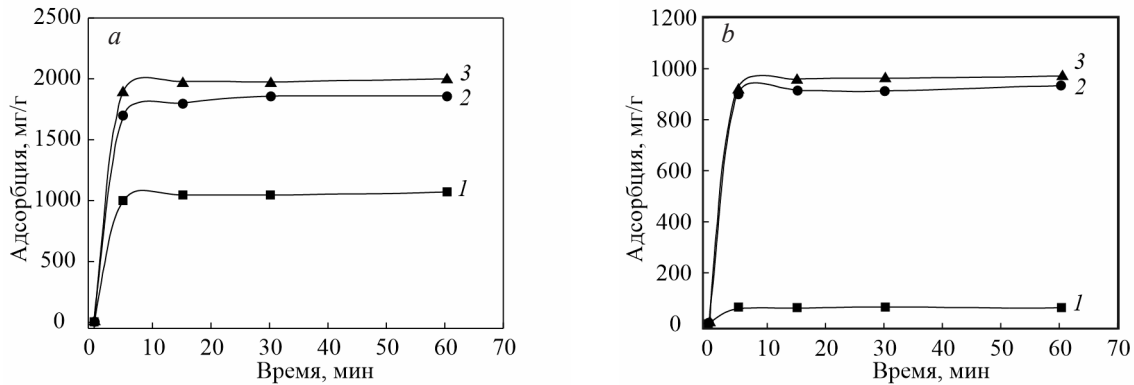


Рис. 2. Кинетические зависимости адсорбции красителей МС (а) и СЗ (б) на: 1 — карбонизате, 2, 3 — активированных материалах АУ-1, АУ-2.

Fig. 2. Kinetic dependences of the adsorption of dyes MB (a) and SS (b) on: 1 — carbonizate, 2, 3 — activated materials AC-1, AC-2.

Результаты и обсуждение

Физико-структурные характеристики углеродного материала

В результате проведения первого этапа исследований, процесса активации по двум вариантам, были получены активированные углеродные материалы с высокими и достаточно близкими характеристиками, представленными в табл. 1 [29, 36].

Таблица 1

Параметры активированного углеродного материала

Table 1

Parameters of activated carbon material

Параметры	Варианты активации (материал)	
	Вариант 1 (АУ-1)	Вариант 2 (АУ-2)
Удельная поверхность, $S_{\text{БЕТ}}$ м ² /г	2710	2691
Удельная поверхность, $S_{\text{ДФТ}}$ м ² /г	2080	1845
Удельный объем пор, $V_{\text{ДФТ}}$ см ³ /г	1,254	1,329
Объем микропор, $V_{\text{ДФТ}}$ см ³ /г	1,1	0,82
Средний размер пор, нм	2,25	3,62

Кинетика адсорбции

На втором этапе исследований для определения конечных концентраций растворов исполь-

зовали полученные экспериментальные значения оптической плотности и градуировочные уравнения [38]. Величину Гиббсовской адсорбции определяли по уравнению:

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C)}{m}, \tag{1}$$

где Q_e — адсорбция, мг/г; V — объем системы, мл; C_0 — исходная концентрация адсорбтива, мг/л; C — концентрация адсорбтива, после сорбции, мг/л; m — масса сорбента, г.

Результаты кинетических исследований в статическом режиме представлены на рис. 2.

В результате кинетических исследований установлено, что карбонизат, используемый для активации материалов АУ-1 и АУ-2 проявляет наименьшую поглотительную способность при удалении молекул МС и СЖ красителей — 1075 и 66 мг/г, соответственно. В свою очередь сорбционный материал АУ-2 имеет большую поглотительную способность как при удалении молекул МС красителя (2010 мг/г), так и при удалении молекул СЗ (972 мг/г). Активированный сорбционный материал АУ-1 проявил меньшую поглотительную способность молекул МС и СЗ относительно АУ-2, но большую, чем исходный карбонизат — 1865 и 934 мг/г, соответственно. Следует отметить, что активация материалов положительно влияет на сорбционную способность молекул органических загрязнителей.

