

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ
ОТХОДОВ ПОДСОЛНЕЧНИКА МАСЛИЧНОГО**

Магистерская диссертация
обучающегося по направлению подготовки 04.04.01 Химия
очной формы обучения, группы 07001640
Смальченко Дмитрия Евгеньевича

Научный руководитель
д.х.н., профессор
Лебедева О.Е.

Рецензент
д.т.н., профессор кафедры
промэкологии БГТУ им. Шухова В.Г.
Тарасова Г.И.

БЕЛГОРОД 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
1.1 Получение, модифицирование и применение сорбентов на основе углеродсодержащего сырья.....	5
1.2 Общая характеристика подсолнечника масличного и отходов его переработки	10
1.3 Углеродные сорбенты на основе лузги и шляпок подсолнечника	12
2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	17
3 МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В РАБОТЕ	19
3.1 Методика получения углеродсодержащих материалов на основе шляпок подсолнечника масличного путем химической модификации	19
3.2 Определение насыпной плотности получаемых активных углей на основе ШП	20
3.3 Сканирующая электронная микроскопия.....	21
3.4 Определение гранулометрического состава получаемых материалов.....	22
3.5 Определение содержания водорастворимой золы в полученных активных углях на основе ШП	22
3.6 Определение содержания общей золы в полученных активных углях на основе ШП	23
3.7 Определение рН водных вытяжек полученных активных углей на основе ШП	24
3.8 Построение кинетических кривых сорбции красителя (метиленовой голубой)	25
3.9 Определение площади удельной поверхности по сорбции красителя (метиленовой голубой).....	26
3.10 Определение площади удельной поверхности по сорбции бензола.....	28
3.11 Определение электрокинетического потенциала полученных активных углей	30

4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	31
4.1 Активные угли на основе шляпок подсолнечника маличного	31
4.2 Насыпная плотность получаемых активных углей	32
4.3 Содержание общей и водорастворимой золы в получаемых активных углях .	37
4.4 Гранулометрический состав получаемых активных углей.....	42
4.5 Микрофотографии СЭМ	45
4.6 Электрокинетический потенциал получаемых углей	46
4.7 pH водных вытяжек получаемых активных углей.....	52
4.8 Площадь поверхности получаемых активных углей по сорбции красителя (метиленовый голубой).....	56
4.9 Площадь поверхности по сорбции бензола.....	62
4.10 Кинетические кривые поглощения красителя – метиленовый голубой.....	69
4.11 Модели диффузионной и химической кинетики	82
4.12 Модели, описывающие сорбцию из растворов на твердой поверхности.....	89
Заключение	98
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	101

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение воды и водоемов, как в мировом, так и зональном масштабах является все более возрастающей проблемой последних десятилетий. По данным Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации, объем сброшенных загрязненных сточных вод в природные водные объекты России, с 2015 по 2016 года, вырос на 10%. По данным аналитиков, во многом данная тенденция прослеживается ввиду перегрузки водоочистных сооружений, нехватки реагентов, нарушений технического регламента [1].

В связи с этим все больше возрастает потребность в создании новых технологий по очистке вод, а также синтезу материалов, обладающих высокими сорбционными свойствами.

Сорбенты на основе неорганических материалов обладают невысокой сорбционной емкостью к органическим поллютантам, гидрофильны, требуют дополнительного модифицирования (например, перевод глины в Н-форму или натриевую форму), вызывают трудности с утилизацией. Синтетические сорбенты удобны хорошей поглотительной способностью как к органическим, так и неорганическим поллютантам, доступны, однако отличаются высокой стоимостью, сложностью переработки в силу высокой токсичности продуктов горения.

В последнее время, в качестве сорбентов, наиболее привлекательны материалы из отходов растительного сырья. Главными достоинствами данного выбора являются низкая стоимость, простота в использовании, эффективность, возможность использования вторичного сырья, экологичность, высокая доступность исходного сырья.

Объем сбора подсолнечника на зерно в 2015 года в Белгородской области составил 321.9 тыс. т из которых порядка 106.3 тыс. т составили отходы при переработке (стержни, корзинки, лузга), что является благоприятной почвой, в сырьевом отношении, для разработки новых адсорбентов [2].

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Получение, модифицирование и применение сорбентов на основе углеродсодержащего сырья

Активные угли получают из разнообразного углеродсодержащего сырья в некарбонизированном виде, а также из природных углей и коксов. Основной принцип активирования состоит в том, что углеродсодержащий материал подвергается селективной термической обработке в соответствующих условиях, в результате которой образуются многочисленные поры, щели и трещины, следствием чего является увеличение площади поверхности пор на единицу массы.

Сырьем для получения активированных углей может служить любой углеродсодержащий материал, разница в получаемых материалах будет зависеть от способа обработки [3-38]. Развитию пористости способствует так называемое активирование. Различают химическое активирование, парогазовую активацию и пропитку.

Химическое активирование. При химическом активировании, традиционно, в качестве исходного сырья используют отходы деревообрабатывающей промышленности (древесные опилки) и торф [39]. В последнее время все большее внимание мировой науки направлено на получение углей из отходов как бытовых, так и производственных.

В качестве бытовых могут использоваться остатки при обработке овощей (кожура картофеля, моркови, свеклы). С применением различных растворителей (как полярной, так и неполярной природы) из сырья удаляются экстрактивные вещества и уже «голую» матрицу обрабатывают неорганическими активирующими агентами с последующей высокотемпературной обработкой [23].

В качестве производственных отходов, наибольший интерес представляют отходы агропромышленного комплекса (АПК). Данный вид отходов представляет собой большой спектр различных исходных материалов для обработки. К сырью

из отходов АПК можно отнести свекольный жом после получения сахара [40], солому злаковых культур, лузгу подсолнечника с масличных производств, шелуху кофейного зерна, которая является побочным продуктом процесса обработки кофейной ягоды и обжаривания кофейных зерен, скорлупу грецкого ореха, абрикосовые косточки, стержни початков кукурузы, шляпки подсолнечника и т.д. [41]. Спектр выбора сырья настолько огромен (причем запас практически неиссякаем), что сорбенты на основе активированных углей вновь переживают свой научный и технологический подъем.

При химическом активировании используются некарбонизированные исходные материалы. Превращение такого сырья в активированный уголь происходит под воздействием дегидратирующих агентов при высоких температурах. В этом случае кислород и водород избирательно и полностью удаляются из углеродсодержащего сырья, при этом происходит одновременно карбонизация и активация (при температурах ниже 650°C) [42]. В качестве активирующих агентов применяют кислоты (азотная, ортофосфорная), щелочи (гидроокиси калия/натрия), соли металлов.

Кислотная обработка: в технике в основном используется серная, ортофосфорная, азотная, реже соляная кислоты. Кислоты применяются как окисляющие и дегидратирующие агенты. Техника кислотного активирования заключается в обработке исходного измельченного сырья в некарбонизированном виде раствором кислоты с последующим активированием во вращающихся печах без доступа воздуха при температурах от 400 до 600°C от нескольких часов до нескольких суток.

Щелочная обработка гидроокисями калия/натрия позволяет придать углям после термической обработки каталитическую активность. Также обработка щелочами применяется для получения катионообменных углей.

Обработка солями металлов: соли для обработки исходного сырья подразделяются на 2 вида.

1. Соли, которые в процессе термической обработки распадаются с выделением газов;

2. Соли придающие углям каталитическую активность.

В качестве солей распадающихся с выделением газа, используют карбонаты/гидрокарбонаты, нитраты. В процессе термической обработки под действием выделяющихся газов происходит заметное увеличение площади поверхности получаемых материалов.

В качестве солей, для придания каталитических свойств углям, используют такие соли как хлорид аммония, хлорид алюминия, соли железа, соли никеля. Катионы металлов в процессе термической обработки встраиваются в структуру углей, либо в виде оксидов находятся в мезо-/макропорах получаемых углей.

Также в мировой литературе описаны варианты комбинации химического и газового активирования, например, фосфорной кислотой с последующей обработкой «острым» паром или воздухом. Однако сами технологические процессы не описаны в достаточной степени, так как являются коммерческой тайной компаний.

К недостаткам химического активирования можно отнести:

1. Необходимость тщательной очистки углей от активирующих химических агентов;

2. Активированные угли могут содержать большое количество золы (до 25-30%);

3. Загрязнение рабочей зоны парами активирующих агентов;

4. Коррозия печей для термической обработки.

Парогазовая активация. Исходным сырьем при парогазовом активировании служат карбонизированные природные материалы: древесный уголь, торфяной кокс, материалы типа каменного угля или кокса из бурого угля. Важнейшим фактором, определяющим способность этих продуктов к активированию, является доля летучих компонентов. Если она очень мала, то активирование становится трудноосуществимо или невозможно вовсе.

При обработке углеродсодержащих веществ окисляющими газами в соответствующих условиях часть углерода выгорает и удаляется с летучими компонентами и внутренняя поверхность увеличивается. В качестве окисляющих агентов используются преимущественно «острый» водяной пар, диоксид углерода и кислород (воздух) [42]. Для достаточно высокой с технической точки зрения скорости реакции при использовании этих газов необходимы температуры 800 – 1000°C. В связи с этим для ведения процесса необходимо специальное оборудование (шахтные, вращающиеся, многополочные печи, реакторы с движущимися слоями). Универсальными являются вращающиеся печи, поэтому они применяются особенно часто [43].

Пропитка. Пропитка химическими реактивами и фиксирование их и продуктов их взаимодействия на углеродной поверхности позволяет существенно изменить свойства активированного угля [39].

При активировании углеродсодержащего материала происходит значительное уменьшение массы твердого вещества. В оптимальных условиях это эквивалентно увеличению пористости.

По внешнему виду различают порошковые, зерновые угли с неправильной формой зерен и формованные угли, состоящие из цилиндрических гранул.

Важное значение для активности угля имеют микропоры (диаметр до 2 нм). Микропоры обеспечивают развитие основной части внутренней поверхности активного угля. Кроме них в угле присутствуют переходные (мезо-) поры с диаметрами 2 – 50 нм и более крупные макропоры.

В настоящее время основные направления использования природных сорбентов связаны с технологическими процессами адсорбционной очистки, разделения, концентрирования и выделения в газовых и жидких средах.

Использование недорогого природного сырья, обладающего, большим спектром действия может стать решением некоторых эколого-химических вопросов.

Только углеродные материалы позволяют удовлетворять постоянно возрастающие требования к чистоте питьевой воды [44].

Углеродные материалы широко применяют как адсорбенты, поглощающие пары из газовых выбросов, для очистки водных растворов (спиртные напитки), питьевой и сточных вод, в противогазах, в вакуумной технике, очистки крови, поглощения вредных веществ из желудочно-кишечного тракта [44].

С развитием промышленного производства углей, применение этого продукта неуклонно возрастает. В настоящее время они используются во многих процессах очистки воды, пищевой промышленности, в процессах химических технологий. Кроме того, очистка отходящих газов и сточных вод основана главным образом на адсорбции углеродными материалами [45]. А с развитием атомных технологий, углеродсодержащие материалы являются основным адсорбентом радиоактивных газов и сточных вод на атомных электростанциях.

Углеродсодержащие материалы применяются:

1. для водоподготовки;
2. в пищевой промышленности при производстве ликероводочных, слабоалкогольных напитков и пива, осветление вин, при производстве сигаретных фильтров, очистка углекислоты в производстве газированных напитков;
3. в химической, нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности; в качестве носителя катализаторов; в производстве химических волокон, для очистки аминовых растворов; для рекуперации паров органических растворителей;
4. в природоохранной экологической деятельности для очистки промышленных стоков, для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов, для очистки дымовых газов на мусоросжигательных заводах [44];
5. в горнодобывающей и металлургической промышленности для изготовления электродов, для флотации руд полезных ископаемых, для извлечения золота из растворов и пульп в золотодобывающей промышленности;

6. в топливно-энергетической промышленности для очистки парового конденсата и котловых вод;

7. в медицине для очистки организмов животных и людей от токсинов, бактерий (композитные материалы на основе пиролизованного углеродного материала и эфирных масел), при очистке крови;

Таким образом, получение углеродсодержащих материалов из природного сырья является перспективной и экономически выгодной областью производства сорбентов.

1.2 Общая характеристика подсолнечника масличного и отходов его переработки

Подсолнечник однолетний (подсолнечник масличный) – вид травянистых растений из рода Подсолнечник семейства Астровые. Однолетнее травянистое растение со стержневой корневой системой (проникает в почву на 2-3 м). Стебель в высоту до 5 м, прямостоячий, покрыт жесткими волосками. Соцветие – корзинка (рис. 1.1.) [46].

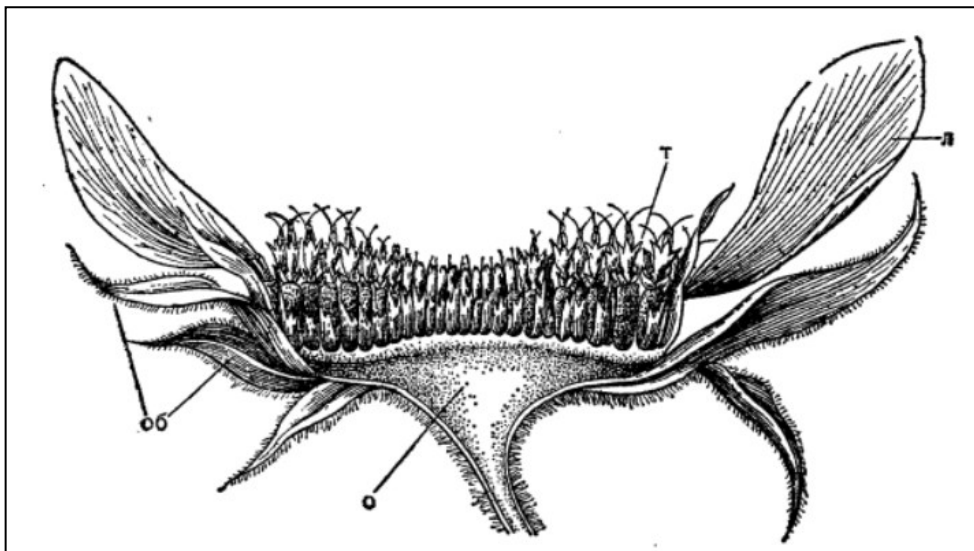


Рис. 1.1. Корзинка подсолнечника [46]

о – общее цветоложе, об – листочки обертки, л – краевые ложноязычковые цветки, т – срединные трубчатые цветки

В настоящее время производство подсолнечника и масла из него распространено практически во всем мире. Крупнейшими производителями семян подсолнечника на 2016 год являются Украина, Россия и КНР [47].

По химическому составу подсолнечник содержит:

– в листьях и цветках: флавоноиды (кверцетин), кумариновый гликозид скополин, тритерпеновые сапонины, стерины (гликозид ситостеролин), каротиноиды (β -каротин, криптоксантин, тараксантин), фенолкарбоновые кислоты (хлорогеновая, неохлорогеновая, кофейная), антоцианы;

– в семенах: жирное масло (около 40%, иногда 50-52%), белки (до 20%), углеводы (до 25%), стерины, каротиноиды, фосфолипиды, витамин РР и Е, полиненасыщенные жирные кислоты [48].

В первую очередь подсолнечник выращивают для производства подсолнечного масла из семян (в дальнейшем это масло применяют для приготовления пищи, а также для получения маргарина и мыл). Также подсолнечник выращивают в качестве корма для домашнего скота.

При переработке из подсолнечника получают отходы в виде обмолоченных корзинок, лузги семян, стеблей растения.

Лузгу семян ввиду богатого содержания белка (до 40%) и клетчатки (52-56%) используют как балансирующую добавку в рационах всех сельскохозяйственных животных в пределах 5-20% [49]. Также лузгу можно использовать в качестве топлива, однако этот вариант использования вторичного сырья целесообразен только в местах близкорасположенных к перерабатывающим предприятиям (экономически невыгодно перевозить лузгу на большие расстояния из-за объемно-вещного соотношения). Невостребованную лузгу в большинстве случаев захоранивают на полигонах промышленных отходов, что представляет некоторую угрозу экологической безопасности, т.к. при хранении больших объемов выделяется тепло, что может привести к возгоранию [50].

Обмолоченные корзинки возможно использовать в качестве подложной подстилки для животных, а также для получения пектина [51].

Также отходы переработки подсолнечника можно использовать в качестве альтернативного сырья для получения углеродных сорбентов различных марок. Экономически это выгодно, т.к. используется вторичное сырье, экологически – уменьшение количества отходов и, как следствие, снижение пагубного воздействия на окружающую среду.

Лузга семян подсолнечника в карбонизированном и некарбонизированном видах используется для поглощения ионов тяжелых металлов [52-53]; ввиду низкой насыпной плотности и гидрофобности поверхности – для очистки водоемов от нефти и горюче-смазочных материалов [54-55]; как компонент кассетных фильтров для очистки сточных вод [56]; в ликероводочной промышленности для очистки спирта сырца, после отгонки из ферментаторов.

Упоминаний об использовании корзинок в качестве исходного сырья для получения сорбентов в карбонизированном виде, в мировой литературе очень мало (в подавляющем большинстве представлено в обзорных статьях без указания целевого назначения и характеристик получаемых материалов). В литературе описывают использование корзинок без обработки в качестве фильтрующего слоя [57].

1.3 Углеродные сорбенты на основе лузги и шляпок подсолнечника

В статье [58] описывается процесс химической и парогазовой модификации различных отходов АПК, в том числе шляпок подсолнечника, различными дегидратирующими, гидролизующими, окисляющими и разлагающими агентами без последующей высокотемпературной обработки. Также описан вариант получения карбонизированных материалов и активных углей из отходов АПК. Посредством проводимой обработки растительного сырья, авторы рассматривают получаемый конечный продукт как сорбент с высокой долей селективности к ионам тяжелых металлов.

В качестве дегидратирующего агента, авторами предлагается использовать 30% раствор серной кислоты с вдержкой субстрата в растворе в течение 3 часов с

последующим промыванием от активирующего агента дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Причем на выходе получается материал близкий по внешнему виду к углям в результате дегидратации и обугливания растительного сырья.

В качестве гидролизующего агента авторы не указывают применяемую кислоту, а только описывают технологическую схему получения сорбционного материала.

Особое внимание привлекает процесс получения карбонизированных материалов с последующей обработкой острым водяным паром для увеличения пористости углей. Авторами предлагается процесс карбонизации в кварцевом реакторе при 800°C в течение 1 часа в токе аргона. При этом отмечается потеря массы в 50% от исходной. После охлаждения полученной карбонизированной пробы до комнатной температуры, аргон заменяют на водяной пар. При температуре в 800°C происходит увеличение пористости получаемого материала вследствие выгорания аморфного углерода заключенного в графитовую структуру.

Все полученные образцы были протестированы на модельных растворах с целью определения их поглотительной способности к ионам тяжелых металлов. По результатам испытаний отмечено, что полученные материалы поглощают до 90% ионов тяжелых металлов от исходной концентрации.

Авторы предполагают использование полученных материалов как альтернативу применяемым пероральным сорбентам при отравлении ионами тяжелых металлов вследствие хронических техногенных нагрузок и вероятных экологических аварий (эффективность сорбции тяжелых металлов в 25-30% больше применяемых аналогов).

В статье [59] описаны сорбенты, получаемые из лузги семян подсолнечника и гречихи, для очистки воды от горюче-смазочных материалов (ГСМ). Растительные отходы подвергались химическому и низкотемпературному активированию двумя способами:

1. Обработка дистиллированной водой температурой 90°C с последующей обработкой 50% раствором этилового спирта. Далее сырье замачивали в концентрированной соляной кислоте с последующей нейтрализацией остатков кислоты концентрированным раствором гидроксида натрия в течение 2 часов;

2. Обработке дистиллированной водой температурой 90°C с последующим замораживанием при -20°C в течение 50 часов. Разморозку сырья проводили посредством обработки замороженного сырья водяным паром температурой 100°C .

Оценку сорбционной активности полученных материалов проводили по стандартным растворам йода и метиленового голубого в концентрациях 12.69 и 1.5 г/дм³ соответственно. По результатам исследования отмечено, что сорбционная активность по йоду составляет 230.2-295.9 мг/г материала что почти в 3 раза больше, чем у необработанных отходов подсолнечника и гречихи. Сорбционная активность по метиленовому голубому составляет 236.0-300.2 мг/г материала, что в 3 раза больше, чем у необработанных отходов подсолнечника и гречихи.

Эффективность сорбции ГСМ полученными материалами оценивали по поглотительной способности эмульгированных и частично растворенных в воде загрязнителей (бензин, керосин, дизельное топливо) концентрацией 25 мг/дм³. По результатам испытаний полученные материалы способны поглотить из загрязненной воды до 77.5% бензина, 73.8% керосина и 85.7% дизельного топлива. Эти показатели почти на 30%, по своей сорбционной активности, превосходят промышленный торфяной материал (применялся авторами в качестве одного из образцов сравнения).

В статье [60] авторы проводят исследование поглотительной активности материалов на основе отходов АПК, в том числе на основе лузги семян подсолнечника, к поллютантам органической природы – фенол и белки.

Предварительно, растительное сырье подвергалось химическому и низкотемпературному активированию двумя способами:

1. Обработка дистиллированной водой температурой 90°C с последующей обработкой 50% раствором этилового спирта. Далее сырье замачивали в концентрированной соляной кислоте с последующей нейтрализацией остатков кислоты концентрированным раствором гидроксида натрия в течение 2 часов;

2. Обработке дистиллированной водой температурой 90°C с последующим замораживанием при -20°C в течение 50 часов. Разморозку сырья проводили посредством обработки замороженного сырья водяным паром температурой 100°C .

Исследования поглотительной способности к органическим загрязнителям проводили на модельных растворах фенола и альбумина. Остаточные концентрации сорбатов после контакта с модифицированными материалами определяли:

1. Альбумин – спектрофотометрическим методом окрашенного комплекса альбумина с ионами меди (II) в щелочной среде (биуретовая реакция);

2. Фенол – броматометрическим титрованием.

По результатам испытаний установлено, что образцы способны поглощать до 39% фенола и до 42% альбумина из модельных растворов.

Авторы статьи [61] описывают метод получения активированного угля из шелухи подсолнечника посредством высокотемпературной обработки при 350°C в течение 30 минут в токе азота. Полученные материалы предлагается использовать при разливах нефти в море без предварительного формования и использованию связующих компонентов для увеличения размера гранул. Сорбент может быть использован с применением пневматического, гидравлично-механического или ручного просеивания с последующим сбором плавающих насыщенных нефтью сорбентов.

В статье [62] описывается получение и применение сорбентов на основе шелухи семян подсолнечника для поглощения красителей из сточных водах текстильных предприятий.

Измельченное растительное сырье предварительно подвергали химическому активированию посредством пропитки 0.05 М раствором гидроксида натрия в течение 12 часов из расчета 0.002 г гидроксидов натрия на 1 г шелухи подсолнечника.

Исследование поглотительной способности проводили на реальных сточных водах текстильного предприятия с начальной концентрацией красителя 73.3 г/дм³, а рабочим служил раствор красителя с концентрацией 20.36 г/дм³. Установлено, что полученный материал поглощает до 90% красителя из модельного раствора. Также авторы отмечают в своей работе, что при уменьшении концентрации субстрата уменьшается и поглотительная способность полученного материала.

Целью данной магистерской диссертации является разработка способа получения новых углеродсодержащих материалов путем химической модификации из отходов подсолнечника масличного (ШП) и определения их физических и физико-химических свойств.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Получить углеродсодержащий материал из отходов АПК. Определить оптимальный температурный режим при карбонизации ШП и возможные варианты модификации;
2. Оценить влияние природы и концентрации модификатора, а так же температуры карбонизации на следующие физические характеристики получаемых сорбентов: насыпная плотность, зольность, гранулометрический состав, морфология частиц;
3. Оценить влияние природы и концентрации модификатора, а так же температуры карбонизации на следующие физико-химические характеристики получаемых сорбентов: рН водной вытяжки, площадь удельной поверхности, способность к поглощению органического красителя (метиленовый голубой), электрокинетический потенциал;

2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

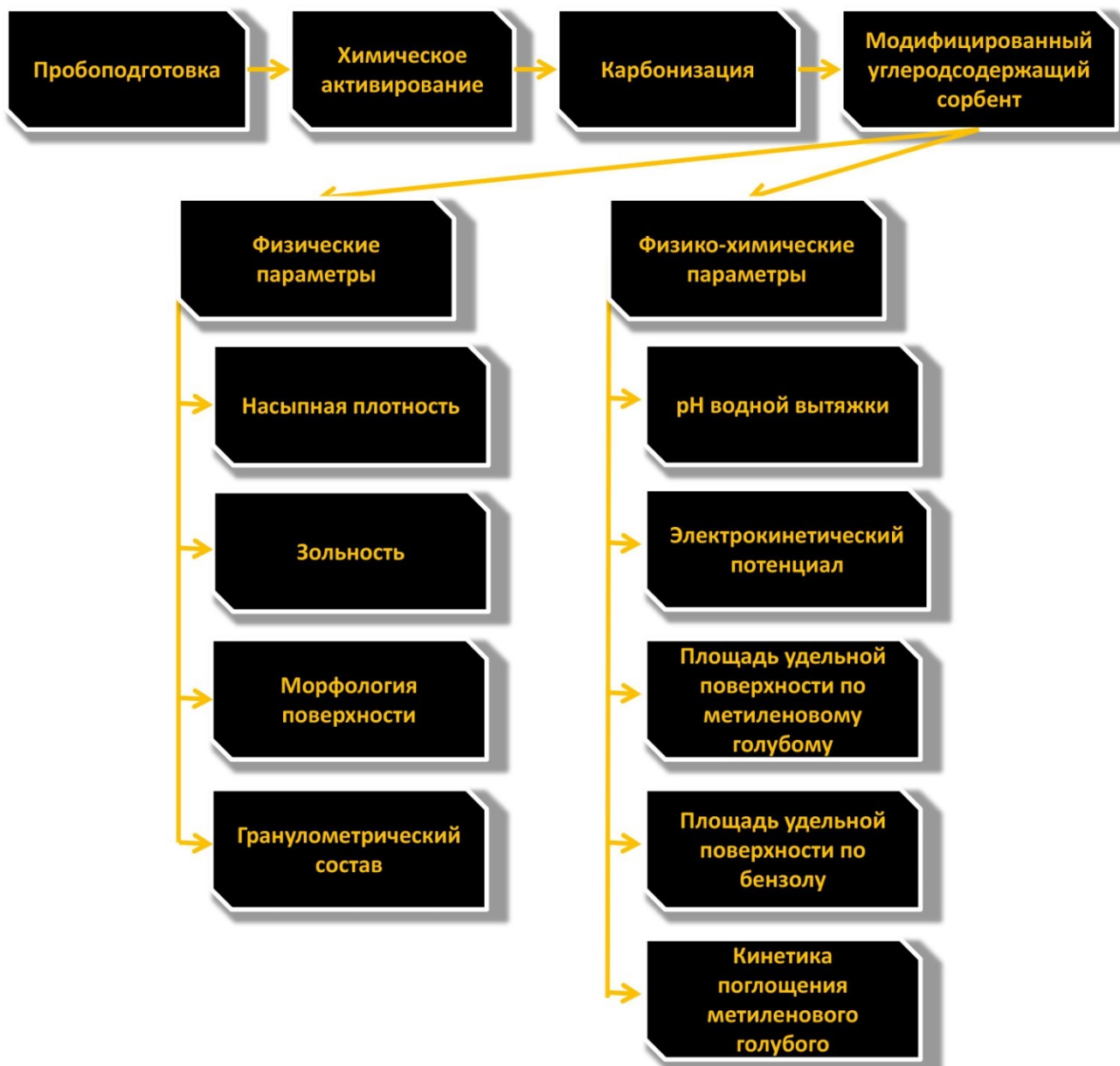


Рис. 2.1. Описание методики эксперимента

Для решения поставленных задач использовали гравиметрические, потенциометрические, хроматографические и оптические методы анализа.

