

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи



КУЛАЙШИН СТАНИСЛАВ АНДРЕЕВИЧ

АДСОРБЦИЯ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА  
АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

1.4.4 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

д.х.н. Веденяпина Марина Дмитриевна

Москва, 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Список сокращений и условных обозначений</b> .....	<b>4</b>
<b>Введение</b> .....	<b>6</b>
<b>Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	<b>10</b>
1.1 Методы очистки сточных вод от биологически активных органических соединений.....	10
1.1.1 Биодegradация.....	11
1.1.2 Электроdeградация .....	12
1.1.3 Фентон процесс.....	13
1.1.4 Адсорбция .....	14
1.2. Влияние условий синтеза адсорбента на его поверхностные характеристики .....	16
1.2.1. Влияние удельной поверхности АУ на эффективность адсорбции.....	16
1.2.2 Размер частиц сорбента.....	18
1.2.3 Влияние температуры и способа процесса карбонизации и активации на поверхностные свойства АУ .....	18
1.2.4 Поверхностные функциональные группы АУ .....	24
1.3 Свойства адсорбтива.....	27
1.3.1 Влияние строения адсорбируемых молекул на процесс адсорбции.....	27
1.4 Влияние параметров адсорбционной среды.....	31
1.4.1 Влияние рН среды при адсорбции.....	31
1.4.2 Влияние температуры среды на процесс адсорбции .....	34
1.4.3 Влияние примесей химической или биологической природы в водной среде .....	39
1.5 Моделирование процесса адсорбции .....	40
1.6 Сырье для синтеза АУ .....	42
1.6.1 Материалы из технического углерода и графита.....	42
1.6.2 Биоуголь.....	44
1.4.3 АУ из отходов .....	46
1.6 Применение металлоорганических каркасных структур в качестве адсорбентов.....	48
1.7 Заключение к обзору литературы .....	50
<b>ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ</b> .....	<b>51</b>
2.1 Адсорбенты .....	51

2.1.1 Коммерческие адсорбенты .....	51
2.1.2 Синтезированные адсорбенты .....	51
2.1.3 Металлорганические каркасные структуры ( <i>MOF</i> ) .....	52
2.1.4 Субстраты для адсорбции .....	52
2.2 Адсорбционная система.....	53
2.2.1 Приготовление растворов и контроль концентрации.....	53
2.2.2 рН метрия.....	55
2.2.3 Определение рН точки нулевого заряда адсорбентов ( $pH_{PZC}$ ) .....	55
2.3 Физико-химические методы анализа.....	57
2.3.1 УФ спектроскопия .....	57
2.3.2. Низкотемпературная адсорбция азота.....	59
2.3.3 Инфракрасная спектроскопия .....	59
2.3.4 ИК спектроскопия с Фурье преобразованием <i>DRIFT</i> .....	59
2.3.5 Метод электронной микроскопии с полевой эмиссией электронов .....	60
2.3.6 Рентгеновская порошковая дифрактометрия образцов <i>MOF</i> .....	60
<b>ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....</b>	<b>61</b>
3.1 Адсорбция 2,4-Д на микропористых АУ .....	61
3.1.1 Активированный уголь из скорлупы кокосового ореха.....	61
3.1.2 Гранулированный активированный уголь .....	70
3.2. Адсорбция 2,4-Д на активированном угле на основе поливинилхлорида .	77
3.3 Адсорбция 2,4-Д на мезопористых АУ .....	82
3.3.1. Адсорбция 2,4-Д на активированном угле на основе технического углерода.....	82
3.2.3 Механизм взаимодействия адсорбат – адсорбент и анализ кинетических зависимостей 2,4-Д на образце Сибунит .....	89
3.3 Адсорбция 2,4-Д на <i>MOF</i> .....	92
<b>4. Оценка влияния рН среды на процесс адсорбции .....</b>	<b>96</b>
<b>5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....</b>	<b>98</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>99</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 6.1 Структурные формулы соединений указанных в литературном обзоре.....</b>	<b>120</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 6.2 ИК-спектры поглощения образцов АУ .....</b>	<b>122</b>

## Список сокращений и условных обозначений

- Адсорбат** – поглощенное адсорбентом вещество.
- Адсорбтив** – поглощаемое вещество в объеме фазы.
- Алахлор** – 2-хлор-N-(2,6-диэтилфенил)-N-(метоксиметилфенил)ацетамид.
- Амитрол** – 3-амино-1,2,4-триазол.
- Атразин** – 6-хлоро-4-N-этил-2-N-пропан-2-ил-1,3,5-триазин-2,4-диамин.
- АУ** – активированный уголь.
- АУС** – активированный уголь Сибунит.
- АУКО** – активированный уголь из скорлупы кокосового ореха.
- АУ-вой** – активированный углеродный войлок.
- Ацетохлор** – 2-хлор-N-(этоксиметил)-N-(2-этил-6-метилфенил)ацетамид.
- БАОС** – биологически активное органическое вещество.
- Беназолин** – 2-(4-хлор-2-оксо-1,3-бензотиазол-3-ил)уксусная кислота.
- Бентазон** – 3-изопропил-(1H)-2,1,3-бензотиадиазин-4(3H)-он-2,2-диоксид.
- Бисфенол-А** – 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан.
- БЭТ** – метод Брунауэра, Эммета, Теллера.
- ВНСБ (*SBU*s, *secondary inorganic building units*)** – вторичные неорганические строительные блоки.
- ГАУ** – гранулированный активированный уголь.
- Диурон** – 3-(3,4-дихлорфенил)-1,1-диметилмочевина.
- ДМСО** – диметилсульфоксид.
- Метиленовый синий** – 3,7-бисдиметиламинофенотиоцианит хлорид.
- Метиловый синий** – 4-[4-[[4-(4-сульфоанилино)фенил]-[4-(4-сульфонатофенил)иминоциклогекса-2,5-диен-1-илиден]метил]анилино]бензолсульфонат.
- Метилпарабен** – метил-4-гидроксибензоат.
- Метилпаратрион** – (О,О-диметил-О-(4-нитрофенил)тиофосфат).
- Метолахлор** – 2-хлор-N-(2-этил-6-метилфенил)-N-(1-метоксипропан-2-ил)ацетамид.
- МНУМ** – микросферический нанопористый углеродный материал.
- МЦПА** – 4-Хлор-2-метилфеноксиуксусная кислота.
- Паракват** – 1,1'-диметил-4,4'-дипиридилий дихлорид.
- ПВХ** – поливинилхлорид.
- Претилахлор** – N-(2-пропоксиэтил)-2',6'-диэтил-2-хлорацетанилид.
- ПЭТ** – полиэтилентерфталат.
- Симазин** – 6-хлор-N,N'-диэтил-1,3,5-триазин-2,4-диамин.
- УА-Аг-1,2** – углеродные адсорбенты, активированные в токе аргона.

**УА-СО<sub>2</sub>** – углеродный адсорбент, активированный в токе СО<sub>2</sub>.

**Флуороксипир** – 4-амино-3,5-дихлор-6-фтор-2-пиридилоксиуксусная кислота.

**Фомесафен** – 5-[2-хлоро-4-(трифторметил)фенокси]-N-[метилсульфонил]-2-нитробензаамид.

**ФУК** – феноксиуксусная кислота.

**ХПК** – химическое потребление кислорода.

**ЯМР** – спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

**abdc (2-aminobenzene-1,4-dicarboxylic acid)** – 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилат.

**bdc (benzene-1,4-dicarboxylic acid)** – бензол-1,4-дикарбоксилат.

**BJH method** – метод Баррета, Джойнера, Халенды.

**DFT (Density functional theory)** – теория функциональной плотности.

**DMF (ДМФ)** – N,N- диметилформамид.

**DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy Analysis)** – инфракрасная спектроскопия диффузионного отражения с Фурье преобразованием.

**EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)** – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.

**ESRF (The European Synchrotron Radiation Facility)** – Европейский центр синхротронного излучения (Гренобль, Франция).

**FE-SEM (Field Emission–Scanning Electron Microscopy)** – сканирующая электронная микроскопия с полевой эмиссией электронов.

**DFT (Frontier orbital theory)** – теории граничных орбиталей.

**H<sub>2</sub>bdc** – терефталевая кислота.

**IEP (isoelectric point)** – изоэлектрическая точка

**QSDFE (Quenched Solid Density Functional Theory)** – модель учитывающая неоднородность/шероховатость поверхности определяющая распределение пор в образце.

**МХФП** – 2-метил-4-хлорфеноксипропионовая кислота.

**MIL (Materials of Institute Lavoisier)** – материалы института Лавуазье.

**MixL (AlOHbdc<sub>0.33</sub>abdc<sub>0.67</sub>·1.5H<sub>2</sub>O)** – (bdc – 1,4-benzenedicarboxylate) 1,4-бензолдикарбоксилат<sub>массовая доля</sub>, (abdc – 2-aminobenzene-1,4-dicarboxylate) аминобензол-1,4-дикарбоксилат<sub>массовая доля</sub>.

**MOF (metal-organic framework)** – металл-органическая каркасная структура.

**pH<sub>PZC</sub>, pH<sub>ZPC</sub> (pH<sub>point of zero charge</sub>, pH<sub>zero point of charge</sub>)** – pH точки нулевого заряда.

**ТЕМ (Transmission Electron Microscopy)** – просвечивающая электронная микроскопия.

**2,4-Д** – 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота.

## Введение

### Актуальность темы

Адсорбция является одним из эффективных методов очистки водной среды от органических и неорганических соединений. Широкодоступными адсорбентами являются активированные угли (АУ), произведенные из возобновляемого сырья: семена растений; скорлупа; древесина; жмых, и не возобновляемого сырья: бурые; каменные угли; антрацит.

Одним из этапов получения АУ является процесс карбонизации и последующей активации исходного сырья, который позволяет регулировать его поверхностные свойства: объем и распределение пор; количество и состав поверхностных функциональных групп; размеры частиц адсорбента. Используя АУ в качестве адсорбента, изменяя условия среды: температуру; рН; компонентный состав раствора можно как увеличить, так и уменьшить величину его адсорбционной емкости.

Немалое значение имеет выбор соединения, которое необходимо адсорбировать. Одним из характерных загрязнителями для стран, ведущих сельское хозяйство, считают гербициды. По данным ООН к странам с наибольшим потреблением гербицидов относят США, Бразилию, Аргентину, Россию, Канаду, Малайзию, Украину, Францию, Таиланд, Колумбию. Широко применяемым гербицидом является 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д). Это соединение практически не адсорбируется почвой и попадает в поверхностные и подземные воды, что представляет собой серьезную опасность хронического и острого токсического воздействия на человека и животных. Поэтому необходимо его извлечение из водных источников.

Наиболее эффективными адсорбентами по литературным данным являются микропористые АУ. Однако для некоторых образцов АУ длительное установление адсорбционного равновесия в результате процесса диффузии адсорбата в микропоры позволяет применять его только в тех случаях, когда скорость процесса не столь важна, а приоритетной является величина адсорбционной емкости.

В качестве адсорбентов нами были изучены АУ с преобладанием, как микропор, так и мезопор. В литературных источниках мало внимания уделено адсорбции на углеродных мезопористых образцах, в отличие от микропористых углеродных адсорбентов. Также в качестве перспективных материалов для адсорбции изучались металл-органические каркасные структуры *MOF (metal-organic frameworks)*. Некоторые образцы таких структур обладают сходством с углеродными адсорбентами не только благодаря пористой структуре и наличию органических лигандов (линкеров), но и характерных для структур *MOF MILs (Materials Institute Lavoisier)* одномерных каналов, которые присутствуют в обладающих адсорбционными свойствами углеродных нанотрубках. По результатам препаративных опытов по проведению процессов адсорбции были определены их кинетические параметры. Основываясь на этих данных,

полученных порометрических характеристиках адсорбента, а также составе поверхностных групп, способствующих доступу или препятствующих взаимодействию адсорбат-адсорбционный центр на поверхности, были сделаны выводы о применимости того или иного адсорбента.

**Цель и задачи работы:** изучить процесс и кинетику адсорбции 2,4-Д на материалах с различной пористой структурой; определить влияние порометрических характеристик на процесс адсорбции; уточнить механизм взаимодействия адсорбент-адсорбат; оценить влияние pH среды на адсорбционную емкость; исследовать новые перспективные металл-органические каркасные структуры в адсорбции.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

1) Определить кинетические параметры адсорбции 2,4-Д из водной среды на микро- и мезопористых образцах различного происхождения.

2) Провести анализ порометрических характеристик для исследуемых адсорбентов и установить влияние пористой структуры адсорбента на адсорбционную емкость и кинетику процесса адсорбции.

3) Определить механизм взаимодействия адсорбируемого вещества и поверхности АУ.

5) Оценить влияние pH среды на адсорбционную емкость исследуемых в работе адсорбентов.

6) Оценить возможность адсорбции 2,4-Д на металл-органических каркасных структурах семейства *MIL* из водной среды и устойчивость *MIL* в водной среде в присутствии 2,4-Д.

### **Научная новизна и практическая ценность работы**

Изучена кинетика адсорбции 2,4-Д на микропористых образцах АУ различного происхождения: синтезированный на материале поливинилхлориде (ПВХ) УА-СО<sub>2</sub>, АУ из скорлупы кокосового ореха (АУКО), гранулированном АУ (ГАУ) из ископаемого сырья. Показано, что больший объем микропор ГАУ обеспечивает ему большую адсорбционную емкость в сравнении с образцами АУКО и УА-СО<sub>2</sub>. Определено, что длительный процесс адсорбции на микропористых образцах связан с медленной диффузией молекул 2,4-Д в микропоры со средним размером 0.8 нм.

Впервые изучена кинетика адсорбции 2,4-Д на мезопористых образцах, приготовленных на основе ПВХ и активированных различными способами. Время установления адсорбционного равновесия для микропористых адсорбентов на порядок более продолжительный процесс в сравнении с мезопористыми образцами.

Исследована кинетика адсорбции 2,4-Д на мезопористом образце Сибунит со средним размером пор 6 нм. Сравнением величины адсорбционной емкости образца Сибунит при

адсорбции 2,4-Д и феноксиуксусной кислоты установлено, что вероятным механизмом взаимодействия адсорбент-адсорбат являлось  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие с плоской ориентацией бензольного ядра 2,4-Д к поверхности углеродных слоев Сибунита.

Изучена адсорбция 2,4-Д на мезопористых наносферических углеродных материалах (МНУМ), синтезированных на основе технического углерода. Определено, что различное время активации водяным паром приводит к перераспределению среднего размера мезопор. При этом удельная поверхность МНУМ не меняется, уменьшается число функциональных групп образца с более продолжительной активацией, что приводит к увеличению адсорбционной емкости.

Изучено влияние рН среды на адсорбционную емкость углеродных адсорбентов и образце *MOF (ML2R)*. Отмечается снижение адсорбционной емкости с ростом величины рН для большинства изученных АУ и *ML2R*. За счет небольшого положительного заряда поверхности Сибунит, обеспечивается более выраженное электростатическое взаимодействие с 2,4-Д в анионной форме.

Изучена кинетика адсорбции 2,4-Д на *MOF* семейства *MIL*. Благодаря подвижности каркаса, наблюдаемой у образца *MIL-53ac* (активированный), а также наличию у него микро и мезопор, установлено, что извлечение 2,4-Д из водной среды происходит за время сопоставимое с временем адсорбции на мезопористых образцах (УА), при этом адсорбционная емкость сравнима с микропористым образцом АУКО. Изученные образцы *MOF* оказались устойчивыми в водной среде при рН (2-3) и сохранили свою структуру после достижения адсорбционного равновесия.

#### **На защиту выносятся:**

- Результаты и обсуждение кинетических экспериментов по адсорбции 2,4-Д из водной среды на микропористых АУ различного генезиса;
- Данные по эффективности применения мезопористых АУ для адсорбции 2,4-Д из водной среды;
- Зависимость порометрических характеристик мезопористых образцов от условий активации углеродных материалов для эффективной адсорбции 2,4-Д из водной среды;
- Механизм взаимодействия адсорбат-адсорбент на примере мезопористого образца Сибунит;
- Доказательство эффективного применения металл-органических каркасных структур семейства *MIL* для адсорбции 2,4-Д из водной среды;
- Влияние рН среды,  $pH_{PZC}$  – суммарный внешний и внутренний заряд поверхности частиц адсорбента, поверхностных групп адсорбента на процесс адсорбции 2,4-Д из водной среды на активированных углях и металл-органической каркасной структуре *ML2R*.



### **Личный вклад соискателя**

Автор диссертации Кулайшин Станислав Андреевич осуществлял поиск и анализ научной литературы по адсорбции замещенных ароматических молекул и гербицидов на АУ, проводил эксперименты по адсорбции, обрабатывал результаты анализов, полученных физико-химическими методами, проводил математические расчеты по установлению кинетических параметров адсорбции, представлял полученные результаты в виде стендовых и устных докладов на российских конференциях и конференциях с международным участием. Участвовал в подготовке публикаций в рецензируемых научных журналах.

### **Степень достоверности и апробация работы**

Результаты работы изложены в 9 публикациях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе данных *Web of Science*, *Scopus*, РИНЦ: «Химия твердого топлива» («*Solid Fuel Chemistry*»), «Физикохимия поверхности и защита материалов» («*Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*»), *Dalton Transaction*. Материалы диссертации были представлены на 8 российских и международных конференциях: «Конференции-конкурсе научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров» (Москва, 2016 г, стендовый доклад); IV международной конференции «Прикладные исследования и технологии» МТИ (Москва, 2017 г, стендовый доклад); XXIX Международной научно-практической конференции «Предотвращение. Спасение. Помощь» (Химки 2019 г, устный доклад); VIII Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2019 г, стендовый доклад); международной конференции «Катализ и органический синтез» *ICCOS* (Москва, 2019 г, стендовый доклад); всероссийском интернет-симпозиуме с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов» (Москва, 2019 г, материалы конференции), V всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, 2021 г, устный доклад); IX Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2021 г, стендовый доклад).

### **Объем и структура работы**

Диссертация изложена на 125 страницах и содержит 68 рисунков, 23 таблицы и библиографию из 247 наименований. Работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, заключения, выводов, приложения и списка литературы.

## Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Методы очистки сточных вод от биологически активных органических соединений

В последние десятилетия были синтезированы тонны биологически активных органических веществ (БАОС) используемых в сельской хозяйстве, медицине, которые в последствии были необдуманно сброшены в окружающую среду [1]. Биологически активными называются молекулярные объекты, способные достигать определенного биологического эффекта [2]. Оказываясь в окружающей среде, БАОС неизбежно попадают в сточные воды. Основными источниками загрязнения являются промышленные сточные воды, отходы добычи полезных ископаемых, производство пестицидов и лекарственных средств и бытовые стоки [3, 4]. В связи с большим разнообразием молекул соединений, загрязняющих сточные воды, универсальной стратегии по их устранению не существует [5].

Согласно работам [3, 4, 6, 7] сточные воды после прохождения цикла очистки по-прежнему могут содержать вредные примеси. Присутствие поллютантов после цикла очистки обусловлено их устойчивостью к широко используемым методам обработки сточных вод (флотация, флокуляция, аэрация и т.д.) и несовершенством этих методов [4]. Параметром, по которому возможно определить количество биологически активных веществ, является величина химического потребления кислорода (ХПК). Согласно *ISO 6060* [8] ХПК – это массовая концентрация кислорода, которая эквивалента количеству дихромата, потребляемого растворенными и взвешенными веществами при обработке пробы (воды или ила) окислителем при данных условиях.

Распространенными поллютантами, попадающими в окружающую среду, являются гербициды, красители, лекарственные препараты и их метаболиты [5, 9-14]. Гербициды – одни из наиболее часто встречающихся загрязнителей в странах, где сельское хозяйство является одним из основных видов деятельности, таких как Аргентина, Бразилия, Чили, Индия [1].

Загрязненные сточные воды представляет угрозу для здоровья людей, животных и растений в случаях, если они не проходят процедуру очистки. Вода может быть загрязнена разными путями. Согласно [15] загрязнение — это добавление массива нежелательных элементов. Одним из распространённых поллютантов является гербицид [16], 2,4-дихлорфенокисуксусная кислота (2,4-Д). Она была обнаружена в поверхностных и подземных водах множества стран, таких как США, Канада, Венгрия, Индия, Россия, Германия и Польша [17]. 2,4-Д принадлежит к группе феноксисоединений, которые потенциально токсичны для человека [18].

2,4-Д применяется для борьбы с широколиственными сорняками в сельском хозяйстве по всему миру. Предпочтительность её применения связана с низкой стоимостью и хорошей селективностью [19]. 2,4-Д можно использовать как самостоятельное соединение в виде солей,

эфиров, так и в составе композитов (в смеси с другими гербицидами) [16, 20]. Согласно данным *EPA* (*Environment Protection Agency*, управление по охране окружающей среды) воздействие 2,4-Д на растение заключается в увеличении трех характеристик: пластичности клеточной стенки; увеличение количества производимого белка и этилена растением. Данные изменения вызывают бесконтрольное деление клеток растения и как следствие его рост. В результате наступает повреждение клеток, и растение погибает [21].

В работе [17] отмечается, что 2,4-Д диссоциирует в водных растворах, поэтому находящиеся в растворе ионы слабо удерживаются компонентами почвы и могут легко попадать в поверхностные воды с поверхностными стоками, либо в подземные воды и просачиваться в подземные водные горизонты.

Существующие в настоящее время методы извлечения и деградации гербицидов основаны на различных химических и физических процессах: фотокаталитической деградации [18, 22], формирование супероксидных радикалов ( $O_2^-$ ) и гидроксил радикалов для окислительных процессов целевой молекулы [23], фентон процессе [22, 24-29], электродеградации [30, 31], биологической деградации [32], адсорбции [1, 7, 24, 33, 34].

#### 1.1.1 Биodeградация

Основной путь биodeградации молекулы 2,4-Д (рис. 1 приложения) наблюдается в ходе аэробного микробного метаболизма (время полураспада ( $t_{1/2}$ ), 6.92 дня). В условиях наземной среды, 2,4-Д умеренно устойчива ( $t_{1/2}=45$  дней) в аэробных водных средах и более устойчива ( $t_{1/2}=321$  день) в анаэробных водных средах [35]. Было выявлено три основных продукта деградации 2,4-Д: 1,2,4-бензолтриол, 2,4-дихлорфенол, хлоргидрохинон (2,5-диоксихлорбензол) [35] (рис. 2 приложения).

Агентство по охране окружающей среды *EPA*, определяет данные продукты распада не представляющими опасности в отличие от 2,4-Д в связи с её малой степенью деградации в условиях окружающей среды, и сравнительно низкой токсичности этих продуктов распада как по отдельности, так и при комбинированном воздействии. Поэтому, оценку содержания в стоках 2,4-Д и продуктов ее распада дают по содержанию 2,4-Д [35].

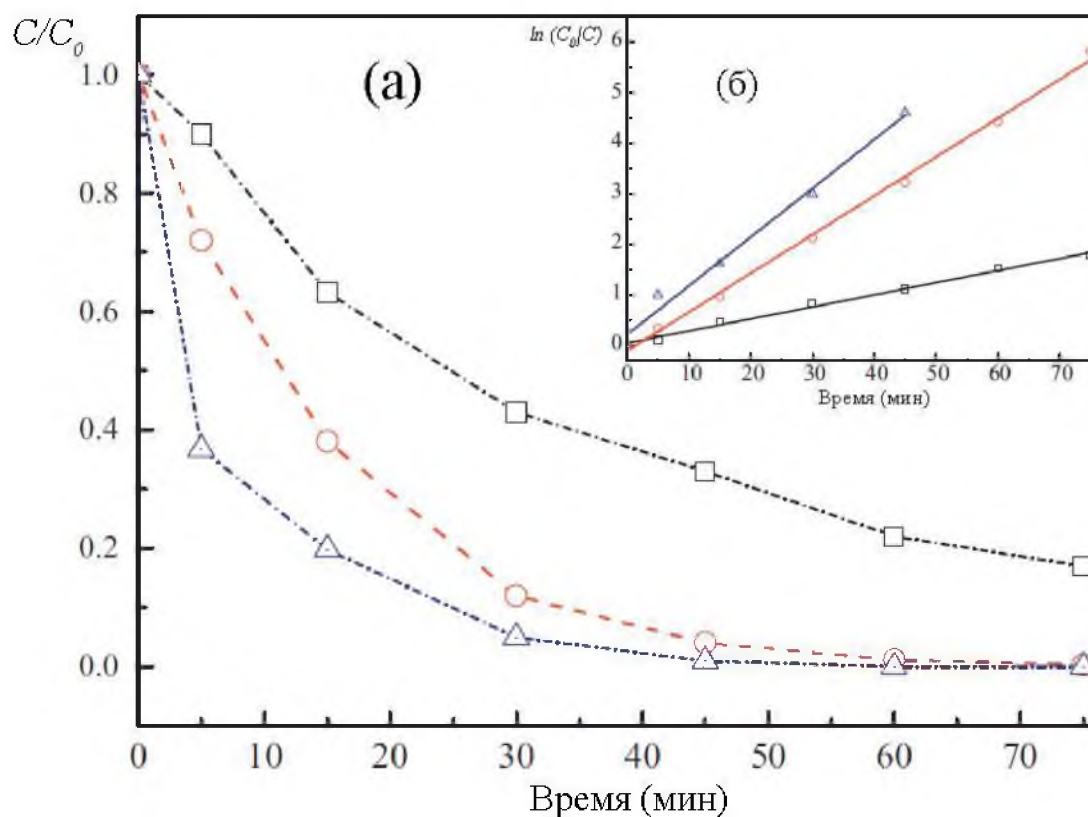
В работе [32] изучалась способность к деградации 2,4-Д под действием трех бактериальных штаммов. Результаты работы показали, что бактериальные штаммы, выделенные из почв, постоянно обрабатываемых 2,4-Д имеют значительный потенциал для биоремедиации (использование метаболитного потенциала микроорганизмов для очистки), так как такие организмы адаптированы к наличию гербицида.

### 1.1.2 Электродеградация

Один из эффективных методов обработки сточных вод от небiorазлагаемых органических соединений является электрокаталитическое окисление (электродеградация). Данный метод позволяет преобразовывать органические компоненты в  $\text{CO}_2$  или биоразлагаемые органические соединения [36]. Использование электроокисления позволяет эффективно проводить электродеградацию гербицидов [36-38].

В работе [36] проводили электролиз водного раствора претилахлора (рис. 3 приложения), с использованием в качестве анода  $\text{Ti/SnO}_2$ , допированного  $\text{Sb}$ , при различной плотности тока.

В течение 1 часа при различной плотности тока проводили электродеградацию гербицида претилахлора более чем на 78-95% от начальной концентрации. На рис. 1 представлена кинетика процесса деградации при различной плотности тока.



**Рис. 1.** Влияние плотности тока на электродеградацию претилахлора (60 мг/л) ( $\square$ ) – 10  $\text{mA cm}^{-2}$ , ( $\circ$ ) – 20  $\text{mA cm}^{-2}$ , ( $\Delta$ ) – 30  $\text{mA cm}^{-2}$ . (а) – кинетика электродеградации претилахлора, (б) кинетика реакции электродеградации псевдопервого порядка

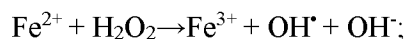
Из рис. 1 по мнению авторов определено, что наиболее эффективной является плотность тока более 20  $\text{mA cm}^{-2}$ .

Электрохимические методы обработки стоков имеют недостатки. Основным недостатком, вызванным низкой концентрацией поллютанта является низкий выход по току, что приводит к лишним энергозатратам [39].

### 1.1.3 Фентон процесс

К усовершенствованным окислительным процессам с участием пероксида водорода и ионов железа относят Фентон процесс [25]. Фентон процесс заключается в получении гидроксид радикалов, которые выступают в роли сильного окислителя для устойчивых, в особенности хлорсодержащих соединений, путем разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Фентон процесс может протекать согласно следующим реакциям:

- взаимодействие солей переходных металлов (как правило, солей железа) и пероксида водорода [26]



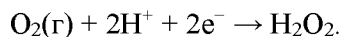
- воздействием озона на пероксид водорода [22]



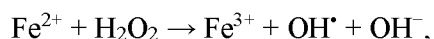
- воздействием УФ-излучения на пероксид водорода [22]



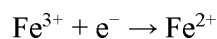
В работе [27] использовалась ячейка с катодом на основе углерода, способного к электролизу  $\text{H}_2\text{O}_2$  путем реакции восстановления при значении pH ниже 7 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Насыщение раствора  $\text{O}_2$  обеспечивалось барботированием сжатого воздуха в ячейке со скоростью 1 дм<sup>3</sup>/мин, в течение 10 мин до начала электролиза:



При этом в раствор, требующий очистки, вводят каталитическое количество  $\text{Fe}^{2+}$ , и одновременно с электролизом  $\text{H}_2\text{O}_2$  продуцируется  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{OH}^\bullet$  в кислой среде:



электрохимическое восстановление ионов Fe протекает по реакции:



В работе [24] рассматривается электрохимический Фентон процесс, как этап доочистки сточных вод, проводимый после адсорбционной очистки на АУ. Эффективность для доочистки стоков с применением Фентон процесса авторы объясняют тем, что адсорбция на АУ для гидрофильных молекул, которыми по мнению авторов и являются некоторые гербициды, неэффективна.

Фентон процесс возможно применять в различных вариациях: соно-фото-фентон, соно-электро-фентон и фото-электро-фентон процессов. Такая комбинация воздействия Фентон процесса повышает его эффективность, позволяет уменьшить размер реактора и снизить его эксплуатационные расходы [25].

Однако, Фентон процесс, как и другие методы очистки, имеет и недостатки. При использовании молекулы озона в качестве окислителя образуются продукты озонирования, которые, как и загрязнители, могут нанести вред для окружающей среды [40]. Использование Фентон процесса не позволяет применять его для обработки больших объемов стоков. При этом следует учитывать, что образуемый в ходе процесса окислитель должен быть полностью выработан по окончанию цикла очистки [25].

#### 1.1.4 Адсорбция

Адсорбция – самопроизвольное концентрирование газообразного или растворенного вещества на поверхности раздела фаз [41].

В качестве адсорбентов широко применяются активированные угли, полученные как из невозобновляемого сырья [42] (бурые, каменные угли, антрацит) [15, 24, 40, 43-49], так и из возобновляемых природных источников (семена растений, скорлупа, древесина, жмых и т.д.) [33, 34, 50-53]. Среди распространенных сорбентов, полученных из невозобновляемых источников, в частности из АУ на основе ископаемого битумного каменного угля, широко применяется уголь *Filtrisorb 400 (F400)* [40, 46, 47]. Так же *F400* может быть применим для адсорбции органических кислот, например гербицида 2,4-Д [48, 49]. Ископаемые угли применяются и для извлечения масел из водной среды [45]. Снижение размеров частиц активированного угля (1.000–0.500 мм и 0.046 мм), рассмотренных в данной работе [45], приводит к росту эффективности адсорбции масел.

Широко используются в качестве адсорбента активированные угли, приготовленные на основе скорлупы кокосового ореха [34, 54-58]. Данные угли обладают высокой удельной

поверхность и прочностью [54, 59], что позволяет их применять не только для очистки стоков и воздушной среды методом адсорбции, но и при производстве пищевых продуктов (обесцвечивание сиропа сахарной свеклы), в химической и фармацевтической промышленности (адсорбции некоторых фармацевтических препаратов в частности соединений, нарушающих работу эндокринной системы человека), добыче золота в качестве адсорбента щелочи, а так же материал для изготовления суперконденсаторов [54, 60-64].

Для определения эффективности процесса адсорбции поллютантов при очистке сточных вод от антибиотиков группы тетрациклина в работе [65] проводили сравнение методов адсорбции и коагуляции на пилотной установке проточного действия [4]. В качестве адсорбентов использовали два образца АУ, изготовленных на основе каменного угля (*F400*, общий объем пор 0.548 см<sup>3</sup>/г) и скорлупы кокосового ореха (*Samchully Co. Ltd.*, общий объем пор 0.495 см<sup>3</sup>/г). Коагуляцию (объединение мелкодисперсных частиц в крупные агрегаты с последующим их осаждением) проводили с использованием полиалюминий хлорида. Определено, что метод адсорбции позволяет эффективно извлекать (>90% от начальной концентрации) окситетрациклин гидрохлорид, демеклоциклин гидрохлорид, тетрациклин (рис. 4 приложения). Эффективность адсорбента на основе каменного угля (*F400*) оказалась выше адсорбента из кокосового ореха, что объяснялось авторами большим объемом мезопор. В то время как при коагуляции удаляется 43-94% от начальной концентрации соединений группы тетрациклина. Процесс в обоих случаях проводили при значении рН=6. Так как метод адсорбции оказался более эффективен для удаления большинства соединений, авторы [65] предложили совместить адсорбцию и коагуляцию, как комплекс методов.

В большинстве случаев активированные угли обладают высокой механической прочностью [63] и поэтому могут быть повторно использованы после их регенерации [66]. Однако, несмотря на широкое применение АУ, основным ограничением твердых адсорбентов является их достаточно высокая стоимость [33]. Поэтому исследовательский интерес заключается в разработке новых образцов активированного угля с низкой стоимостью, используя в качестве прекурсора возобновляемое сырье. Текстульные свойства активированного угля напрямую зависят от используемого прекурсора и метода его подготовки [33].

Таким образом, среди методов очистки стоков адсорбция является одним из наиболее перспективных методов, что достигается достаточной простотой в аппаратном оснащении метода и разнообразием адсорбентов [67]. Использование таких адсорбентов, как глины/почвы [68], углеродные адсорбенты [33, 34, 46-49], мезопористый композит с нанесенными наночастицами оксида железа [69], магнитные голуазитовые нанотрубки [70], металлорганические каркасные структуры (*MOF*) [67, 71-75], в частности для адсорбции

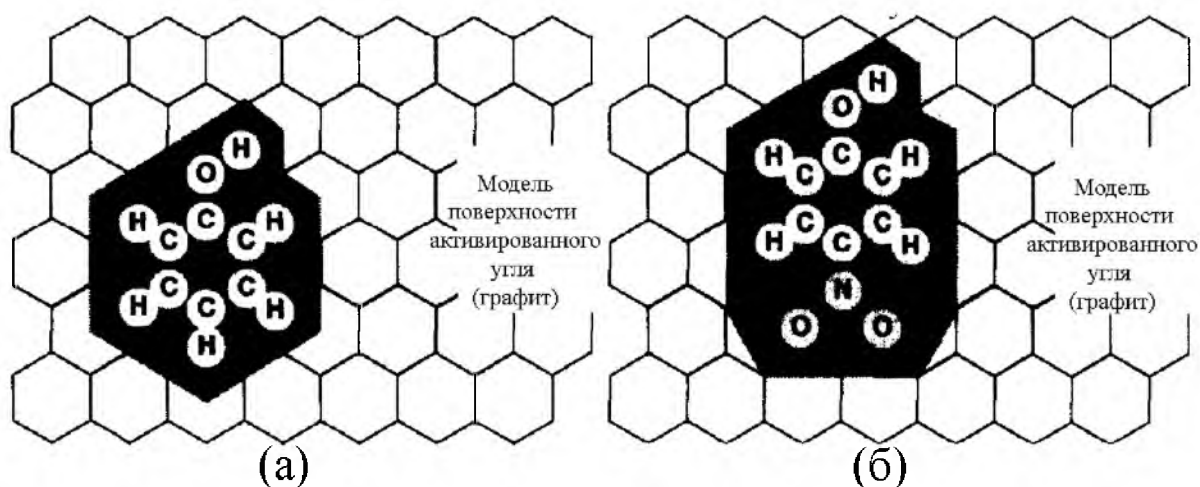
различных гербицидов, позволяет судить о высокой эффективности данного метода и дальнейшем совершенствовании материалов, используемых для адсорбции [67].

## 1.2. Влияние условий синтеза адсорбента на его поверхностные характеристики

Обязательным этапом приготовления АУ в качестве адсорбента является активация угля (химическим или физическим методом), способствующая улучшению его поверхностных характеристик. По данным [76] развитая удельная поверхность адсорбента, а также преобладание микропор на его поверхности способствует более эффективной адсорбции молекул гербицидов. Тогда как наличие на поверхности сорбента преимущественно мезопор способствует адсорбции более крупных молекул [77]. Большой вклад в эффективность адсорбции вносят условия приготовления адсорбента: используемое сырье для получения адсорбента [33], условия карбонизации и метод активации [47, 78], модифицирование [79], размер гранул адсорбента [80, 81].