Для описания процесса сорбции молекул МС и СЗ (табл. 2), а именно, механизмов, участвующих в переносе сорбтива на поверхность и внутрь струк-

Обработка кинетических данных адсорбции молекул МС красителя

Table 2

Processing of kinetic data on the adsorption of MB dye molecules

	Псевдо-первый порядок:			Псевдо-второй порядок:		
	$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t$			$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$		
	Q_e	k_1	R^2	Q_e	k_2	R^2
Краситель МС						
АУ-2	94	-0,0386904	0,8397	2000	0,00125	1
АУ-1	259	-0,0131	0,7367	2000	0,00083	1
Карбонизат	89	-0,0219	0,8532	1111,11	0,00162	0,9999
Краситель СЗ						
АУ-2	49	-0,0341	0,8633	1000	0,00333	1
АУ-1	53	-0,0196	0,9108	909	0,00303	0,9999
Карбонизат	7	-0,0061	0,1461	64	0,16433	0,9994
	Уравнение Еловича:			Уравнение внутричастичной диффузии (Начальный период/Конечный период)		
	$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$			$Q_t = k_{id} t^{0,5} + C$		
	α	β	R^2	k_{id}	C	R^2
Краситель МС						
АУ-2	$33,33 \cdot 10^{20}$	0,0248	0,8438	16,752/0,0676	1891,9/1,8142	0,7174/0,6377
АУ-1	$57,64 \cdot 10^{10}$	0,0143	0,9175	29,275/0,0324	1667,5/1,2107	0,7907/0,4844
Карбонизат	$17,09 \cdot 10^{15}$	0,0355	0,9002	120,23/0,0454	370,78/1,4856	0,5818/0,5545
Краситель СЗ						
АУ-2	$61,47 \cdot 10^{18}$	0,0478	0,8888	108,76/0,0625	342,95/1,7773	0,571/0,6167
АУ-1	$68,89 \cdot 10^{31}$	0,0833	0,8432	103,08/0,0467	334,28/1,7013	0,5575/0,5067
Карбонизат	$96,65 \cdot 10^{13}$	0,5841	0,5321	7,247/0,0272	22,688/1,3314	0,5727/0,3392

Q_e — количество адсорбированных молекул красителя на поверхности адсорбента в момент равновесия, мг/г; Q_t — количество адсорбированных молекул красителя на поверхности адсорбента в момент времени t , мг/г; k_1 — константа скорости адсорбции псевдо-первого порядка, мин⁻¹; k_2 — константа скорости адсорбции псевдо-второго порядка, г/(мг·мин); α — постоянная константа адсорбции, 1/(мин·мг/г); β — степень покрытия поверхности и энергия активации хемосорбции, г/мг; k_{id} — коэффициент внутренней диффузии, 1/(мг/(г·мин)); C — толщина пограничного слоя, мг/г.

туры сорбентов, полученные экспериментальные данные были обработаны уравнениями известных кинетических моделей (псевдо-первого и псевдо-второго порядка, Еловича и внутричастичной диффузии) [39].

В результате обработки экспериментальных данных с помощью обозначенных кинетических моделей было установлено, что механизм сорбционного процесса хорошо описывается с помощью уравнения псевдо-второго порядка и уравнения Еловича при удалении молекул МС красителя

(рис. 3, табл. 2). При удалении молекул СЗ красителя механизм сорбционного процесса хорошо описывается с помощью уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков (рис. 4, табл. 2). Важно отметить, что модель псевдо-второго порядка имеет наиболее высокие коэффициенты детерминации R^2 как при удалении молекул МС красителя (для АУ-2 $R^2 = 1$; для АУ-1 $R^2 = 1$; для карбонизата $R^2 = 0,9999$), так и при удалении молекул СЗ красителя (для АУ-2 $R^2 = 1$; для АУ-1; $R^2 = 0,9999$; для карбонизата $R^2 = 0,9994$). На основе полученных