Для исследования структуры, гранулометрического состава и заряда поверхности использовали: сканирующую электронную микроскопию, метод динамического рассеивания света и электрофорез.

Для определения площади удельной поверхности, выявление сорбционной способности к красителю (метиленовый голубой) и уксусной кислоте использовали спектральный и хроматографический методы.

Для определения рН водной вытяжки образцов использовали потенциометрический метод анализа.

Для определения насыпной плотности, общей и водорастворимой золы использовали гравиметрический метод анализа.

3 МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В РАБОТЕ

3.1 Методика получения углеродсодержащих материалов на основе шляпок подсолнечника масличного путем химической модификации

Цель: получить углеродсодержащие сорбенты, обладающие сорбционными свойствами.

Приборы и реактивы: измельченная шляпка подсолнечника масличного (ШП), растворы азотной, серной, соляной, ортофосфорной кислот, растворы перекиси водорода с концентрациями 1М, 3М и 10М, растворы Na₂ЭДТА с концентрациями 0,1Н, 0,3Н и 0,5Н, дистиллированная вода, пластмассовая емкость объемом 3-4 дм³, пластмассовая мешалка, весы второго класса точности, вакуумный насос, фарфоровые стаканы, герметичный металлический реактор с газоотводной трубкой, муфельная печь с программируемым режимом температур, сушильный шкаф с программируемым режимом температур.

Методика получения сорбентов: выбранный объект измельчали на лабораторной мельнице для получения частиц размером 1-2 см. Навеску исследуемого сырья массой 100 г взвешивали на весах второго класса точности, переносили в пластмассовую емкость объемом 3 дм³ и приливали 800 см³ раствора модификатора, перемешивали пластмассовой мешалкой и оставляли на 4 часа, периодически перемешивая. По истечении указанного времени образцы декантировали, переносили в фарфоровый стакан. Фарфоровый стакан помещали с металлический реактор с газоотводной трубкой, предварительно прикрыв стакан фарфоровым диском во избежание попадания частиц металла в процессе карбонизации. Карбонизацию проводили в муфельной печи, с программируемым режимом температур, в диапазоне температур 200-650⁰С с шагом 150⁰С в течение 2 часов при скорости нагрева 20⁰С/мин. По окончании процесса карбонизации реактор извлекали из муфельной печи, вынимали из него фарфоровый стакан и опрокидывали содержимое в стеклянный стакан объемом 1 дм³ заполненный дистиллированной водой t = 10⁰С. Все операции проводили под тягой. Далее

полученные образцы отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды, контроль по универсальной индикаторной бумаге. Образцы сушили в сушильном шкафу при $t = 105^{\circ}\text{C}$ в течение 12 часов.

Образцы без обработки растворами модификаторов карбонизировали по той же методике, что и образцы с предварительной модификацией. Полученные материалы отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды (контроль по универсальной индикаторной бумаге) и высушивали в сушильном шкафу при $t = 105^{\circ}\text{C}$ в течение 12 часов.

Также, в качестве образца сравнения, нами был подготовлен образец отмытый от экстрактивных веществ. Навеску исходного сырья массой 50 г взвешивали на весах второго класса точности, переносили в коническую колбу объемом 1 дм³ и приливали 400 см³ дистиллированной воды. Содержимое колбы тщательно перемешивали. Далее колбу ставили на предварительно разогретую печь и кипятили раствор в течение 15 минут. По истечении указанного времени, горлышко колбы закрывали марлей и сливали горячий раствор. Далее содержимое колбы вновь заливали холодной дистиллированной водой объемом 400 см³, тщательно перемешивали, ставили на печь и кипятили в течение 5 минут (данную операцию проводили еще 2 раза). Образец, отмытый от экстрактивных веществ, высушивали в сушильном шкафу при $t=105^{\circ}\text{C}$ в течение 12 часов.

3.2 Определение насыпной плотности получаемых активных углей на основе

III

Цель: определить насыпную плотность полученных активных углей.

Приборы: образцы активных углей, аналитические весы четвертого класса точности, емкость с известным объемом, воронка, скальпель.

Ход анализа: для определения насыпной плотности пробу угля массой 10 г высушивают при 105°C до постоянной массы. Затем через воронку уголь засыпают в предварительно проградуированный сосуд. Избыток угля «срезают»

скальпелем в обе стороны от центра. Насыпную плотность в кг/м³ вычисляют по формуле:

$$\rho_n = \frac{m_2 - m_1}{V}, \quad (3.1)$$

где ρ_n – насыпная плотность угля, кг/м³;

m_2 – масса мерного сосуда с углем, кг;

m_1 – масса мерного сосуда, кг;

V – объем мерного сосуда, м³.

3.3 Сканирующая электронная микроскопия

Цель: получить микрофотографии образцов активированного угля для изучения морфологии поверхности.

Приборы и реактивы: образцы активных углей, сканирующий электронный микроскоп Hitachi SU1510 с детектором отраженных электронов, углеродный скотч, пластмассовый шпатель, резиновая груша.

Ход работы: на предметный столик наклеивается углеродный скотч. Поверх скотча с помощью пластмассового шпателя насыпают небольшое количество исследуемого материала. При помощи резиновой груши с поверхности столика сдувают излишки исследуемого материала. Далее столик помещается в камеру микроскопа, создается разряжение. При рабочих параметрах микроскопа (Табл. 3.1.) производят исследование морфологии поверхности анализируемого материала.

Таблица 3.1.

Параметры работы сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU1910

Параметр	Значение
Материал катода	Вольфрам
Рабочее давление	<270 Па
Ускоряющий ток	15 кВ
Эмиссионный ток	88 мкА
Рабочая дистанция	15-20 мм

3.4 Определение гранулометрического состава получаемых материалов

Цель: определить гранулометрический состав получаемых материалов после измельчения.

Приборы и реактивы: образцы исследуемых материалов, лазерный анализатор Microtrac S3500, пластмассовый шпатель, дистиллированная вода.

Ход работы: рабочую камеру лазерного анализатора Microtrac S3500 заполнить дистиллированной водой, включить циркуляцию воды, провести центровку лазерного пучка. С помощью пластмассового шпателя внести в загрузочный люк анализируемый материал, при этом контролируя необходимое количество, основываясь на показания прибора. Запустить анализ. На основании полученных гистограмм сделать вывод о гранулометрическом составе получаемых материалов.

3.5 Определение содержания водорастворимой золы в полученных активных углях на основе ШП

Цель: определить массовую долю водорастворимой золы.

Приборы: аналитические весы четвертого класса точности, конические колбы на 250 см³, стеклянные воронки, мерный цилиндр, фильтр «синяя лента», электропечь, образцы углей, дистиллированная вода.

Ход анализа: около 5 г угля (в пересчете на сухой) взвешивают (результат взвешивания в граммах записывают до четвертого знака), помещают в коническую колбу, добавляют 200 см³ дистиллированной воды и кипятят с обратным холодильником в течение 2 часов, затем содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр в другую колбу. Остаток на фильтре промывают 50 см³ дистиллированной воды ($t=80^{\circ}\text{C}$). Фильтрат и промывные воды собирают в колбу, выпаривают в выпарительной чашке, предварительно взвешенной (результат взвешивания в граммах записывают до четвертого знака), на кипящей водяной бане и остаток сушат при 110^oC до постоянной массы.

Массовую долю водорастворимой золы (ω_1) в % вычисляют по формуле:

$$\omega_1 = \frac{m_1 * 100}{m}, \quad (3.2)$$

где m_1 – масса сухого остатка, г;

m – масса навески угля, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,02%.

3.6 Определение содержания общей золы в полученных активных углях на основе ШП

Цель: определить содержание общей золы.

Приборы: аналитические весы четвертого класса точности, фарфоровые тигли, муфель с программируемым режимом температур, эксикатор с хлоридом кальция.

Ход анализа: около 1 г угля (в пересчете на сухой) взвешивать (результат взвешивания в граммах записывают до четвертого знака) в предварительно доведенные до постоянной массы фарфоровые тигли, помещают в муфельную печь и сжигают при температуре 1000⁰С в течение 1 часа. По завершению процесса и установлению температуры в муфельной камере порядка 400-500⁰С тигли извлекают из муфеля, и помещают в эксикатор заполненный хлоридом кальция. Остывшие до комнатной температуры тигли извлекают из муфеля и взвешивают на аналитических весах (результат взвешивания записывают до четвертого знака).

Массовую долю общей золы (ω_2) в % вычисляют по формуле:

$$\omega_2 = \frac{(m_2 - m_1) - (m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} * 100\%, \quad (3.3)$$

где m_1 – масса фарфорового тигля, доведенного до постоянной массы, г;

m_2 – масса фарфорового тигля с навеской исследуемого угля, г;

m_3 – масса фарфорового тигля с навеской исследуемого угля после сжигания, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допустимое расхождение, равное 0,02%.

3.7 Определение рН водных вытяжек полученных активных углей на основе

III

Благодаря содержанию минеральных компонентов и присутствию поверхностных кислородных соединений углерода активные угли могут оказывать большое влияние на рН водных систем. Поскольку в химической и пищевой промышленности активные угли применяются для обработки многих веществ, чувствительных к значению рН, определение этой величины нередко является важным критерием при выборе необходимого активного угля [2].

Цель: определить рН водных вытяжек активных углей.

Приборы: рН-метр Mettler Toledo S20 Seven Easy, технические весы второго класса точности, конические колбы на 250 см³, воронки, мерная колба на 100 см³, бумажные фильтры «синяя лента», обратные холодильники, электропечь, дистиллированная вода.

Ход анализа: около 10 г анализируемого угля (в пересчете на сухой уголь) взвешивают (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака), помещают в колбу, добавляют 100 см³ дистиллированной воды и кипятят в течение 3 минут, закрыв колбу пробкой с обратным холодильником. Затем содержимое колбы быстро фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», отбросив первые порции фильтрата. Фильтрат охлаждают и определяют его рН.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение равное 0,2.

3.8 Построение кинетических кривых сорбции красителя (метиленовый голубой)

Цель: изучить кинетику адсорбции красителя (метиленового голубого) из водного раствора, построить кинетические кривые адсорбции.

Приборы и реактивы: аналитические весы четвертого класса точности, образцы активных углей, стандартный раствор метиленового голубого с концентрацией $0,04 \text{ г/дм}^3$, конические колбы на 150 см^3 с притертым шлифом, мерные колбы на 50 см^3 , пипетка Мора на 25 см^3 , система вакуумной фильтрации, фильтр Шотта 2 класса (40-100 мкм), спектрофотометр SPECORD 210 PLUS, стеклянные кюветы с толщиной слоя 10 мм, дистиллированная вода.

Ход анализа:

1. Построение градуировочного графика.

Из стандартного раствора метиленового голубого последовательным разбавлением приготовить серию растворов известной концентрации. Эталонный раствор средней концентрации пометить в кювету и измерить его оптическую плотность в интервале от 500 нм до 700 нм против дистиллированной воды. По полученным данным определить аналитическую длину волны. При определенной аналитической длине волны измерить оставшиеся растворы и построить градуировочный график в координатах $A=f(C)$.

2. Построение кинетических кривых поглощения метиленового голубого.

Углеродный материал массой $0,06 \pm 0,0001 \text{ г}$ (массу углеродного материала записать до четвертого десятичного знака) поместить в конические колбы на 150 см^3 , прилить 50 см^3 стандартного раствора метиленового голубого с концентрацией $0,04 \text{ г/дм}^3$, перемешать. Содержимое колб выдерживают в течение 3 часов и показания оптической плотности снимают через 15 мин, а затем через каждые 30 мин предварительно фильтруя полученную суспензию через фильтр Шотта 2 класса (40-100 мкм). По показаниям оптической плотности рассчитывают:

1. Остаточную концентрацию метиленового голубого в растворе:

$$C = \frac{A - 0,0291}{175,48}, \quad (3.4)$$

где C – остаточная концентрация метиленового голубого, г/дм³;

A – оптическая плотность.

2. Предельную сорбцию красителя из раствора:

$$\Gamma = \frac{(C_{ст} - C) * V_p}{m}, \quad (3.5)$$

где Γ – предельная сорбция, г/г сырья;

$C_{ст}$ – концентрация стандартного раствора метиленового голубого, г/дм³;

C – остаточная концентрация метиленового голубого в растворе после сорбции, г/дм³;

m – масса углеродного материала, г;

V_p – объем стандартного раствора метиленового голубого, дм³.

По полученным данным строят кинетические кривые поглощения метиленового голубого в координатах $\Gamma=f(t)$.

3.9 Определение площади удельной поверхности по сорбции красителя (метиленовой голубой)

Цель: определить площадь удельной поверхности по сорбции красителя (метиленовой голубой).

Приборы и реактивы: аналитические весы четвертого класса точности, образцы активных углей, стандартный раствор метиленового голубого с концентрацией 0,1 г/дм³, конические колбы на 150 см³ с притертым шлифом, мерные колбы на 50 см³, система вакуумной фильтрации, фильтр Шотта 2 класса (40-100 мкм), спектрофотометр SPECORD 210 PLUS, стеклянные кюветы с толщиной слоя 10 мм, дистиллированная вода.

Ход анализа: углеродный материал массой 0,06±0,0001 г (массу углеродного материала записать до четвертого десятичного знака) поместить в конические колбы на 150 см³, прилить 50 см³ стандартного раствора

метиленового голубого с концентрацией $0,1 \text{ г/дм}^3$, перемешать. Содержимое колб выдерживают в течение 24 часов, периодически перемешивая. Через 24 часа суспензии фильтруют через фильтр Шотта 2 класса (40-100 мкм) в чистые сухие пробирки. Подобрав разбавление, измеряют оптическую плотность растворов против дистиллированной воды. По показаниям оптической плотности рассчитывают:

1. Остаточную концентрацию метиленового голубого в растворе:

$$C = \frac{A - 0,0291}{175,48}, \quad (3.6)$$

где C – остаточная концентрация метиленового голубого, г/дм^3 ;

A – оптическая плотность.

2. Максимальную сорбцию красителя из раствора:

$$\Gamma_{\max} = \frac{(C_{\text{ст}} - C) * V_p}{m * M}, \quad (3.7)$$

где Γ_{\max} – максимальная сорбция, моль/г сырья;

$C_{\text{ст}}$ – концентрация стандартного раствора метиленового голубого, г/дм^3 ;

C – остаточная концентрация метиленового голубого в растворе после сорбции, г/дм^3 ;

V_p – объем стандартного раствора метиленового голубого, дм^3 ;

m – масса углеродного материала, г;

M – молярная масса метиленового голубого, $319,85 \text{ г/моль}$.

3. Площадь удельной поверхности углеродного материала:

$$S_{\text{уд}} = \Gamma_{\max} * N_a * W_0, \quad (3.8)$$

где $S_{\text{уд}}$ – площадь удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$;

Γ_{\max} – максимальная сорбция красителя, моль/дм³;

N_a – число Авогадро, $6,022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$;

W_0 – площадь занимаемая одной молекулой метиленового голубого, $106 * 10^{-20} \text{ м}^2$ [63].

3.10 Определение площади удельной поверхности по сорбции бензола

Цель: определить площадь удельной поверхности образцов активных углей.

Приборы и реактивы: аналитические весы четвертого класса точности, образцы активных углей, стандартный раствор бензола с концентрацией 56,63 г/дм³, конические колбы с притертой пробкой объемом 150 см³, газовый хроматограф Agilent 7890А с пламенно-ионизационным детектором, колонка низкой полярности HP-5ms (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм, рабочий диапазон температур -60-350⁰С).

Ход анализа:

1. Построение градуировочного графика.

Готовят серию градуировочных растворов бензола с концентрациями 1, 1,5 и 2,0 г/дм³. Растворы помещают в виалы для хроматографирования и хроматографируют при следующих параметрах работы хроматографа (Табл. 3.2.):

Таблица 3.2.

Параметры работы хроматографа

Автосемплер	V _a = 1 мкл
Газ-носитель	Азот (чистота 99,999%)
Испаритель	Температура: 200 ⁰ С Давление: 14,444 psi Поток обдува септы: 3 см ³ /мин Общий поток: 139,5 см ³ /мин Режим работы: Split Деление потока: 90:1 Экономия газа: поток 15 см ³ /мин через 2 минуты после начала анализа
Колонка	Поток: 1,5 см ³ /мин Давление: 14,744 psi Средняя скорость продвижения разделяемых компонентов: 34,483 см/сек Мертвое время: 1,45 мин
Термостат колонки	Градиентный режим 40-60 ⁰ С (5 ⁰ С/мин)
Детектор	Температура: 200 ⁰ С Поток Н ₂ : 30 см ³ /мин Поток воздуха: 300 см ³ /мин Поток N ₂ : 25 см ³ /мин

По полученным данным значений площадей пиков построить градуировочный график в координатах $S=f(C)$.

2. Определение площади удельной поверхности образцов активных углей.

Углеродный материал массой $0,02 \pm 0,0001$ г поместить в конические колбы, прилить 20 см^3 стандартного спиртового раствора бензола с концентрацией $56,63 \text{ г/дм}^3$, перемешать. Содержимое колбы выдерживают в течение 24 часов, периодически перемешивая суспензию. Через 24 часа растворы разбавляют в 19 раз, хроматографируют и определяют площадь пика, соответствующий бензолу. По значениям площадей пиков рассчитывают:

1. Остаточную концентрацию бензола в растворе:

Рассчитывается программой обработки данных ChemStation.

2. Максимальную сорбцию бензола из раствора:

$$\Gamma_{\max} = \frac{(C_{\text{ст}} - C) * V_p}{m * M}, \quad (3.9)$$

где Γ_{\max} – предельная сорбция, моль/г;

$C_{\text{ст}}$ – концентрация стандартного спиртового раствора бензола, г/дм^3 ;

C – остаточная концентрация бензола в растворе после сорбции, г/дм^3 ;

m – масса углеродного материала, г;

M – молярная масса бензола, г/моль;

V_p – объем стандартного спиртового раствора бензола, дм^3 .

3. Площадь поверхности углеродного материала:

$$S_{\text{уд}} = \Gamma_{\max} * N_a * W_0, \quad (3.10)$$

где $S_{\text{уд}}$ – площадь удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$;

Γ_{\max} – максимальная сорбция бензола, моль/ дм^3 ;

N_a – число Авогадро, $6,022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$;

W_0 – площадь занимаемая одной молекулой бензола, $49 \times 10^{-20} \text{ м}^2$ [64].

3.11 Определение электрокинетического потенциала полученных активных углей

Цель: определить величину электрокинетического потенциала полученных активных углей.

Приборы и реактивы: образцы активных углей, бидистиллированная вода, одноразовые медицинские шприцы с резиновым наконечником на ведущем поршне объемом 5 см³, система вакуумной фильтрации, фильтр Шотта 0 класса (160-250 мкм), весы второго класса точности, анализатор MALVERN ZETASIZER NANO ZS, кювета DTS1060C clear disposable zeta cell.

Ход анализа: навеску исследуемого материала массой 0,5 г взвесить на весах второго класса точности, количественно перенести в пенициллиновый пузырек и прилить 10 см³ бидистиллированной воды, взболтать и оставить на 15 минут. Через 15 минут, полученную суспензию отфильтровать через фильтр Шотта 0 класса (160-250 мкм). Полученный фильтрат, для удобства заполнения кюветы, набрать в шприц. Из шприца фильтрат поместить в кювету и измерить электрокинетический потенциал.

* Так как анализатор MALVERN ZETASIZER NANO ZS определяет электрокинетический потенциал по методу динамического светорассеивания, концентрация электролита в дисперсионной среде должна быть не менее 10⁻³ моль/дм³. В данном анализе, электролитом служат продукты гидролиза анализируемых образцов.

4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1 Активные угли на основе шляпок подсолнечника масличного

Полученные образцы активных углей представляют собой твердые, сыпучие вещества от темно-коричневого до черного цвета.

В зависимости от концентрации раствора модификатора, на 1 грамм исходного сырья приходилось (табл. 4.1.):

Таблица 4.1.

Количество модификатора на 1 грамм исходного сырья

№ п/п	Модификатор	Концентрация раствора модификатора	Масса модификатора г/г сырья
1.	HNO ₃	1 моль/дм ³	0.504
2.		3 моль/дм ³	1.512
3.		10 моль/дм ³	5.041
4.	H ₂ SO ₄	1 моль/дм ³	0.785
5.		3 моль/дм ³	2.354
7.	HCl	1 моль/дм ³	0.292
8.		3 моль/дм ³	0.875
9.		10 моль/дм ³	2.916
10.	H ₃ PO ₄	1 моль/дм ³	0.773
11.		3 моль/дм ³	2.351
12.		10 моль/дм ³	7.839
13.	H ₂ O ₂	1 моль/дм ³	0.272
14.		3 моль/дм ³	0.816
15.		10 моль/дм ³	2.721
16.	Na ₂ ЭДТА	0.1 моль*экв/дм ³	0.149
17.		0.3 моль*экв/дм ³	0.447
18.		0.5 моль*экв/дм ³	0.744

Образец, отмытый от экстрактивных веществ, представлял собой твердый, сыпучий материал светло-коричневого цвета.

Также, в качестве материалов сравнения, нами использовался бурый уголь (Анадырское бурогольное месторождение, Чукотский Автономный Округ) и активированный уголь марки БАУ.

4.2 Насыпная плотность получаемых активных углей

Насыпная плотность – показатель, который используется для расчета транспортных характеристик. Чем меньше насыпная плотность, тем больший объем будет занимать конечный продукт в перевозимой таре и наоборот. Также изменение насыпной плотности может косвенно указывать на увеличение пористости в получаемых активных углях, в зависимости от обработки.

В таблице 4.2. представлены значения насыпной плотности получаемых активных углей.

Насыпная плотность получаемых активных углей при $t=24^{\circ}\text{C}$ ($p=0,95$, $n=3$)

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, $^{\circ}\text{C}$	Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, $^{\circ}\text{C}$	Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
1.	1M HNO ₃	200	0,318±0,005	25.	3M HCl	200	0,199±0,014
2.		350	0,296±0,016	26.		350	0,271±0,027
3.		500	0,302±0,010	27.		500	0,294±0,035
4.		650	0,319±0,007	28.		650	0,319±0,020
5.	3M HNO ₃	200	0,302±0,018	29.	10M HCl	200	0,341±0,024
6.		350	0,289±0,020	30.		350	0,332±0,008
7.		500	0,254±0,012	31.		500	0,312±0,005
8.		650	0,309±0,015	32.		650	0,349±0,021
9.	10M HNO ₃	200	0,303±0,015	33.	1M H ₃ PO ₄	200	0,259±0,041
10.		350	0,289±0,005	34.		350	0,323±0,023
11.		500	0,316±0,024	35.		500	0,330±0,007
12.		650	0,332±0,032	36.		650	0,335±0,044
13.	1M H ₂ SO ₄	200	0,435±0,025	37.	3M H ₃ PO ₄	200	0,275±0,022
14.		350	0,381±0,039	38.		350	0,281±0,032
15.		500	0,414±0,014	39.		500	0,325±0,004
16.		650	0,420±0,002	40.		650	0,348±0,006
17.	3M H ₂ SO ₄	200	0,278±0,052	41.	10M H ₃ PO ₄	200	0,301±0,008
18.		350	0,497±0,036	42.		350	0,315±0,021
19.		500	0,546±0,054	43.		500	0,327±0,034
20.		650	0,657±0,009	44.		650	0,369±0,021
21.	1M HCl	200	0,376±0,007	45.	1M H ₂ O ₂	200	0,211±0,033
22.		350	0,361±0,015	46.		350	0,293±0,008
23.		500	0,311±0,031	47.		500	0,332±0,009
24.		650	0,307±0,014	48.		650	0,361±0,002

Таблица 4.2. (продолжение)

Насыпная плотность получаемых активных углей при $t=24^{\circ}\text{C}$ ($p=0,95$, $n=3$)

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, $^{\circ}\text{C}$	Насыпная плотность, г/см^3	№ п/п	Концентрация модификатора	Насыпная плотность, г/см^3
49.	3M H ₂ O ₂	200	0,188±0,022	73.	Анадырское бурогольное месторождение	0,883±0,015
50.		350	0,192±0,005	74.	Исходное сырье обработанное дистиллированной водой	0,185±0,026
51.		500	0,242±0,003	75.	Исходное сырье	0,691±0,019
52.		650	0,261±0,005	76.	Уголь БАУ	0,447±0,005
53.	10M H ₂ O ₂	200	0,224±0,015			
54.		350	0,181±0,022			
55.		500	0,170±0,004			
56.		650	0,206±0,022			
57.	0.1N Na ₂ ЭДТА	200	0,218±0,032			
58.		350	0,269±0,019			
59.		500	0,311±0,011			
60.		650	0,328±0,008			
61.	0.3N Na ₂ ЭДТА	200	0,223±0,022			
62.		350	0,297±0,012			
63.		500	0,327±0,009			
64.		650	0,391±0,015			
65.	0.5N Na ₂ ЭДТА	200	0,273±0,023			
66.		350	0,306±0,020			
67.		500	0,377±0,009			
68.		650	0,405±0,021			
69.	Исходное сырье без модификации	200	0,143±0,019			
70.		350	0,165±0,016			
71.		500	0,184±0,021			
72.		650	0,315±0,017			

Из данных таблицы 4.2. видно, что изменение насыпной плотности имеет колебательный характер.