### 1.2.1. Влияние удельной поверхности АУ на эффективность адсорбции

В качестве упрощенной модели, представляющей принцип расположения молекулы адсорбата (поглощенного адсорбентом субстрата) на поверхности адсорбента, авторы работы [82] предлагают модель их взаимодействия, представленную на рис. 2. Структура поверхности активированного угля состоит из элементарных микрокристаллов графита, сложенных вместе в произвольном порядке. Пространства между кристаллами представляют собой микропоры. Площадь поверхности пор активированного угля, занятая одной адсорбированной молекулой, может быть «аппроксимирована» до состояния многоугольника, который имеет ту же форму, что и форма молекулы.



**Рис. 2.** Схематичная модель, изображающая адсорбцию: (а) фенола, (б) р-нитрофенола на поверхности активированного угля



Упрощенная схема адсорбции ароматических молекул фенола и нитрофенола на поверхности активированного угля представлена на рис. 2. Молекулы изображены в виде многоугольников и полностью заполняют поверхность микропор активированного угля.

Процесс адсорбции ароматических соединений определяется двумя типами взаимодействия [1, 83-85]: дисперсионное и электростатическое. Первое образуется в результате взаимодействия делокализованных  $\pi$ -электронов в базисных плоскостях углерода и ароматических ядер адсорбированных молекул. Электростатическая связь адсорбированных молекул с поверхностью образуется за счёт взаимодействия заряженных групп на поверхности углерода и диссоциированных групп адсорбтива.

В работе [86] 4-хлор-2-метил-феноксисукусную кислоту (МЦПА) адсорбировали на образцах активированного угля, полученных из ПЭТ и пробкового материала при различных способах активации. Наибольшей сорбционной емкостью обладали образцы сорбентов с самыми высокими значениями  $S_{БЭТ}$  и объемом пор. При этом, важным параметром для эффективной адсорбции гербицида МЦПА по данным авторов является не только большое значение удельной поверхности, но и диаметр пор: он должен превышать диаметр целевого адсорбата примерно в 1.5 раза. Молекула МЦПА имеет диаметр от 0.7 до 0.9 нм, что соответствует диаметрам пор наиболее эффективных образцов адсорбентов (1.5 нм). Аналогичное предположение было высказано в работе [87], где для адсорбции 2,4-Д наиболее эффективным является адсорбент со средним размер пор 2.3 нм, что больше, чем размер молекулы 2,4-Д, который соответствует 1.1 нм. Такое соотношение по данным [88] облегчает диффузию молекулы 2,4-Д в порах.

АУ возможно получить и из отходов деревообрабатывающих производств, как описано в работе [53]. Авторы предлагают материал в виде композита из отходов производства древесно-стружечных и древесноволокнистых плит. Проводилась карбонизация с различной скоростью нагрева и последующая активация в токе  $CO_2$ . Полученные АУ характеризовались микропористой структурой и основными свойствами. Образцы, подвергавшиеся более длительной активации (240 мин), обладали большей величиной удельной поверхности (1195 и 1211  $m^2/g$ ) и объемом микропор в сравнении с образцами, активированными за меньшее время (805 и 926  $m^2/g$ ). При этом все образцы обладали достаточной адсорбционной активностью в отношении феноксисукусных кислот, однако наибольшая величина адсорбции была установлена для образца с самым высоким значением  $S_{БЭТ}$ , что так же подтверждалось в [89] для диметоата, ацетамиприда и атразина (рис. 5 приложения).

Шесть образцов биоугля приготовленных термообработкой при температурах 500-550°C смеси щелочного лигнина, стружки мягких (сосна) и твердых (тополь) пород деревьев в инертной среде азота, имели по данным [90] величину удельной поверхности по БЭТ  $> 300 m^2/g$ . Более высокая температура термообработки (800°C) обеспечила большую удельную поверхность (416-

418 м<sup>2</sup>/г) за счет большей доли микропор. Адсорбционная емкость этих образцов для молекул атразина (рис. 5 в) приложения), метолхлора, изопротурона (рис. 6 приложения) по данным [90] не коррелировала с величиной их удельной поверхности. Большая адсорбционная емкость была характерна для образца с большим объемом мезопор. Причина доминирующей роли мезопор в адсорбции атразина, метолхлора, изопротурона связана, по мнению авторов, с тем, что рассмотренные в работе гербициды имеют молекулярный вес > 200 г/моль, что соответствует их размеру > 1.0 нм. По данным [90] минимальный диаметр пор для адсорбции органических загрязнителей с молекулярной массой > 200 г/моль должен составлять 1.7 нм, поэтому мезопоры по мнению авторов являются наиболее эффективными для адсорбции.

### 1.2.2 Размер частиц сорбента.

Важную роль в адсорбции играет размер частиц сорбента. Авторы [81] сопоставили диаметр нитей волокна материала активированного углеродного войлока (АУ-вой) в диапазоне 0.006-0.017 мм, с диаметром гранул активированного угля, которые оказались в 100 раз больше 0.600-4.000 мм и меньше частиц активированного угля в виде порошка 0.015-0.030 мм. Было установлено что эти различия в размерах влияют на кинетику адсорбции в жидкой фазе. Скорость адсорбции на АУ-вой должна быть выше, чем на гранулированном активированном угле и примерно равна скорости процесса на порошковом активированном угле. Согласно данным диффузионной модели [81] отмечается рост величины адсорбции диурона и амитрола (рис. 7 приложения) с уменьшением размера гранул с 1.500 до 0.030 мм. Такая зависимость объясняется авторами ростом частоты столкновений между адсорбтивом и адсорбентом.

В работе [80] для адсорбции продукта распада 2,4-Д – 2,4-дихлорфенола (рис. 2 б) приложения) [35], а также других хлорированных фенолов применяли два образца АУ с разным размером гранул (пеллеты диаметром 3.700 мм (S<sub>БЭТ</sub> 1100 м<sup>2</sup>/г) и гранул 1.000-1.400 мм (S<sub>БЭТ</sub> 519 м<sup>2</sup>/г)). Было показано, что снижение размера гранул адсорбента не приводило к заметной разнице в величине адсорбции.

### 1.2.3 Влияние температуры и способа процесса карбонизации и активации на поверхностные свойства АУ

Активированный уголь может быть произведен из широкого спектра углеродных материалов с использованием физических и химических методов, либо в результате их комбинации [91]. Применение растворов различных солей и гидроксидов при химической активации угля позволяет регулировать пористость образца: использование при химической активации раствора КОН расширяет микропоры сорбента; ZnCl<sub>2</sub> позволяет получить широкие

микропоры и малые мезопоры; применение  $\text{H}_3\text{PO}_4$  позволяет добиться равномерного распределения пор по размерам, преимущественно мезопор и макропор [92].

На величину формируемой удельной поверхности активированного угля (АУ) влияет температура процесса карбонизации. В работе [78] отмечается зависимость некоторых характеристик и свойств образцов биоугля от температуры карбонизации. Установлено, что каждый из образцов исходного сырья (кормовая соя и скорлупа арахиса) после карбонизации при одной температуре (300 или 700°C) имел сопоставимые структурные, элементные и морфологические свойства. Удаление кислородных групп в ходе карбонизации приводило к повышению гидрофобности, росту удельной поверхности и снижению полярности поверхностных групп адсорбентов. Кроме того, карбонизация при более высокой температуре (700°C) способствовала получению более высокой величины удельной поверхности, что повышало эффективность адсорбции трихлорэтилена из водной среды [78]. Более высокая температура карбонизации, по мнению авторов, так же способствовала удалению летучих органических веществ с поверхности подвергаемого карбонизации материала [78, 93]. Повышение температуры от 300 до 700°C приводит к снижению с 37 до 22% выхода биоугля, что связано с разложением лигнина и целлюлозы исходного сырья. При температурах свыше 600°C происходит снижение содержания  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$ , что уменьшает массу получаемого продукта [78].

Авторы работы [94] изучили адсорбцию метилпарабена (рис. 8 приложения) на коммерческом микропористом адсорбенте, приготовленном на основе скорлупы кокосового ореха, и двух образцах из того же сырья, но дополнительно активированных термическим способом при разных температурах (800°C и 900°C). Пористость образцов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота. Малая площадь петли гистерезиса между ветвью адсорбции и десорбции на изотерме адсорбции азота, позволила авторам [94] сделать вывод о капиллярной конденсации в микропорах и малом объеме мезопор. Форма пор по модели *Quenched Solid State Functional Theory (QSDFT)* [95], предложенная компанией *Quantachrome*, была определена как щелевидная и цилиндрическая. Выбор температур активации (800°C и 900°C) двух образцов был связан с наличием термически нестабильных групп, возможно присутствующих на поверхности адсорбента. При температуре активации 800°C наблюдался значительный рост удельной поверхности (БЭТ: от 864  $\text{m}^2/\text{г}$  в исходном, до 1127  $\text{m}^2/\text{г}$  в активированном образце), а также объема микропор (от 0.34  $\text{cm}^3/\text{г}$ , до 0.42  $\text{cm}^3/\text{г}$ ) относительно исходного материала. При обработке образцов при температуре 900°C наблюдалось снижение удельной поверхности (БЭТ: от 864 до 814  $\text{m}^2/\text{г}$ ) и объема микропор (от 0.34 до 0.29  $\text{cm}^3/\text{г}$ ), что по мнению авторов было вызвано блокировкой микропор конденсированными продуктами карбонизации. Таким образом, более низкая температура (800°C) оказалась более

предпочтительной для формирования микропористой структуры, что так же подтверждалось авторами работы [96]. Значение адсорбционной емкости образцов АУ по отношению к гербициду метилпарабену имеет наибольшую величину для АУ, дополнительно обработанному при температуре 800°C (1.53 ммоль/г, тогда как у исходного АУ 1.15, у образца, обработанного при 900°C 1.12 ммоль/г), благодаря наибольшему значению его удельной поверхности [94].

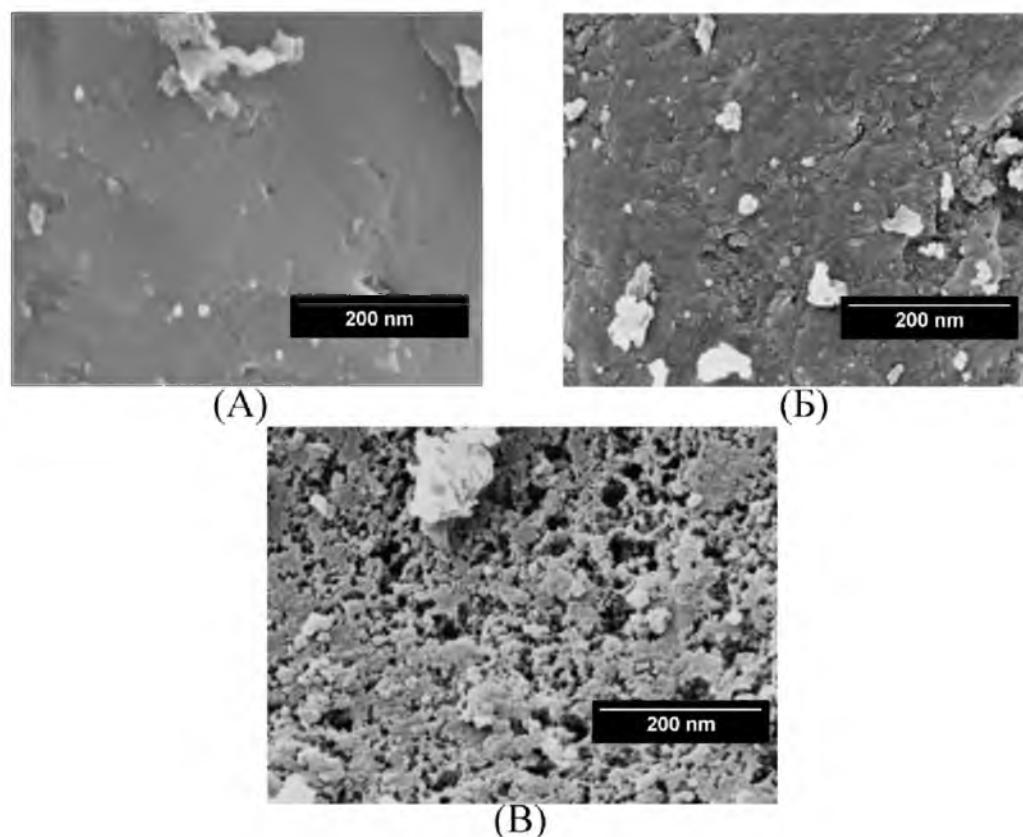
Изменение температуры процесса карбонизации влияет на рН точки нулевого заряда ( $pH_{PZC}$ ). Величину  $pH_{PZC}$  образцов АУ определяли при измерении величины рН суспензии АУ/деионизированная вода (1:5) после встряхивания ее в течении 1 часа [78]. Так при карбонизации 300°C рН имел значения 7-8, при 700°C – 10-11. Рост значений рН связывался с распадом солей щелочных металлов на поверхности органического сырья при более высокотемпературной обработке, что так же отмечалось в работе [97].

При увеличении температуры карбонизации образца в нем повышается содержание углерода в результате снижения содержания элементов Н, N, О. Это по мнению авторов работы [78], приводило к более глубокой карбонизации (повышению содержания углерода относительно других элементов в органическом веществе) и ароматичности (росту содержания высокостабильных соединений в виде сопряженных колец, содержащих ненасыщенные связи, например ядер бензола) при температурах карбонизации 700°C в сравнении с карбонизацией образцов при 300°C. Снижение процентного соотношения кислорода к углероду при высоких температурах карбонизации позволило снизить гидрофильность получаемого биоугля, что приводит к снижению водных кластеров на поверхности углеродного материала. Таким образом при более высокотемпературной обработке поверхность угля приобретала основные свойства (поверхность с преобладанием основных групп) [78].

Химические методы активации углеродного материала для получения АУ заключаются во введении в исходный материал химических веществ с последующей термической обработкой в инертной среде.

В работе [47, 49] углеродный сорбент получали путем термической активации битумного ископаемого угля (*F400*). Полученный образец (*F400An*) подвергли дополнительной химической активации в азотной кислоте (образец *F400NH<sub>2</sub>*). *F400NH<sub>2</sub>* обладал большим количеством микропор, чем *F400* и *F400An* без изменений в области мезо- и макропор. Это, по предположению авторов, связано с действием азотной кислоты в процессе активации [98]. Такое воздействие приводило к развитию поверхности, что могло быть вызвано расщеплением С-С связей графеновых слоев образца. В случае прокалывания образца АУ *F400* (*F400An*) (3 ч при 900°C, при скорости нагрева 10°C/мин) [47], происходит снижение количества поверхностных кислородных групп, а также некоторых других групп, неустойчивых к высоким температурам, например, слабых кислотных групп (фенольных, карбоксильных, карбонильных и т.д.),

присутствующих в исходном образце *F400*. Наличие кислотных групп определяли по степени сродства к ионам натрия [99]. На рис. 3 представлены электронные изображения исходного (рис. 3 А), а также двух образцов, подвергавшихся дополнительной обработке.



**Рис. 3.** Электронные изображения поверхности образцов (А) *F400*, (Б) *F400An*, (В) *F400NH<sub>2</sub>*

На рис. 3 видно, как менялся характер поверхности АУ *F400* при проведении процесса аминирования и прокаливания.

В [47] было показано, что при прокаливании образца *F400* наблюдалось образование большей доли микропор на поверхности, что можно объяснить устранением некоторых кислородсодержащих функциональных групп, нестабильных под действием высоких температур. Микропоры, по утверждению авторов [47], являются наиболее эффективными для адсорбции низкомолекулярных соединений, таких, как используемый в работе гербицид атразин (рис. 5 в приложения). Преимущество микропор обусловлено перекрытием сил потенциальной энергии в порах, благодаря близкому расположению их стенок [100]. Это приводит к более прочному взаимодействию молекул адсорбата с поверхностью микропористого адсорбента. Однако, наибольшей адсорбционной емкостью обладал *F400An*. Следовательно, распределение пор не единственный фактор, определяющий эффективность адсорбции. Химическая активация привела к образованию кислотных функциональных групп на поверхности образца *F400NH<sub>2</sub>*,

которые оказывают существенное влияние на механизм сорбции. Данные кислотные группы взаимодействуют с молекулами воды, создавая кластерные группы на поверхности адсорбента, затрудняя транспорта молекул атразина к поверхности адсорбента. Аналогичное исследование было проведено в [101], исходное сырье для приготовления АУ пропитывали  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в разных массовых соотношениях  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{АУ}$ : 1/1, 2/1, 3/1. Каждый из полученных материалов затем подвергали термической обработке при температурах 400, 500 и 600°C. Дополнительная модификация полученных образцов была проведена с использованием  $\text{HNO}_3$  в различных концентрациях (15, 30, 45 и 69%  $\text{HNO}_3$ ). Наибольшая площадь поверхности и объем микропор была получена для АУ, активированного при температуре 400°C с массовым соотношением  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{АУ}$  3/1 и была равна 1399 м<sup>2</sup>/г. При последующей модификации азотной кислотой и с увеличением ее концентрации с 15% до 69% площадь поверхности по БЭТ АУ уменьшилась с 1399 м<sup>2</sup>/г до 15 м<sup>2</sup>/г. Как показал порометрический анализ, микропоры были полностью закрыты, а объем мезопор уменьшился с 0.127 см<sup>3</sup>/г до 0.042 см<sup>3</sup>/г. По данным [101, 102], обработка азотной кислотой привела к разрушению микропор и к увеличению поверхностных кислородсодержащих функциональных групп.