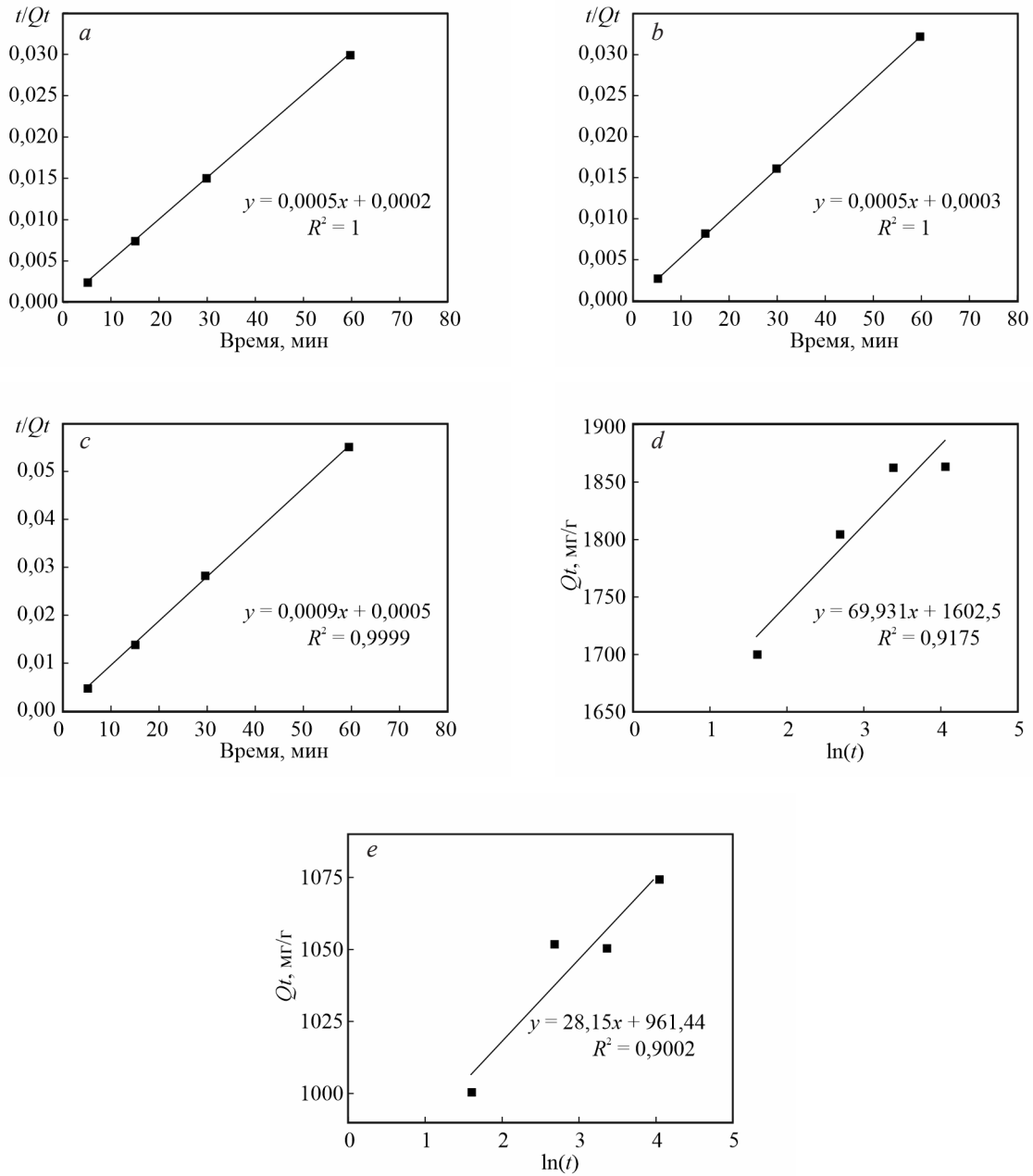


Рис. 3. Результаты математической обработки экспериментальных кинетических зависимостей, при удалении молекул МС красителя, моделями псевдо-второго порядка: *a* — АУ-2; *b* — АУ-1; *c* — карбонизат; уравнением Еловича: *d* — АУ-1; *e* — карбонизат.