Для образцов обработанных растворами азотной кислоты, а также 1М раствором серной кислоты отмечена следующая закономерность: насыпная плотность при температуре карбонизации 350⁰С меньше, чем при температуре карбонизации 200⁰С. С увеличением температуры карбонизации, для данного ряда образцов, значение насыпной плотности образцов увеличивается.

Для образцов обработанных растворами 10М соляной кислоты и 10М перекиси водорода отмечена следующая закономерность: значение насыпной плотности уменьшается при температурах карбонизации 200, 350 и 500⁰С с последующим увеличением при температуре карбонизации в 650⁰С.

Для всех остальных образцов отмечено увеличение величины насыпной плотности с ростом концентрации модификатора и температуры карбонизации.

Рассматривая данные таблицы 4.2 можно сказать, что значения насыпной плотности получаемых нами образцов меньше:

1. по сравнению с бурым углем из Анадырского бурогоугольного месторождения в 2,9 раз;
2. по сравнению с исходным сырьем в 2,3 раза;
3. по сравнению с углем марки БАУ в 1,5 раза.

На рисунке 4.1. графически представлено изменение значения насыпной плотности получаемых образцов.

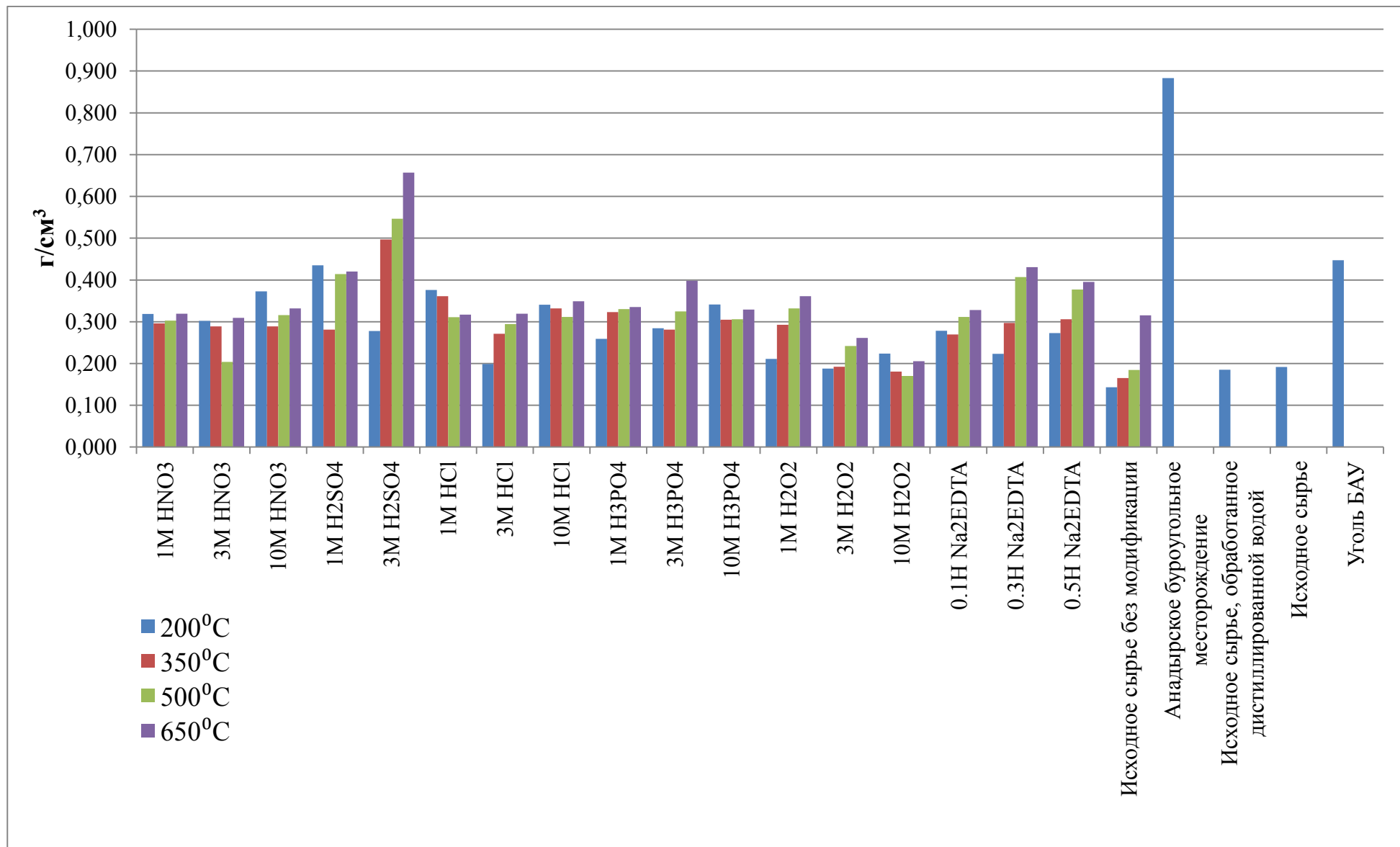


Рис. 4.1. Изменение насыпной плотности получаемых образцов в зависимости от концентрации модификатора и температуры карбонизации

4.3 Содержание общей и водорастворимой золы в получаемых активных углях

Количественное содержание золы, как общей, так и водорастворимой является важным показателем. Большое содержание минеральных компонентов в используемом для сорбционных целей угле может мешать взаимодействию сорбатов с активными центрами на поверхности угля, катионы поливалентных металлов, а так же их оксиды, могут выступать в качестве катализаторов и приводить к изменению сорбируемых органических молекул, зольные компоненты могут мешать проникновению сорбатов в поры углей.

В таблице 4.3. представлено количественное содержание общей и водорастворимой золы в получаемых углях, а также в образцах сравнения.

Таблица 4.3.

Содержание общей и водорастворимой зола ($p=0,95$, $n=3$)

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	Общая зола, % масс	Водорастворимая зола, % масс	№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	Общая зола, % масс	Водорастворимая зола, % масс
1.	1М HNO ₃	200	2,48±0,025	1,35±0,024	25.	3М HCl	200	2,52±0,032	1,02±0,095
2.		350	6,32±0,102	3,05±0,032	26.		350	3,94±0,051	2,15±0,018
3.		500	9,54±0,051	7,10±0,051	27.		500	4,77±0,084	2,99±0,112
4.		650	12,45±0,057	9,52±0,024	28.		650	6,18±0,065	4,18±0,152
5.	3М HNO ₃	200	3,81±0,151	2,54±0,124	29.	10М HCl	200	1,16±0,032	0,94±0,025
6.		350	7,25±0,132	5,18±0,056	30.		350	4,32±0,032	2,18±0,018
7.		500	11,27±0,081	9,73±0,022	31.		500	5,56±0,024	3,61±0,018
8.		650	15,15±0,032	10,68±0,105	32.		650	7,08±0,084	4,89±0,025
9.	10М HNO ₃	200	9,16±0,152	5,45±0,020	33.	1М H ₃ PO ₄	200	1,92±0,025	1,02±0,025
10.		350	13,01±0,015	8,24±0,144	34.		350	2,06±0,125	1,25±0,018
11.		500	13,58±0,023	10,49±0,025	35.		500	2,12±0,018	1,84±0,035
12.		650	19,24±0,198	13,52±0,025	36.		650	2,18±0,015	1,95±0,026
13.	1М H ₂ SO ₄	200	3,71±0,021	2,15±0,014	37.	3М H ₃ PO ₄	200	2,18±0,025	1,24±0,034
14.		350	6,64±0,051	5,58±0,022	38.		350	2,26±0,120	1,67±0,025
15.		500	9,93±0,038	7,64±0,018	39.		500	2,33±0,025	1,85±0,025
16.		650	14,29±0,049	10,28±0,019	40.		650	2,51±0,038	1,97±0,025
17.	3М H ₂ SO ₄	200	4,29±0,024	3,52±0,022	41.	10М H ₃ PO ₄	200	2,61±0,025	1,63±0,145
18.		350	10,59±0,184	7,80±0,024	42.		350	2,78±0,044	1,79±0,016
19.		500	17,35±0,115	12,25±0,025	43.		500	2,89±0,022	1,90±0,025
20.		650	18,94±0,025	15,36±0,105	44.		650	2,98±0,018	2,01±0,018
21.	1М HCl	200	3,60±0,025	1,95±0,032	45.	1М H ₂ O ₂	200	3,58±0,025	2,58±0,025
22.		350	5,81±0,105	2,85±0,025	46.		350	10,87±0,054	6,85±0,023
23.		500	8,21±0,015	5,63±0,025	47.		500	13,61±0,184	9,48±0,017
24.		650	10,88±0,152	8,24±0,088	48.		650	18,29±0,024	14,41±0,019

Таблица 4.3. (продолжение)

Содержание общей и водорастворимой золы ($p=0,95$, $n=3$)

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	Общая зола, % масс	Водорастворимая зола, %масс	№ п/п	Концентрация модификатора	Общая зола, % масс	Водорастворимая зола, %масс
49.	3М H ₂ O ₂	200	4,82±0,022	2,07±0,028	73.	Анадырское бурогольное месторождение	21,05±0,184	13,15±0,087
50.		350	12,13±0,018	6,51±0,024	74.	Исходное сырье обработанное дистиллированной водой	3,25±0,084	2,14±0,024
51.		500	17,02±0,154	10,96±0,025	75.	Исходное сырье	7,91±0,025	6,15±0,054
52.		650	21,20±0,055	18,44±0,025	76.	Уголь БАУ	6,85±0,025	4,24±0,026
53.	10М H ₂ O ₂	200	10,93±0,012	5,34±0,055				
54.		350	18,16±0,105	9,99±0,026				
55.		500	22,27±0,018	15,96±0,025				
56.		650	27,59±0,084	18,98±0,018				
57.	0.1Н Na ₂ ЭДТА	200	1,34±0,025	0,81±0,024				
58.		350	6,91±0,035	4,54±0,025				
59.		500	11,53±0,024	7,26±0,025				
60.		650	12,53±0,018	8,38±0,025				
61.	0.3Н Na ₂ ЭДТА	200	2,06±0,125	0,98±0,035				
62.		350	7,69±0,025	5,24±0,124				
63.		500	11,72±0,035	8,25±0,012				
64.		650	13,68±0,036	10,25±0,024				
65.	0.5Н Na ₂ ЭДТА	200	2,71±0,015	1,12±0,035				
66.		350	11,69±0,055	7,51±0,018				
67.		500	12,54±0,065	9,23±0,025				
68.		650	14,43±0,044	10,94±0,025				
69.	Исходное сырье без модификации	200	5,90±0,052	3,49±0,025				
70.		350	12,83±0,035	7,33±0,024				
71.		500	16,29±0,025	11,25±0,018				
72.		650	18,73±0,025	15,24±0,025				

Рассматривая таблицу 4.3. видно, что все образцы, карбонизированные при 200°C с предварительной модификацией и без нее, кроме образца модифицированного $10\text{M H}_2\text{O}_2$ и подвергнутого карбонизации при 200°C , содержат меньшее количество общей и водорастворимой золы. Это может быть связано с образованием большего количества водорастворимых соединений, которые вымываются из сырья в процессе отмывания конечного продукта после температурной обработки.

При последующем увеличении температуры карбонизации происходит выгорание углеродной составляющей исходного сырья, её окисление под действием окисляющих агентов, что ведет к уменьшению содержания углерода в конечном продукте и, как следствие, увеличение содержания общей и водорастворимой золы.

Для образцов модифицированных растворами фосфорной кислоты отмечено самое маленькое содержание общей (до 3% при модификации $10\text{M H}_3\text{PO}_4$ и карбонизации при 650°C) и водорастворимой (до 2,5% при модификации $10\text{M H}_3\text{PO}_4$ и карбонизации при 650°C) золы.

Самое большое содержание общей и водорастворимой золы отмечено для образца, где модификатором выступала $10\text{M H}_2\text{O}_2$ и температура карбонизации составила 650°C – 22,59% и 18,98% соответственно.

Для всех образцов прослеживается закономерность увеличения содержания общей и водорастворимой золы в зависимости от концентрации модификатора и температуры карбонизации – с ростом концентрации модификатора и температуры карбонизации содержание общей и водорастворимой золы растет.

Графическое представление изменения содержания общей и водорастворимой золы представлено на рисунке 4.2.

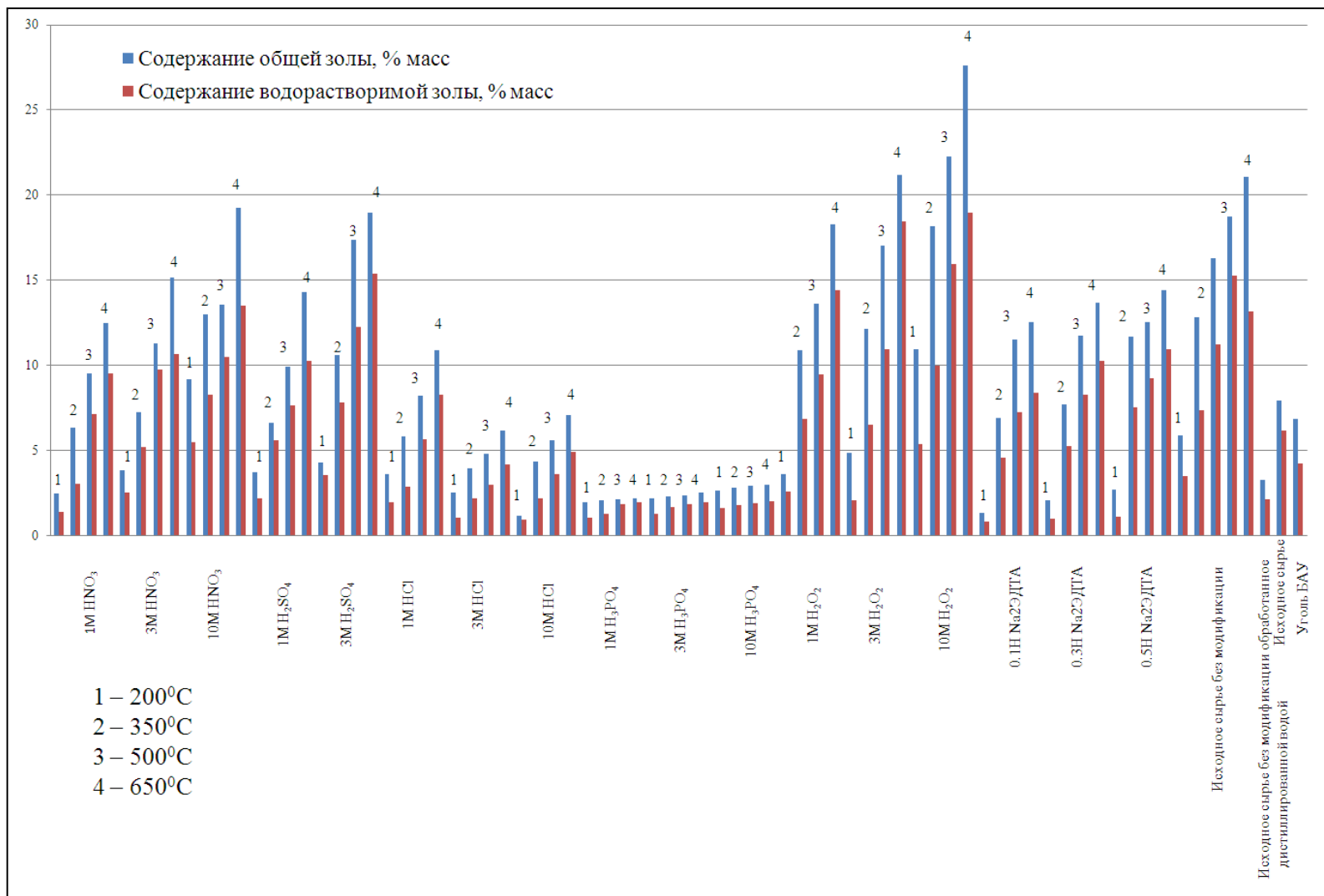


Рис. 4.2. Изменение содержания общей и водорастворимой золы в получаемых образцах в зависимости от концентрации модификатора и температуры карбонизации

4.4 Гранулометрический состав получаемых активных углей

Гранулометрический показатель является важным в том отношении, что чем меньше размер частиц, участвующих в сорбционном процессе, тем более быстро и полно будет идти сорбция. Так же при выборе сорбентов с тем или иным размером частиц необходимо учитывать влияние этих частиц на технологические процессы (протекание жидкости, прохождение газов), чем меньше размер – тем медленнее проходит жидкость/газ через слой сорбента. Если использовать сорбенты с очень маленьким размером частиц, то жидкость/газ могут проходить через сорбирующий слой бесконечно долго, что является невыгодным в экономическом плане при очистке отходящих газов или сточных вод, а если частицы будут большими – газы или жидкости будут «пролетать» через слой сорбента не очищаясь от загрязнителей.

В таблице 4.4. представлены данные по среднему размеру частиц получаемых материалов.

Таблица 4.4.

Гранулометрический состав получаемых активных углей

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	Средний размер, мкм	№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	Средний размер, мкм
1.	1М HNO ₃	200	722,60	25.	3М HCl	200	118,90
2.		350	122,20	26.		350	196,90
3.		500	244,50	27.		500	132,20
4.		650	117,00	28.		650	135,20
5.	3М HNO ₃	200	396,70	29.	10М HCl	200	87,50
6.		350	81,37	30.		350	121,50
7.		500	265,90	31.		500	256,20
8.		650	553,30	32.		650	259,80
9.	10М HNO ₃	200	84,23	33.	1М H ₃ PO ₄	200	376,70
10.		350	116,00	34.		350	132,40
11.		500	88,92	35.		500	272,90
12.		650	139,30	36.		650	249,30
13.	1М H ₂ SO ₄	200	202,70	37.	3М H ₃ PO ₄	200	262,60
14.		350	122,90	38.		350	137,60
15.		500	113,90	39.		500	111,10
16.		650	180,10	40.		650	209,90
17.	3М H ₂ SO ₄	200	501,70	41.	10М H ₃ PO ₄	200	319,30
18.		350	130,20	42.		350	207,40
19.		500	400,10	43.		500	342,60
20.		650	142,80	44.		650	198,10
21.	1М HCl	200	209,80	45.	1М H ₂ O ₂	200	317,00
22.		350	193,30	46.		350	112,90
23.		500	138,70	47.		500	243,80
24.		650	108,10	48.		650	85,98

Таблица 4.4. (продолжение)

Гранулометрический состав получаемых активных углей

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	Средний размер, мкм	№ п/п	Концентрация модификатора	Средний размер, мкм
49.	3М Н ₂ О ₂	200	773,20	73.	Анадырское бурогольное месторождение	295,60
50.		350	94,77	74.	Исходное сырье обработанное дистиллированной водой	632,20
51.		500	94,02	75.	Исходное сырье	1500,00
52.		650	72,79	76.	Уголь БАУ	127,00
53.	10М Н ₂ О ₂	200	125,60			
54.		350	79,24			
55.		500	79,59			
56.		650	44,80			
57.	0.1Н Na ₂ ЭДТА	200	383,80			
58.		350	128,20			
59.		500	142,20			
60.		650	143,30			
61.	0.3Н Na ₂ ЭДТА	200	306,50			
62.		350	106,20			
63.		500	436,00			
64.		650	344,40			
65.	0.5Н Na ₂ ЭДТА	200	339,90			
66.		350	73,96			
67.		500	300,70			
68.		650	331,30			
69.	Исходное сырье без модификации	200	200,30			
70.		350	40,11			
71.		500	126,30			
72.		650	62,36			

Из данных, представленных в таблице 4.4., видно что:

1. При температуре карбонизации 200°C средний размер частиц колеблется от 84,23 до 773,20 мкм;
2. При температуре карбонизации 350°C средний размер частиц колеблется от 40,11 до 207,40 мкм;
3. При температуре карбонизации 500°C средний размер частиц колеблется от 79,59 до 436 мкм;
4. При температуре карбонизации 650°C средний размер частиц колеблется от 44,80 до 553 мкм.

4.5 Микрофотографии СЭМ

Морфология поверхности частицы сорбента позволяет заранее сделать предположение, насколько эффективен будет тот или иной сорбент для выбранных целей.

Нами были получены микрофотографии поверхности получаемых материалов (рис. 4.3. – 4.6.).

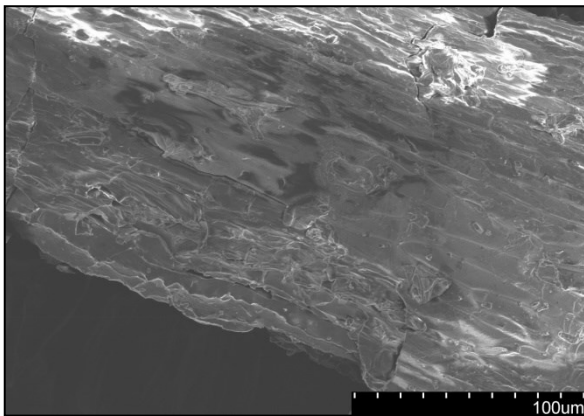


Рис. 4.3. Образец Исходное сырье без модификации при температуре карбонизации 200°C (x500)

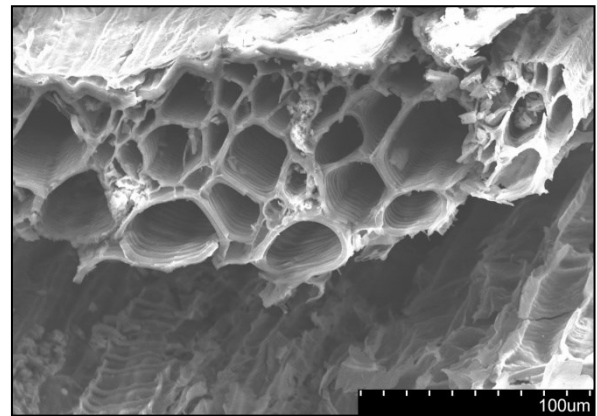


Рис. 4.4. Образец, обработанный 3M H_2O_2 при температуре карбонизации 350°C (x500)

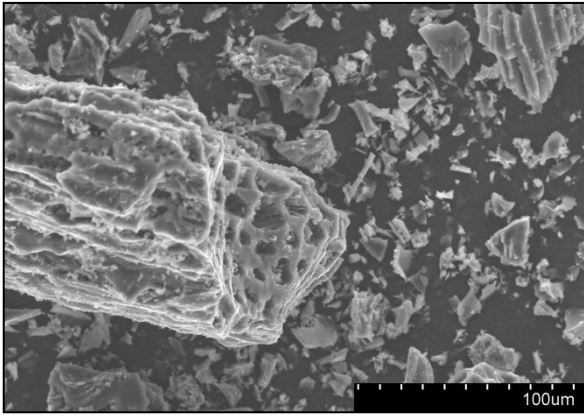


Рис. 4.5. Образец, обработанный 1М H_2SO_4 при температуре карбонизации $500^{\circ}C$ (x500)

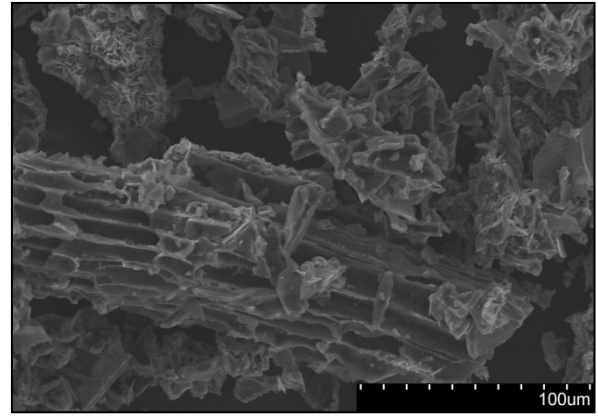


Рис. 4.6. Образец, обработанный 1М H_3PO_4 при температуре карбонизации $650^{\circ}C$ (x500)

На микрофотографиях видно, что при температуре карбонизации в $200^{\circ}C$ конечный материал сохраняет волокнистую структуру исходного сырья вне зависимости от концентрации и вида модификатора. При температурах $350-500^{\circ}C$ происходит «вскрытие» внутренних полостей исходного сырья и материал становится пористым, причем с увеличением температуры происходит «вскрытие» внутренних пор, заключенных в макропорах. При температуре карбонизации в $650^{\circ}C$ происходит разрушение структуры исходного растительного сырья.

4.6 Электрокинетический потенциал получаемых углей

Изменение величины электрокинетического потенциала является важной характеристикой при рассмотрении устойчивости дисперсных систем, а так же позволяет рассматривать вариант ионообменного механизма сорбционных процессов.

Значения электрокинетического потенциала получаемых активных углей представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5.