В [103] АУ был приготовлен из отходов древесины с использованием фосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) в качестве активирующего агента. Было исследовано влияние соотношения пропитки  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{АУ}$  3/1, 4/1 и 5/1) и температуры активации (300, 400 и 500°C) на площадь поверхности полученных образцов АУ. Активированный уголь, приготовленный при соотношении пропитки 4/1 и температуре активации 300°C обладал самым высоким значением  $S_{\text{БЭТ}}$ , которая составила 1012 м<sup>2</sup>/г. По данным [103, 104] в процессе химической обработки АУ молекулы  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , как активирующего агента, глубоко проникали в структуру углерода, что способствовало образованию новых мезопор и микропор, что приводило к увеличению площади поверхности. Между тем, при температуре активации 500°C площадь поверхности активированного угля резко уменьшилась до 729 м<sup>2</sup>/г при увеличении коэффициента пропитки с 3 до 5. Это может быть связано с усадкой углеродной структуры в результате совместного воздействия большого количества  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и высокой температуры активации (500°C) [103], что также наблюдалось в работе [105] и в [106].

В работе [107] показано, что термообработка образца из виноградной лозы с последующей химической активацией 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  при комнатной температуре позволила изменить состав поверхностных групп биоугля. Изменения, вызванные активацией, повысили адсорбционную емкость биоугля к цигалофопу, но не кломазону (рис. 9 приложения). Это позволяет предположить, что активация  $\text{H}_2\text{O}_2$  повышает адсорбционную емкость органических кислот, но не увеличивает адсорбционную емкость полярных не ионизированных соединений (кломазон).

Способность биоугля, приготовленного при мягких условиях, адсорбировать слабокислый гербицид возможна благодаря его анионной природе.

Активируя при высоких температурах в качестве активирующего агента, также применяют КОН [108, 109] для создания развитой микропористой структуры и высоких значений  $S_{БЭТ}$ . КОН является эффективным и экологичным активирующим агентом для получения высокопористых активированных углей из широкого спектра прекурсоров, особенно из сельскохозяйственных отходов [110]. В целом, активация КОН проходит через образование карбонатов, что приводит к образованию большого количества кислородсодержащих поверхностных групп в конечном продукте [111].

В [112] использовали  $ZnCl_2$  в качестве активирующего агента при термообработке  $900^\circ C$  для активации угля из отходов (эндокарп плодов пальмы «Макауба»).  $S_{БЭТ}$  полученного образца составила  $907 \text{ м}^2/\text{г}$ . В [113] получали активированный уголь из лигнина с использованием  $K_2CO_3$  в качестве активирующего агента. По данным работы [113] удельная площадь поверхности (площадь микропор и мезопор) и объем пор (микропор и мезопор) увеличивается по мере повышения температуры активации вплоть до  $500^\circ C$ . Однако при дальнейшем повышении температуры увеличение площади поверхности не является значительным. Аналогичные результаты были получены в [114], где при увеличении температуры активации биомассы с  $K_2CO_3$  выше  $500^\circ C$ , рост значения  $S_{БЭТ}$  не наблюдался. Проведение пиролиза эндокарпа плодов макауба с последующей химической активацией  $K_2CO_3$  при  $400^\circ C$  обеспечило образование средней ширины пор  $1.7 \text{ нм}$  (микропоры), образец при пиролизе  $600^\circ C$  обладал средней шириной  $2.7 \text{ нм}$  (мезопоры) [114]. Оба образца показали высокий процент извлечения атразина (рис. 5 в приложения).

В работе [54] представлены характеристики АУ на основе скорлупы кокосового ореха, полученных активацией путем микроволнового нагрева совместно: с активацией паром ( $1.35 \text{ г/мин}$ ,  $900^\circ C$ ,  $15-75 \text{ мин}$ ), а газовой активацией  $CO_2$  ( $600 \text{ см}^3/\text{мин}$ ,  $900^\circ C$ ,  $60-210 \text{ мин}$ ). Комбинированной активацией  $CO_2$ +пар ( $600 \text{ см}^3/\text{мин}+1.35 \text{ г/мин}$ ,  $900^\circ C$ ,  $15-75 \text{ мин}$ ). Комбинация различных методов активации позволяет менять размер удельной поверхности ( $S_{БЭТ} = 1011-2288 \text{ м}^2/\text{г}$ , адсорбция азота  $77 \text{ К}$ ) объем микро- ( $0.518-1.010 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и мезо- ( $0.070-0.283 \text{ см}^3/\text{г}$ ) пор, макропоры отсутствовали у всех образцов. Наиболее высокие показатели по удельной поверхности и объему пор удалось достичь для образца активированного угля при проведении совместной активации микроволновым излучением и  $CO_2$ , ( $2288 \text{ м}^2/\text{г}$ , адсорбция азота  $77 \text{ К}$ ) [54].

Для максимальных значений удельной поверхности и объема пор АУ температуру активации необходимо подобрать исходя из данных о наличии термически нестабильных групп в составе исходного сырья. При этом необходимо учитывать, что увеличение данной

температуры может привести к обратному эффекту в связи с блокировкой микропор конденсированными продуктами карбонизации.

Для получения активированных углей из биомассы необходимы более высокие значения температуры активации. Таким образом, использование в качестве активирующих агентов щелочей и солей металлов является благоприятным для проведения активации растительного сырья в условиях высокотемпературной обработки по сравнению с использованием кислот.

На образование микропор в равной степени оказывает влияние как химический, так и физический метод активации. Объем микропор не всегда является ключевым фактором, влияющим на эффективность адсорбции молекул гербицидов. При выборе способа активации сорбента, необходимо также учитывать наличие кислородсодержащих поверхностных функциональных групп, которые могут образоваться на АУ в результате активации и препятствовать адсорбционному процессу.

#### 1.2.4 Поверхностные функциональные группы АУ

Состав функциональных групп на поверхности АУ может оказывать влияние на адсорбционную емкость сорбента по отношению к молекулам гербицидов. Наиболее важными типами взаимодействия для адсорбции по мнению авторов [40] являются амфотерные группы, которые меняют свои свойства при изменении рН раствора и природы адсорбируемого вещества, диполь-дипольное взаимодействие адсорбента и адсорбируемого вещества, образование водородных связей, ковалентных связей, ионный обмен.

В составе функциональных групп на поверхности не подвергнутого карбонизации коммерческого активированного угля из скорлупы кокосового ореха авторы работы [94] указывают на наличие фенольных групп, объясняя это тем, что скорлупа кокосового ореха состоит из лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы. Все эти природные полимеры обладают высоким содержанием групп фенола. Авторы [115] показали с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах фосфора ( $^{31}\text{P}$ ) в образце лигнина, выделенного из скорлупы кокосового ореха микроволновой делигнификацией (выделением лигнина из исходного продукта), наличие химических сдвигов, характерных для фенольных групп. Температура карбонизации 800 и 900°C способствует разрушению фенольных групп, разрушаемых уже при 350-650°C [116, 117]. Однако, количество карбоновых кислот на поверхности активированного угля растет, несмотря на то что их термостабильность лежит в пределах 250-350°C. Это может быть связано с реакцией свободных радикалов, формируемых сокращением кислородных групп, и оксида углерода на поверхности активированного угля и последующей их конденсацией в виде карбоновых кислот [94]. При увеличении температуры активации изменяется общая основность поверхностных групп адсорбента, способных принимать протон, в результате чего возможно образование  $\pi$ -



связей, которые способствуют перестраиванию графеновых слоев [94]. Авторы работы [94] отмечают, что для фенолпроизводных молекул (2,4-Д рис. 1 приложения) и метилпарабена (рис. 8 приложения) увеличение числа кислородных (кислотных) групп на поверхности адсорбента приводит к снижению величины адсорбции, в связи с образованием водных кластеров за счет водородных связей, а основных – к повышению величины адсорбции, за счет кислотно-основного и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. Однако кислотные группы в адсорбции метилпарабена по мнению авторов [94] в связи с их депротонированием при росте рН и пребыванием метилпарабена в депротонированной форме, не оказывали значительного отрицательного эффекта, а вклад в адсорбцию  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия был более значим.

Для анализа поверхностных групп применим метод иммерсионной калориметрии. Иммерсионная калориметрия – термодинамический метод, оценивающий тепловые эффекты, возникающие в результате контакта твердого тела и жидкости. С помощью этих эффектов можно определить энтальпию смачивания,  $\Delta H_{im}$ . Изменения в величинах площади поверхности образцов, пористости и химическом составе приведут к изменению энергии смачивания. Метод основан на моделях, разработанных Дубининым, Стоэкли и Кренбюлем, позволяющих определить общую площадь АУ и других твердых веществ [118].

По данным калориметрического анализа, проведенного методом иммерсионного смачивания в работе [94], было показано, что эфирная группа метилпарабена способствует взаимодействию адсорбтив-адсорбент только на АУ с более высоким содержанием протонодонорных химических групп, таких как группы фенола, которые характерны для не активированного образца [94].

В [7] показано, что не только уменьшение площади поверхности может отрицательно сказаться на адсорбции некоторых гербицидов (в частности, атразина (рис. 5 в) приложения)), но также и увеличение количества кислотных функциональных групп (карбоксильная и фенольная) на поверхности АУ. Указанные поверхностные функциональные группы способствуют адсорбции воды на поверхности углеродного сорбента, тем самым уменьшая количество доступных адсорбционных центров для целевого адсорбата, что также подтверждалось в работе [119].

К аналогичным выводам пришли авторы работы [47], в которой адсорбцию атразина (рис. 5 в) приложения) изучали на трех образцах АУ: исходном, термообработанном методом отжига и химически активированном методом аминирования. На термообработанном АУ было показано наименьшее содержание кислотных поверхностных групп. Снижение содержания кислотных групп на поверхности этого образца привело к росту объема микропор и к большей адсорбционной емкости по отношению к молекулам атразина по сравнению с остальными образцами. Для аминированного образца с большим количеством кислородсодержащих групп

характерна самая малая адсорбционная емкость по атразину, несмотря на склонность данного соединения к образованию водородных связей [120]. В [94] также отмечается, что для фенолпроизводных молекул (2,4-Д, и метилпарабена) увеличение числа кислотных групп на поверхности адсорбента приводит к снижению величины адсорбции, в связи с образованием водных кластеров за счет водородных связей. Увеличение числа основных поверхностных групп, напротив, приводит к повышению величины адсорбции за счет кислотно-основного и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. Однако, при низких концентрациях гербицидов в водной среде (до 500 ppb), большую роль в эффективности адсорбции играет состав и количество поверхностных функциональных групп АУ, а не  $S_{БЭТ}$  сорбента [121].

При изучении адсорбции 2,4-Д на модифицированном аminosиланом мезопористом АУ в работе [122] была отмечена высокая адсорбционная емкость АУ благодаря большому количеству основных групп, в частности аминогрупп, на поверхности сорбента.

В [123] для адсорбции 2,4-Д использовали АУ приготовленный из койры финиковой пальмы путем термохимической активации с КОН в качестве активирующего агента. По данным авторов, активация КОН способствует образованию на поверхности сорбента множества кислородсодержащих групп, которые в свою очередь служат активными центрами для адсорбции 2,4-Д. В частности, группа C=O в молекуле 2,4-Д, была отмечена в работе [123] способствовала адсорбции на положительно заряженной поверхности АУ. Результаты [123] во многом подтверждаются в [124], где АУ, полученный из крахмала путем термохимической активации с КОН, был использован в качестве сорбента для гербицида пираклостробина (рис. 10 приложения). Высокую эффективность сорбента по отношению к пираклостробину авторы объясняют наличием у сорбента кислородсодержащих и азотсодержащих поверхностных функциональных групп, а именно C=O, C-N.

Для снижения количества кислородных групп на поверхности АУ применяют метод снятия внешних слоев с гранул путем истирания, так как содержание кислорода заметно снижается от внешней поверхности к центру гранулы как для исходных образцов, так и для образцов, активированных окислением азотной кислотой. В обоих случаях снижение содержания кислорода на поверхности сорбента составляет около 20%. Это приводит к увеличению гидрофобности сорбентов и увеличивает адсорбционную емкость для бензолпроизводных молекул [125].

Наличие поверхностных функциональных групп на поверхности АУ может играть как положительную, так и отрицательную роль в процессе адсорбции молекул гербицидов. Поверхностные группы АУ, способные к взаимодействию с молекулами воды снижают количество доступных адсорбционных центров для молекул адсорбата.

### 1.3 Свойства адсорбтива

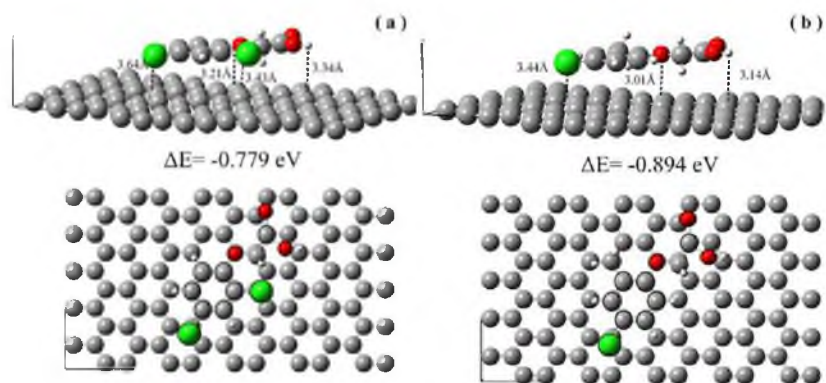
Существует ряд свойств адсорбтива (поглощаемого вещества в объеме фазы), определяющих протекание процесса адсорбции и устанавливающих механизм его взаимодействия с адсорбентом [1]: строение молекулы и положение заместителя [126]; возможность диссоциации адсорбтива [1, 62, 94, 127]; растворимость адсорбируемых компонентов в растворителе из которого проводится адсорбция [128]; гидрофобность ( $K_{ow}$ ) [81, 129]; дипольный момент [81]; молекулярный вес [130].

#### 1.3.1 Влияние строения адсорбируемых молекул на процесс адсорбции

Положение функциональные группы, а также количество заместителей в бензольном ядре адсорбтива может влиять на величину адсорбции [126]. Влияние положения галогеновых заместителей бензольного ядра описано в работе [126]. Сравнивая изотермы адсорбции 4-бромфеноксипропионовой кислоты, 3-бромфеноксипропионовой кислоты с 2-хлорфеноксисукусной кислоты и 4-хлорфеноксипропионовой кислоты (рис. 11 приложения) было определено, что заместители в паразолии лучше адсорбируются в сравнении с соединениями с заместителя в орто- и метаположениях. Пара-положение заместителя делает молекулу более линейной и способствует лучшему проникновению адсорбента в микропоры. Мета- и орто- положения нарушают симметрию молекул, что выражается в росте ширины молекулы в параллельной плоскости к бензольному ядру. Таким образом, доступ адсорбтива с заместителями в орто- и метаположении в микропоры лимитируется стерическим фактором [126].

В работе [131] описывается механизм донорно-акцепторного комплекса при адсорбции молекул производных фенола на АУ. В данном случае кислород карбонильной группы на поверхности активированного угля действует как донор электронов, тогда как ароматическое кольцо фенола – как акцептор. Данный механизм более выражен для 2,4-дихлорфенола, поскольку присутствие хлора (-Cl) способствует образованию связи между поверхностными карбонильными группами и электрон-дефицитным ароматическим ядром. Эта гипотеза подтверждалась сравнением ИК-спектров, зарегистрированных с активированного АУ из кожуры Джекфрута (*Artocarpus heterophyllus*) чистого и адсорбента с адсорбированным фенолом. Наблюдалось снижение интенсивности значений волнового числа растягивающих колебаний (C=O) в аддукте по сравнению с чистым образцом активированного угля.

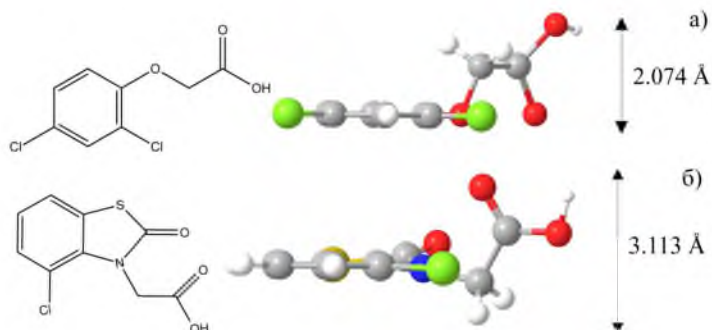
На рис. 4 изображена схема наиболее стабильного положения молекул феноксисукусных кислот на поверхности АУ [1].



**Рис. 4.** Моделирование положения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) (а) и 4-хлор-2-метил феноксиуксусной кислоты (б), адсорбированной на поверхности активированного угля

Обе молекулы на рис. 4 занимают квазипланарное положение на поверхности. Энергия взаимодействия при этом достаточно слаба, поэтому имеет место физический характер адсорбции. Изменений в геометрии молекул гербицидов не происходит [1].

Исходя из выводов, сделанных в работе [40], стерический фактор адсорбируемых молекул может осложнять процесс адсорбции. На рис. 5 представлены структурные формулы и модели химических структур 2,4-Д и беназолина.



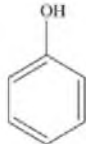
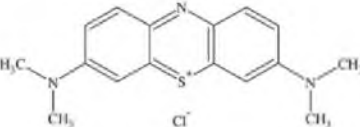
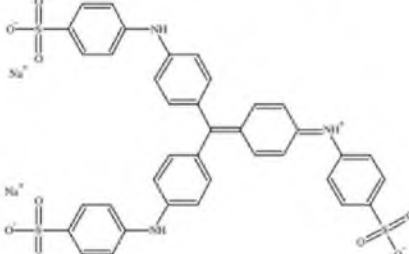
**Рис. 5.** Химическая структура 2,4-Д (а) и беназолина (б)

Для молекул 2,4-Д и беназолина функциональной группой, увеличивающей размеры молекулы в процессе адсорбции, является карбоксильная группа, расположенная вне одной плоскости ароматического ядра. В случае беназолина в состав молекулы входит гетероциклическое ядро, смежное с ароматическим (состоящего из атомов азота и серы). Азот, образуя связь с соседними атомами, образует четыре пары  $\sigma$ -электронов, принимающих тетраэдрическое положение для минимизации отталкивания электронных пар. Одна из четырех позиций занята парой электронов, остальные три образуют связи. Поэтому молекулы вокруг азота, структурированы в виде тригональной пирамиды и две кольцевые системы не находятся в

одной плоскости, что делает молекулу беназолина менее линейной и более громоздкой в сравнении с 2,4-Д [40].