Fig. 3. The results of mathematical processing of the experimental kinetic dependences, when the molecules of the MB dye are removed, by pseudo-second order models: *a* — AC-2; *b* — AC-1; *c* — carbonizate; by the Elovich equation: *d* — AC-1; *e* — carbonizate.

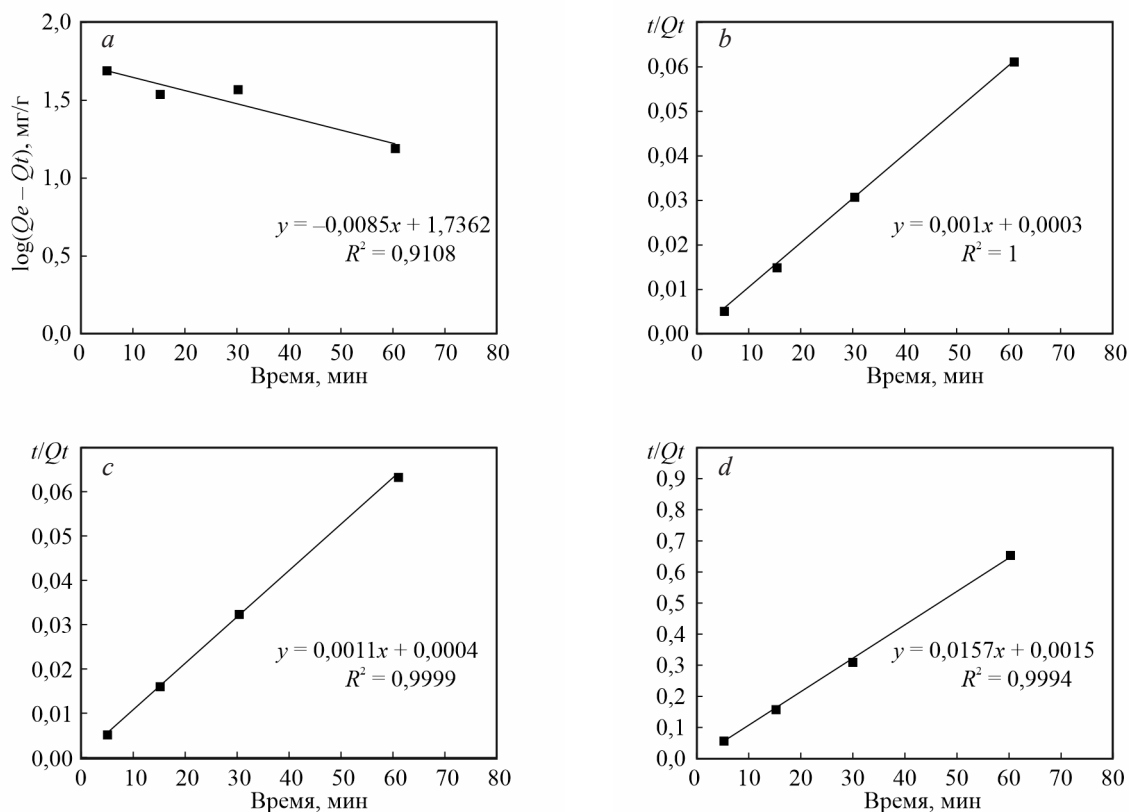


Рис. 4. Результаты математической обработки экспериментальных кинетических зависимостей, при удалении молекул СЗ красителя, моделями псевдо-первого порядка: *a* — АУ-1; псевдо-второго порядка: *b* — АУ-2; *c* — АУ-1; *d* — карбонизат.

Fig. 4. The results of mathematical processing of the experimental kinetic dependences, when the molecules of the SS dye are removed, by pseudo-first order models: *a* — AC-1; pseudo-second order: *b* — AC-2; *c* — AC-1; *d* — carbonizate.

экспериментальных данных можно предположить, что сорбционное взаимодействие поверхности синтезированных углеродных материалов с извлекаемыми компонентами может быть обосновано хемосорбцией [40].