Электрокинетический потенциал получаемых активных углей ($\rho=0,95$, $n=3$)

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	ξ-потенциал, мВ	Напряжение, В	№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	ξ-потенциал, мВ	Напряжение, В
1.	1М HNO ₃	200	-11,80±0,212	149	25.	3М HCl	200	-0,09±0,118	149
2.		350	-20,50±2,690		26.		350	-5,98±1,260	
3.		500	-6,44±1,710		27.		500	-8,89±0,375	
4.		650	-11,10±0,212		28.		650	-3,82±1,670	
5.	3М HNO ₃	200	-11,60±2,860		29.	10М HCl	200	-17,50±0,240	
6.		350	-17,50±1,770		30.		350	-16,30±1,180	
7.		500	-10,70±1,010		31.		500	-5,24±1,510	
8.		650	-21,10±0,950		32.		650	-12,60±1,200	
9.	10М HNO ₃	200	-15,90±1,410		33.	1М H ₃ PO ₄	200	-5,36±1,070	
10.		350	-10,70±2,330		34.		350	-3,76±1,610	
11.		500	-19,80±2,190		35.		500	-3,37±0,2190	
12.		650	-11,50±3,590		36.		650	-10,30±0,310	
13.	1М H ₂ SO ₄	200	-7,49±1,440		37.	3М H ₃ PO ₄	200	-6,82±1,780	
14.		350	-11,10±1,150		38.		350	-3,99±0,495	
15.		500	-15,50±0,141		39.		500	-0,91±0,024	
16.		650	-5,78±0,148		40.		650	-4,99±0,552	
17.	3М H ₂ SO ₄	200	-14,40±1,520		41.	10М H ₃ PO ₄	200	-4,93±0,453	
18.		350	-11,80±0,240		42.		350	-0,16±0,227	
19.		500	-11,10±3,920		43.		500	-8,69±0,898	
20.		650	-8,54±1,240		44.		650	-5,46±0,495	
21.	1М HCl	200	-4,40±1,870		45.	1М H ₂ O ₂	200	-7,95±1,070	
22.		350	-13,90±0,350		46.		350	-13,60±0,424	
23.		500	-7,10±0,240		47.		500	-12,90±1,410	
24.		650	-4,89±0,983		48.		650	-15,90±0,024	

Таблица 4.5. (продолжение)

Электрокинетический потенциал получаемых активных углей ($\rho=0,95$, $n=3$)

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	ξ-потенциал, мВ	Напряжение, В	№ п/п	Концентрация модификатора	ξ-потенциал, мВ	Напряжение, В
49.	3М H ₂ O ₂	200	-7,24±1,560	149	73.	Анадырское буроугольное месторождение	-20,40±0,990	149
50.		350	-7,58±0,523		74.	Исходное сырье обработанное дистиллированной водой	-17,40±3,960	
51.		500	-8,94±1,560		76.	Уголь БАУ	-7,84±2,520	
52.		650	-9,16±1,170					
53.	10М H ₂ O ₂	200	-7,24±1,560					
54.		350	-15,50±0,283					
55.		500	-16,30±0,141					
56.		650	-16,90±0,360					
57.	0.1Н Na ₂ ЭДТА	200	-12,80±1,520					
58.		350	-12,70±0,570					
59.		500	-14,10±0,212					
60.		650	-21,00±0,952					
61.	0.3Н Na ₂ ЭДТА	200	-18,50±2,470					
62.		350	-9,99±1,850					
63.		500	-11,70±1,410					
64.		650	-14,80±2,620					
65.	0.5Н Na ₂ ЭДТА	200	-35,20±3,520					
66.		350	-17,40±2,250					
67.		500	-11,90±0,778					
68.		650	-15,00±0,141					
69.	Исходное сырье без модификации	200	-10,80±2,140					
70.		350	-14,90±1,130					
71.		500	-12,30±1,48					
72.		650	-12,60±0,212					

Из данных, представленных в таблице 4.5., видно, что электрокинетический потенциал лежит в отрицательной области, находится в интервале $-0,09 - -35,2$ мВ, но изменяется неравномерно.

В образцы обработанных 1М и 3М HNO_3 заметен резкий скачек, по модулю, значений электрокинетического потенциала при изменении температуры карбонизации с 200°C до 350°C с последующим «провалом» и подъемом при температурах карбонизации 500°C и 650°C .

В образцах обработанных 10М HNO_3 наблюдается падение значений электрокинетического потенциала в интервале температур карбонизации $200-350^\circ\text{C}$ с резким скачком при температуре карбонизации 500°C и спадом при температуре карбонизации 650°C .

В образцах обработанных 1М H_2SO_4 наблюдается рост значений электрокинетического потенциала в интервале температур карбонизации $200-350^\circ\text{C}$ с последующим спадом в образце, карбонизированном при 650°C .

В образцах обработанных 3М раствором H_2SO_4 наблюдается уменьшение значений ξ -потенциала, по модулю, в интервале температур $200-650^\circ\text{C}$.

В образцах обработанных 1М HCl наблюдается резкое увеличение значения ξ -потенциала, по модулю, в интервале температур карбонизации $200-350^\circ\text{C}$ с последующим уменьшением значений в интервале $350-650^\circ\text{C}$.

В образцах обработанных 3М HCl наблюдается рост значений электрокинетического потенциала, по модулю, в интервале температур карбонизации $200-500^\circ\text{C}$ с последующим спадом значения ξ -потенциала при температуре карбонизации 650°C .

В образцах обработанных 10М HCl наблюдается уменьшение значений электрокинетического потенциала в интервале температур карбонизации $200-500^\circ\text{C}$ с последующим ростом при температуре карбонизации 650°C .

В образцах обработанных 1М и 3М H_3PO_4 наблюдается уменьшение значений электрокинетического потенциала в интервале температур

карбонизации 200-500⁰С с последующим ростом в образцах, карбонизованных при температуре 650⁰С.

В образцах обработанных 10М Н₃РО₄ наблюдается уменьшение ξ -потенциала, по модулю, в интервале температур карбонизации 200-350⁰С и 500-650⁰С, а в интервале температур карбонизации 350-500⁰С наблюдается увеличение значений электрокинетического потенциала.

В образцах обработанных 1М Н₂О₂ наблюдается рост значений электрокинетического потенциала в интервале температур карбонизации 200-350⁰С и 500-650⁰С, а в интервале 350-500⁰С наблюдается уменьшение значение электрокинетического потенциала, по модулю.

В образцах обработанных 3М и 10М Н₂О₂ наблюдается рост значений ξ -потенциала, по модулю, в интервале температур 200-650⁰С.

В образцах обработанных 0,1Н и 0,3Н Na₂ЭДТА наблюдается падение значений ξ -потенциала, по модулю, в интервале температур карбонизации 200-350⁰С с последующим увеличением значений, по модулю, в интервале температур карбонизации 350-650⁰С.

В образцах обработанных 0,5Н Na₂ЭДТА наблюдается падение значений ξ -потенциала, по модулю, в интервале температур карбонизации 200-500⁰С с увеличением значения электрокинетического потенциала образца, карбонизованного при 650⁰С.

В исходном сырье без предварительной обработки электрокинетический потенциал растет, по модулю, в интервале температур карбонизации 200-350⁰ и в интервале 500-650⁰С, а в интервале температур карбонизации 350-500⁰С величина электрокинетического потенциала уменьшается, по модулю.

Графическое представление изменений величины электрокинетического потенциала получаемых материалов представлено на рис. 4.7.

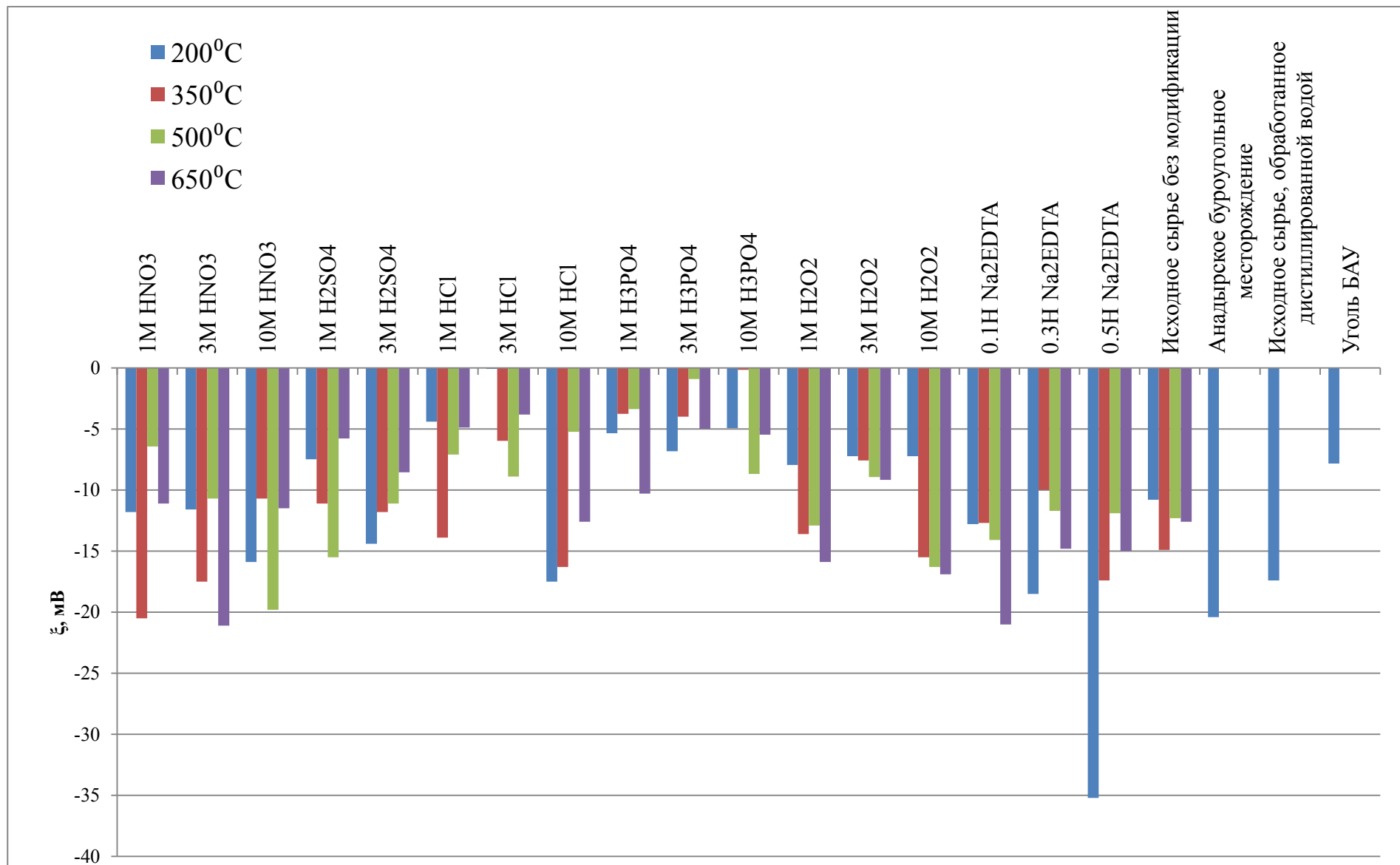


Рис. 4.7. Величина электрокинетического потенциала получаемых активных углей

4.7 рН водных вытяжек получаемых активных углей

Благодаря содержанию минеральных компонентов и присутствию поверхностных кислородных соединений углерода активные угли могут оказывать большое влияние на рН водных систем. Поскольку в химической и пищевой промышленности активные угли применяются для обработки многих веществ, чувствительных к значению рН, определение этой величины нередко является важным критерием при выборе необходимого активного угля [39].

В таблице 4.6 представлены значения величины рН растворов получаемых активных углей. Из данных таблицы можем сделать следующие выводы:

1. У всех образцов, кроме обработанных растворами ортофосфорной кислоты, с увеличением концентрации модификатора и ростом температуры карбонизации рН переходит из «кислых» значений в «щелочные»;

2. В образцах обработанных растворами ортофосфорной кислоты наблюдается уменьшение величины рН с ростом концентрации модификатора и температуры карбонизации;

3. Самые высокие значения рН наблюдается у образцов, обработанных растворами $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, что объясняется природой модификатора;

4. рН водной вытяжки образцов, подвергшихся карбонизации при 200°C , кроме предварительно обработанных 10М растворами азотной кислоты и перекиси водорода, имеют «кислые» значения;

5. При температурах карбонизации 350°C и выше, кроме образцов обработанных растворами ортофосфорной кислоты, для все образцов наблюдаются «щелочные» значения рН.

Таблица 4.6.

pH водной вытяжки получаемых активных углей ($p=0,95$, $n=3$)

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	pH	№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	pH
1.	1M HNO ₃	200	2,96±0,025	25.	3M HCl	200	3,01±0,025
2.		350	8,87±0,018	26.		350	4,89±0,025
3.		500	9,01±0,025	27.		500	5,53±0,025
4.		650	9,48±0,025	28.		650	5,93±0,025
5.	3M HNO ₃	200	2,27±0,050	29.	10M HCl	200	2,47±0,025
6.		350	8,38±0,025	30.		350	5,52±0,025
7.		500	9,18±0,035	31.		500	6,00±0,025
8.		650	9,20±0,025	32.		650	6,83±0,025
9.	10M HNO ₃	200	7,46±0,025	33.	1M H ₃ PO ₄	200	2,20±0,025
10.		350	9,00±0,025	34.		350	1,66±0,025
11.		500	9,28±0,025	35.		500	1,59±0,025
12.		650	9,52±0,018	36.		650	1,41±0,025
13.	1M H ₂ SO ₄	200	2,20±0,025	37.	3M H ₃ PO ₄	200	1,74±0,025
14.		350	5,44±0,025	38.		350	1,54±0,025
15.		500	8,48±0,025	39.		500	1,47±0,025
16.		650	8,57±0,018	40.		650	1,29±0,025
17.	3M H ₂ SO ₄	200	1,56±0,035	41.	10M H ₃ PO ₄	200	1,99±0,025
18.		350	3,77±0,018	42.		350	1,74±0,018
19.		500	5,57±0,025	43.		500	1,63±0,025
20.		650	7,15±0,025	44.		650	1,51±0,025
21.	1M HCl	200	2,37±0,025	45.	1M H ₂ O ₂	200	4,79±0,025
22.		350	5,49±0,025	46.		350	7,69±0,025
23.		500	7,74±0,025	47.		500	9,54±0,035
24.		650	8,47±0,025	48.		650	9,69±0,025

Таблица 4.6. (продолжение)

рН водной вытяжки получаемых активных углей ($p=0,95$, $n=3$)

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	рН	№ п/п	Концентрация модификатора	рН
49.	3М H ₂ O ₂	200	4,98±0,025	73.	Анадырское бурогольное месторождение	6,89±0,025
50.		350	8,49±0,025	74.	Исходное сырье обработанное дистиллированной водой	5,15±0,025
51.		500	9,56±0,025			
52.		650	9,78±0,025			
53.	10М H ₂ O ₂	200	7,80±0,025			
54.		350	8,90±0,025			
55.		500	9,39±0,025			
56.		650	9,41±0,025			
57.	0.1Н Na ₂ ЭДТА	200	4,48±0,025			
58.		350	8,44±0,025			
59.		500	9,51±0,025			
60.		650	9,70±0,025			
61.	0.3Н Na ₂ ЭДТА	200	4,69±0,025			
62.		350	9,25±0,018			
63.		500	9,94±0,025			
64.		650	10,01±0,025			
65.	0.5Н Na ₂ ЭДТА	200	4,20±0,025			
66.		350	9,45±0,025			
67.		500	9,82±0,025			
68.		650	10,03±0,025			
69.	Исходное сырье без модификации	200	6,04±0,025			
70.		350	9,02±0,025			
71.		500	9,49±0,025			
72.		650	9,67±0,025			

Графическое представление изменений величины электрокинетического потенциала получаемых материалов представлено на рис. 4.8.

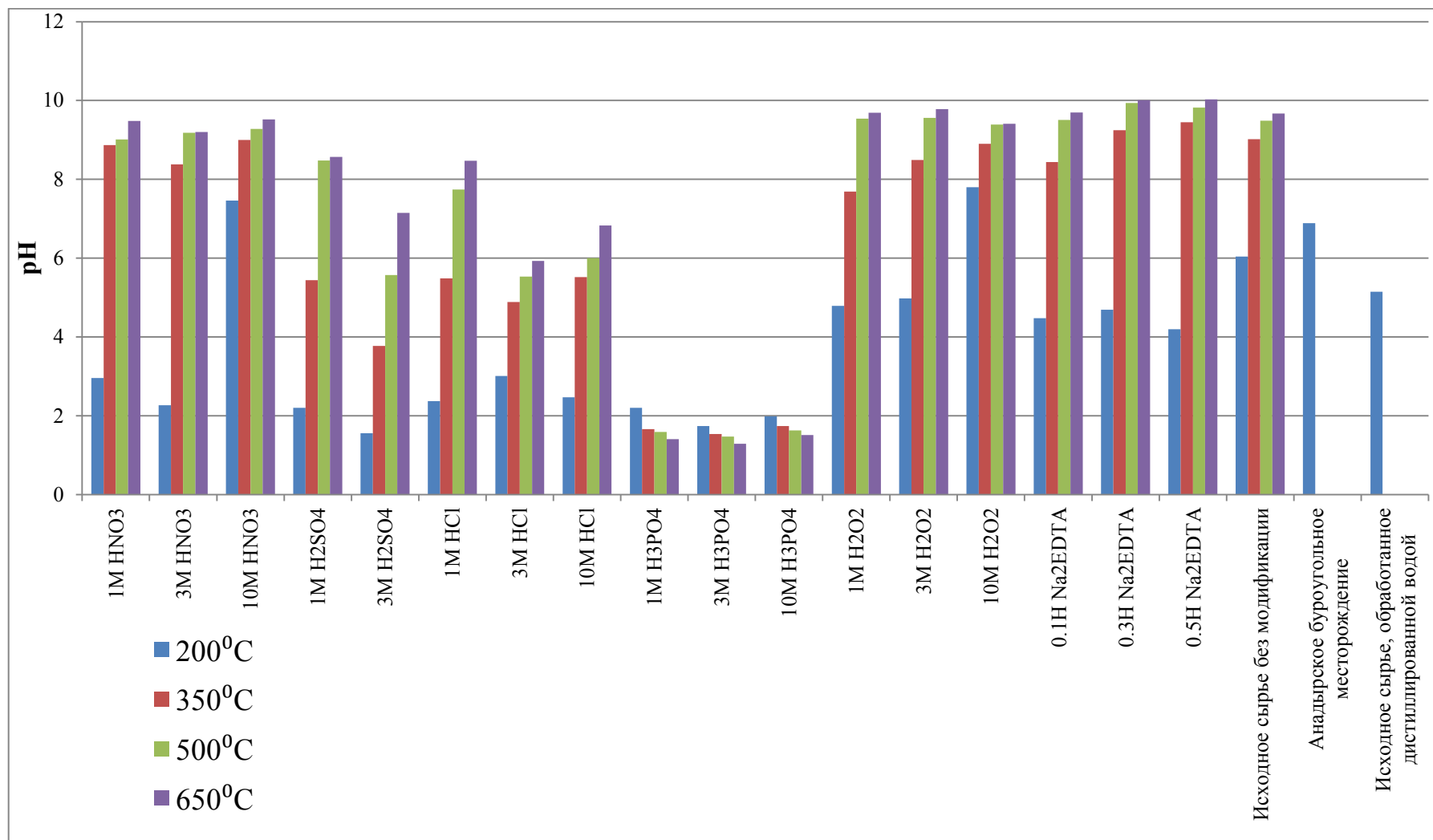


Рис. 4.8. pH водной вытяжки получаемых активных углей

4.8 Площадь поверхности получаемых активных углей по сорбции красителя (метиленовый голубой)

Метиленовый голубой относится к катионным красителям с интенсивной полосой поглощения в УФ и видимой областях спектра. По адсорбции метиленового голубого возможно не только определить величину удельной поверхности, но и провести качественную характеристику активных центров на поверхности (катион метиленового голубого предпочтительно взаимодействует с анионными группами поверхности).

В таблице 4.7. представлены данные значений площади поверхности получаемых материалов на основе сорбции катионного красителя – метиленовый голубой.

Таблица 4.7.

Площадь поверхности получаемых активных углей по сорбции красителя – метиленовой голубой ($p=0,95$, $n=3$)

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	S поверхности, м ² /г	№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	S поверхности, м ² /г
1.	1M HNO ₃	200	30,96±0,025	25.	3M HCl	200	69,97±0,025
2.		350	50,24±0,025	26.		350	33,41±0,025
3.		500	35,18±0,025	27.		500	19,30±0,018
4.		650	17,39±0,018	28.		650	18,58±0,015
5.	3M HNO ₃	200	35,08±0,025	29.	10M HCl	200	45,21±0,041
6.		350	43,39±0,024	30.		350	34,09±0,025
7.		500	25,86±0,035	31.		500	29,00±0,025
8.		650	22,35±0,025	32.		650	15,23±0,025
9.	10M HNO ₃	200	74,29±0,025	33.	1M H ₃ PO ₄	200	32,84±0,025
10.		350	68,45±0,025	34.		350	31,57±0,035
11.		500	19,85±0,015	35.		500	26,61±0,055
12.		650	37,00±0,018	36.		650	25,69±0,025
13.	1M H ₂ SO ₄	200	29,68±0,025	37.	3M H ₃ PO ₄	200	33,14±0,025
14.		350	11,37±0,025	38.		350	70,17±0,025
15.		500	13,19±0,018	39.		500	75,33±0,025
16.		650	14,17±0,018	40.		650	46,69±0,025
17.	3M H ₂ SO ₄	200	57,53±0,051	41.	10M H ₃ PO ₄	200	31,49±0,015
18.		350	21,52±0,025	42.		350	81,22±0,025
19.		500	23,11±0,025	43.		500	48,09±0,025
20.		650	26,16±0,035	44.		650	61,37±0,025
21.	1M HCl	200	40,51±0,025	45.	1M H ₂ O ₂	200	26,57±0,025
22.		350	34,65±0,025	46.		350	35,04±0,035
23.		500	39,60±0,035	47.		500	32,57±0,035
24.		650	17,18±0,018	48.		650	23,98±0,025

Таблица 4.7. (продолжение)

Площадь поверхности получаемых активных углей по сорбции красителя – метиленовой голубой ($p=0,95$, $n=3$)

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	S поверхности, м ² /г	№ п/п	Концентрация модификатора	S поверхности, м ² /г
49.	3М Н ₂ О ₂	200	35,65±0,025	73.	Анадырское буроугольное месторождение	16,24±0,025
50.		350	43,40±0,023	74.	Исходное сырье обработанное дистиллированной водой	63,30±0,015
51.		500	23,57±0,015	75.	Уголь БАУ	19,55±0,035
52.		650	42,72±0,018			
53.	10М Н ₂ О ₂	200	31,05±0,052			
54.		350	60,31±0,025			
55.		500	40,69±0,035			
56.		650	83,14±0,018			
57.	0.1Н Na ₂ ЭДТА	200	35,01±0,025			
58.		350	45,67±0,035			
59.		500	25,59±0,025			
60.		650	28,77±0,025			
61.	0.3Н Na ₂ ЭДТА	200	60,96±0,025			
62.		350	58,12±0,035			
63.		500	18,55±0,018			
64.		650	20,94±0,025			
65.	0.5Н Na ₂ ЭДТА	200	44,21±0,051			
66.		350	109,71±0,044			
67.		500	15,27±0,025			
68.		650	19,34±0,025			
69.	Исходное сырье без модификации	200	41,69±0,025			
70.		350	35,67±0,035			
71.		500	26,56±0,018			
72.		650	61,42±0,015			

Из данных, представленных в таблице 4.7. видно, что 95% получаемых нами материалов превосходят по площади образцы сравнения. Так же следует отметить что по величине площадей поверхности все образцы можно охарактеризовать как микро- мезопористые материалы.

Площади поверхности в зависимости от концентрации модификатора и температуры карбонизации изменяются не закономерно.

В образцах обработанных 1М и 3М HNO_3 наблюдается рост площади поверхности в интервале температур карбонизации 200-350 $^{\circ}\text{C}$ с последующим уменьшением значений площади в интервале температур карбонизации 350-650 $^{\circ}\text{C}$.

В образцах обработанных 10М HNO_3 наблюдается уменьшение площади поверхности с ростом температуры карбонизации.

В образцах обработанных 1М и 3М H_2SO_4 наблюдается резкое уменьшение площади поверхности в интервале температур карбонизации 200-350 $^{\circ}\text{C}$ с последующим незначительным ростом в интервале температур карбонизации 350-650 $^{\circ}\text{C}$.

В образцах обработанных 1М HCl изменение площади поверхности имеет колебательный характер: в интервале температур карбонизации 200-350 $^{\circ}\text{C}$ и 500-650 $^{\circ}\text{C}$ происходит уменьшение площади поверхности, а в интервале температур карбонизации 350-500 $^{\circ}\text{C}$ происходит увеличение площади поверхности.

В образцах обработанных 3М и 10М HCl происходит уменьшение площади поверхности с ростом температуры карбонизации, причем значения площадей поверхности больше при использовании в качестве модификатора 3М HCl .

В образцах обработанных 1М H_3PO_4 происходит уменьшение площади поверхности с ростом температуры карбонизации.

В образцах обработанных 3М H_3PO_4 в интервале температур карбонизации 200-500 $^{\circ}\text{C}$ происходит увеличение площади поверхности, а в интервале 500-650 $^{\circ}\text{C}$ происходит резкое уменьшение площади поверхности.

В образцах обработанных 10М H_3PO_4 изменение площади поверхности имеет колебательный характер: в интервалах температур карбонизации 200-350 $^{\circ}\text{C}$ и 500-650 $^{\circ}\text{C}$ происходит увеличение площади поверхности, а в интервале температур 350-500 $^{\circ}\text{C}$ происходит уменьшение площади поверхности.

В образцах обработанных 1М H_2O_2 в интервале температур карбонизации 200-350 $^{\circ}\text{C}$ происходит увеличение площади поверхности с последующим уменьшением в интервале температур карбонизации 350-650 $^{\circ}\text{C}$.

В образцах обработанных 3М и 10М H_2O_2 изменение площади поверхности имеет колебательный характер: в интервалах температур карбонизации 200-350 $^{\circ}\text{C}$ и 500-650 $^{\circ}\text{C}$ происходит увеличение площади поверхности, а в интервале 350-500 $^{\circ}\text{C}$ происходит уменьшение площади поверхности. В данном ряду образцов также прослеживается следующая закономерность: с ростом концентрации модификатора увеличивается площадь поверхности.

В образцах обработанных 0,1Н и 0,5Н $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ изменение площади поверхности носит колебательный характер: в интервалах температур карбонизации 200-350 $^{\circ}\text{C}$ и 500-650 $^{\circ}\text{C}$ происходит увеличение площади поверхности, причем для образцов обработанных 0,5Н $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ скачек происходит более чем в 2 раза. В интервале температур 350-500 $^{\circ}\text{C}$ для обоих модификаторов отмечено резкое уменьшение площади поверхности.