Такие же выводы были сделаны в работе [50] при сравнении адсорбции бентазона (рис. 12 приложения) (101 мг/г) и 2,4-Д (168 мг/г). В источнике [50] величина адсорбции для 2,4-Д оказалась выше, в связи с более легким проникновением 2,4-Д в поры, так как размер молекулы 2,4-Д меньше, чем размер молекулы бентазона. Также вероятно, что большая величина адсорбции вызвана большим количеством заместителей в виде хлора у 2,4-Д в сравнении с бентазоном, что объясняется электроно акцепторным характером взаимодействием адсорбента и адсорбируемых молекул [50].

Скорость адсорбции и массоперенос из среды растворителя к поверхности адсорбента рассматривались в работе [46], где проводили сравнительный анализ адсорбции ароматических соединений на активированном угле из водных растворов, а также проверяли применимость поверхностной диффузионной модели для молекул различного размера: фенола, метиленового синего, метилового синего в порядке увеличения размеров структур в трех линейных проекциях. Структурные формулы представлены на рис. 6.

Адсорбат	Структурная формула	Размеры X, Y, Z (нм)
Фенол		0.675 0.706 0.296
Метиленовый синий		1.641 0.744 0.617
Метилловый синий		2.1 1.36 0.81

**Рис. 6.** Линейные размеры изученных молекул изучаемых в [46]

По результатам адсорбции трех соединений на микропористом адсорбенте (F400,  $S_{БЭТ}=877 \text{ см}^3/\text{г}$ , ширина микропор 1.23 нм) определено, что диффузионная модель соответствует экспериментальным данным, а скорость адсорбции зависит от размера молекул [46]. При расчете поверхностной диффузионной модели для фенола, как для самой малой молекулы,

определяющим фактором в скорости адсорбции оказалась диффузия молекул к поверхности, для самой крупной – метилового синего ( $C_{37}H_{27}N_3Na_2O_9S_3$ ) – диффузия в объеме пор. Рассчитанная диффузионная модель для адсорбции метиленового синего на *F400* показала, что обе диффузии оказались определяющими. Относительный вклад поверхностной диффузии в общую диффузионную модель внутри частицы АУ определялся по уравнению:

$$\frac{N_{AS}}{N_{AS}+N_{AP}} = \frac{D_s \rho_p \frac{\partial q}{\partial r}}{D_s \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} + D_{EP} \frac{\partial C_{ar}}{\partial r}} \quad (1)$$

где  $N_{AS}$  – поверхностная диффузия,  $N_{AP}$  – диффузия в объеме пор,  $D_s$  – поверхностный диффузионный коэффициент ( $cm^2/c$ ),  $\rho_p$  – плотность частиц адсорбента ( $г/мл$ ),  $q$  – величина адсорбции,  $r$  – радиальное расстояние ( $см$ ),  $C_{ar}$  – концентрация адсорбтива при расстоянии  $r$  ( $ммоль/л$ ). Полученные результаты из уравнения (1) показывают, что вклад общей диффузии внутри гранул АУ для фенола 82%, метиленового синего (3,7-бисдиметиламинофенотиоцианит хлорид) 5-95%, метилового синего 19% независимо от радиального положения и времени. Согласно этим данным, авторы [46] сделали вывод о вкладе определенной диффузионной модели на адсорбцию каждого соединения.

В работе [126] авторы изучили влияние на величину адсорбции различных галогеновых заместителей. При сравнении изотермы адсорбции бромпроизводных, хлорпроизводных и фторпроизводных молекул в пароположении видно, что наибольшая величина адсорбции наблюдается для бром производных молекул, в ряду: 4-бромфеноксипропионовая > 4-хлорфеноксипропионовая > 4-фторфеноксипропионовая. Такие отличия в величине адсорбции хорошо коррелируют с константой Гаммета,  $\sigma$ . Значение константы определяет электроноакцепторные свойства заместителя, в пароположении соответственно  $\sigma_{Br}=0.23$ ,  $\sigma_{Cl}=0.23$ ,  $\sigma_F=0.06$ . Увеличение электроноакцепторной способности приводит к ослаблению взаимодействия между ароматическим ядром и  $\pi$  электронами графеновых плоскостей, снижая величину адсорбции.

Карбоксильные и карбонильные группы молекул субстрата могут вступать во взаимодействие с кислородсодержащими поверхностными группами АУ. В результате образуются водородные связи, как с поверхностными группами, так и с соседними молекулами субстрата и растворителя [83, 126].

Влияние строения адсорбируемых молекул на эффективность адсорбции проявляется в наличие и положении функциональных групп. Наиболее эффективным для адсорбции является пара-положение заместителя в молекуле адсорбтива, способствующее формированию линейной структуры молекулы. Рост электроотрицательности заместителя бензольного ядра приводит к

смещение электронной плотности в ароматической системе адсорбтива, и как следствие к росту адсорбционной емкости.

#### 1.4 Влияние параметров адсорбционной среды

Эффективность адсорбции зависит от многих параметров процесса: pH среды [1, 52, 55, 56, 131-136]; температуры стоков [40, 133]; жесткости воды [137, 138]; наличия примесей биологической природы [139, 140].

##### 1.4.1 Влияние pH среды при адсорбции

pH раствора влияет на состояние органических молекул в неионных, катионных и анионных формах и приводит к изменению их адсорбционных характеристик [141]. Показатель pH раствора определяет не только заряд поверхности адсорбента [142], но также степень диссоциации органической кислоты [143].

Согласно экспериментальным данным, величина адсорбции 2,4-Д падает при росте значения pH раствора в промежутке значений от 3 до 9 [1, 48, 55, 56, 132-134, 136]. Падение величины адсорбции при росте pH при адсорбции флуроксипира (рис. 13 приложения) [137] объясняется ростом растворимости соединения в связи с депротонированием карбоксильной группы в пределах значений pH – 6-9, при pH свыше 13 – депротонируется аминогруппа. Снижение адсорбции при высоких значениях pH в данном случае также объясняется электростатическим отталкиванием молекул флуроксипира от поверхности активированного угля. Таким образом, масса адсорбированного вещества при адсорбционном равновесии уменьшается. При добавлении соли ( $\text{CaCO}_3$ ) к раствору происходит снижение pH, что способствует адсорбции вещества [137].

В [144] гербицид паракват (рис. 14 приложения) адсорбировали на АУ при значениях pH раствора 2, 4, 6, 8 и 10. При повышении pH с 2 до 6 адсорбционная эффективность АУ по отношению к параквату выростала с 35% до 95%. При дальнейшем росте pH до 10, эффективность адсорбции незначительно увеличивается с 95% до 97%. По мнению авторов более низкая концентрация  $\text{H}^+$  облегчает депротонирование адсорбционных центров на поверхности адсорбента. Кроме того, уменьшается конкуренция между  $\text{H}^+$  и молекулой параквата. В результате при pH 7–10 максимальная адсорбционная способность адсорбента превышает 95%.  $\text{pH}_{PZC}$  АУ составляла 5.4 что указывает на то, что поверхностный заряд положительный при  $\text{pH} < 5.4$  и отрицательный при  $\text{pH} > 5.4$ . Когда pH раствора больше  $\text{pH}_{PZC}$ , электростатическое притяжение может быть доминирующим механизмом адсорбции параквата на АУ.

По данным [145] эффективность адсорбции соединения применяемого в препаративной форме для широкого ряда гербицидов 4-хлорфенола (4-ХФ) на активированном угле по мере

роста рН раствора с 3 до 6 увеличивалась незначительно. При дальнейшем увеличении рН до 9 эффективность адсорбции снизилась на 10%. Было установлено [145], что значение  $pK_a$  4-ХФ 8.96. При рН 6.0 4-ХФ присутствует в растворе в основном протонированной форме. Учитывая, что  $pH_{PZC}$  адсорбента составляет 5.96–6.41, при значениях рН выше этого интервала поверхность адсорбента становится отрицательно заряженной. При рН 9.0 соотношение недиссоциированной и диссоциированной формы молекулы 4-ХФ примерно одинаково. Следовательно, диссоциированная форма, представляющая собой анион, отталкивается от поверхности адсорбента (при рН 9), значительно снижая эффективность адсорбции.

В [146] показано, что рН раствора напрямую влияет на эффективность адсорбции карбаматных пестицидов (производных карбаминовой кислоты) *Pirimicarb*, *Metolcarb*, *Isoprocab*, *Carbaryl*, *Methiocarb*, *Bendiocarb* на АУ. Величина рН варьировалась от 1 до 7, поскольку шесть пестицидов, использованных в эксперименте, легко диссоциировали в щелочной среде. Эффективность адсорбции пестицидов увеличивалась с ростом значения рН раствора. Точка нулевого заряда ( $pH_{PZC}$ ) составила 3.8, что указывает на то, что поверхность АУ была заряжена отрицательно при рН выше 3.8 и положительно при рН ниже 3.8. Следовательно, при рН = 7, поверхность АУ была отрицательно заряжена, что способствовало адсорбции молекул пестицидов на поверхности АУ благодаря электростатическим взаимодействиям.

Аналогичные результаты были получены в работе [147], где исследовалась адсорбция гербицида флуроксипира (рис. 13 приложения) на углеродном волокне. Наибольшая адсорбционная способность была установлена при рН 2, при котором молекулы флуроксипира были слабо диссоциированы. Высокая адсорбционная емкость при этом рН, по мнению авторов, обусловлена преобладанием дисперсионных взаимодействий между графеновыми слоями адсорбента и недиссоциированными молекулами флуроксипира. С ростом рН растворимость молекул флуроксипира увеличивается, следовательно, растет доля отрицательно заряженных ионов адсорбата в растворе, поверхность сорбента при этом приобретает отрицательный заряд. Таким образом, увеличение электростатических отталкиваний между адсорбатом и адсорбентом, уменьшение дисперсионных взаимодействий между недиссоциированными молекулами и поверхностью АУ приводит к снижению величины адсорбции.

Показатель рН раствора влияет на полярность адсорбента, делая его положительным при значении рН ниже рН точки нулевого заряда ( $pH_{PZC}$ ), и отрицательным – при более высоких значениях рН [84, 148].  $pH_{PZC}$  соответствует таким значением заряда, при котором суммарный заряд всей поверхности адсорбента равен нулю [149].

В работе [33] в качестве сорбента для извлечения гербицида 2,4-Д из водной среды использовали АУ, полученный из тыквенной кожуры. Было установлено, что  $pH_{PZC}$  поверхности сорбента равен 6, следовательно, в щелочной среде поверхность АУ заряжена отрицательно. При



pH раствора больше 4.5 большая часть 2,4-Д находится в ионизированной форме, 2,4-дихлорфеноксиацетат-ион, что приводит к их электростатическому отталкиванию от поверхности АУ. Кроме того, в щелочной среде высокая подвижность ионов  $\text{OH}^-$  может конкурировать с 2,4-дихлорфеноксиацетат-анионом за адсорбционные центры поверхности АУ [15, 150]. Аналогично [33] адсорбция 2,4-Д на АУ из скорлупы кокосового ореха в [55] зависела во многом от pH раствора. По данным ИК спектра на поверхности АУ наблюдалось преобладание гидроксильных групп. С ростом величины pH раствора происходит депротонирование указанных групп, что, в свою очередь приводит к отталкиванию отрицательно заряженного аниона 2,4-Д. Согласно источнику [93] константа диссоциации 2,4-Д ( $pK_a$ ) равна 2.7, при которой данное соединение пребывает в анионной форме [29, 151].

При исследовании влияния pH на адсорбцию бентазона на АУ в [152] были получены результаты зависимости адсорбции от pH схожие с результатами для 2,4-Д. Аналогично, по данным [94] адсорбция метилпарабена (рис. 8 приложения) на АУ снижается при значениях pH, которые определяют отрицательный заряд адсорбента ( $\text{pH} > \text{pH}_{PZC}$ ) и высокую степень ионизации адсорбата.

В [153] изучалась адсорбция гербицидов 2,4-Д и МЦПА (рис. 15 приложения) на АУ, произведенном из сельскохозяйственных отходов. Адсорбционная емкость 2,4-Д относительно МЦПА оказывается выше за счет меньшей растворимости молекулы 2,4-Д и ее более высокой гидрофобности. Однако для бинарных систем 2,4-Д и МЦПА в молярном соотношении 1:1 между молекулами наблюдается конкуренция за адсорбционные центры АУ. Низкая растворимость 2,4-Д обеспечивает высокое сродство с гидрофобной поверхностью АУ. Малый размер и хорошая растворимость молекулы МЦПА позволяют осуществлять диффузию в микропоры, но присутствие адсорбированного 2,4-Д способствует десорбцию некоторых молекул МЦПА в объем раствора.

В [156] показано, что повышение значения pH может вызвать увеличение эффективности адсорбции, в частности при адсорбции амитрола (рис. 7 б) приложения) в водной среде, так как процесс экзотермический, при повышении значения pH величина адсорбции увеличивается, что обусловлено изменениями в гидрофобности и электростатическими взаимодействиями адсорбат-адсорбент. Однако, несмотря на небольшой размер молекул амитрола, его высокая растворимость не позволяет показывать большие значения величины адсорбции в сравнении с другими поллютантами с меньшей растворимостью. Так же авторы указывают на заметное уменьшение дисперсионного (нековалентного) [155] взаимодействия между электронами пятиугольного цикла амитрола и  $\pi$  электронами углеродных графеновых слоев, связанное с сравнительно низкой ароматичностью пятичленного кольца амитрола и бензольного ядра.

В работе [94] показано, что уменьшение pH при адсорбции метилпарабена (рис. 8 приложения) из водной среды на активированном угле приводит к снижению величины адсорбции. Однако данное влияние на адсорбционную способность оказалось незначительным и только если значение pH, влияющее на диссоциацию метилпарабена, коррелировало с pH точкой нулевого заряда ( $pH_{PZC}$ ) адсорбентов. Адсорбция метилпарабена уменьшается при высоком значении pH, которое формирует одновременно отрицательный заряд адсорбента ( $pH > pH_{PZC}$ ) и высокую степень ионизации адсорбтива ( $pH > pKa$ ). При этом показано, что эффект влияния pH не является преобладающим в связи с  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиями и большим объемом микропор, поэтому в процессе адсорбции влияние кислотных групп незначительно. Добавление NaCl к раствору метилпарабена приводит к снижению его растворимости путем «высаливания» [156], что выражается в снижении взаимодействия молекул воды и метилпарабена. Следовательно, был обнаружен эндотермический вклад, приписываемый процессу десольватации молекул метилпарабена. Изменение ионной силы неблагоприятно для адсорбции метилпарабена за счет преимущественной адсорбции ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$  на активированном угле, что подтверждается значением энтальпии взаимодействия метилпарабен-активированный уголь, близкой к нулю [94].

Показатель pH раствора влияет на полярность адсорбента, делая его положительным при значении pH ниже pH точки нулевого заряда, и отрицательным – при более высоких значениях pH [84]. pH точки нулевого заряда ( $pH_{PZC}$ ) соответствует таким значением заряда, при котором суммарный заряд всей поверхности адсорбента равен нулю. Концепция была введена в исследованиях коллоидной флокуляции для объяснения влияния pH на процесс адсорбции [149]. В работе [84] рассмотрено влияние электростатического взаимодействия между поверхностью активированного угля и адсорбированных молекул с учетом pH раствора. Кислородсодержащие группы на поверхности активированного угля ионизируются при более высоком pH, увеличивается отрицательный поверхностный заряд углерода, усиливая отталкивающее взаимодействие адсорбента и растворенных молекул. В случае если адсорбтив был протонирован при изменении значения pH (для бисфенола-А (рис. 16, приложение)  $pKa=9.59$ ), т.е. адсорбтив не диссоциировал при изменении значения pH, то электростатическое взаимодействие на такой адсорбтив не влияет.

#### 1.4.2 Влияние температуры среды на процесс адсорбции

Температура среды может оказывать существенное влияние на адсорбционный процесс. Снижение эффективности адсорбции при повышении температуры можно объяснить экзотермическим характером процесса. Повышение температуры приводит к увеличению колебаний молекул на поверхности адсорбента, что приводит к десорбции молекул в объем

раствора, как было показано в [51, 157, 158, 146, 159]. Например, в [157] с ростом температуры от 25 до 55°C адсорбционная емкость АУ по отношению к 2,4-Д снижается. Авторы отмечают, что с повышением температуры растворимость 2,4-Д увеличивается, следовательно, уменьшается сродство молекул адсорбата и гидрофобной поверхности адсорбента, что приводит к снижению адсорбции 2,4-Д при более высоких температурах. Падение величины адсорбционной емкости АУ к 2,4-Д в [160] объясняется увеличением энергии колебаний молекул гербицида, приводящим к десорбции с поверхности сорбента в объемную фазу. Аналогичные результаты показаны в работе [161], где при адсорбции 4-хлорфеноксиуксусной кислоты (4-ХФУК) на АУ с повышением температуры наблюдалось уменьшение адсорбционной емкости сорбента по отношению к 4-ХФУК. Этот температурный эффект по данным работы был связан с увеличением растворимости 4-ХФУК в воде с повышением температуры. Как следствие, это снижало гидрофобность молекулы гербицида и ее сродство к поверхности углерода. Кроме того, увеличение энергии колебаний адсорбированных молекул способствует их десорбции с поверхности АУ в раствор [51, 158, 159].

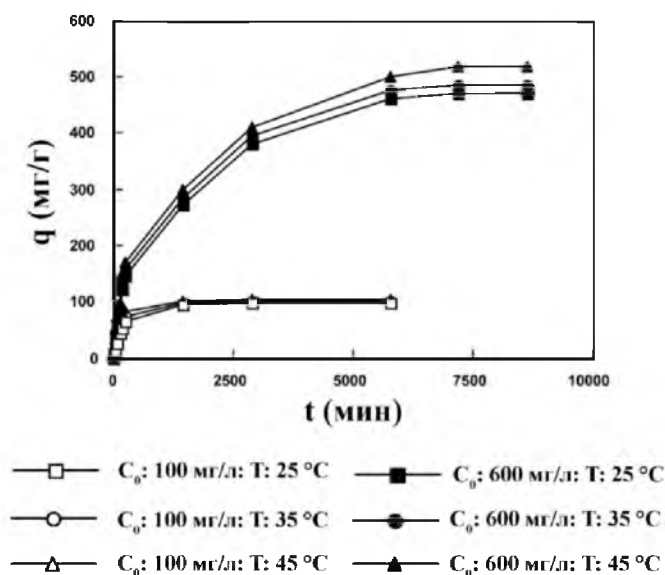
Обратная зависимость влияния роста температуры на повышение эффективности адсорбции можно объяснить эндотермическим характером процесса. Например, увеличение сорбционной способности активированного угля при более высокой температуре может быть связано с увеличением размера пор или с дополнительной температурной активацией поверхности адсорбента, а также с образованием некоторых новых активных центров на его поверхности в связи с обрывом связей [19]. С ростом температуры также может увеличиваться подвижность молекул адсорбтива, что увеличивает скорость диффузии внутри адсорбента и приводит к повышению эффективности адсорбции [162-164].