Выводы

Представлена методика получения активированного высокопористого углеродного материала, синтезированного при реализации двух вариантов активации АУ-1 и АУ-2. Определена удельная поверхность (более 2700 м²/г) и объем пор (более 1,3 см³/г). Выявлена сорбционная способность по отношению к органическим красителям: метиленовому синему — 1865 – 2010 мг/г и солнечному закату — 934 – 972 мг/г, которая значительно превосходит аналоги.

Экспериментальные кинетические данные были описаны с помощью известных уравнений кинетических моделей (псевдо-первого и псевдо-второго порядка, Еловича и внутримолекулярной диффузии). В результате выявлено, что экспериментальные зависимости имеют высокие коэффициенты детерминации R^2 с расчетными значениями, полученными при использовании модели псевдо-второго порядка, что позволяет сделать вывод о преимущественном влиянии химической сорбции красителей МС и СЖ на синтезированном углеродном материале АУ-2.

Полученные в результате реализации процесса высокотемпературной активации по двум вариантам углеродные материалы (АУ-1, АУ-2), могут являться высокоэффективными поглотителями поллютантов из водных растворов, что демонстрирует возможность и перспективность их исполь-

зования для решения целого ряда экологических задач в различных отраслях современной промышленности.

Литература/References

- Razmara R.S., Daneshfar A., Sahrai R. Determination of methylene blue and sunset yellow in wastewater and food samples using salting-out assisted liquid-liquid extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, v. 17(3), pp. 533 – 536.
- Al-Gharabli S., Kujawski W., El-Rub Z.A., Hamad E.M., Kujawa J. Enhancing membrane performance in removal of hazardous VOCs from water by modified fluorinated PVDF porous material. *Journal of Membrane Science*, 2018, v. 556, pp. 214 – 226.
- Auta M., Hameed B.H. Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fix-bed adsorption of cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, v. 105, pp. 199 – 206.
- Zhao Q., Ge Y., Ji N., Song C., Ma D., Liu Q. Removal of volatile organic compounds by catalytic oxidation technology. *Progress in Chemistry*, 2016, v. 18, pp. 1847 – 1859.
- Mamaghani A.H., Haghghat F., Lee C.-S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: the state-of-the-art. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, v. 203, pp. 247 – 269.
- Kim K.J., Khalekuzzaman M., Suh J.N., Kim H.J., Shagol C., Kim H.J. Phytoremediation of volatile organic compounds by indoor plants: a review. *Horticulture, Environment and Biotechnology*, 2018, v. 59, pp. 143 – 157.
- Cheng Y., He H., Yang C., Zeng G., Li X., Chen H., Yu G. Challenges and solutions for biofiltration of hydrophobic volatile organic compounds. *Biotechnology Advances*, 2016, v. 34(6), pp. 1091 – 1102.
- Lu C., Su F., Hu S. Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, 2008, v. 254(21), pp. 7035 – 7041.
- Sun Y.B., Chen C.L., Shao D.D., Li J.X., Tan X.L., Zhao G.X., Yang S., Wang X. Enhanced adsorption of ionizable aromatic compounds on humic acid-coated carbonaceous adsorbents. *RSC Advances*, 2012, v. 2, pp. 10359 – 10364.