Площади поверхности исходного сырья без предварительной модификации уменьшаются в интервале температур карбонизации 200-500 $^{\circ}\text{C}$ с резким скачком в интервале температур 500-650 $^{\circ}\text{C}$.

Графическое представление изменения величины площади поверхности по сорбции метиленового голубого получаемыми материалами представлено на рис. 4.9.

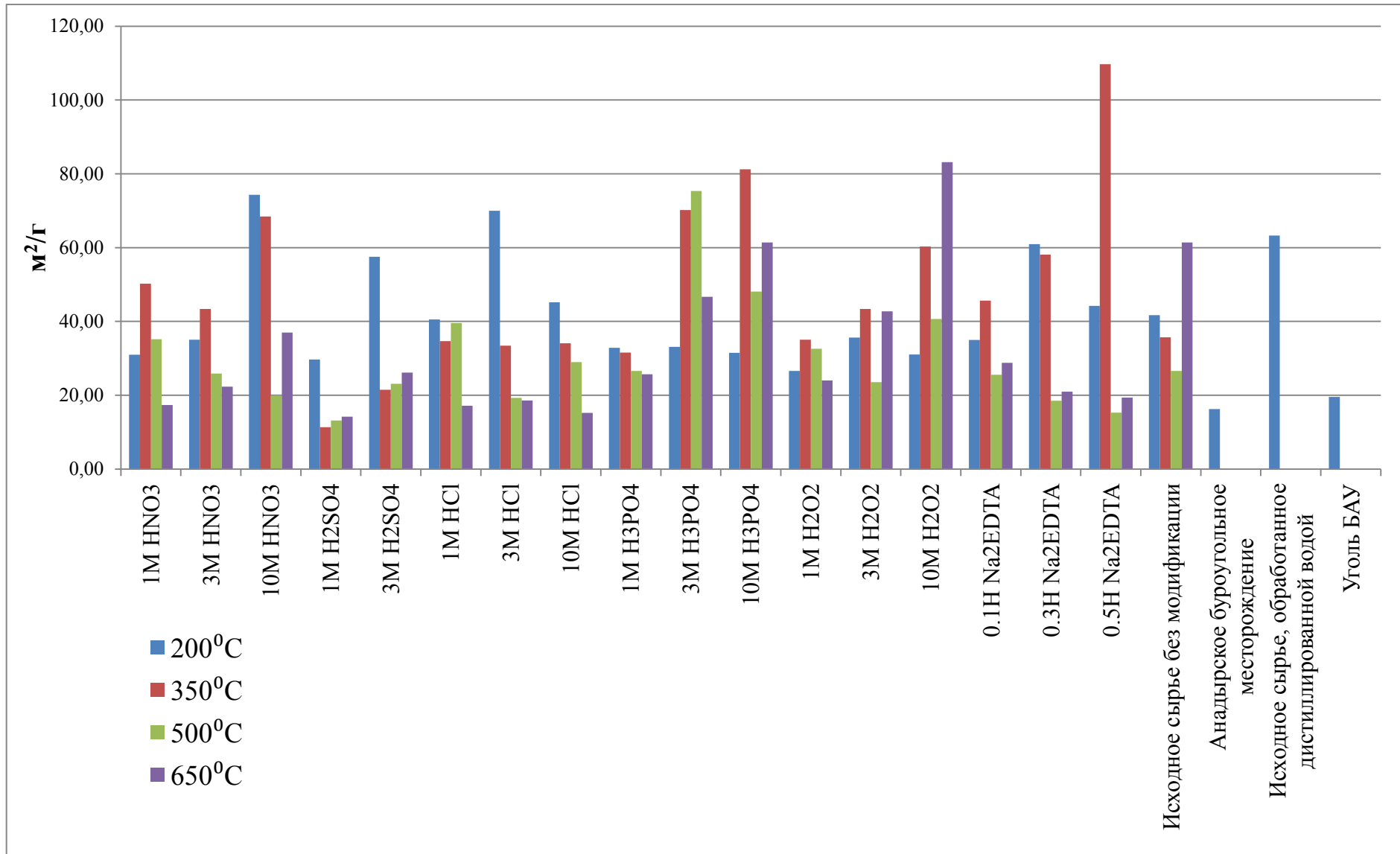


Рис. 4.9. Площадь поверхности получаемых активных углей по сорбции метиленового голубого

4.9 Площадь поверхности по сорбции бензола

Определение площади удельной поверхности по адсорбции бензола является классикой коллоидной химии. В данной работе рассмотрен вариант определения площади удельной поверхности полученных активных углей по адсорбции бензола из его спиртового раствора.

В таблице 4.8. представлены значения площадей поверхности по сорбции бензола.

Таблица 4.8.

Площадь поверхности получаемых активных углей по сорбции бензола ($p=0,95$, $n=3$)

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	S поверхности, м ² /г	№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	S поверхности, м ² /г
1.	1М HNO ₃	200	37005,94	25.	3М HCl	200	32416,19
2.		350	23300,96	26.		350	49573,64
3.		500	35474,46	27.		500	15382,35
4.		650	3059,11	28.		650	24205,95
5.	3М HNO ₃	200	55945,49	29.	10М HCl	200	30947,32
6.		350	37404,98	30.		350	15740,35
7.		500	24933,70	31.		500	34883,81
8.		650	17498,02	32.		650	18385,19
9.	10М HNO ₃	200	15877,19	33.	1М H ₃ PO ₄	200	36653,44
10.		350	44313,84	34.		350	21763,34
11.		500	18808,00	35.		500	22772,33
12.		650	38236,18	36.		650	24125,64
13.	1М H ₂ SO ₄	200	28759,06	37.	3М H ₃ PO ₄	200	25347,63
14.		350	23136,32	38.		350	18661,02
15.		500	23863,03	39.		500	27233,97
16.		650	31956,44	40.		650	15777,05
17.	3М H ₂ SO ₄	200	33489,44	41.	10М H ₃ PO ₄	200	18205,77
18.		350	16521,48	42.		350	21794,75
19.		500	30785,05	43.		500	37447,81
20.		650	13333,04	44.		650	69732,03
21.	1М HCl	200	27040,24	45.	1М H ₂ O ₂	200	14736,93
22.		350	29235,35	46.		350	26677,85
23.		500	52455,46	47.		500	88274,56
24.		650	47048,18	48.		650	17533,91

Таблица 4.8. (продолжение)

Площадь поверхности получаемых активных углей по сорбции бензола ($p=0,95$, $n=3$)

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	S поверхности, м ² /г	№ п/п	Концентрация модификатора	S поверхности, м ² /г
49.	3М Н ₂ О ₂	200	25500,20	73.	Анадырское бурогольное месторождение	67626,90
50.		350	54312,69	74.	Исходное сырье обработанное дистиллированной водой	37243,32
51.		500	13965,80	75.	Уголь БАУ	26125,41
52.		650	15420,73			
53.	10М Н ₂ О ₂	200	21446,06			
54.		350	36588,74			
55.		500	99555,23			
56.		650	53389,39			
57.	0.1Н Na ₂ ЭДТА	200	26968,13			
58.		350	15119,77			
59.		500	35372,94			
60.		650	24087,02			
61.	0.3Н Na ₂ ЭДТА	200	36183,80			
62.		350	27007,70			
63.		500	14229,49			
64.		650	31375,36			
65.	0.5Н Na ₂ ЭДТА	200	15648,00			
66.		350	45261,62			
67.		500	9943,78			
68.		650	25799,87			
69.	Исходное сырье без модификации	200	51889,30			
70.		350	28803,21			
71.		500	92180,85			
72.		650	12644,90			

Из данных таблицы 4.8. видно, что значения площадей поверхности получаемых активных углей имеют большие значения. Данный факт подтверждает явление капиллярной конденсации в микро- мезопорах получаемых сорбентов.

Изменение площадей поверхности имеет нерегулярный характер.

В образцах обработанных 1М HNO_3 в интервалах температур карбонизации 200-350⁰С и 500-650⁰С происходит уменьшение площади поверхности, причем в интервале 500-650⁰С уменьшение значения площади происходит в 11,3 раза. В интервале температур карбонизации 350-500⁰С происходит увеличение площади поверхности.

В образцах обработанных 3М HNO_3 происходит уменьшение площади поверхности с ростом температуры карбонизации.

В образцах обработанных 10М HNO_3 изменение площади поверхности носит колебательный характер: в интервалах температур карбонизации 200-350⁰С и 500-650⁰С происходит увеличение площади поверхности, а в интервале температур карбонизации 350-500⁰С происходит уменьшение площади поверхности.

В образцах обработанных 1М HCl в интервале температур карбонизации 200-500⁰С происходит увеличение площади поверхности; в интервале температур карбонизации 500-650⁰С происходит уменьшение площади поверхности.

В образцах обработанных 3М HCl в интервалах температур карбонизации 200-350⁰С и 500-650⁰С происходит увеличение площади поверхности, а в интервале температур 350-500⁰С происходит уменьшение площади поверхности.

В образцах обработанных 10М HCl в интервалах температур карбонизации 200-350⁰С и 500-650⁰С происходит уменьшение площади поверхности, а в интервале 350-500⁰С происходит увеличение площади поверхности.

В образцах обработанных 1М H_3PO_4 в интервале температур карбонизации 200-350⁰С происходит уменьшение площади поверхности с последующим увеличением в интервале температур карбонизации 350-650⁰С.

В образцах обработанных 3М H_3PO_4 в интервалах температур карбонизации 200-350 $^{\circ}\text{C}$ и 500-650 $^{\circ}\text{C}$ происходит уменьшение площади поверхности, а в интервале 350-500 $^{\circ}\text{C}$ происходит увеличение площади поверхности.

В образцах обработанных 10М H_3PO_4 происходит увеличение площади поверхности с ростом температуры карбонизации.

В образцах обработанных 1М и 10М H_2O_2 происходит увеличение площади поверхности в интервале температур карбонизации 200-500 $^{\circ}\text{C}$ с последующим уменьшением площади в интервале температур 500-650 $^{\circ}\text{C}$, причем в образце обработанном 1М H_2O_2 площадь поверхности резко уменьшается в 5 раз.

В образцах обработанных 3М H_2O_2 изменение площади поверхности имеет колебательный характер: в интервалах температур карбонизации 200-350 $^{\circ}\text{C}$ и 500-650 $^{\circ}\text{C}$ происходит увеличение площади поверхности, а в интервале 350-500 $^{\circ}\text{C}$ происходит резкое уменьшение площади поверхности (падение значений в 4 раза).

В образцах обработанных 0,1Н $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ в интервалах температур карбонизации 200-350 $^{\circ}\text{C}$ и 500-650 $^{\circ}\text{C}$ происходит уменьшение площади поверхности, а в интервале 350-500 $^{\circ}\text{C}$ происходит увеличение площади поверхности.

В образцах обработанных 0,3Н $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ в интервале температур карбонизации 200-500 $^{\circ}\text{C}$ происходит уменьшение площади поверхности, а в интервале температур 500-650 $^{\circ}\text{C}$ происходит увеличение площади поверхности.

В образцах обработанных 0,5Н $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ в интервалах температур карбонизации 200-350 $^{\circ}\text{C}$ и 500-650 $^{\circ}\text{C}$ происходит увеличение площади поверхности, причем в интервале 500-650 $^{\circ}\text{C}$ увеличение более чем в 2,5 раза; в интервале температур 350-500 $^{\circ}\text{C}$ происходит уменьшение площади поверхности в 4,6 раза.

Площади поверхности исходного сырья без предварительной модификации уменьшаются в интервалах температур карбонизации 200-350 $^{\circ}\text{C}$ и 500-650 $^{\circ}\text{C}$, а в

интервале температур 350-500⁰С происходит увеличение площади поверхности в 3,2 раза.

Графическое представление изменения величины площади поверхности по сорбции бензола получаемыми материалами представлено на рис. 4.10.

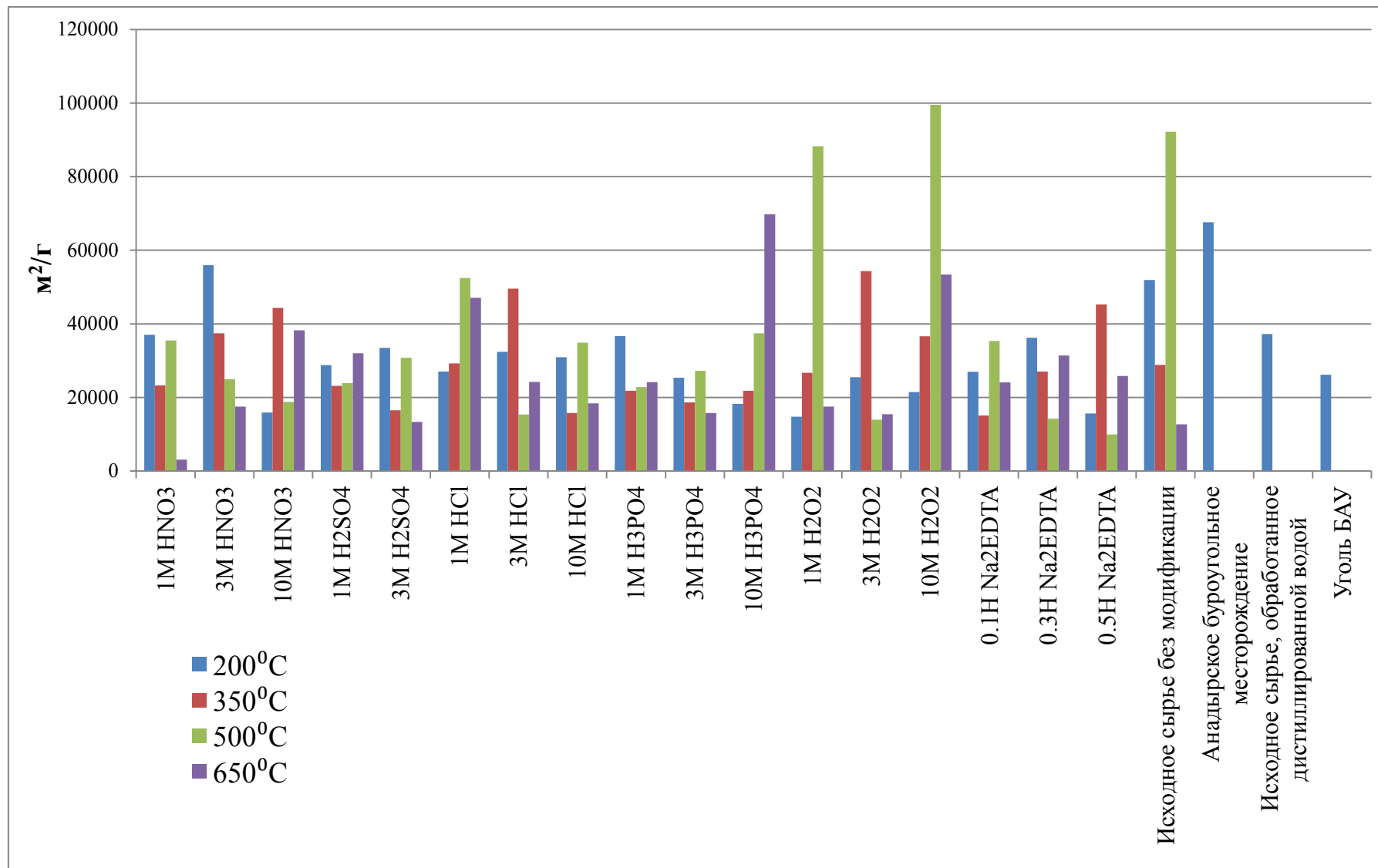


Рис. 4.10. Площадь поверхности по сорбции бензола получаемыми активными углями

4.10 Кинетические кривые поглощения красителя – метиленовый голубой

Рассматривая кинетические кривые поглощения красителя, мы можем сделать вывод об эффективном времени контакта сорбента и сорбата.

На рисунках 4.11. – 4.13. представлены кинетические кривые поглощения красителя из водного раствора образцами, обработанными раствором HNO_3 различной концентрации.

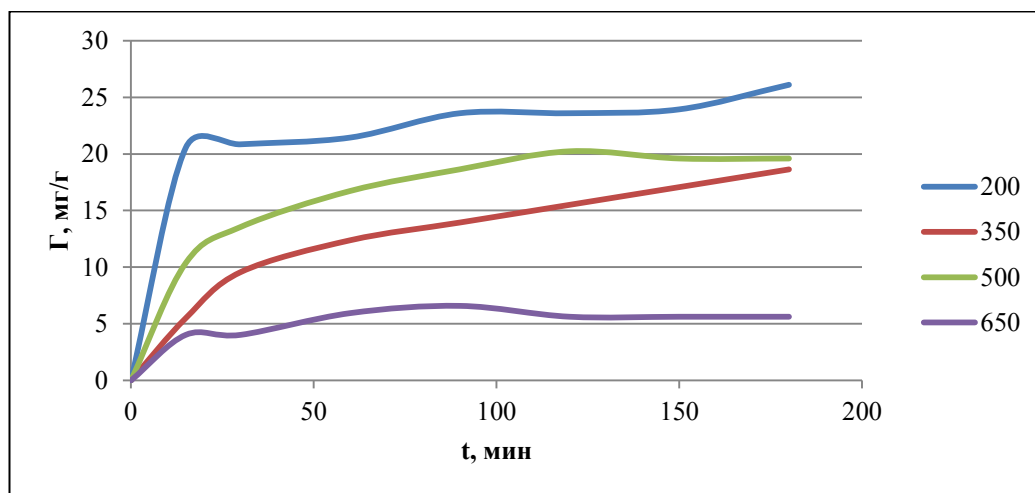


Рис. 4.11. Кинетические кривые поглощения красителя образцами обработанными 1М HNO_3

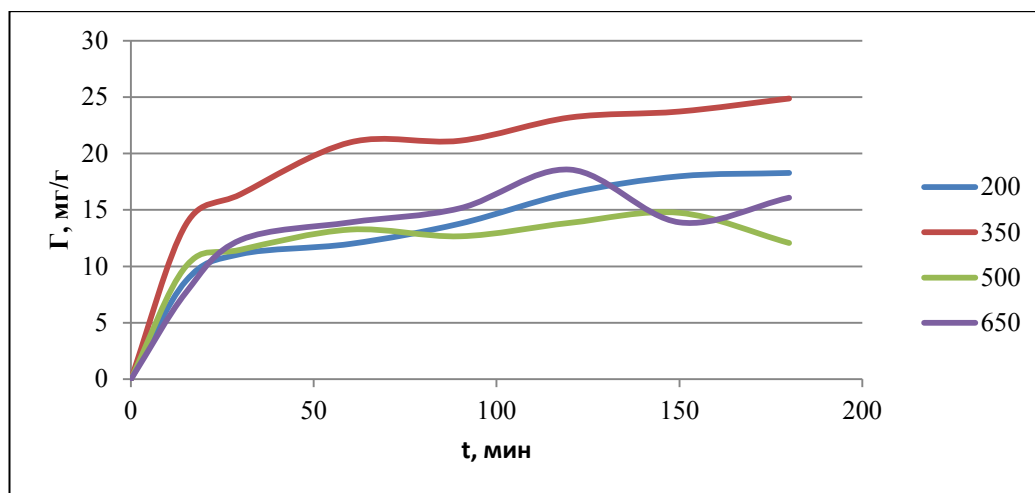


Рис. 4.12. Кинетические кривые поглощения красителя образцами обработанными 3М HNO_3

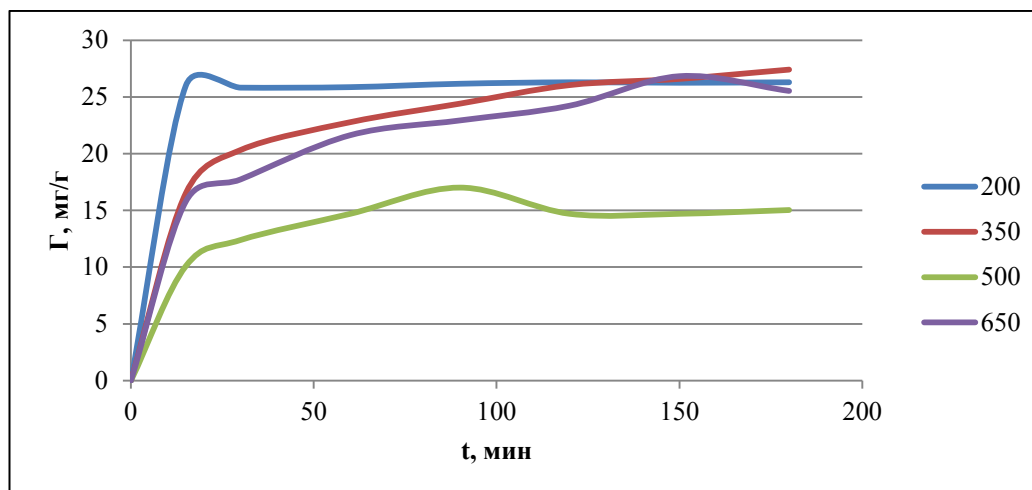


Рис. 4.13. Кинетические кривые поглощения красителя образцами обработанными 10М HNO₃

Рассматривая кинетические кривые можно сказать, что для образцов обработанных 1М HNO₃ и карбонизированных при температурах 200-500⁰С оптимальным временем контакта сорбент:сорбат является 150 минут, а для образца карбонизированного при 650⁰С оптимальным временем контакта являются 120 минут. Причем по эффективности сорбции образец, карбонизированный при 200⁰С в первые 15 минут сорбции заметно превосходит другие.

Для образцов обработанных 3М HNO₃ и карбонизированных при температурах 200⁰С и 350⁰С оптимальным временем контакта являются 180 минут и более. Для образца карбонизированного при 500⁰С оптимальным временем контакта являются 150 минут, а для образца карбонизированного при 650⁰С оптимальным временем контакта являются 120 минут. В данном ряду кинетических кривых образец карбонизированный при 350⁰С незначительно превосходит оставшиеся три образца. Образцы карбонизированные при 200⁰С, 500⁰С и 650⁰С показывают примерно одинаковые значения сорбции.

При обработке исходного растительного сырья 10М HNO₃ и последующей карбонизации при 200⁰С оптимальным временем контакта сорбент:сорбат являются 30 минут; для образца карбонизированного при 350⁰С оптимальным временем контакта являются 180 минут и более; для образца карбонизированного при 500⁰С оптимальным временем контакта являются 90 минут; для образца

карбонизированного при 650°C оптимальным временем контакта являются 150 минут. Образцы карбонизированные при 200°C , 350°C и 650°C через 150 минут от начала контакта сорбент:сорбат показывают практически одинаковые результаты в эффективности сорбции (~ 26 мг/г).

На рисунках 4.14. – 4.15. представлены кинетические кривые поглощения красителя из водного раствора образцами, обработанными раствором H_2SO_4 различной концентрации.

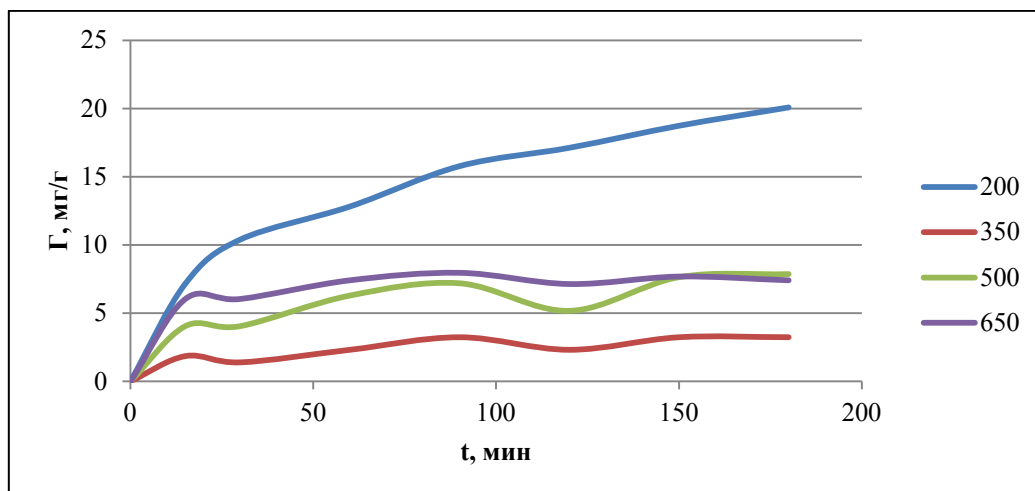


Рис. 4.14. Кинетические кривые поглощения красителя образцами обработанными 1М H_2SO_4

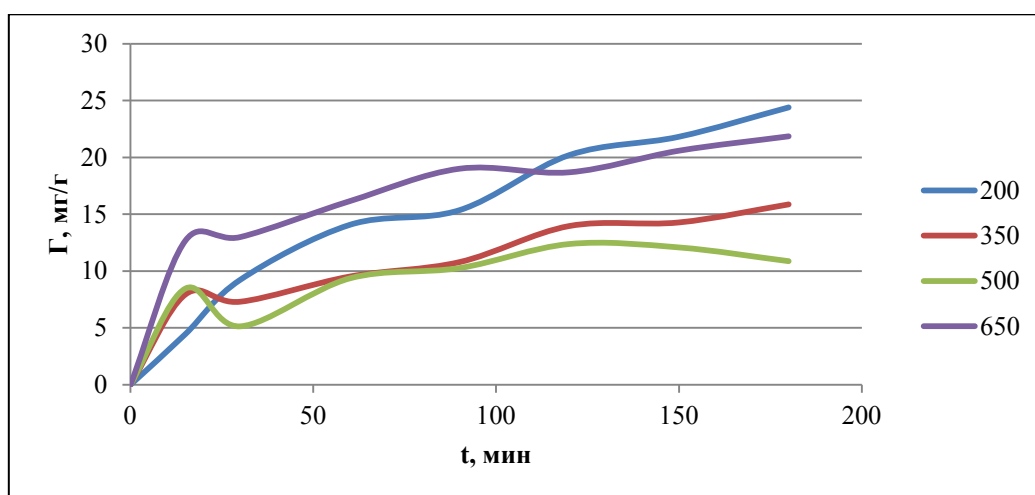


Рис. 4.15. Кинетические кривые поглощения красителя образцами обработанными 3М H_2SO_4

Рассматривая кинетические кривые поглощения образцами обработанными 1М H_2SO_4 можно сказать, что для образца карбонизованного при температуре $200^{\circ}C$ оптимальным временем контакта являются 180 минут и более, для образца карбонизованного при $350^{\circ}C$ – 90 минут, для образца карбонизованного при $500^{\circ}C$ – 150 минут, а для образца карбонизованного при $650^{\circ}C$ – 150 минут. По виду кинетических кривых можно сказать, что образец карбонизованный при $200^{\circ}C$ через 180 минут в 2,7 раза превосходит по эффективности сорбции образцы карбонизированные при $500^{\circ}C$ и $650^{\circ}C$, и в 6,2 раза образец карбонизованный при $350^{\circ}C$.