В [123] адсорбционная емкость АУ по отношению к 2,4-Д незначительно увеличивалась при повышении температуры от 30 до 60°C, что указывает на эндотермический характер процесса [133]. Схожий результат был получен в [165], при адсорбции 2,4-Д на АУ. Эффективность адсорбции 2,4-Д незначительно увеличивалась с повышением температуры от 30 до 50°C. Вероятно, это связано с тем, что более высокая температура увеличивает подвижность и проникновение ионов 2,4-Д из раствора гербицида в структуру пор АУ.

При адсорбции органических биологически активных соединений в стационарных условиях, при различных температурах таких как 2,4-Д и бензоллин (рис. 4 б) отмечается небольшой температурный эффект: с повышением температуры равновесная величина адсорбции незначительно возрастает, что указывает на эндотермический характер процесса [19, 40, 133]. Для 2,4-Д при концентрации около 100 мг/л величина адсорбции на активированном угле на основе битуминозного каменного угля (*Nuchar*) возрастает незначительно при повышении температуры [19]. Для бензолина емкость монослоя на активированном угле на

основе каменного угля марки *Filtrisorb 400 (F400)* по Ленгмюру ( $q_m$ ) 35, 58, 57 микромоль/г для 298, 308, 318 К [40].

На рис. 7 [19] показано незначительное влияние температуры на процесс адсорбции 2,4-Д на битуминозном активированном угле.



**Рис. 7.** Кинетика адсорбции 2,4-Д на *F400*, рН: 2, при разных температурах

В работе [51] представлены параметры уравнения Ленгмюра для процесса адсорбции, определяющие влияние температуры. Данные параметры представлены в таблице 1.

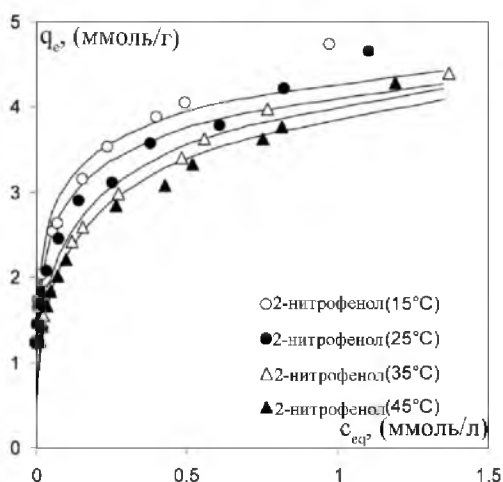
**Таблица 1.** Модель изотермы Ленгмюра для адсорбции 2,4-Д на активированном угле из ветвей масличной пальмы

Параметр	Температура ( $^\circ\text{C}$ )		
	30	40	50
$q_m$ , (мг/г)	352.89	208.3	175.5
$K_L$ , (л/мг)	0.013	0.031	0.044
$R^2$	0.999	0.987	0.973
$RMSE$	0.994	1.034	1.106

$q_m$  – емкость монослоя,  $K_L$  – равновесная адсорбционная константа Ленгмюра,  $R^2$  – коэффициент корреляции (соответствия) экспериментальных и расчетных данных изотерм,  $RMSE$  (the root mean squared error) – среднеквадратичное отклонение.

Согласно расчетным данным, снижение величины адсорбции с ростом температуры позволяет судить о экзотермическом характере адсорбции. Снижение адсорбционной способности связано с увеличением процесса десорбции в механизме адсорбции в связи со смещением адсорбционных сил, предполагающих в том числе слабое взаимодействие адсорбтив-адсорбент.

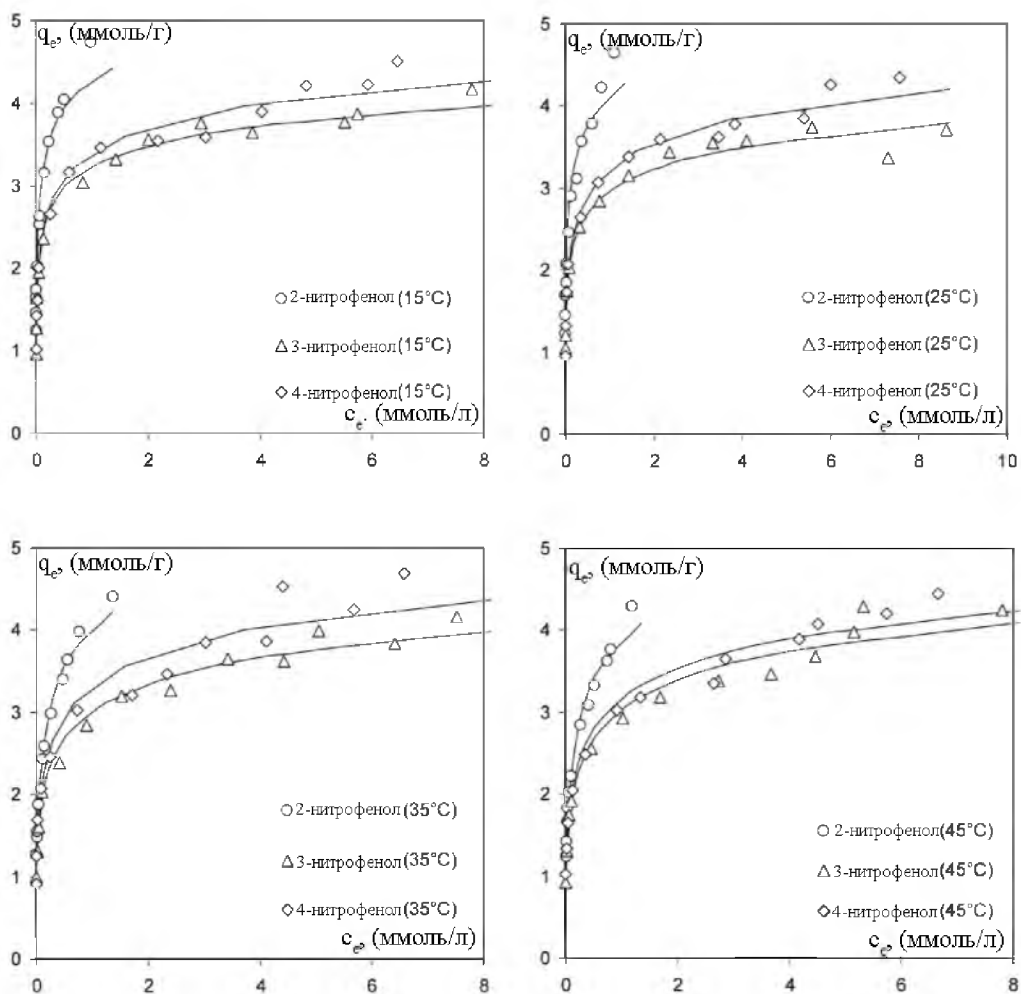
Одна из причин снижения величины адсорбции при росте температуры связана с повышением растворимости компонента, что более выражено проявляется для 2-нитрофенола, чем для других фенолзамещенных соединений, рассматриваемых в работе [128]. Разница в величине адсорбции 2-нитрофенола при различных температурах представлена на рис. 8.



**Рис. 8.** Влияние температуры на положение изотерм адсорбцию 2-нитрофенола из водной среды на активированном угле компании *Norit*

Согласно представленной изотерме, наблюдается заметное снижение величины равновесной адсорбции ( $q_e$ ) 2-нирофенола с ростом температуры. Растворимость фенолзамещенных соединений равна ( $c_s$ , ммоль/г): 2-нитрофенол – 14.6; 3-нитрофенол – 78; 4-нитрофенол – 85.

Сравнении зависимости величины адсорбции для различных соединений нитрофенола при разных температурах представлена на рис. 9. Согласно данным рисунка, наблюдается незначительное снижение адсорбции при росте температуры. Для 2-нитрофенола заметна большая адсорбционная емкость относительно других соединений, однако разница между 3-нитрофенолом и 4-нитрофенолом за счет небольшой разницы в растворимости не столь велика.



**Рис. 9.** Изотермы адсорбции нитрофенолов из водной среды на активированном угле *Norit*

Фактор температуры, рассмотренный в работе [166] определяет на образование водородных связей, которые формируются при низких температурах. Так, при адсорбции диурона отмечается снижение величины адсорбции при снижении температуры в порядке  $35^\circ\text{C} > 25^\circ\text{C} > 15^\circ\text{C}$ . Водородные связи меняют форму и размеры растворенных молекул, что затрудняет их доступ к микропорам. Так же изменение температуры может влиять на равновесие между различными молекулярными конформациями.

По изменению величины адсорбции при проведении эксперимента можно судить о природе процесса. Если процесс эндотермический, то величина адсорбции растет с ростом температуры [40]. При экзотермическом процессе при повышении температуры величина адсорбции снижается с наступлением динамического равновесия [15]. В работе [128] авторы объясняют снижение величины адсорбции при экзотермическом процессе ростом растворимости компонента.

При изучении кинетики адсорбции двух гербицидов 4-хлорфеноксисукусной кислоты, 3-бромфеноксипропионовой кислоты (рис. 11 г), б) приложения) из водной среды в работе [161], было проведено сравнение величины адсорбции при 25 и 45°C. В эксперименте при более высокой температуре отмечалось снижение величины адсорбции, что связывалось авторами со снижением гидрофобности растворенных компонентов, ростом растворимости в воде и ростом энергии колебаний адсорбированных молекул способствовавшей десорбции их в объем раствора.

#### 1.4.3 Влияние примесей химической или биологической природы в водной среде

Присутствие в водной среде примесей химической либо биологической природы, может повлиять на адсорбционную емкость адсорбента и растворимость адсорбтива.

Известно, что растворимость органических соединений зависит от концентрации электролита, присутствующего в водной среде [1]. Если при электростатическом взаимодействии между поверхностью АУ и адсорбируемой молекулой проявляется электростатическое отталкивание, то увеличение ионной силы добавлением электролита в раствор приводит к увеличению адсорбционной емкости. При притяжении между молекулой адсорбтива и поверхностью адсорбента, а также в случае если величина поверхностной концентрации мала, увеличение ионной силы снижает адсорбционную емкость. Таким образом, при добавлении соли в раствор возникает эффект высаливания, когда происходит снижение растворимости органических молекул. Ионы в растворе формируют гидратные сферы поэтому молекулы воды становятся недоступны для органических молекул, тем самым снижая растворимость и увеличивая диффузию органических молекул к поверхности АУ. Если соль в избытке возникает экранирующий эффект, снижающий взаимодействие органических молекул и поверхности АУ.

В работе [137] рассматривалась возможность адсорбции в зависимости от жесткости воды, регулируемой добавлением  $\text{CaCO}_3$ . При повышении жесткости воды адсорбционная емкость АУ увеличивается, что также подтверждается в работе [167]. Снижение растворимости адсорбтива в присутствии  $\text{CaCO}_3$  обусловлено образованием нерастворимых комплексов  $\text{CaCO}_3$  и адсорбтива, так как, по данным авторов преобладающим механизмом адсорбции является не электростатическое взаимодействие адсорбент-адсорбтив.

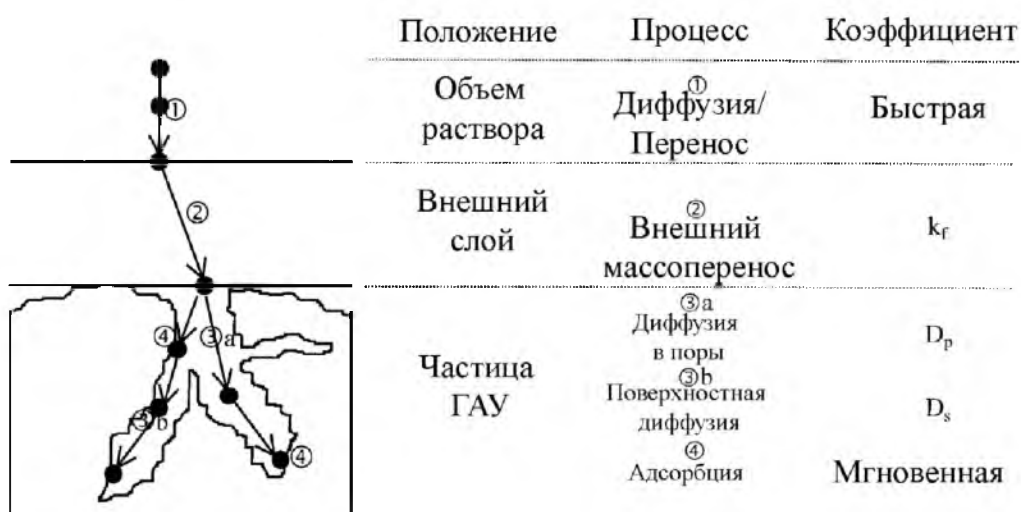
В водной среде, помимо токсичных веществ химической природы, могут присутствовать и биологические загрязнители, снижающие эффективность адсорбции целевого субстрата химического вещества. Биологическое загрязнение водной среды – это снижение качества окружающей среды в результате изменений в биологических, химических и физических свойствах водной экосистемы [168]. В работе [139] этот эффект объясняется тем, что наличие биологических загрязнителей в растворе влияет на полярность поверхности сорбента и приводит к сужению и закупорке пор в результате адсорбции биозагрязнителей.

Авторы работы [140] исследовали адсорбцию 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в присутствии загрязнителей биологической природы. В результате была предложена поэтапная очистка: применение предварительной фильтрации для удаления веществ биологической природы, и последующая обработка фильтрата активированным углем.

### 1.5 Моделирование процесса адсорбции

Авторы работы [1] при изучении адсорбции феноксиуксусных гербицидов из водных растворов, основываясь на данных изотерм адсорбции, выделяют два этапа взаимодействия адсорбтив-адсорбент: первая – этап, на котором происходит быстрая адсорбция образуются связи физической природы, а за ней, вторая – более медленная, когда диффузия адсорбата происходит в менее доступные адсорбционные центры, в том числе с образованием химических связей.

Авторы исследования [169], рассматривая диффузию молекул к поверхности, выделяют четыре этапа адсорбции, схема представлена на рис. 10. На рисунке представлен процесс переноса молекулы адсорбтива из объема к адсорбционному центру. Важно отметить, что массоперенос внутри частицы включает два процесса: диффузию в поры (адсорбтив вначале диффундирует в жидкости заполняющей поры, а затем адсорбируется) и поверхностную диффузию (адсорбтив вначале адсорбируется, а затем диффундирует с одного адсорбционного центра на другой). Перенос на первом этапе, по-видимому, протекает очень быстро в сравнении с диффузией через внешний слой и внутри поры адсорбента. Концентрация адсорбтива и его объем будут определять только общий баланс массы растворенного вещества, а размеры и форма сосуда, интенсивность перемешивания – гидравлические потоки.



**Рис. 10.** Четыре этапа адсорбции (адаптировано из Вебера и Смита 1987)  $k_f$  (см/с),  $D_p$  (см<sup>2</sup>/с),  $D_s$  (см<sup>2</sup>/с), ГАУ – гранулированный активированный уголь



Концентрация адсорбтива в жидкой фазе и нагрузка адсорбата на углеродную поверхность локально связаны динамическим равновесием. Таким образом, кинетика адсорбции определяется внешним массопереносом и внутренней диффузией, т.е. по коэффициентам  $k_f$  – коэффициент внешнего массопереноса (см/с),  $D_p$  – коэффициент диффузии в порах (см<sup>2</sup>/с),  $D_s$  – коэффициент поверхностной диффузии (см<sup>2</sup>/с). Чтобы упростить моделирование, учитывают только два коэффициента. Как заметил Комияма и Смит (1974) [170] вклад  $D_s$  в 20 раз важнее вклада  $D_p$ . Позже в обзорной статье Аль Дури [171] упоминает несколько других авторов, подтверждая это наблюдение. Поэтому коэффициенты  $k_f$ ,  $D_s$  наиболее важны [169]. Кроме того, для неидеального сосуда с мешалкой значение  $k_f$  так же зависит от формы сосуда, положения, скорости и типа мешалки, расстояния между мешалкой и частицами АУ, а также от размера частиц и их плотности. В результате имеется не определенное значение  $k_f$ , а его распределение. Массоперенос адсорбтива через диффузионный пограничный слой представлен линейной моделью движущей силы и характеризуется по коэффициенту  $k_f$ . Этот эффект проявляется не только в адсорбции, но и в катализе. На  $k_f$  влияют гидравлические потоки, физические свойства растворителя и молекулярная диффузия растворенного вещества. На значение  $k_f$  влияет только размер частиц, но не природа или пористость активированного угля [169].

Установлено также, что на скорость адсорбции влияет размер пор. Так в работах [137, 172] исследуемые адсорбенты обладали микропористой структурой, что ускоряет процесс адсорбции для соразмерной с диаметром пор молекулы такой как флуороксипир с линейными размерами (1.15×0.89×0.36 нм.). Однако при совместной адсорбции нескольких веществ при наличии в растворе молекул с большими размерами, чем диаметр пор, происходит снижение величины адсорбции. Например, в работе [173] согласно теории функциональной плотности (*DFT*) меньший диаметр молекул трихлорэтана (5.6 Å), относительно трет-бутилметилового эфира (6.2 Å), позволяет адсорбироваться трихлорэтану в узких щелевидных порах. Данный эффект может и не проявляться поскольку зависит не только от диаметра, но и от формы микропор [83].