- Auta M., Hameed B.H. Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fix-bed adsorption of cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, v. 105, pp. 199 – 206.
- Nasri N.S., Mohammed J., Zaini M.A.A., Mohsin R., Dadum H.U., Musa A.M. Synthesis and characterization of Green porous carbons with large surface area by two step chemical activation with KOH. *Jurnal Teknologi (Sciences and Engineering)*, 2014, v. 67, pp. 25 – 28.
- Ruan X., Liu H., Chang C.-Y., Fan X.-Y. Preparation of organobentonite by a novel semidry-method and its adsorption of 2,4 edichlorophenol from aqueous solution. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2014, v. 95, pp. 212 – 218.
- Lillo-Ródenas A., Cazoria-Amorós D., Linares-Solano A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. *Carbon*, 2005, v. 43, pp. 1758 – 1767.
- Климов Е.С. Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск: Изд-во УлГТУ, 2011, 201 с.
 - Klimov E.S. Buzaeva M.V. Prirodnye sorbenty i kompleksony v oчитке stochnyh vod [Natural sorbents and complexones in wastewater treatment]. Ul'yanovsk: UIGTU Publ., 2011, 201 p. (In Russ.).
- Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие. М.: Изд-во Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2012, 308 с.
 - Muhin V.M., Klushin V.N. Proizvodstvo i primeneniye uglirodnyh adsorbentov: ucheb. posobie [Production and application of carbon adsorbents: a tutorial]. M.: D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology Publ., 2012, 308 p. (In Russ.).
- Sui H., An P., Li X., Cong S., He L. Removal and recovery of o-xylene by silica gel using vacuum swing adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 2017, v. 316, pp. 232 – 242.
- Jafari S., Ghorbani-Shahna F., Bahrami A., Kazemian H. Adsorptive removal of toluene and carbon tetrachloride from gas phase using zeolitic imidazolate framework-8: effects of synthesis method, particle size, and pretreatment of the adsorbent. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, v. 268, pp. 58 – 68.
- Vellingiri K., Kumar P., Deep A., Kim K.-H. Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure. *Chemical Engineering Journal*, 2017, v. 307, pp. 1116 – 1126.
- Liu F., Jin Y.J., Liao H.B., Cai L., Tong M.P., Hou Y.L. Facile self-assembly synthesis of titanate/Fe₃O₄ nanocomposites for the efficient removal of Pb²⁺ from aqueous systems. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, v. 1(3), pp. 805 – 813.
- Попова А.А., Шубин И.Н. Технология модифицирования углеродными нанотрубками сорбентов на основе цеолита. Вестник ТГТУ, 2021, т. 27(4), с. 656 – 663.
 - Popova A.A., Shubin I.N. Tekhnologiya modifitsirovaniya uglirodnyimi nanotrubkami sorbentov na osnove ceolita [Technology of modifying sorbents based on zeolite with carbon nanotubes]. Vestnik TGTU [Transactions of the TSTU], 2021, v. 27(4), pp. 656 – 663. (In Russ.).
- Kucherova A.E., Shubin I.N., Pasko T.V. Perspective sorbents based on zeolite modified with nanostructures for the purification of aqueous media from organic impurities purification of aqueous media from organic impurities. *Nanotechnologies in Russia*, 2018, v. 13(5 – 6), pp. 1 – 5.