Рассматривая кинетические кривые поглощения образцами обработанными 3М H_2SO_4 можно сказать что эффективным временем сорбции для образцов карбонизированных при $200^{\circ}C$, $350^{\circ}C$ и $650^{\circ}C$ является 180 минут и более, для образца карбонизированного при $500^{\circ}C$ оптимальным временем контакта сорбент:сорбат является 120 минут от начала сорбции.

На рисунках 4.16. – 4.18. представлены кинетические кривые поглощения красителя из водного раствора образцами, обработанными раствором HCl различной концентрации.

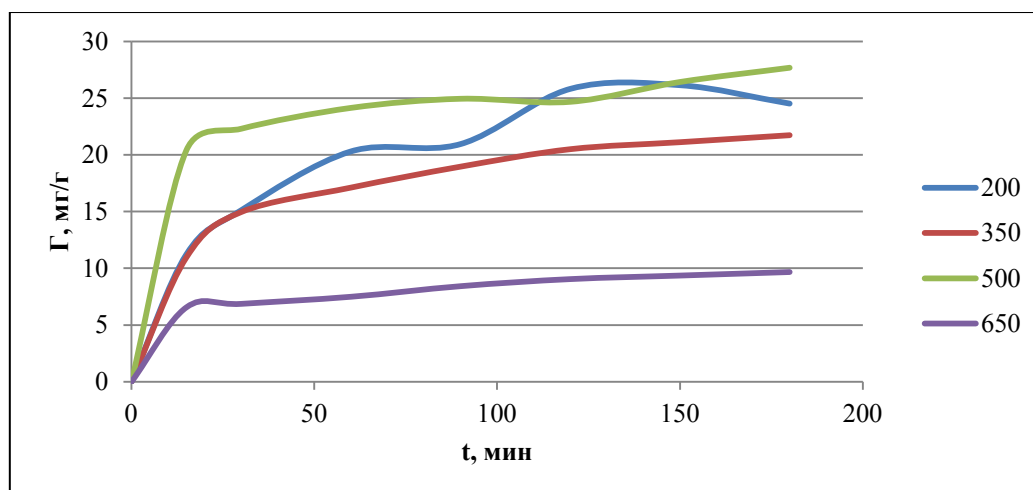


Рис. 4.16. Кинетические кривые поглощения красителя образцами обработанными 1М HCl

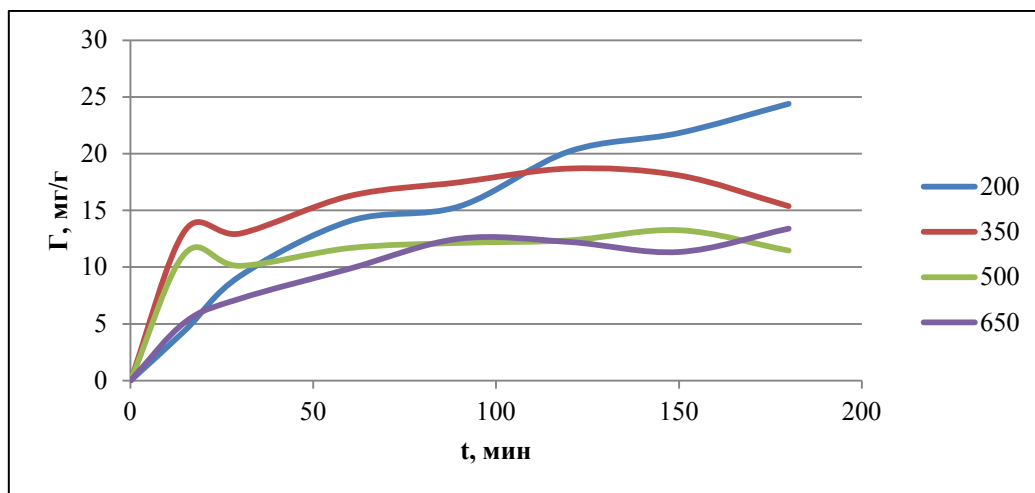


Рис. 4.17. Кинетические кривые поглощения красителя образцами обработанными 3М HCl

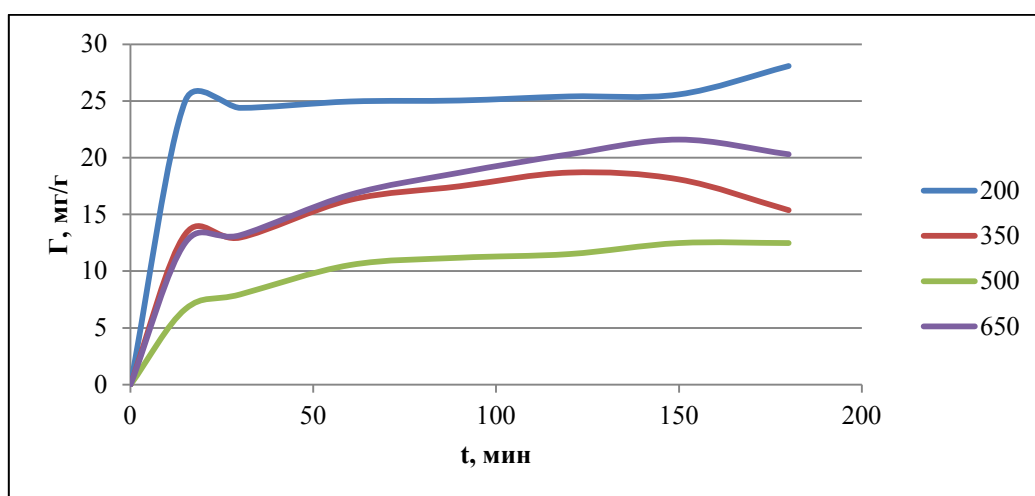


Рис. 4.18. Кинетические кривые поглощения красителя образцами обработанными 10М HCl

Рассматривая кинетические кривые поглощения образцами обработанными 1М HCl можно сказать, что для образца карбонизованного при температуре 200⁰С оптимальным временем контакта являются 120 минут, для образца карбонизованного при 350⁰С – 180 минут и более, для образца карбонизованного при 500⁰С – 180 минут и более и для образца карбонизованного при 650⁰С – 180 минут и более. По виду кинетических кривых можно сказать, что образец карбонизованный при 500⁰С через 180 минут в 1,2 раза превосходит по эффективности сорбции образец карбонизированный при 200⁰С, в 1,3 раза превосходит образец карбонизованный при 350⁰С и в 2,9 раз превосходит образец карбонизированный при 650⁰С.

Рассматривая кинетические кривые поглощения образцами обработанными 3М HCl можно сказать что оптимальным временем контакта для образца карбонизированного при 200⁰С является 180 минут и более, для образца карбонизированного при 350⁰С – 120 минут, для образца карбонизированного при 500⁰С – 150 минут и для образца карбонизированного при 650⁰С – 180 минут и более. Через 180 минут от начала сорбции эффективность сорбции образцом карбонизированным при 200⁰С в 1,6 раз превосходит образец карбонизированный при 350⁰С, в 2,2 раза превосходит образец карбонизированный при 500⁰С и в 1,8 раз образец карбонизированный при 650⁰С.

Рассматривая кинетические кривые поглощения образцами обработанными 10М HCl можно сказать что оптимальным временем контакта для образца карбонизированного при 200⁰С является 180 минут и более, для образца карбонизированного при 350⁰С – 120 минут, для образца карбонизированного при 500⁰С – 180 минут и более, а для образца карбонизированного при 650⁰С – 150 минут. Через 180 минут от начала сорбции эффективность сорбции образцом карбонизированным при 200⁰С в 1,3 раза превосходит образец карбонизированный при 350⁰С, в 2,3 раза превосходит образец карбонизированный при 500⁰С и в 1,4 раз образец карбонизированный при 650⁰С.

На рисунках 4.19. – 4.21. представлены кинетические кривые поглощения красителя из водного раствора образцами, обработанными раствором H₃PO₄ различной концентрации.

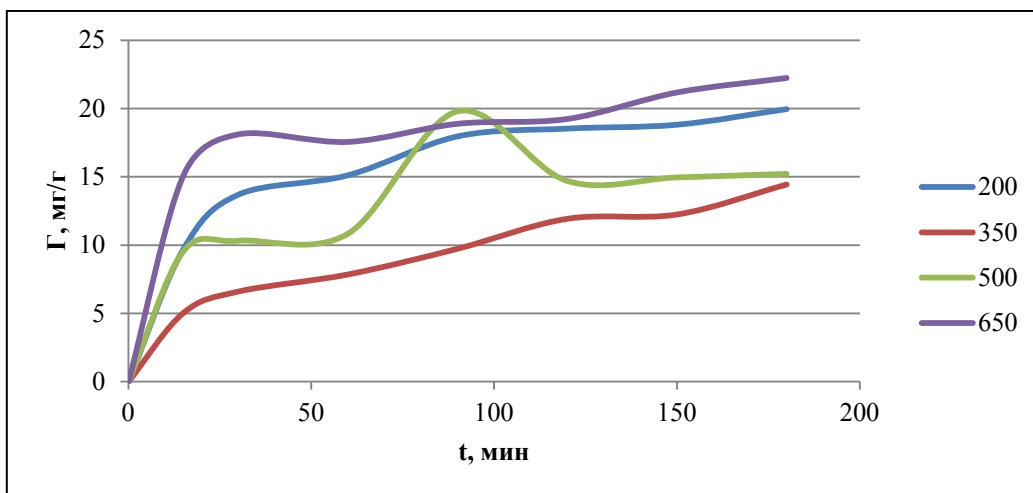


Рис. 4.19. Кинетические кривые поглощения красителя образцами обработанными 1М H_3PO_4

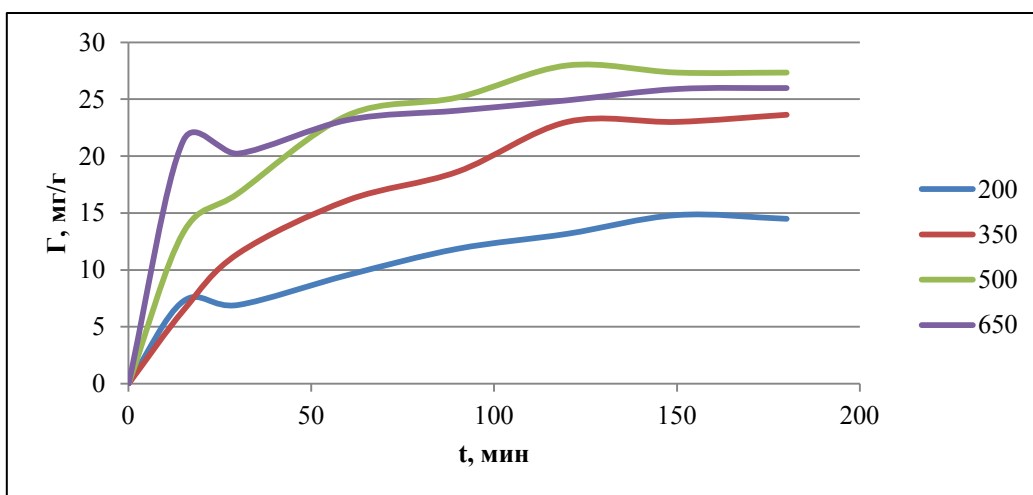


Рис. 4.20. Кинетические кривые поглощения красителя образцами обработанными 3М H_3PO_4

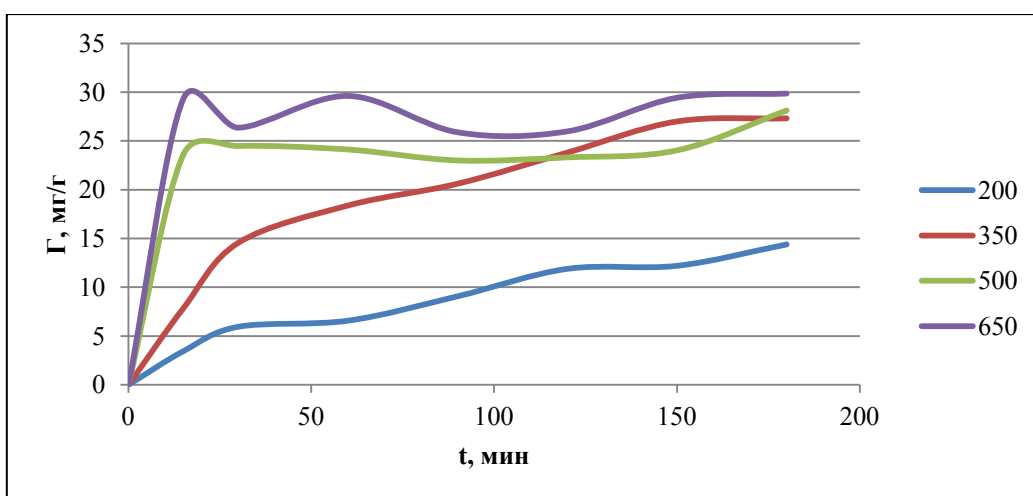


Рис. 4.21. Кинетические кривые поглощения красителя образцами обработанными 10М H_3PO_4

Рассматривая кинетические кривые поглощения образцами обработанными 1М H_3PO_4 можно сказать, что для образца карбонизованного при температуре 200°C оптимальным временем контакта являются 180 минут и более, для образца карбонизованного при 350°C – 180 минут и более, для образца карбонизованного при 500°C – 90 минут и для образца карбонизованного при 650°C – 180 минут и более. По виду кинетических кривых можно сказать, что образец карбонизованный при 650°C через 180 минут в 1,1 раз превосходит по эффективности сорбции образец карбонизованный при 200°C , в 1,5 раз превосходит образец карбонизованный при 500°C и в 1,6 раза превосходит образец карбонизованный при 350°C .

Рассматривая кинетические кривые поглощения образцами обработанными 3М H_3PO_4 можно сказать что оптимальным временем контакта для образца карбонизованного при 200°C является 150 минут, для образца карбонизованного при 350°C – 180 минут и более, для образца карбонизованного при 500°C – 120 минут и для образца карбонизованного при 650°C – 180 минут и более. Через 180 минут от начала сорбции эффективность сорбции образцом карбонизованным при 500°C в 1,1 раз превосходит образец карбонизованный при 650°C , в 1,2 раза превосходит образец карбонизованный при 350°C и в 1,9 раз образец карбонизованный при 200°C .

Рассматривая кинетические кривые поглощения образцами обработанными 10М H_3PO_4 можно сказать что оптимальным временем контакта для образца карбонизованного при 200°C является 180 минут и более, для образца карбонизованного при 350°C – 150 минут, для образца карбонизованного при 500°C – 180 минут и более, а для образца карбонизованного при 650°C – 180 минут и более. Через 180 минут от начала сорбции эффективность сорбции образцом карбонизованным при 650°C в 1,1 раз превосходит образец карбонизованный при 500°C , в 1,1 раз превосходит образец карбонизованный при 350°C и в 2,1 раз образец карбонизованный при 200°C .

На рисунках 4.22. – 4.24. представлены кинетические кривые поглощения красителя из водного раствора образцами, обработанными раствором H_2O_2 различной концентрации.

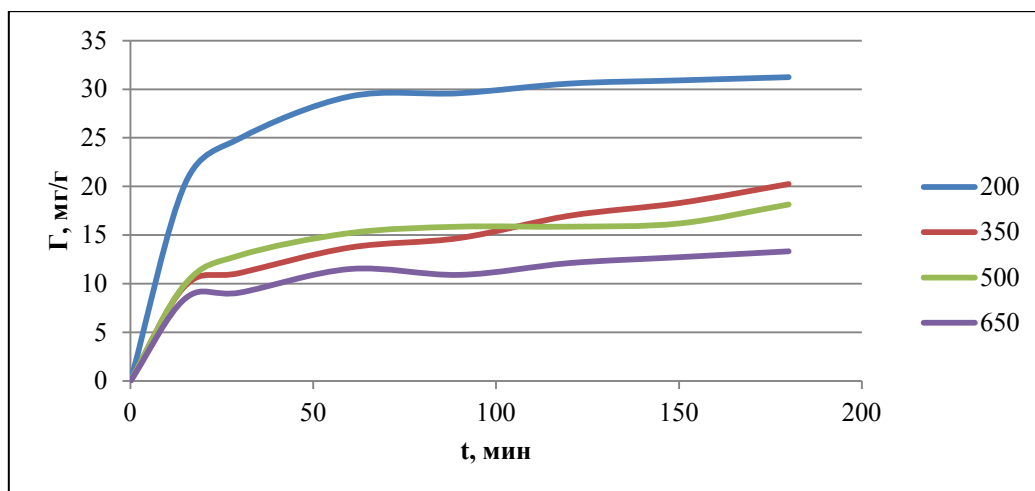


Рис. 4.22. Кинетические кривые поглощения красителя образцами обработанными 1М H_2O_2

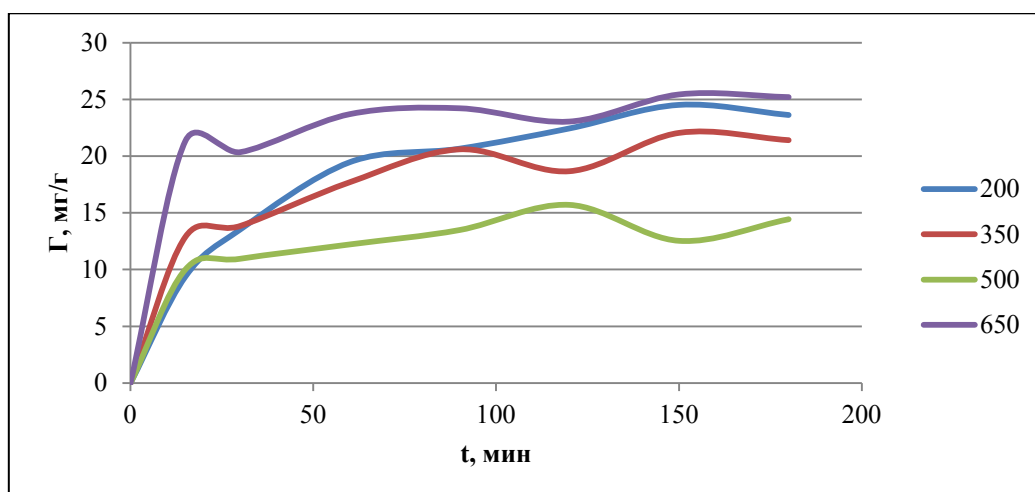


Рис. 4.23. Кинетические кривые поглощения красителя образцами обработанными 3М H_2O_2

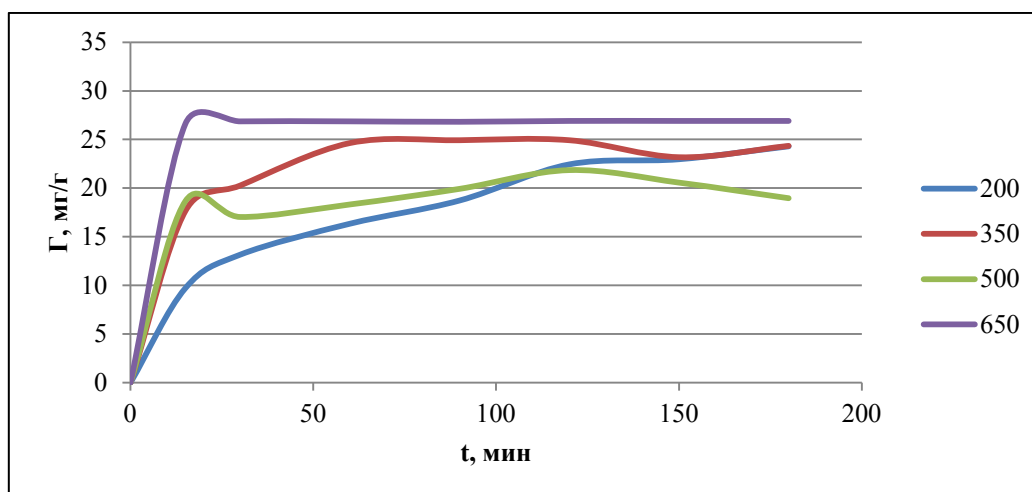


Рис. 4.24. Кинетические кривые поглощения красителя образцами обработанными 10М H_2O_2

Рассматривая кинетические кривые поглощения образцами обработанными 1М H_2O_2 можно сказать, что для образцов карбонизированных в интервале температур 200-650⁰С оптимальным временем контакта является 180 минут и более. По виду кинетических кривых можно сказать, что образец карбонизированный при 200⁰С через 180 минут в 1,5 раза превосходит по эффективности сорбции образец карбонизированный при 350⁰С, в 1,7 раз превосходит образец карбонизированный при 500⁰С и в 2,3 раза превосходит образец карбонизированный при 650⁰С.

Рассматривая кинетические кривые поглощения образцами обработанными 3М H_2O_2 можно сказать что оптимальным временем контакта для образца карбонизированного при 200⁰С является 150 минут, для образца карбонизированного при 350⁰С – 150 минут, для образца карбонизированного при 500⁰С – 120 минут и для образца карбонизированного при 650⁰С – 150 минут. Через 180 минут от начала сорбции эффективность сорбции образцом карбонизированным при 650⁰С в 1,1 раз превосходит образец карбонизированный при 200⁰С, в 1,2 раза превосходит образец карбонизированный при 350⁰С и в 1,7 раз образец карбонизированный при 500⁰С.

Рассматривая кинетические кривые поглощения образцами обработанными 10М H_2O_2 можно сказать что оптимальным временем контакта для образца карбонизированного при 200⁰С является 150 минут, для образца

карбонизированного при 350°C – 90 минут, для образца карбонизированного при 500°C – 120 минут, а для образца карбонизированного при 650°C – 120 минут. Через 180 минут от начала сорбции эффективность сорбции образцом карбонизированным при 650°C в 1,1 раз превосходит образец карбонизированный при 350°C , в 1,1 раз превосходит образец карбонизированный при 200°C и в 1,4 раза образец карбонизированный при 500°C .

На рисунках 4.25. – 4.27. представлены кинетические кривые поглощения красителя из водного раствора образцами, обработанными раствором $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ различной концентрации.

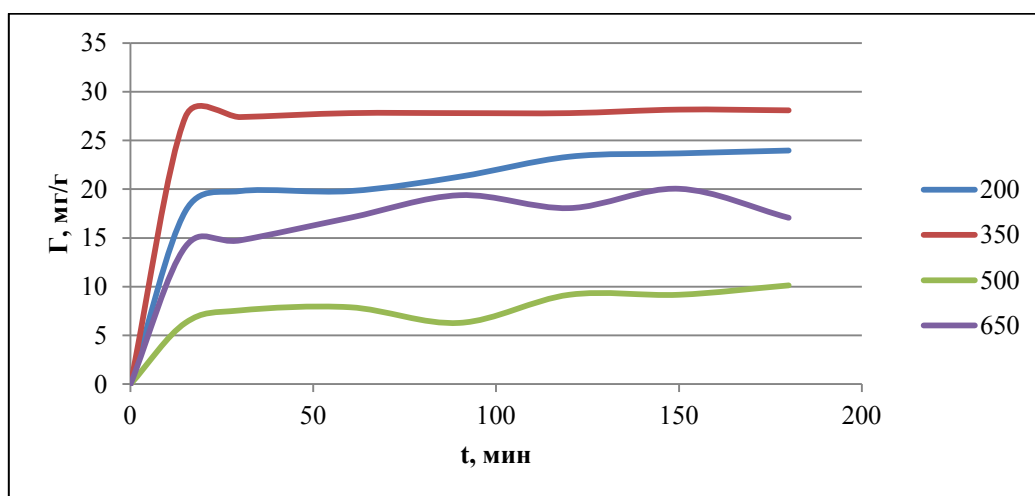


Рис. 4.25. Кинетические кривые поглощения красителя образцами обработанными 0,1Н $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$

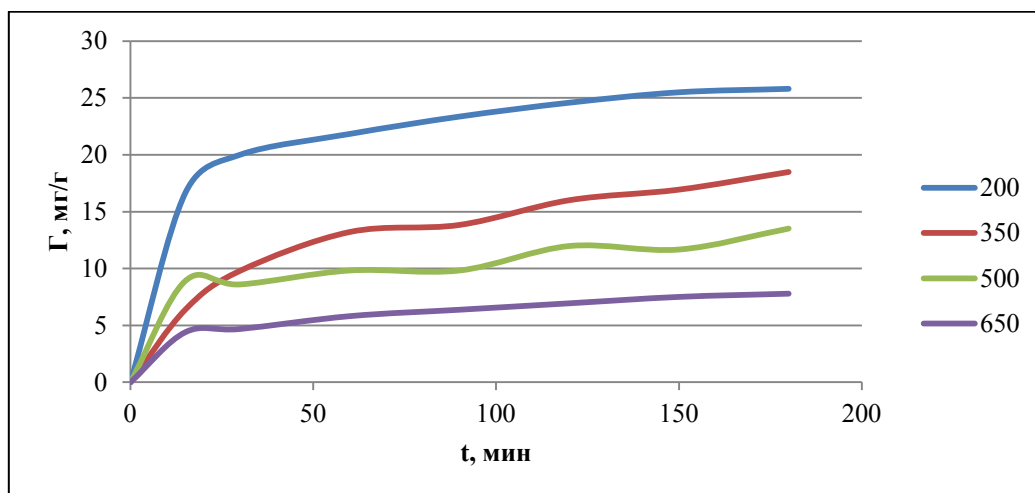


Рис. 4.26. Кинетические кривые поглощения красителя образцами обработанными 0,3Н $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$

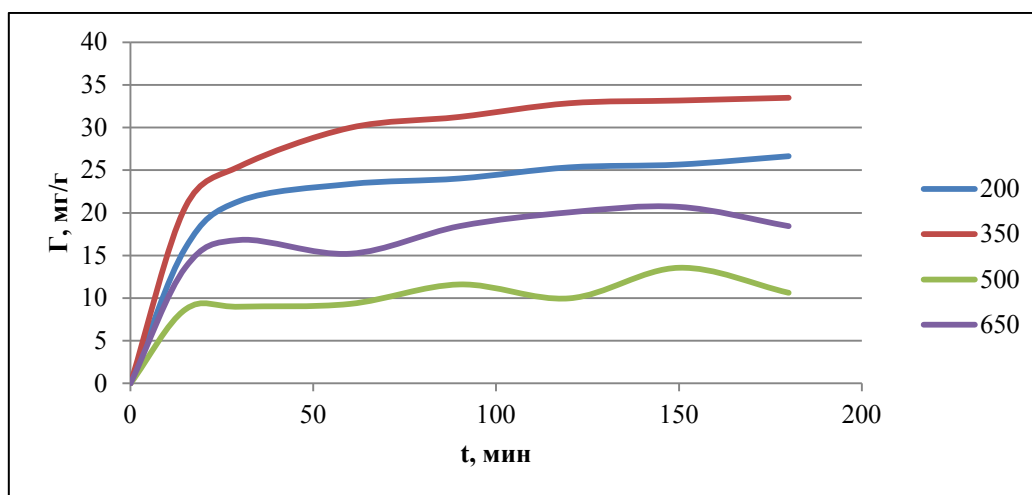


Рис. 4.27. Кинетические кривые поглощения красителя образцами обработанными 0,5Н Na₂ЭДТА

Рассматривая кинетические кривые поглощения образцами обработанными 0,1Н Na₂ЭДТА можно сказать, что для образца карбонизованного при температуре 200⁰С оптимальным временем контакта являются 180 минут и более, для образца карбонизованного при 350⁰С – 150 минут, для образца карбонизованного при 500⁰С – 180 минут и более и для образца карбонизованного при 650⁰С – 150 минут. По виду кинетических кривых можно сказать, что образец карбонизованный при 350⁰С через 180 минут в 1,2 раза превосходит по эффективности сорбции образец карбонизированный при 200⁰С, в 1,6 раз превосходит образец карбонизованный при 650⁰С и в 2,8 раз превосходит образец карбонизированный при 500⁰С.