Показателем, определяющим доступность адсорбционных центров, является порядок адсорбции [130]. Анализ линейных кинетических зависимостей при определении порядка адсорбции в работе [130] показал, что процесс адсорбции в большей степени соответствовал второму порядку. Второй порядок напрямую связан с доступностью адсорбционных центров, больше, чем от концентрации гербицида в растворе. Анализ экспериментальных данных в большей степени соответствовал уравнению Сипс (объединенное уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха):

$$q_e = \frac{q_{ms} K_s C_e^{m_s}}{1 + K_s C_e^{m_s}}$$

$q_e$  – равновесное значение адсорбции (мг/г),  $q_{ms}$  – емкость монослоя,  $K_s$  – константа уравнения Сипс,  $C_e^{ms}$  – равновесная концентрация адсорбата (мг/л), где  $ms$  – показатель степени.

Уравнение Сипс имеет конечный предел адсорбционного равновесия в отличие от уравнения Фрейндлиха. [174].

Уравнением, учитывающим медленный этап в процессе адсорбции, является уравнение Бенгхема [175, 176]:

$$\log \left( \frac{C_0}{C_0 - q_t \times m} \right) = \log \left( \frac{k_0 \times M}{2.303V} \right) + \alpha \log t,$$

где  $C_0$  начальная концентрация растворенного вещества (мг/л),  $q_t$  количество адсорбированного вещества по времени  $t$  (мг/г),  $m$  – масса адсорбента используемого на литр раствора (г/л),  $V$  объем раствора (мл),  $\alpha$  ( $<1$ ) и  $k_0$  константы. Кинетическая модель Бенгхема используется для оценки влияния этапа процесса диффузии в порах [177].

В работе [81] авторы, связывая различные физико-химические характеристики адсорбтива (размер молекул, гидрофобность, растворимость, дипольный момент), установили, что на время установления равновесия влияет размер молекул гербицида, а на количество адсорбированного вещества влияет гидрофобность, растворимость и дипольный момент адсорбтива.

## 1.6 Сырье для синтеза АУ

Пористые углеродные материалы широко используются в процессах сорбции и катализа. При этом высокие значения объема микропор и удельной поверхности являются важными в процессах адсорбции, а для процессов приготовления ряда нанесенных катализаторов эти величины могут являться нежелательными [178].

### 1.6.1 Материалы из технического углерода и графита

В Сибирском отделении РАН был разработан новый синтетический пористый углеродный материал Сибунит, сырьем для которого служил технический углерод различных марок [179].

Процесс получения Сибунита состоял из трех стадий:

- стадия гранулирования: диспергированный технический углерод в водном растворе органического субстрата гранулируется с образованием сферических гранул;
- стадия уплотнения (или науглероживания): в поры гранул технического углерода осаждают пироуглерод, образующийся в результате пиролиза углеродных газов при температурах 700-1100°C. В результате образуется пироуглерод/технический углерод с различной степенью уплотнения, а именно соотношения;

– стадия активации: уплотненные (науглероженные) гранулы проходят парогазовую активацию в интервале температур 850–950°C, в результате реакционноспособная часть технического углерода выгорает и в объеме гранул формируется развитая пористая структура [178].

Сибунит обладает мезопористой структурой и в зависимости от используемой марки технического углерода размер пор регулируется в диапазоне 18.0-300.0 нм. Объем микропор при этом не превышает 0.01 см<sup>3</sup>/г. К достоинствам углеродного материала так же можно отнести высокую механическую прочность при истирании и раздавливании (до 200-300 кг/см<sup>2</sup>), высокую химическую чистоту (содержание золы не более 0.5-1.0 мас%) и стойкость к агрессивным средам [178].

К настоящему времени экспериментально доказано, что преобладающий размер пор Сибунита находится в прямой зависимости от размеров глобул и агрегатов технического углерода. Величины удельной поверхности и суммарный объем пор регулируются степенями уплотнения и обгара [180].

Сибунит как адсорбент может быть применим для очистки от загрязнителей сточных вод фармпрепаратами [181, 182]. Сибунит с нанесённым кремнийорганическим мономером аминогуанидина, тиокарбамида и аммония дитиокарбата применим для адсорбции платины (IV), посредством восстановления ее из координационного комплекса [183].

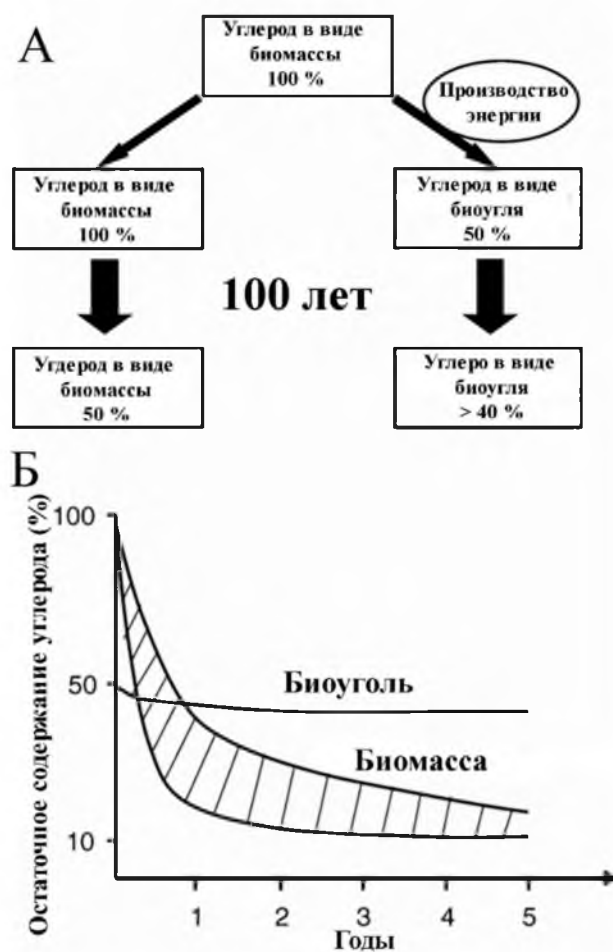
В работах [127, 184, 185] показана эффективность применения для адсорбции фенола и масел на терморасширенном графите (ТГ). Один из способов получения ТГ описан в обзоре [186]. Графитовую пудру окисляли действием перманганата калия, азотной кислоты и пероксида водорода. Далее образец промывали и сушили. Затем для расширения пространства между слоями графита образец прокачивали при температуре выше 600°C. Другой метод [187] заключался в механическом смешивании в течении минуты графита до получения пенистого материала с кристаллогидратом цинка, взятого в соотношении графит кристаллогидрат 2 к 4. Затем полученную смесь нагревали от 350 до 1000°C и выдерживали 5-10 мин. Полученному продукту давали остыть при комнатной температуре. Объем пор графита составил свыше 225 см<sup>3</sup>/г.

Низкотемпературный метод подготовки ТГ описан в работе [188]. Графитовые чешуйки смешивали с определенным количеством серной кислоты. К полученной смеси добавлялся персульфат натрия при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Затем раствор помещали на водяную баню 80°C на 5 минут. После раствор промывали до нейтральных значений при вакуумной фильтрации, а затем сушили до 60°C. Максимальный объем пор в образце составлял 150 см<sup>3</sup>/г.

### 1.6.2 Биоуголь

Биоуглем называют материалы, приготовленные из растительной биомассы [189] применяемые как добавка для улучшения качества почвы. Также биоуголь участвует в процессе поглощения углерода (С) для уменьшения образования CO<sub>2</sub>, образуемого в результате антропогенной деятельности [190]. Согласно источнику [191] преобразование биомассы в биоуголь значительно сокращает С в почве.

Согласно рис. 11 при обугливание биомассы 50% содержащегося в ней углерода немедленно высвобождается, оставляя стабильный остаток биоугля. Не био-углеродный материал, разлагаясь в почве, выделяет углерод медленнее со временем. Эмиссия продолжается до тех пор, пока углерод в почве останется менее 10-20% после 5-10 лет (в зависимости от качества окружающей среды). Таким образом использование биоугля способствует лучшему сохранению углерода в почве.



**Рис. 11.** (А) Схема разложения биомассы и биоугля в почве и содержание углерода, оставшегося после разложения биомассы и биоугля через 100 лет; (Б) Сравнение динамики биоразложения биоугля и биомассы

Биоуголь применяют в сельском хозяйстве для снижения фитотоксичности на растения действием слабых кислотных гербицидов 2,4-Д и имазетапира (рис. 17 приложения) путем адсорбции и в зависимости от рН почвы [192].

Процесс приготовления двух образцов биоугля из биомассы рисовой шелухи и жмыха после отжима масла из плодов масличной пальмы описан в работе [189]. После высушивания на воздухе при 80°C в течение 12 часов был проведен процесс пиролиза в трубчатой печи в токе азота скоростью нагрева 3°C/мин до температуры 300°C и временем выдерживания 1 ч и 3 ч для жмыха плодов масличной пальмы и рисовой шелухи соответственно.

Биоуголь из рисовой шелухи применяют в качестве добавки к почве для адсорбции гербицида фомесафена (рис. 18 приложения), а также для предотвращения выщелачивания или вымывания гербицида через толщу почвы [90, 193, 194]. Таким образом использование подобного биоугля обеспечивает иммобилизацию гербицида в почве, что обеспечивает защиту поверхностных и подземных вод.

При подготовке биоугля из рисовой шелухи на его поверхностные свойства влияет температура пиролиза исходного продукта [195]. При этом площадь удельной поверхности карбонизированного материала, полученного при значениях температуры 300, 500, 750°C и времени выдерживания 2 ч. менялась соответственно 3, 18, 53 м<sup>2</sup>/г. Взаимодействие гербицида метолахлора (рис. 6 а) приложения) с поверхностью адсорбента прошедшего пиролиз при низкой температуре происходило за счет формирования водородных связей для образцов прошедших пиролиз при низких температурах. Для подвергавшихся более высокой температурной обработке образцов преобладало заполнение пор.

Влияние размеров частиц адсорбента на время установления адсорбционного равновесия указывалось в работе [194]. При использовании биоугля, приготовленного из биомассы, определено, что снижение размера частиц уменьшает время установления адсорбционного равновесия в порядке < 0.075, < 0.125, < 0.250 мм – 1, 2, 5 дней соответственно. Сорбционное сродство, выраженное в сорбционном коэффициенте  $K_d$  ( $C_s/C_e$ , адсорбционная емкость/адсорбционная емкость при равновесии, л/кг), масса сорбированного гербицида на килограмм биоугля (мг/кг), концентрации гербицида в водной среде в условиях равновесия (мг/л), показало рост при снижении соотношения твердое/жидкое. Сорбционное сродство при рН < 7 для биоугля по отношению к адсорбции атразина (рис. 5 в) приложения) и симазина (схож со структурой атразина, но вместо изопропильной группы этил у 2N) снижается с ростом рН раствора. При рН ≥ 7 сорбция этих двух пестицидов на биоугле мало изменялась под влиянием рН. Характер изотерм при совместной адсорбции атразина и симазина указывал на наличие карбонизированных и не карбонизированных участков адсорбента.

### 1.4.3 АУ из отходов

К отходам, используемым в качестве исходного сырья для приготовления углеродных адсорбентов, можно отнести жмых сахарного тростника, рисовую шелуху, обработанные твердые бытовые отходы [97].

Использование отходов в качестве сырья для изготовления АУ является экономически эффективным. Получение АУ из отходов, позволяет получать АУ с характеристиками, сопоставимыми или превышающими коммерческие характеристики АУ [77, 196-198]. В работе [196] авторы указывают, что АУ, приготовленный из полиэтилентерфталата (ПЭТ) по предложенной авторами методике карбонизации в токе азота и активации диоксидом углерода в вертикальной печи, обладает микропористой структурой. Характеристики поверхностных свойств полученного АУ оказались схожими с такими же характеристиками коммерческих АУ. Форма и положение изотерм адсорбции исследуемого образца методом низкотемпературной адсорбции азота и адсорбции 4-хлорфенола из водной среды оказались сопоставимы с коммерческим образцом *NR3ex* (компания *Norit*), при небольшом преимуществе в величине адсорбции активированного угля, приготовленного из ПЭТ.

Для получения мезопористого активированного угля в работе [197] применяли химическую активацию ПЭТ. Для этого в предварительно растворенный в дистиллированной воде ПЭТ в виде порошка добавляли активирующий агент с разным соотношением масс пропитывающий агент/ ПЭТ. Каждую полученную смесь нагревали до 80°C при перемешивании, затем сушили. После чего помещали в кварцевый реактор и подвергали температурной обработке в инертной атмосфере азота (для пропитывающего агента, содержащего  $ZnCl_2$  – 10°C/мин до 500°C, для  $K_2CO_3$  – 10°C/мин до 800°C с последующим выдерживание обоих образцов 2 часа при указанных максимальных температурах). После всех процедур, для ПЭТ пропитываемого раствором  $K_2CO_3$ , проводили дополнительную промывку до нейтральных значений pH. Для ПЭТ пропитанного раствором  $ZnCl_2$ , образуются на поверхности преимущественно малые мезопоры, граничащие с микропорами (около 2 нм), пропитка  $K_2CO_3$  способствует формированию мезопор (около 4 нм). Для ПЭТ пропитанных раствором  $K_2CO_3$ , отмечалось, что для соотношения  $K_2CO_3$ /ПЭТ 0.5/1 образовывалась большая площадь удельной поверхности по БЭТ (1390 м<sup>2</sup>/г), по сравнению с другим соотношением активирующий агент ПЭТ. Высокое содержание мезопор (83%) было отмечено при соотношении  $K_2CO_3$ /ПЭТ 1/1. В работе [196, 197] авторы отмечают более высокое значение адсорбционной емкости АУ из ПЭТ, по сравнению с коммерческими образцами активированных углей, для адсорбции таких молекул как 4-хлорфенол, метиленовый синий (рис. 5), виктория-синий.

Одну из самых высоких значений площади удельной поверхности для активированного угля, полученного из отходов, удалось достичь при использовании полистирола [77]. Величина

удельной поверхности по БЭТ и объем пор составили соответственно 2700 м<sup>2</sup>/г и 1.2 см<sup>3</sup>/г со значительным содержанием малых мезопор, что способствует адсорбции сравнительно крупных молекул (адсорбционная емкость метиленового синего составила 1 г/г). Порядок приготовления активированного угля из полистирола был следующий: полистирол, применяемый в качестве упаковки многих товаров [199], был растворен в ацетоне с целью снижения объема полимера, затем высушен; после чего помещен в вертикальную печь и подвергнут пиролизу при сравнительно низкой температуре (530°C) со скоростью нагрева 10°C/мин в атмосфере аргона при давлении 10 бар в течение 5 часов; на втором этапе изготовления использовали химическую активацию дегидрированием КОН; затем адсорбент подвергался дополнительной активации при температурах 600, 700 и 800°C в горизонтальной печи в течение 1 часа. После чего продукт промывали в аппарате Сокслета 10% HCl до достижения значения pH 7. Образец, активированный при 800°C, имел указанные выше показатели в отличие от других.

Одним из основных отходов переработки каменного угля является летучая зола, которую авторы [200] использовали для адсорбции токсичного вещества хинолина (рис. 19 приложения). Несмотря на то, что хинолин обладает цитотоксичными свойствами [201], он может быть применен в качестве электроно-акцепторной группировки для получения люминогенов, используемых в качестве pH датчиков [202], а кроме этого может являться прекурсорами для препаратов с антималярийной и антимикробной активностью. Летучая зола может быть использована для адсорбции ряда гербицидов [130, 203-206]. В работе [130] изучена адсорбция алахлора (рис. 20 приложения) и параквата (рис. 14 приложения) на летучей золе в водной среде. Летучая зола лучше адсорбирует паракват, чем алахлор, что связано с его химическими свойствами. Авторы работы [205] утверждают, что, согласно полученным результатам, летучая зола может быть применима для эффективной иммобилизации ряда гербицидов в почве. При этом концентрация гербицида должна быть не высокой [204], что обычно и характерно для таких поллютантов в естественной среде.

Работа [175] посвящена термической и химической активации использованных автомобильных покрышек, применяемых с целью получения активированного угля для адсорбции различных пестицидов. Процесс приготовления активированного угля согласно источнику [207] состоял из смешивания сухого материала с КОН в соотношении 1/4, далее образец подвергали термической активации при 900°C в течении 2 ч. Полученный продукт был обработан раствором HCl для удаления неорганических компонентов, затем промыт деионизированной водой и высушен при 100°C. Полученный образец обладал не только большим количеством мезопор и макропор, но и содержал кислородсодержащие поверхностные группы. Эти поверхностные характеристики способствовали высокому значению адсорбции таких соединений, как метоксихлор (рис. 21 приложения) (112 мг/г), метилпаратион (рис. 22

приложения), атразин (рис. 5 в) приложения) (89 мг/г). По данным экспериментальных значений была построена изотерма Ленгмюра, авторы установили, что адсорбция описывается уравнением первого порядка. Применение уравнения Бэнгхема [175, 177] показало, что диффузия молекул в порах являлась основным лимитирующим процессом.

В работе [93] описывается углеродный материал приготовленный из высушенных растительных остатков Ангурии или арбузного огурца (*Cucumis anguria*). После карбонизации образец обладал малой величиной удельной поверхности (2.3 м<sup>2</sup>/г). Авторы работы [93] связывают такой результат с высоким содержанием в исходном образце минеральных солей, образующих золу, которая не может сформировать удельную площадь поверхности с высокими значениями. Таким образом использование растительных остатков в качестве сырья для приготовления углеродных материалов является не всегда оправданным.

### 1.6 Применение металлоорганических каркасных структур в качестве адсорбентов

Металлоорганические каркасные структуры (*metal-organic framework, MOF*) – это пористые материалы, синтезированные сочетанием неорганических и органических молекулярных «строительных» единиц в кристаллические сети различной топологии [208]. Адаптивность в размере пор и структуре *MOF*, а также наличие большого числа активных центров адсорбции позволяет применять *MOF*, как эффективный адсорбент [72]. Адаптивность в размере пор проявляется в виде резких изменений в объеме элементарных ячеек микрокристаллической структуры некоторых *MOF*, известное как «дышащий» эффект или подвижность каркаса. Подвижность каркаса может проявляться при внешних воздействиях, таких как адсорбция гостевых молекул, изменениях температуры и давления, воздействии светового излучения или электрических полей [210].