22. Popova A.A., Shubin I.N., Tarov D.V. Modeling of mixing nanopowder materials when designing process equipment. *Advanced Materials and Technologies*, 2019, v. 4(16), pp. 66 – 74.
23. Першин В.Ф., Алсайяд Т.Х.К., Пасько Т.В., Пасько А.А. Определение углов и коэффициентов трения углеродных наноматериалов. *Ползуновский вестник*, 2018, № 4, с. 184 – 188.
 - Pershin V.F., Alsajjad T.H.K., Pas'ko T.V., Pas'ko A.A. Opredelenie uglov i koeffitsientov treniya uglerodnykh nanomaterialov [Determination of angles and coefficients of friction of carbon nanomaterials]. *Polzunovskij vestnik [Polzunovskiy vestnik]*, 2018, no. 4, p. 184 – 188. (In Russ.).
24. Попова А.А., Шубин И.Н. Анализ влияния свойств нанодисперсных систем на конструкции технологического оборудования. *Известия высших учебных заведений. Машиностроение*, 2020, № 7(724), с. 3 – 12.
 - Popova A.A., Shubin I.N. Analiz vliyaniya svoystv nanodispersnykh sistem na konstrukcii tekhnologicheskogo oborudovaniya [Analysis of the influence of the properties of nanodispersed systems on the design of technological equipment]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Mashinostroenie [News of higher educational institutions. Engineering]*, 2020, no. 7(724), pp. 3 – 12. (In Russ.).
25. Kucherova A.E., Shubin I.N., Yermakov A.A., Gerasimova A.V., Memetov N.R., Popova A.A. Kinetic studies on toluene removal from aqueous solutions using carbon nanotubes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, art. no. 012039.
26. Aditya D., Rohan P., Suresh G. Nano-adsorbents for wastewater treatment: a review. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 2011, v. 15(2), pp. 1033 – 1040.
27. Mohmood I., Lopes C.B., Lopes I., Ahmad I., Duarte A.C., Pereira E. Nanoscale materials and their use in water contaminants removal — a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, v. 20, pp. 1239 – 1260.
28. Li Y.-H., Dinga J., Luan Z., Di Z., Zhua Y., Xua C., Wua D., Weic B. Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 2013, v. 41(14), pp. 2787 – 2792.
29. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Изд-во Институт катализа СО РАН, 1995, 518 с.
 - Fenelonov V.B. Poristyj uglerod [Porous carbon]. *Novosibirsk: Borekov Institute of Catalysis SB RAS Publ.*, 1995, 518 p. (In Russ.).
30. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы: производство, свойство, применение. М.: Изд-во Машиностроение, 2008, 320 с.
 - Mishchenko S.V., Tkachev A.G. Uglerodnye nanomaterialy: proizvodstvo, svoystvo, primeneniye [Carbon nanomaterials: production, property, application]. *M.: Mashinostroenie Publ.*, 2008, 320 p. (In Russ.).
31. Popova A.A., Shubin I.N. Apparatus and technological design of the production process of activated highly porous carbon material. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, pp. 1 – 8.
32. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М.: Изд-во “Спектр”, 2013, 152 с.
 - D'yachkova T.P., Tkachev A.G. Metody funktsionalizatsii i modifitsirovaniya uglerodnykh nanotrubok [Methods of functionalization and modification of carbon nanotubes]. *M.: “Spektr” Publ.*, 2013, 152 p. (In Russ.).
33. Чесноков Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы. *Журнал Сибирского федерального университета*, 2014, т. 7(1), с. 42 – 53.
 - Chesnokov N.V., Mikova N.M., Ivanov I.P., Kuznecov B.N. Poluchenie uglerodnykh sorbentov himicheskoy modifikatsiej iskopaemykh uglej i rastitel'noj biomassy [Production of carbon sorbents by chemical modification of fossil coals and plant biomass]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta [Journal of the Siberian Federal University]*, 2014, v. 7(1), p. 42 – 53. (In Russ.).
34. Попова А.А., Шубин И.Н. Исследование влияния технологических параметров на аппаратное оформление процесса производства активированного углеродного материала. *Известия высших учебных заведений. Машиностроение и машиноведение*, 2022, № 1(742), с. 20 – 30.
 - Popova A.A., Shubin I.N. Issledovanie vliyaniya tekhnologicheskikh parametrov na apparaturnoe oformlenie processa proizvodstva aktivirovannogo uglerodnogo materiala [Investigation of the influence of technological parameters on the instrumentation of the process of production of activated carbon material]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Mashinostroenie i mashinovedenie [News of higher educational institutions. Mechanical engineering and machine science]*, 2022, no. 1(742), pp. 20 – 30. (In Russ.).
35. Benaddi H., Bandoz T.J., Jagiello J., Schwarz J.A., Rouzaud J.N., Legras D., Beguin F. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon*, 2000, v. 38, pp. 669 – 674.
36. Попова А.А., Шубин И.Н. Исследование технологических параметров активации, влияющих на характеристики нанопористого углеродного материала. *Материаловедение*, 2022, № 11, с. 3 – 8.
 - Popova A.A., Shubin I.N. Issledovanie tekhnologicheskikh parametrov aktivatsii, vliyayushchikh na harakteristiki nanoporistogo uglerodnogo materiala [Investigation of technological activation parameters affecting the characteristics of nanoporous carbon material]. *Materialovedenie [Materialovedenie]*, 2022, no. 11, pp. 3 – 8. (In Russ.).
37. Попова А.А., Шубин И.Н. Исследование процесса высокотемпературной щелочной активации углеродного материала с дополнительным