Рассматривая кинетические кривые поглощения образцами обработанными 0,3Н Na₂ЭДТА можно сказать что для образцов карбонизированных в интервале температур 200-650⁰С оптимальным временем контакта является 180 минут и более. Через 180 минут от начала сорбции эффективность сорбции образцом карбонизированным при 200⁰С в 1,4 раза превосходит образец карбонизированный при 350⁰С, в 1,9 раз превосходит образец карбонизированный при 500⁰С и в 3,3 раза образец карбонизированный при 650⁰С.

Рассматривая кинетические кривые поглощения образцами обработанными 0,5Н Na₂ЭДТА можно сказать что оптимальным временем контакта для образца карбонизированного при 200⁰С является 180 минут и более, для образца

карбонизированного при 350°C – 180 минут и более, для образца карбонизированного при 500°C – 150 минут и для образца карбонизированного при 650°C – 150 минут. Через 180 минут от начала сорбции эффективность сорбции образцом карбонизированным при 350°C в 1,3 раза превосходит образец карбонизированный при 200°C , в 1,8 раз превосходит образец карбонизированный при 650°C и в 3,2 раза образец карбонизированный при 500°C .

На рисунке 4.28. представлены кинетические кривые поглощения красителя из водного раствора образцами исходного сырья без модификации.

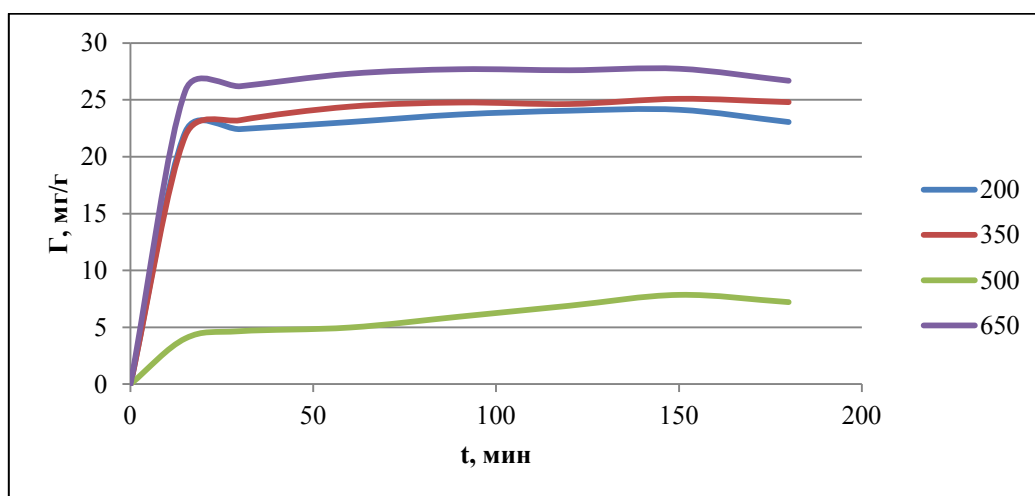


Рис. 4.28. Кинетические кривые поглощения красителя образцами исходного сырья без модификации

Рассматривая кинетические кривые поглощения образцами исходного сырья без модификации можно сказать что для образцов карбонизированный в интервале температур $200-650^{\circ}\text{C}$ оптимальным временем контакта является 150 минут. Через 180 минут от начала сорбции эффективность сорбции образцом карбонизированным при 650°C в 1,1 раз превосходит образец карбонизированный при 350°C , в 1,2 раза превосходит образец карбонизированный при 200°C и в 3,7 раз образец карбонизированный при 500°C .

4.11 Модели диффузионной и химической кинетики

Полученные кинетические кривые по поглощению метиленового голубого были проанализированы нами по известным моделям диффузионной и химической кинетики.

По известным моделям диффузионной кинетики нами были построены зависимости $-\ln(1-F)=f(t)$ (4.1) и $F=f(t^{1/2})$ (4.2), где F – степень завершения процесса, рассчитываемая по формуле $F=a_t/a_e$, в которой a_e и a_t – количество сорбированного красителя на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t [65]. В случае преобладания внешнедиффузионного лимитирования процесса линейной является зависимость $-\ln(1-F)=f(t)$, в случае, если лимитирующей стадией сорбционного процесса является внутренняя диффузия – наблюдается линейная корреляция в зависимости $F=f(t^{1/2})$. В таблице 4.9. приведены значения среднеквадратического отклонения по двум описанным зависимостям.

Анализируя данные таблицы 4.9. видно, что по обеим моделям диффузионной кинетики имеем удовлетворительные коэффициенты линейной корреляции что позволяет предположить, что сорбционный процесс протекает в смешаннодиффузионном режиме.

Таблица 4.9.

Среднеквадратическое отклонении по зависимостям $-\ln(1-F)=f(t)$ и $F=f(t^{1/2})$

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	$-\ln(1-F)=f(t)$	$F=f(t^{1/2})$	№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	$-\ln(1-F)=f(t)$	$F=f(t^{1/2})$
1.	1M HNO ₃	200	0,9321	0,9050	25.	3M HCl	200	0,9560	0,9861
2.		350	0,9285	0,9769	26.		350	0,9005	0,9204
3.		500	0,8696	0,8801	27.		500	0,8999	0,9200
4.		650	0,9008	0,9129	28.		650	0,9324	0,9289
5.	3M HNO ₃	200	0,9640	0,9723	29.	10M HCl	200	0,9006	0,9124
6.		350	0,8724	0,9454	30.		350	0,8188	0,8827
7.		500	0,9054	0,9234	31.		500	0,8554	0,9375
8.		650	0,9188	0,9715	32.		650	0,8655	0,9309
9.	10M HNO ₃	200	0,8852	0,9210	33.	1M H ₃ PO ₄	200	0,8518	0,9302
10.		350	0,8810	0,9553	34.		350	0,9829	0,9792
11.		500	0,9442	0,9854	35.		500	0,8854	0,9324
12.		650	0,8854	0,9498	36.		650	0,8902	0,8820
13.	1M H ₂ SO ₄	200	0,9530	0,9918	37.	3M H ₃ PO ₄	200	0,9400	0,9547
14.		350	0,8994	0,9084	38.		350	0,8843	0,9557
15.		500	0,8783	0,9095	39.		500	0,8720	0,8872
16.		650	0,9188	0,9715	40.		650	0,8987	0,9104
17.	3M H ₂ SO ₄	200	0,8817	0,9267	41.	10M H ₃ PO ₄	200	0,9701	0,9685
18.		350	0,9624	0,9305	42.		350	0,9156	0,9683
19.		500	0,9521	0,9774	43.		500	0,9027	0,9184
20.		650	0,9419	0,9659	44.		650	0,9154	0,9241
21.	1M HCl	200	0,9352	0,9036	45.	1M H ₂ O ₂	200	0,8202	0,8377
22.		350	0,9240	0,9499	46.		350	0,9903	0,9875
23.		500	0,9121	0,9455	47.		500	0,8047	0,8831
24.		650	0,9725	0,9847	48.		650	0,8955	0,9331

Таблица 4.9. (продолжение)

Среднеквадратическое отклонении по зависимостям $-\ln(1-F)=f(t)$ и $F=f(t^{1/2})$

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	$-\ln(1-F)=f(t)$	$F=f(t^{1/2})$	№ п/п	Концентрация модификатора	$-\ln(1-F)=f(t)$	$F=f(t^{1/2})$
49.	3М H ₂ O ₂	200	0,8313	0,9220	73.	Анадырское буроугольное месторождение	0,8203	0,8693
50.		350	0,8207	0,8868	74.	Исходное сырье обработанное дистиллированной водой	0,9041	0,9712
51.		500	0,8596	0,9057				
52.		650	0,7369	0,7660				
53.	10М H ₂ O ₂	200	0,9442	0,9854				
54.		350	0,8608	0,9012				
55.		500	0,9272	0,9711				
56.		650	0,8876	0,8809				
57.	0.1Н Na ₂ ЭДТА	200	0,9239	0,9433				
58.		350	0,8610	0,8851				
59.		500	0,9351	0,9518				
60.		650	0,9585	0,9705				
61.	0.3Н Na ₂ ЭДТА	200	0,8832	0,9558				
62.		350	0,9188	0,9715				
63.		500	0,9140	0,8579				
64.		650	0,9723	0,9931				
65.	0.5Н Na ₂ ЭДТА	200	0,8602	0,8561				
66.		350	0,8880	0,8939				
67.		500	0,8906	0,9127				
68.		650	0,8934	0,9381				
69.	Исходное сырье без модификации	200	0,8737	0,8868				
70.		350	0,8671	0,8949				
71.		500	0,9126	0,9253				
72.		650	0,9188	0,9531				

Для описания кинетики сорбции на поверхности твердых веществ часто применяют модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка [65].

Уравнение псевдо-первого порядка имеет вид:

$$a_t = a_e * (1 - e^{-k_1*t}) \quad (4.3)$$

Уравнение псевдо-второго порядка имеет вид:

$$a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 * a_e^2} + \frac{t}{a_e}} \quad (4.4)$$

В таблице 4.10. представлены значения параметров кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка.

Таблица 4.10.

Параметры кинетических моделей сорбции метиленового голубого на получаемых активных углях

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	Псевдо-первый порядок		Псевдо-второй порядок		
			R ²	k ₁ , мин ⁻¹	a _e , ммоль/г	R ²	k ₂ , г/ммоль*мин
1.	1М HNO ₃	200	0,9042	0,0078	0,0819	0,9930	1,3553
2.		350	0,9796	0,0144	0,0711	0,9886	0,2889
3.		500	0,9570	0,0174	0,0682	0,9968	0,8921
4.		650	0,4032	0,0055	0,0185	0,9852	1,3447
5.	3М HNO ₃	200	0,8430	0,0227	0,0660	0,9733	0,4612
6.		350	0,9692	0,0166	0,0838	0,9968	0,6610
7.		500	0,1896	0,0042	0,0417	0,9733	1,7832
8.		650	0,6690	0,0063	0,0532	0,9579	1,4979
9.	10М HNO ₃	200	0,8258	0,0170	0,0824	1	1,7477
10.		350	0,9910	0,0188	0,0913	0,9985	0,7664
11.		500	0,7026	0,0063	0,0485	0,9913	1,5065
12.		650	0,9926	0,0130	0,0882	0,9940	0,6943
13.	1М H ₂ SO ₄	200	0,9798	0,0158	0,0753	0,9883	0,3071
14.		350	0,5494	0,0054	0,0115	0,8937	1,6480
15.		500	0,5913	0,0165	0,0261	0,8843	1,4718
16.		650	0,6195	0,0090	0,0241	0,9947	1,1699
17.	3М H ₂ SO ₄	200	0,4976	0,0193	0,1070	0,9766	0,3476
18.		350	0,9073	0,0133	0,0580	0,9429	0,3978
19.		500	0,5996	0,0128	0,0413	0,9439	1,0194
20.		650	0,9334	0,0141	0,0739	0,9882	0,6059
21.	1М HCl	200	0,5790	0,0176	0,0914	0,9850	0,4187
22.		350	0,9876	0,0204	0,0748	0,9982	0,6630
23.		500	0,8941	0,0110	0,0879	0,9949	1,2480
24.		650	0,9639	0,0172	0,0322	0,9941	1,9870

Таблица 4.10. (продолжение)

Параметры кинетических моделей сорбции метиленового голубого на получаемых активных углях

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	Псевдо-первый порядок		Псевдо-второй порядок		
			R ²	k ₁ , мин ⁻¹	a _с , ммоль/г	R ²	k ₂ , г/ммоль*мин
25.	3М HCl	200	0,9677	0,0146	0,1182	0,9602	0,0787
26.		350	0,8293	0,0077	0,0535	0,9716	1,7353
27.		500	0,8209	0,0034	0,0386	0,9860	1,6437
28.		650	0,6070	0,0133	0,0465	0,9759	0,7559
29.	10М HCl	200	0,7074	0,0022	0,0859	0,9927	1,2207
30.		350	0,8973	0,0090	0,0747	0,9853	0,8234
31.		500	0,9607	0,0178	0,0431	0,9976	1,1900
32.		650	0,9000	0,0135	0,0720	0,9919	0,7570
33.	1М H ₃ PO ₄	200	0,9694	0,0187	0,0682	0,9967	0,7104
34.		350	0,9663	0,0114	0,0543	0,9448	0,3362
35.		500	0,9484	0,0054	0,0523	0,9501	1,3340
36.		650	0,8090	0,0111	0,0713	0,9882	1,0846
37.	3М H ₃ PO ₄	200	0,9620	0,0194	0,0553	0,9726	0,4639
38.		350	0,9142	0,0267	0,0987	0,9909	0,1811
39.		500	0,9728	0,0204	0,0975	0,9957	0,4869
40.		650	0,8143	0,0265	0,0844	0,9982	1,4128
41.	10М H ₃ PO ₄	200	0,9455	0,0124	0,0629	0,8973	0,1769
42.		350	0,8276	0,0256	0,1090	0,9872	0,1792
43.		500	0,8797	0,0007	0,0831	0,9761	1,7624
44.		650	0,8533	0,0014	0,0921	0,9867	1,5915
45.	1М H ₂ O ₂	200	0,9742	0,0249	0,1025	0,9998	1,1011
46.		350	0,9702	0,0120	0,0701	0,9727	0,4417
47.		500	0,8319	0,0098	0,0582	0,9910	1,1669
48.		650	0,9029	0,0142	0,0439	0,9916	1,4686

Таблица 4.10. (продолжение)

Параметры кинетических моделей сорбции метиленового голубого на получаемых активных углях

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	Псевдо-первый порядок		Псевдо-второй порядок		
			R ²	k ₁ , мин ⁻¹	a _c , ммоль/г	R ²	k ₂ , г/ммоль*мин
49.	3M H ₂ O ₂	200	0,9857	0,0170	0,0884	0,9954	0,3726
50.		350	0,8324	0,0153	0,0732	0,9867	0,7848
51.		500	0,7373	0,0071	0,0460	0,9738	1,5538
52.		650	0,7833	0,0160	0,0808	0,9956	1,9740
53.	10M H ₂ O ₂	200	0,9607	0,0183	0,0900	0,9877	0,2944
54.		350	0,8812	0,0098	0,0776	0,9953	1,4265
55.		500	0,8661	0,0043	0,0632	0,9882	1,5095
56.		650	0,8696	0,0110	0,0842	1	1,2932
57.	0.1N Na ₂ ЭДТА	200	0,9002	0,0221	0,0785	0,9958	1,2188
58.		350	0,8779	0,0129	0,0882	0,9999	1,2688
59.		500	0,8256	0,0096	0,0328	0,9200	1,4650
60.		650	0,8798	0,0055	0,0585	0,9808	1,4179
61.	0.3N Na ₂ ЭДТА	200	0,9465	0,0228	0,0855	0,9986	0,9513
62.		350	0,9800	0,0145	0,0679	0,9894	0,3705
63.		500	0,8109	0,0084	0,0435	0,9678	1,1251
64.		650	0,9390	0,0173	0,0268	0,9902	1,5658
65.	0.5N Na ₂ ЭДТА	200	0,9545	0,0165	0,0872	0,9988	0,9979
66.		350	0,9886	0,0272	0,1115	0,9998	0,7790
67.		500	0,8416	0,0033	0,0373	0,9485	1,9553
68.		650	0,8319	0,0092	0,0639	0,9819	1,7033
69.	Исходное сырье без модификации	200	0,8117	0,0089	0,0741	0,9983	1,1608
70.		350	0,7548	0,0139	0,0789	0,9998	1,6579
71.		500	0,9582	0,0115	0,0265	0,9692	1,3637
72.		650	0,7963	0,0076	0,0852	0,9988	1,2513

На основании сравнения коэффициентов линейной корреляции, представленный в таблице 4.10., можем сделать вывод, что модель псевдо-второго порядка позволяет с большей достоверностью описать экспериментальные данные по сорбции метиленового голубого получаемыми активными углями.

4.12 Модели, описывающие сорбцию из растворов на твердой поверхности

Полученные изотермы по поглощению метиленового голубого были проанализированы нами по известным моделям описывающие сорбцию из растворов на твердой поверхности:

1. Модель Генри

$$\Gamma = K_{\Gamma} * C, \quad (4.5)$$

где Γ – величина сорбции, моль/г;

K_{Γ} – константа Генри, $\text{дм}^3/\text{г}$;

C – равновесная концентрация, моль/ дм^3 .

2. Модель Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K_{\text{Л}}(C/C_0)}{1 + K_{\text{Л}}(C/C_0)}, \quad (4.6)$$

где Γ – величина сорбции, моль/г;

Γ_{\max} – емкость сорбционного монослоя или максимальная величина сорбции, моль/г;

C – равновесная концентрация, моль/ дм^3 ;

C_0 – стандартная концентрация, равная 1 моль/ дм^3 ;

$K_{\text{Л}}$ – константа равновесия процесса взаимодействия сорбата с сорбентом (константа Ленгмюра).

3. Модель Фрейндлиха

$$\Gamma = K_{\text{Ф}} C^{1/n}, \quad (4.7)$$

где Γ – величина сорбции, моль/г;

$K_{\text{Ф}}$ – константа Фрейндлиха;

C – равновесная концентрация, моль/ дм^3 .

4. Модель Дубинина-Астахова

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \exp \left[- \left[\frac{RT}{E_{\text{адс}}^{\text{хар}}} \ln \left(\frac{C_{\max}}{C} \right) \right]^n \right], \quad (4.8)$$

где Γ – величина сорбции, моль/г;

Γ_{\max} – максимальная величина сорбции, моль/г;

C – равновесная концентрация, моль/дм³;

C_{\max} – концентрация насыщенного раствора, моль/дм³;

$E_{\text{адс}}^{\text{хар}}$ – характеристическая энергия сорбции, Дж/моль;

n – показатель степени, выраженный числами от 1 до 6 в зависимости от пористой структуры сорбента.

Показатель степени $n=1$ характеризует сорбент как макропористый материал, показатель степени $n=2$ наиболее подходит для описания сорбционных процессов на активированных углях. При показателе степени $n=2$ уравнение Дубинина-Астахова переходит в уравнение Дубинина-Радушкевича.

5. Модель Дубинина-Радушкевича

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \exp \left[- \left[\frac{RT}{E_{\text{адс}}^{\text{хар}}} \ln \left(\frac{C_{\max}}{C} \right) \right]^2 \right], \quad (4.9)$$

где Γ – величина сорбции, моль/г;

Γ_{\max} – максимальная величина сорбции, моль/г;

C – равновесная концентрация, моль/дм³;

C_{\max} – концентрация насыщенного раствора, моль/дм³;

$E_{\text{адс}}^{\text{хар}}$ – характеристическая энергия сорбции, Дж/моль [66].

В таблице 4.11. представлены значения параметров используемых моделей для сорбции.

Параметры моделей описывающих сорбцию метиленового голубого на получаемых активных углях

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	Модель Генри		Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха			
			R ²	K _Г	R ²	Γ _{max} , ммоль/г	K _Л	ΔG, Дж/моль	R ²	K _ф	1/n
1.	1M HNO ₃	200	0,7457	1,1572	0,4265	0,0750	173,56	-18,42	0,6042	0,1051	0,112
2.		350	0,8672	1,1883	0,7352	0,0275	6,45	-4,60	0,8038	0,2435	0,274
3.		500	0,3875	0,7806	0,3426	0,7428	0,40	-2,26	0,8947	0,6983	0,341
4.		650	0,3715	0,6482	0,3215	0,0164	288,98	-15,75	0,9330	0,7527	0,401
5.	3M HNO ₃	200	0,9395	1,2911	0,9061	0,8081	1,07	-0,16	0,9302	0,6433	0,818
6.		350	0,6814	1,1458	0,9284	0,0828	231,90	-13,45	0,8643	0,1644	0,236
7.		500	0,2498	0,7510	0,8324	0,0396	208,97	-15,39	0,9028	0,2914	0,435
8.		650	0,1365	0,4730	0,7591	0,1434	4,64	-3,79	0,9409	0,3208	0,526
9.	10M HNO ₃	200	0,7434	1,1450	0,7882	0,0845	195,82	-21,85	0,7685	0,0980	0,152
10.		350	0,7096	1,2333	0,8762	0,1205	49,32	-9,63	0,8018	0,2280	0,334
11.		500	0,7218	1,2498	0,7726	0,0471	117,31	-11,77	0,9041	0,3090	0,351
12.		650	0,7605	1,0709	0,7527	0,2260	7,66	-5,02	0,7663	0,4427	0,651
13.	1M H ₂ SO ₄	200	0,8942	1,4014	0,8575	0,1056	3,94	-3,38	0,8777	0,9647	0,245
14.		350	0,3492	1,0235	0,8415	0,0017	8,20	-5,19	0,9090	0,2612	0,341
15.		500	0,6383	1,4205	0,6479	0,0161	6,70	-4,69	0,6416	0,3314	0,351
16.		650	0,1044	0,4705	0,7129	0,2559	1,17	-0,39	0,9028	0,0994	0,141
17.	3M H ₂ SO ₄	200	0,7172	1,0450	0,6576	0,1313	28,40	-8,26	0,7053	0,2978	0,455
18.		350	0,8935	1,1892	0,8576	0,0841	4,30	-3,61	0,8854	0,6062	0,278
19.		500	0,5014	0,9361	0,4065	0,0387	5,98	-4,41	0,7620	0,6635	0,205
20.		650	0,8344	1,1509	0,8677	0,1467	13,88	-6,49	0,8523	0,3704	0,158
21.	1M HCl	200	0,5138	0,8816	0,4131	0,2224	6,21	-4,51	0,8251	0,7642	0,652
22.		350	0,6901	1,0766	0,6585	0,4850	1,46	-0,92	0,7485	0,8194	0,541
23.		500	0,9388	1,2324	0,8027	0,0822	13,64	-17,83	0,8562	0,1267	0,116
24.		650	0,9615	1,2551	0,9407	0,0172	7,49	-4,97	0,9127	0,0839	0,185

Таблица 4.11. (продолжение)

Параметры моделей описывающих сорбцию метиленового голубого на получаемых активных углях

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	Модель Генри		Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха			
			R ²	K _Г	R ²	Γ _{max} , ммоль/г	K _Л	ΔG, Дж/моль	R ²	K _ф	1/n
25.	3M HCl	200	0,9035	1,1748	0,7900	0,0366	6,63	-4,67	0,8528	0,3695	0,519
26.		350	0,7821	0,8145	0,7882	0,0566	148,38	-12,35	0,8524	0,3874	0,675
27.		500	0,6157	1,3935	0,6157	0,0881	15,19	-6,72	0,6228	0,2129	0,575
28.		650	0,4003	0,8592	0,6292	0,0275	5,21	-4,08	0,7622	0,5866	0,537
29.	10M HCl	200	0,6914	0,8145	0,4257	0,0846	102,74	-17,13	0,7824	0,0824	0,271
30.		350	0,7364	1,0829	0,7211	0,4998	1,92	-1,61	0,7312	0,5650	0,848
31.		500	0,6616	1,0038	0,5842	0,0204	5,89	-4,38	0,6223	0,1639	0,309
32.		650	0,7256	1,0478	0,7016	0,5109	1,28	-0,61	0,7163	0,3578	0,246
33.	1M H ₃ PO ₄	200	0,6519	1,1303	0,7327	0,1821	9,72	-5,61	0,8425	0,3272	0,581
34.		350	0,9866	1,2634	0,9644	0,0249	7,22	-4,88	0,7652	0,1785	0,145
35.		500	0,8441	1,1851	0,8517	0,0489	104,93	-11,49	0,8925	0,1999	0,135
36.		650	0,8045	1,4477	0,8890	0,0658	137,72	-15,02	0,8496	0,0783	0,115
37.	3M H ₃ PO ₄	200	0,9450	1,1782	0,9122	0,0395	6,55	-4,64	0,9425	0,2937	0,331
38.		350	0,6891	1,0592	0,9432	0,0577	5,28	-4,11	0,9635	0,6907	0,108
39.		500	0,4073	0,8156	0,9059	0,2415	6,90	-4,77	0,6416	0,2741	0,447
40.		650	0,8524	1,2205	0,9365	0,0854	212,83	-15,8	0,9028	0,1336	0,135
41.	10M H ₃ PO ₄	200	0,9958	1,2733	0,9050	0,0149	8,25	-5,21	0,7053	0,0864	0,355
42.		350	0,8009	1,1186	0,9084	0,1738	3,60	-3,16	0,8854	1,3129	0,418
43.		500	0,7821	1,0251	0,8365	0,0761	328,00	-25,69	0,6042	0,0801	0,119
44.		650	0,8122	1,0795	0,5338	0,0902	158,29	-23,89	0,8038	0,0898	0,125
45.	1M H ₂ O ₂	200	0,3587	0,7235	0,7180	0,2151	9,79	-5,63	0,9500	0,2223	0,278
46.		350	0,9761	1,2073	0,9758	0,4461	2,00	-1,71	0,9301	0,7457	0,681
47.		500	0,7071	1,0276	0,6810	0,0715	4,53	-3,73	0,9330	0,6372	0,438
48.		650	0,7750	1,7395	0,8244	0,0962	13,35	-6,40	0,9302	0,2272	0,595

Таблица 4.11. (продолжение)

Параметры моделей описывающих сорбцию метиленового голубого на получаемых активных углях

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	Модель Генри		Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха			
			R ²	K _Г	R ²	Γ _{max} , ммоль/г	K _Л	ΔG, Дж/моль	R ²	K _ф	1/n
49.	3M H ₂ O ₂	200	0,5755	1,0196	0,8245	0,4422	1,75	-1,37	0,8496	0,4844	0,758
50.		350	0,6296	0,9839	0,8689	0,1340	12,51	-6,24	0,9425	0,2977	0,521
51.		500	0,2283	0,6020	0,9943	0,0335	5,35	-4,14	0,8251	0,3210	0,688
52.		650	0,7951	1,0843	0,8745	0,0997	121,45	-11,85	0,7485	0,1895	0,253
53.	10M H ₂ O ₂	200	0,8704	1,4032	0,8949	0,2496	5,45	-4,18	0,8562	0,4184	0,691
54.		350	0,7485	1,2140	0,7928	0,0098	23,65	-7,81	0,9127	0,0834	0,522
55.		500	0,4303	0,8148	0,8454	0,0353	63,44	-10,25	0,8528	0,1669	0,308
56.		650	0,4824	0,9529	0,9348	0,0840	595,00	-38,53	0,8524	0,0845	0,107
57.	0.1N Na ₂ ЭДТА	200	0,8974	1,2788	0,9294	0,0871	171,70	-12,71	0,7053	0,1625	0,229
58.		350	0,9671	1,2430	0,9013	0,0886	226,00	-24,76	0,8854	0,0987	0,211
59.		500	0,8444	1,2518	0,9178	0,0043	10,78	-5,87	0,8927	0,6037	0,454
60.		650	0,821	1,0251	0,8576	0,3916	1,41	-0,84	0,9055	0,2129	0,271
61.	0.3N Na ₂ ЭДТА	200	0,7135	1,1049	0,8603	0,1980	10,19	-5,73	0,8369	0,5866	0,848
62.		350	0,8272	1,1696	0,7565	0,0254	6,07	-4,45	0,7541	0,0824	0,309
63.		500	0,6409	1,0407	0,9104	0,0566	5,02	-3,98	0,7053	0,5650	0,246
64.		650	0,9486	1,3772	0,9276	0,0051	6,68	-4,69	0,8854	0,1639	0,582
65.	0.5N Na ₂ ЭДТА	200	0,5204	0,8815	0,9986	0,0246	16,20	-6,88	0,6042	0,3578	0,274
66.		350	0,4624	0,8473	0,9948	0,0730	37,45	-8,95	0,8038	0,3272	0,341
67.		500	0,1677	0,5013	0,9998	0,0130	6,29	-4,54	0,9500	0,1785	0,401
68.		650	0,3279	0,7066	0,7212	0,1317	15,89	-6,83	0,9301	0,6433	0,818
69.	Исходное сырье без модификации	200	0,5147	0,4384	0,9866	0,0833	585,71	-15,74	0,8754	0,1644	0,236
70.		350	0,6218	0,8843	0,9533	0,0836	604,44	-15,82	0,9521	0,2914	0,681
71.		500	0,8732	1,1680	0,9854	0,0029	6,78	-4,72	0,9638	0,3208	0,438
72.		650	0,8519	1,0824	0,5797	0,0839	119,00	-28,87	0,8517	0,0853	0,595

Таблица 4.11. (продолжение)

Параметры моделей описывающих сорбцию метиленового голубого на получаемых активных углях

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	Модель Дубинина-Астахова			Модель Дубинина-Радушкевича		
			R ²	Г _{max} , ммоль/г	Е _{адс} , Дж/моль	R ²	Г _{max} , ммоль/г	Е _{адс} , Дж/моль
1.	1М HNO ₃	200	0,9700	0,0567	2263,79	0,7696	0,0646	1742,23
2.		350	0,9311	0,0144	1191,97	0,8068	0,0224	1703,66
3.		500	0,9795	0,0215	1802,43	0,9409	0,0312	2296,17
4.		650	0,9942	0,0061	395,45	0,9762	0,0097	547,50
5.	3М HNO ₃	200	0,9606	0,0207	2646,31	0,9015	0,0290	3258,69
6.		350	0,9402	0,0408	1059,86	0,8179	0,0463	8262,90
7.		500	0,9900	0,0173	1401,52	0,9683	0,0258	1791,32
8.		650	0,9445	0,0171	1375,61	0,8311	0,0264	1887,99
9.	10М HNO ₃	200	0,9970	0,0719	6535,96	0,9950	0,0766	3272,82
10.		350	0,9339	0,0423	6843,75	0,8543	0,0542	7140,92
11.		500	0,9830	0,0183	1341,77	0,9436	0,0276	1751,67
12.		650	0,9707	0,0344	3367,31	0,9196	0,0473	3939,99
13.	1М H ₂ SO ₄	200	0,9376	0,0186	1970,49	0,8355	0,0272	2622,07
14.		350	0,9811	0,0027	311,98	0,9399	0,0043	445,87
15.		500	0,9875	0,0074	992,33	0,9590	0,0112	1328,26
16.		650	0,9978	0,0091	951,62	0,9920	0,0139	1244,94
17.	3М H ₂ SO ₄	200	0,9257	0,0401	4734,75	0,8336	0,0532	5436,78
18.		350	0,9756	0,0156	1646,18	0,9281	0,0226	2136,90
19.		500	0,9599	0,0111	1147,03	0,8763	0,0171	1575,96
20.		650	0,9644	0,0281	3807,36	0,9034	0,0381	4404,76
21.	1М HCl	200	0,9463	0,0280	2655,98	0,8628	0,0395	3342,92
22.		350	0,9669	0,0240	2181,73	0,9089	0,0345	2744,94
23.		500	0,9262	0,0526	1398,77	0,8484	0,0627	1205,27
24.		650	0,9958	0,0107	994,44	0,9859	0,0163	1302,43

Таблица 4.11. (продолжение)

Параметры моделей описывающих сорбцию метиленового голубого на получаемых активных углях

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	Модель Дубинина-Астахова			Модель Дубинина-Радушкевича		
			R ²	Γ _{max} , ммоль/г	E _{адс} , Дж/моль	R ²	Γ _{max} , ммоль/г	E _{адс} , Дж/моль
25.	3М HCl	200	0,9445	0,0392	2727,83	0,7729	0,0368	2440,99
26.		350	0,9866	0,0259	3452,96	0,9629	0,0354	3940,99
27.		500	0,9865	0,0194	3412,42	0,9632	0,0267	3880,25
28.		650	0,9734	0,0111	899,87	0,9161	0,0169	1245,19
29.	10М HCl	200	0,9945	0,0594	1968,01	0,9891	0,0682	1466,28
30.		350	0,9738	0,0278	2526,43	0,9196	0,0394	3090,42
31.		500	0,9895	0,0121	848,48	0,9640	0,0185	1142,44
32.		650	0,9856	0,0245	2049,61	0,9556	0,0351	2546,33
33.	1М H ₃ PO ₄	200	0,9424	0,0241	3636,44	0,8594	0,0331	4330,38
34.		350	0,9538	0,0121	1243,38	0,8641	0,0182	1714,99
35.		500	0,9909	0,0239	4945,14	0,7579	0,0332	5594,79
36.		650	0,9742	0,0347	8705,41	0,7415	0,0497	1305,50
37.	3М H ₃ PO ₄	200	0,9792	0,0141	1390,08	0,9352	0,0208	1833,70
38.		350	0,9548	0,0149	1261,28	0,7978	0,0284	2576,47
39.		500	0,9600	0,0328	3645,02	0,8966	0,0444	4325,73
40.		650	0,9259	0,0547	1843,27	0,8609	0,0633	1468,16
41.	10М H ₃ PO ₄	200	0,9256	0,0101	1072,82	0,8045	0,0154	1559,98
42.		350	0,9221	0,0420	4103,98	0,7253	0,0365	3431,38
43.		500	0,9969	0,0522	1280,64	0,9934	0,0623	1076,08
44.		650	0,9353	0,0754	6191,66	0,8664	0,0806	3459,24
45.	1М H ₂ O ₂	200	0,9713	0,0473	5738,89	0,9316	0,0612	6060,19
46.		350	0,9555	0,0226	2614,94	0,8790	0,0319	3250,78
47.		500	0,9788	0,0190	1442,01	0,9307	0,0285	1876,68
48.		650	0,9757	0,0181	3748,44	0,9336	0,0246	4274,92

Таблица 4.11. (продолжение)

Параметры моделей описывающих сорбцию метиленового голубого на получаемых активных углях

№ п/п	Концентрация модификатора	Температура карбонизации, °С	Модель Дубинина-Астахова			Модель Дубинина-Радушкевича		
			R ²	Г _{max} , ммоль/г	Е _{адс} , Дж/моль	R ²	Г _{max} , ммоль/г	Е _{адс} , Дж/моль
49.	3М Н ₂ О ₂	200	0,9633	0,0219	2162,82	0,8476	0,0344	3257,56
50.		350	0,9692	0,0289	3878,48	0,9186	0,0390	4447,37
51.		500	0,9883	0,0177	1343,81	0,9626	0,0265	1730,87
52.		650	0,9787	0,0470	9023,35	0,9519	0,0581	8439,39
53.	10М Н ₂ О ₂	200	0,9231	0,0269	3503,40	0,8230	0,0368	4302,71
54.		350	0,9871	0,0375	4578,57	0,9676	0,0496	4968,09
55.		500	0,9846	0,0355	5211,12	0,9618	0,0466	5484,80
56.		650	0,9640	0,0813	5802,24	0,9470	0,0825	5273,32
57.	0.1Н Na ₂ ЭДТА	200	0,9652	0,0445	1054,08	0,9305	0,0540	5499,72
58.		350	0,9569	0,0801	1176,35	0,9334	0,0835	5286,58
59.		500	0,9925	0,0101	685,06	0,9735	0,0157	925,54
60.		650	0,9911	0,0253	2011,23	0,9729	0,0365	2467,39
61.	0.3Н Na ₂ ЭДТА	200	0,9727	0,0364	4035,60	0,9309	0,0491	4540,28
62.		350	0,9474	0,0155	1278,64	0,8471	0,0236	1773,83
63.		500	0,9894	0,0155	1619,11	0,9663	0,0228	2046,71
64.		650	0,9914	0,0074	558,63	0,9692	0,0115	766,03
65.	0.5Н Na ₂ ЭДТА	200	0,9690	0,0341	3300,29	0,9145	0,0472	3882,64
66.		350	0,9304	0,0548	8742,37	0,8527	0,0682	8670,09
67.		500	0,9911	0,0147	1031,35	0,9706	0,0222	1356,06
68.		650	0,9775	0,0287	3643,94	0,9404	0,0391	4153,58
69.	Исходное сырье без модификации	200	0,9899	0,0552	2004,81	0,9806	0,0633	1487,23
70.		350	0,9663	0,0576	2426,10	0,9353	0,0651	1729,62
71.		500	0,9898	0,0070	466,68	0,9644	0,0111	647,29
72.		650	0,9857	0,0777	1364,92	0,9783	0,0780	3396,22

Исходя из данных, полученных при описании сорбции по пяти моделям можно сказать, что наиболее достоверно описать сорбцию на получаемых активных углях можно с помощью модели Дубинина-Астахова.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Насыпная плотность получаемых материалов в среднем в 2 раза меньше, чем у образцов сравнения и колеблется в пределах 0,143-0,657 г/см³;
2. Содержание общей и водорастворимой золы увеличивается с ростом концентрации модификатора и температуры карбонизации;
3. Гранулометрический состав получаемых материалов представлен частицами диаметром 40,11-772,20 мкм;
4. По данным сканирующей электронной микроскопии отмечено, что после карбонизации в 200⁰С сохраняется волокнистая структура исходного растительного сырья, при увеличении температуры карбонизации от 350-500⁰С происходит «раскрытие» внутренних пор материалов, а при температуре карбонизации 650⁰С происходит разрушение структуры растительного сырья;
5. Электрокинетический потенциал получаемых материалов находится в отрицательной области. Самое маленькое значение электрокинетического потенциала – -0,09 мВ, самое большое – -35,2 мВ;
6. рН водной вытяжки получаемых материалов при увеличении температуры карбонизации переходит из «кислой» в «щелочную» область значений рН. Однако образцы обработанные растворами ортофосфорной кислоты снижают рН в более «кислую» область с ростом концентрации модификатора и ростом температуры карбонизации;
7. Площадь поверхности по сорбции красителя – метиленовой голубой колеблется от 11,37 до 109,71 м²/г, причем данные коррелируют со значениями электрокинетического потенциала получаемых материалов. По количественным значениям площадей поверхности, можно сказать, что образцы являются микро-мезопористыми материалами;
8. Площадь поверхности по сорбции бензола колеблется от 3059 до 99555 м²/г, что подтверждает сделанные ранее выводы о принадлежности получаемых активных углей к микро- мезопористым материалам;

9. По данным кинетических кривых поглощения метиленового голубого сделаны выводы об оптимальном времени контакта сорбента с сорбатом;
10. Описывая кинетические кривые поглощения метиленового голубого по моделям диффузионной и химической кинетики установлено, что процессы идут в смешаннодиффузионном режиме и более достоверно получаемые данные описываются уравнением псевдо-второго порядка;
11. Исходя из значений параметров при описании сорбции на твердой поверхности из водных растворов по моделям Генри, Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Астахова и Дубинина-Радушкевича установлено, что наиболее достоверно описать сорбцию метиленового голубого на получаемых активных углях можно с помощью модели Дубинина-Астахова.

Выражаем благодарность Лебедевой О.Е., доктору химических наук, профессору кафедры общей химии НИУ «БелГУ», за всестороннюю помощь в написании данной работы.

Выражаем благодарность Габрук Н.Г., кандидату биологических наук, за всестороннюю помощь в написании данной работы.

Выражаем благодарность Дейнека В.И., доктору химических наук, профессору кафедры общей химии НИУ «БелГУ», за помощь в выполнении экспериментальной части данной работы.

Выражаем благодарность Тарасенко Е.А., аспиранту 4-го года обучения, за помощь в выполнении экспериментальной части данной работы.

Выражаем благодарность Михайлюковой М.О., аспиранту 3-го года обучения, за помощь в выполнении экспериментальной части данной работы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2016 году». М.: Минприроды России; НИИ-Природа, 2017. 760 с.
2. Министерство сельского хозяйства Российской Федерации. Агропромышленный комплекс России в 2015 году. М.: «Росинформагротех», 2016. 704 с.
3. Aygün A., Yenisooy-Karakaş S., Duman I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties // Microporous and mesoporous materials. 2003. Т. 66. №. 2-3. P. 189–195.
4. Valix M., Cheung W.H., McKay G. Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption // Chemosphere. 2004. Т. 56. №. 5. P. 493–501.
5. Velazquez-Jimenez L.H., Pavlick A., Rangel-Mendez J. R. Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water // Industrial Crops and Products. 2013. Т. 43. P. 200–206.
6. Juang R.S., Wu F.C., Tseng R. L. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2002. Т. 201. №. 1-3. P. 191–199.
7. Yadav D. et al. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue // Process Safety and Environmental Protection. 2015. Т. 94. P. 402–409.
8. Tasaso P. Adsorption of copper using pomelo peel and depectinated pomelo peel // Journal of Clean Energy Technologies. 2014. Т. 2. №. 2. P. 154–157.
9. Hossain M. A. et al. Adsorption and desorption of copper (II) ions onto garden grass // Bioresource Technology. 2012. Т. 121. P. 386–395.

10. Thinakaran N. et al. Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells // *VJournal of hazardous materials*. 2008. T. 158. №. 1. P. 142–150.
11. Li X. et al. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution // *Separation and Purification Technology*. 2007. T. 55. №. 1. P. 69–75.
12. Kumar P.S. et al. Adsorption behavior of nickel (II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design // *Chemical Engineering Journal*. 2011. T. 167. №. 1. P. 122–131.
13. Pehlivan E., Altun T., Parlayici Ş. Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution // *Food chemistry*. 2012. T. 135. №. 4. P. 2229–2234.
14. Liu W. et al. Comparative study of adsorption of Pb (II) on native garlic peel and mercerized garlic peel // *Environmental science and pollution research*. 2014. T. 21. №. 3. P. 2054–2063.
15. Zou W.H., Zhao L., Zhu L. Efficient uranium (VI) biosorption on grapefruit peel: kinetic study and thermodynamic parameters // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2012. T. 292. №. 3. P. 1303–1315.
16. Aydın H., Bulut Y., Yerlikaya Ç. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents // *Journal of Environmental Management*. 2008. T. 87. №. 1. P. 37–45.
17. Saha R. et al. Removal of hexavalent chromium from water by adsorption on mosambi (*Citrus limetta*) peel // *Research on Chemical Intermediates*. 2013. T. 39. №. 5. P. 2245–2257.
18. Huang K., Zhu H. Removal of Pb^{2+} from aqueous solution by adsorption on chemically modified muskmelon peel // *Environmental Science and Pollution Research*. 2013. T. 20. №. 7. P. 4424–4434.

19. Akmil-Başar C. et al. Adsorptions of high concentration malachite green by two activated carbons having different porous structures // *Journal of hazardous materials*. 2005. T. 127. №. 1-3. P. 73–80.
20. Malik R., Ramteke D. S., Wate S. R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon // *Waste management*. 2007. T. 27. №. 9. P. 1129–1138.
21. Fiol N. et al. Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste // *Separation and Purification technology*. 2006. T. 50. №. 1. P. 132–140.
22. Moghadam M. R. et al. Removal of Fe (II) from aqueous solution using pomegranate peel carbon: equilibrium and kinetic studies // *International Journal of Industrial Chemistry*. 2013. T. 4. №. 1. P. 19.
23. Aman T. et al. Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper (II) from waste water/industrial effluent // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2008. T. 63. №. 1. P. 116-121.
24. Ding Y. et al. Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw // *Bioresource Technology*. 2012. T. 114. C. 20–25.
25. Tsai W.T. et al. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation // *Chemosphere*. 2001. T. 45. №. 1. P. 51–58.
26. Annadurai G., Juang R.S., Lee D.J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions // *Journal of hazardous materials*. 2002. T. 92. №. 3. P. 263–274.
27. Juang R.S., Tseng R.L., Wu F.C. Role of microporosity of activated carbons on their adsorption abilities for phenols and dyes // *Adsorption*. 2001. T. 7. №. 1. P. 65–72.
28. Namasivayam C., Radhika R., Suba S. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith // *Waste management*. 2001. T. 21. №. 4. P. 381–387.

29. Pavan F.A. et al. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste // *Journal of hazardous materials*. 2008. T. 150. №. 3. P. 703–712.
30. Feng N., Guo X., Liang S. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. T. 164. №. 2-3. P. 1286–1292.
31. Liang S. et al. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$ type orange peel adsorbents // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. T. 174. №. 1-3. P. 756–762.
32. Guo X.Y., Liang S., Tian Q.H. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by adsorption using modified orange peel as adsorbent // *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications, 2011. T. 236. P. 237–240.
33. Liang S., Guo X., Tian Q. Adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solutions by sulfured orange peel // *Desalination*. 2011. T. 275. №. 1-3. P. 212–216.
34. Malik P.K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36 // *Dyes and pigments*. 2003. T. 56. №. 3. P. 239-249.
35. Ding L. et al. Improved stability criteria of static recurrent neural networks with a time-varying delay // *The Scientific World Journal*. 2014. V. 2014. 7 P.
36. Tavlieva M.P. et al. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash // *Journal of colloid and interface science*. 2013. T. 409. P. 112–122.
37. Mbui D.N. et al. Adsorption and detection of some phenolic compounds by rice husk ash of Kenyan origin // *Journal of Environmental Monitoring*. 2002. T. 4. №. 6. P. 978–984.
38. Kizito S. et al. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry // *Science of the Total Environment*. 2015. T. 505. P. 102–112.

39. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / Перевод с немецкого Т.Б. Сергеевой / Под редакцией засл. деятеля науки и техники РСФСР докт. техн. наук, проф. Т.Г. Плаченова и канд. хим. наук С.Д. Колосенцева. Л.: «Химия», 1984. 216 с.
40. Осокин В.М., Сомин В.А. Исследования по получению новых сорбентов из растительного сырья для очистки воды // Ползуновский вестник. 2013. №. 1. С. 280–282.
41. De Gisi S. et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review // Sustainable Materials and Technologies. 2016. Т. 9. Р. 10–40.
42. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: «Наука», 1983. 264 с.
43. Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые подходы в переработке твердого органического сырья. Красноярск, 1991. 371 с.
44. Беляев Ю.А. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях. // Химия растительного сырья. 2000. №2 С. 34 – 38.
45. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: «Химия», 1975. 284 с.
46. Комарицкий Н. А., Кудряшов Л.В., Уранов А.А. Ботаника (систематика растений), изд. 7-е, перераб. М.: «Просвещение», 1975. 608 с.
47. Продовольственная и сельскохозяйственная организация объединенных наций // Food and Agriculture Organization (FAO) of the United Nations. URL : <http://www.fao.org/home> (Дата обращения: 14.01.2018)
48. Лекарственные свойства сельскохозяйственных растений / Под ред. к.ф.н. М. И. Борисова. М.: «Ураджай», 1974. 336 с.
49. Ковехова А.В. Особенности состава плодовых оболочек подсолнечника и продуктов переработки: Дисс. канд. хим. наук. – Владивосток, 2016. – 148 с.

50. Голуб А.А., Струкова Е.Б. Экономика природных ресурсов. Учебное пособие. М.: Аспект Пресс, 1998. 319 с.
51. Пат. 2140927 Российская Федерация, МПК7 С 08 В 37/06, А 23 L 1/0524. Способ получения пектина из корзинок подсолнечника / Соболев И.В., Донченко Л.В., Родионова Л.Я.; заявитель и патентообладатель Кубанский государственный аграрный университет. – заявл. 22.10.96; опубл. 10.11.99.
52. Осокин В.М., Сомин В.А., Комарова Л.Ф. Сорбенты на основе лузги подсолнечника для очистки воды от соединений меди // Ползуновский вестник. 2014. №3. С. 257-258.
53. Morteza Feizi, Mohsen Jalali (Фамилия И.) Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2015. V. 000. P. 1–12.
54. Долгих О.Г., Овчаров С.Н. Получение нефтесорбентов карбонизацией лузги подсолнечника // Экология и промышленность России. 2009. №11. С. 1.
55. Narjes Dashti(Фамилия И.), Nedaa Ali, Majida Khanafer, Samir S. Radwan. Oil uptake by plant-based sorbents and its biodegradation by their naturally associated microorganisms // Environmental Pollution. 2017. V227. P. 468–475.
56. Ямансарова Э.Т., Громыко Н.В., Порошина Н.Н. Перспективы рационального применения растительных отходов для улучшения экологического качества питьевой воды // Актуальные проблемы современной науки в 21 веке: Тез. Докл. Межд. Научн.-практ. Конф. Махачкала, 2014. С. 11.
57. Ewa Knapik, Jerzy Stopa. Fibrous deep-bed filtration for oil/water separation using sunflower pith as filter media // Ecological Engineering. 2017.
58. Nikolaychuk A. A., Kupchik L. A., Kartel M. T. Modified Natural Sorbents for Binding Heavy Metal Ions // Combined and Hybrid Adsorbents. Springer, Dordrecht, 2006. P. 255–260.
59. Ямансарова Э.Т. и др. Исследование сорбционных свойств материалов на основе растительного сырья по отношению нефтяным загрязнениям воды // Вестник башкирского университета. 2015. Т. 20. №. 4. С. 1209-1211.

60. Ямансарова Э.Т. и др. Исследование сорбционных свойств материалов на основе растительного сырья по отношению к органическим и неорганическим примесям // Вестник Башкирского университета. 2016. Т. 21. №. 1. С. 73-77.

61. Galblaub O.A. et al. Oil spill cleanup of water surface by plant-based sorbents: Russian practices // Process safety and environmental protection. 2016. Т. 101. P. 88–92.

62. Oguntimein G.B. Biosorption of dye from textile wastewater effluent onto alkali treated dried sunflower seed hull and design of a batch adsorber // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2015. Т. 3. №. 4. P. 2647–2661.

63. ГОСТ 13144-79. Графит. Методы определения удельной поверхности. Дата введения 1981-01-01.

64. Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М., Малов В.А. Расчеты и задачи по коллоидной химии: учеб. пособие для хим.-технолог. спец. вузов / Под редакцией Барановой В.И. М.: «Высш. шк.», 1989. 286 с.

65. Рыльцова И.Г. и др. Изучение кинетики сорбции Fe^{2+} из водного раствора слоистыми двойными гидроксидами со структурой гидроталькита // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 48. №. 10. С. 77–82.

66. Нецкина О.В. Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика. Адсорбция из растворов на твёрдой поверхности : метод. пособие. Н.: РИЦ НГУ, 2015. 17 с.