- воздействием водяным паром. Вестник ТГТУ, № 3, с. 476 – 486.
- Popova A.A., Shubin I.N. Issledovanie processa vysokotemperaturnoj shchelochnoj aktivacii uglerodnogo materiala s dopolnitel'nyum vozdejstviem vodyanym parom [Study of the process of high-temperature alkaline activation of carbon material with additional exposure to water vapor]. Vestnik TGTU [Transactions of the TSTU], no. 3, pp. 476 – 486. (In Russ.).
38. Ho Y.S., McKay G.A. Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Process Safety and Environmental Protection, 1998, v. 76(4), pp. 332 – 340.
 39. Gautam R.K., Chattopadhyaya M.C. Nanomaterials for wastewater remediation. Oxford: Elsevier, 2016, 347 p.
 40. Kumar K. V., Ramamurthi V., Sivanesan S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, v. 284(1), pp. 14 – 21.

*Статья поступила в редакцию — 19.01.2023 г.
после доработки — 16.02.2023 г.
принята к публикации — 17.02.2023 г.*

***Мкртчян Элина Сааковна** — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (392000, Тамбов, ул. Советская, 106), младший научный сотрудник, специалист в области процессов сорбции. E-mail: elina.mkrtchyan@yandex.ru.*

***Попова Алена Алексеевна** — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (392000, Тамбов, ул. Советская, 106), АО “ПРОГРЕСС” (398902, Липецк, ул. Ангарская, 2), кандидат технических наук, специалист в области химических технологий и нанотехнологий. E-mail: alyona.popova.93@list.ru.*

***Шубин Игорь Николаевич** — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (392000, Тамбов, ул. Советская, 106), кандидат технических наук, доцент, специалист в области химических технологий и нанотехнологий. E-mail: i.shubin77@yandex.ru*

Study of promising carbon sorbents obtained by high-temperature activation in the purification of aqueous solutions from dyes

E. S. Mkrтчyan, A. A. Popova, I. N. Shubin

The paper presents the results of studies conducted to determine the sorption capacity of a highly porous carbon material obtained by implementing two activation options - high-temperature alkaline activation and activation with additional processing of the material with steam. As a result, the obtained activated highly porous carbon material had a specific surface area of 2600 – 2700 m²/g and a pore volume of more than 1.3 cm³/g. A high sorption activity was established with respect to organic dyes — methylene blue (carbonizate = 1075 mg/g; AC-1 = 1865 mg/g; AC-2 = 2010 mg/g) and sunset (carbonizate = 66 mg/g; AC-1 = 934 mg/g; AC-2 = 972 mg/g). As a result of kinetic studies, the time of onset of sorption equilibrium for the studied sorbents was determined from 15 to 30 minutes. The obtained kinetic data were processed by pseudo-first and -second order, Elovich and intraparticle diffusion models. The pseudo-second order model has the highest determination coefficients R^2 (when removing methylene blue dye molecules: AC-2 $R^2 = 1$; AC-1 $R^2 = 1$; carbonizate $R^2 = 0.9999$; when removing sunset dye molecules: AC-2 $R^2 = 1$; AC-1; $R^2 = 0.9999$; carbonizate $R^2 = 0.9994$). It has been established that a chemical interaction occurs between the dye molecules and the functional groups of the sorbent. As a result of research, it was found that activated carbon material can be a highly effective absorber of organic pollutants from aqueous solutions.

Keywords: Activated carbon material, adsorption, carbon sorbent, high-temperature activation.

***Mkrтчyan Elina** — Tambov State Technical University (392000, Tambov, Sovetskaya st., 106), junior researcher, sorption specialist. E-mail: elina.mkrтчyan@yandex.ru.*

***Popova Alena** — Tambov State Technical University (392000, Tambov, Sovetskaya st., 106), JSC “PROGRESS” (398902, Lipetsk, Angarskaya st., 2), Ph.D., specialist in the field of chemical technologies and nanotechnologies. E-mail: alyona.popova.93@list.ru.*

***Shubin Igor** — Tambov State Technical University (392000, Tambov, Sovetskaya St., 106), Ph.D., Associate Professor, specialist in the field of chemical technologies and nanotechnologies. E-mail: i.shubin77@yandex.ru.*