*MOF* структура *MIL-53(Cr)* (Cr-бензолдикарбоксилат,  $S_{БЭТ}=1438$  м<sup>2</sup>/г) была исследована для адсорбции 2,4-Д с целью определения возможности применения *MOF* для извлечения опасного гербицида 2,4-Д из сточных вод [71]. Вероятный механизм взаимодействия адсорбат-адсорбент объясняется дзета потенциалом *MIL-53(Cr)*, электростатическим взаимодействием положительно заряженной структуры *MIL-53* и анионной формой 2,4-Д (при pH≈3-5), а также π-π взаимодействием бензольных ядер в структуре *MIL-53(Cr)* и 2,4-Д (адсорбционная емкость при 25°C – 556 мг/г). При pH ≥ 6 наблюдается снижение адсорбционной емкости *MIL-53(Cr)* в связи с отталкиванием анионной формы 2,4-Д от отрицательно заряженной поверхности адсорбента наблюдаемое при высоких значениях pH. При pH 5-6 адсорбционный механизм объясняется π-π взаимодействием. Содержание токсичного хрома в структуре *MIL-53(Cr)* ограничивает применение данного материала в качестве адсорбента для очистки сточных вод, в связи с возможностью загрязнения [73].



По результатам изучения адсорбции метилхлорфеноксипропионовой кислоты (МХФП, рис. 23 приложение) на различных *MOF* в работе [74], установлено, что наиболее эффективным образцом в сравнении с образцом активированного угля ( $S_{БЭТ} = 871 \text{ м}^2/\text{г}$ ) является образец *UiO-66* (*Zr*-бензолдикарбоксилат,  $S_{БЭТ} = 982 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Данный вывод установлен на основании высокой скорости накопления адсорбционной емкости (МХФП – 170 мг/г, 2 мг адсорбента, 24 ч) и большей адсорбционной емкости образца *UiO-66* (370 мг/г) относительно активированного угля (303 мг/г). Определено, что при росте pH раствора МХФП до 4 незначительно возрастает величина адсорбции, но с дальнейшим ростом pH величина адсорбции снижается. МХФП присутствует в растворе в нейтральной и анионной форме, при  $\text{pH} < 3.8$  и  $\text{pH} > 3.8$  соответственно, так как  $\text{p}K_a = 3.8$ . При этом дзета потенциал образца *UiO-66* наблюдается при  $\text{pH} \approx 5.5$ . Поэтому можно определить природу взаимодействия адсорбент-адсорбат как электростатическую между МХФП в анионной форме и положительно заряженным *UiO-66*. Снижение адсорбции при pH выше 6, можно объяснить электростатическим отталкиванием отрицательно заряженного адсорбента и адсорбтива. Адсорбцию при высоких pH можно объяснить  $\pi$ - $\pi$  взаимодействием бензольных ядер МХФП и *UiO-66* [74].

Высокие значения адсорбционной емкости для адсорбции гербицидов диурона (рис. 7 а) и 2,4-Д в работе [67] были достигнуты путем использования высокопористого активированного угля допированного азотом полученного путем пиролиза ионной жидкости с включениями *MOF* (*ZIF-8*). Полученный образец (*IMDC*) ( $S_{БЭТ} = 1568 \text{ м}^2/\text{г}$ ) обладал адсорбционной емкостью 284 и 448 мг/г соответственно для диурона и 2,4-Д. Высокая скорость адсорбции (12 ч) объясняется авторами водородными связями (где *IMDC* Н-донор, адсорбат Н-акцептор) с незначительным вкладом гидрофобности адсорбтивов и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. Кроме того, *IMDC* после адсорбции может быть легко восстановлен обработкой этанолом.

Для адсорбции амидных гербицидов в работе [75] был изучен микропористый углеродный материал на основе  $\beta$ -циклодекстрина –  $\beta$ -CD *MOF* ( $S_{БЭТ} = 263.7 \text{ м}^2/\text{г}$ ). При исходной концентрации растворов (300 мл) 50 мг/л для всех адсорбируемых соединений и массе  $\beta$ -CD *MOF* 300 мг, а так же в присутствии 12 саженцев риса (адсорбент  $\beta$ -CD *MOF* был изучен как источник калия) были определены следующие показатели адсорбционной емкости для монослойного заполнения по модели Ленгмюра ( $Q_m$ , мг/г): метолахлор (рис. 6 а) приложения) (343.42), алахлор (рис. 20 приложения) (291.26), ацетохлор (рис. 24 приложения) (261.21), претилахлор (рис. 3 приложения) (311.78). Возможным механизмом взаимодействия авторы называют  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие, водородные связи и электростатическое взаимодействие [75].

### 1.7 Заключение к обзору литературы

На основании проведенного анализа литературы по применению АУ для адсорбции ароматических органических соединений можно сделать выводы:

- 1) В литературных не рассмотрена зависимость адсорбционной емкости от размеров адсорбируемых молекул в микропорах АУ.
- 2) В литературных источниках не описано влияние распределения мезопор на адсорбционную емкость АУ.
- 3) В литературе не описан механизм  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между углеродной поверхностью адсорбента и ароматической структурой молекулы.
- 4) В литературе практически отсутствуют данные электростатического взаимодействия для поверхности адсорбента, имеющей положительный заряд, и молекул в анионной форме.
- 5) В литературе отсутствует описание длительных экспериментов по адсорбции гербицидов на *MOF* стабильной в водной среде.

## ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### 2.1 Адсорбенты

#### 2.1.1 Коммерческие адсорбенты

В качестве адсорбентов 2,4-Д исследовались следующие коммерческие активированные угли:

- активированный уголь, изготовленный из скорлупы кокосового ореха (*Pingluo Derun Charcoal Carbon Co., Ltd*, Китай) – АУКО;
- гранулированный активированный уголь ископаемого происхождения (*“Wasserchemie” GmbH & Co. KG*, Германия) – ГАУ;
- синтетический углеродный материал на основе технического углерода «Сибунит» (изготовлен на опытном производстве Института катализа СО РАН) – АУС.

#### 2.1.2 Синтезированные адсорбенты

Синтетические углеродные материалы на основе поливинилена, полученные из поливинилхлорида (ПВХ) путем щелочного дегидрохлорирования и последующей термообработки, синтезированы в Центре новых химических технологий Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН:

- Образцы на основе поливинилена. Для изготовления образцов УА-Аг-1, УА-Аг-2 использовался суспензионный ПВХ со средней молекулярной массой 47000 (ПВХ-С-СИ-70, ТУ 2212-012-46696320-2008, производство САЯНСКХИМПЛАСТ, г. Саянск), не содержащий примесей, наполнителей, красителей, стабилизаторов. Дегидрохлорирование проводили в присутствии КОН (при соотношении ПВХ/щелочь 1:2) в течении 6 ч в 1%-ных растворах ПВХ при перемешивании в диметисульфоксиде (ДМСО) при 80°C. Гидроксид калия в реакционную смесь вводили в виде 3%-ного раствора в изопропанол. При растворении ПВХ в ДМСО использовали обработку ультразвуком в погружном ультразвуковом диспергаторе УЗДН-А (частота колебаний 23 кГц, мощность 100 Вт, время обработки 30 мин). Полученный в результате дегидрохлорирования ПВХ поливинилен отфильтровывали, промывали водой в аппарате Сокслета до отсутствия в фильтрате Cl-ионов (по реакции с AgNO<sub>3</sub>) и сушили при 100°C. Карбонизацию поливинилена при получении образцов УА-Аг-1 и УА-Аг-2 проводили в токе аргона с различной скоростью нагрева до конечной температуры 850°C: 2°/мин (УА-Аг-1) и 5°/мин (УА-Аг-2). Время выдержки при конечной температуре в среде аргона для этих двух образцов составило 1 ч [214].
- Образец на основе поливинилена УА-CO<sub>2</sub>. Поливинилен синтезировали из суспензионного ПВХ, используемого для приготовления образцов УА-Аг. Щелочное

дегидрохлорирование образца и последующее удаление ионов хлора, проводили при сходных условиях с синтезом УА-Аг-1 и УА-Аг-2, используя в качестве растворителя при дегидрохлорировании тетрагидрофурана при 60°C. Термообработку образца УА-СО<sub>2</sub> проводили в токе СО<sub>2</sub> в две стадии: карбонизация при 400°C в течение 1 ч и активация при 900°C в течение 3 ч (скорость нагрева до указанных температур 5°/мин) [211].

Синтетические углеродные материалы на основе технического углерода синтезированы в Омском научном центре Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН:

- Мезопористые наносферические углеродные материалы – МНУМ. Синтез образцов проводили на основе фракции углерода марки П-145 с размером частиц 0.5-0.8 мм. В последующем частицы обрабатывались пропан-бутановой смесью в диапазоне температур 850-900°C до образования между гранулами и на поверхности прочного пиролитического углерода. Затем карбонизированные образцы подвергали активации в среде водяного пара (850-900°C). Активация приводила к окислению и удалению частиц темплата и формированию мезопор. Образцы МНУМ-1 и МНУМ-2 отличались временем активации в среде водяного пара. Для МНУМ-2 дополнительное время активации составило 1.5 часа [212].

### 2.1.3 Металлорганические каркасные структуры (MOF)

Родственные со структурой *MIL-53* соединения подвергавшиеся активации в вакууме ( $10^{-3}$  Торр, 130-150°C, 4 ч, для  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  – 7 ч) (синтезированы в лаборатории № 14 ИОХ РАН) [213]:

- $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  ( $\text{AlOH}abcd \cdot \text{H}_2\text{O}$ );  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  ( $\text{Al}_3\text{O}(abcd)_3$ ).
- Структуры со смешанными бензол-1,4-дикарбоксилат (*bdc*) и 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилат (*abdc*) линкерами в различных пропорциях с составом структур (кластер металла, органический линкер, содержание органического линкера в долях): *MixL1R* ( $\text{AlOH}bdc_{0.57}abdc_{0.43} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ); *MixL2R* ( $\text{AlOH}bdc_{0.33}abdc_{0.67} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ); *MixL3R* ( $\text{AlOH}bdc_{0.82}abdc_{0.18} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ ).

Образец *MIL-53(Al)* подвергавшийся активации нагревом при температуре 330°C в течение 72 часов на воздухе, образец *MIL-53(Al)<sub>ac</sub>* дополнительно выдерживали при 440°C в течение 3 ч для полного удаления из пор каркаса остатков бензол-1,4-дикарбоновой кислоты (*bdc*) [213]:

- *MIL-53(Al)* ( $\text{AlOH}bdc$ ); *MIL-53(Al)<sub>ac</sub>* ( $\text{AlOH}bdc$ ).

### 2.1.4 Субстраты для адсорбции

В качестве субстратов использовались:

- 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (“*Sigma Aldrich Chemi*”) – 2,4-Д;

- феноксиуксусная кислота (“*Sigma Aldrich Chemi*”) – ФУК.

## 2.2 Адсорбционная система

Изучение адсорбции проводили в стационарных условиях на углеродных адсорбентах и *MOF* из водного раствора с заданной концентрацией субстрата в конической колбе с обратным холодильником при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (120-150 об/мин) при комнатной температуре. Перемешивание растворов проводили в первые 6 часов эксперимента, поскольку было установлено, что скорость адсорбции 2,4-Д по прошествии 5-6 часов замедлялась, и дальнейшее перемешивание не влияло на ход эксперимента [214]. Объем раствора во всех экспериментах – 100 мл, масса адсорбента 0.025 – 0.300 г. Величину адсорбции  $q$  (масса адсорбированного гербицида (мг), приходящаяся на 1 г адсорбента) рассчитывали по формуле:

$$q = (c_0 - c_t) \times v / m_{\text{адс}}$$

где  $c_0$  и  $c_t$  – концентрация гербицида (мг/л) начальная и во времени  $t$  (ч),  $v$  – объем раствора (л),  $m_{\text{адс}}$  – масса адсорбента АУКО (г).

### 2.2.1 Приготовление растворов и контроль концентрации

Для приготовления растворов 2,4-Д и ФУК использовалась дистиллированная вода. Концентрации водных растворов 2,4-Д и ФУК составляли 25–200 мг/л. Приготовление растворов необходимой концентрации проводилось путем разбавления исходного раствора с концентрацией 200 мг/л до необходимых значений. Для определения концентрации раствора субстрата использовали метод УФ-спектрометрии, по поглощению при длине волны 283 нм для 2,4-Д и 268 нм для ФУК на приборе *Hitachi U-1900*. для этого из анализируемого раствора отбирали пробу объемом 3 мл. Для анализа использовали кварцевую кювету с длиной оптического пути 10 мм. Поглощение определяли в диапазоне длин волн 200-400 нм. Далее по калибровочному графику устанавливали концентрацию образца. Калибровочный график (рис. 12 а, б) получили путем определения интенсивности поглощения при данной длине волны для ряда растворов известной концентрации (рис. 14, рис. 15).

Величину концентраций определяли по методу наименьших квадратов исходя из уравнения прямой для 2,4-Д:

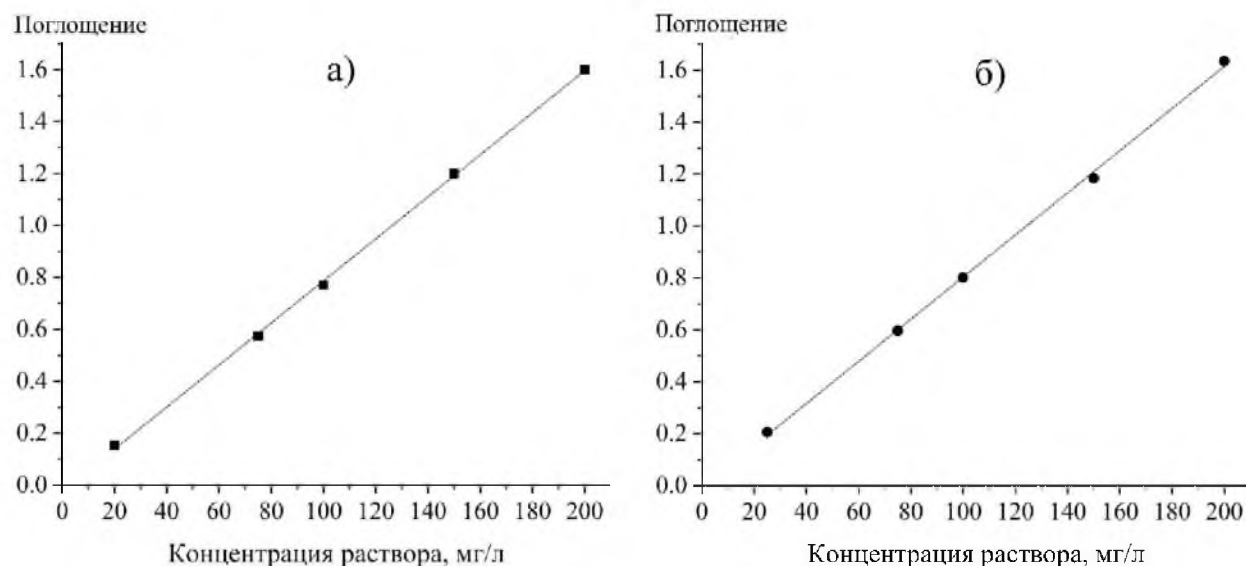
$$0.00764x + 0.034 = y$$

Для ФУК:

$$0.00812x + 0.04011 = y$$

где  $y$  – значение коэффициента пропускания,  $x$  – концентрация раствора.

Калибровочные графики по ФУК и 2,4-Д представлены на рис. 12.



**Рис. 12.** Калибровочные графики водных растворов 2,4-Д а), ФУК б)

Калибровочные графики имели линейную зависимость интенсивности поглощения от концентрации при заданной длине волны. Тем самым они оказались пригодными для определения концентрации субстрата.

В таблицах 2, 3 приведена методика расчета значений для уравнений выше.

Расчет по методу МНК для 2,4-Д:

**Таблица 2.** Значения концентрации в зависимости от показателя УФ поглощения

	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$\sum_{i=1}^5 \square$
$X_i$	20	50	100	150	200	520
$Y_i$	0.174	0.418	0.818	1.18	1.553	4.143
$X_i Y_i$	3.48	20.9	81.8	177	310.6	593.78
$X_i^2$	400	2500	10000	22500	40000	75400

$$a = (5 \times 593.78) - (520 \times 4.143) / (5 \times 75400) - 520^2 = 2968.9 - 2154.36 / 377000 - 270400 = 0.00764$$

$$b = 4.143 - (a \times 520) / 5 = 0.034$$

$$ax + b = y$$

$$0.00764x+0.034=y$$

$y$  – значение оптической плотности зарегистрированной прибором при данной концентрации,  $x$  – искомая величина концентрации (мг/л).

Расчет по методу МНК для ФУК:

**Таблица 3.** Значения концентрации в зависимости от показателя УФ поглощения

	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$\sum_{i=1}^5 \square$
$X_i$	25	75	100	150	200	550
$Y_i$	0.206	0.596	0.8	1.183	1.635	4.42
$X_i Y_i$	5.15	44.7	80	177.45	327	634.3
$X_i^2$	625	5625	10000	22500	40000	78750

$$a=(5 \times 634.3)-(550 \times 4.42)/(5 \times 78750)-550^2=3171.5-2431/393750-302500=0.00812$$

$$b=4.42-(a \times 550)/5=-0.0092$$

$$ax+b=y$$

$$0.00812x-0.0092=y$$

$y$  – значение оптической плотности зарегистрированной прибором при данной концентрации,  $x$  – искомая величина концентрации (мг/л).

### 2.2.2 рН метрия

С целью определения возможности адсорбции 2,4-Д в депротонированной форме изменяли величину рН раствора (20°C) с помощью 1 М водного раствора NaOH. [71, 213]. Для этого в исходный раствор 2,4-Д с концентрацией 200 мг/л при перемешивании добавляли раствор щелочи до определенных значений рН. Измерение значения рН проводили с использованием рН метра «Измерительная техника» рН-150МИ при температуре 20°C. Калибровку прибора производили, с помощью измерения рН буферных растворов, приготовленных из рабочих эталонов рН 3-го разряда СТ-рН-03.3 (стандарт титров): калий гидрофталат (рН 4.01), калий дигидрофосфат (рН 6.86), натрий тетраборат (рН 9.18).

### 2.2.3 Определение рН точки нулевого заряда адсорбентов (рН<sub>PZC</sub>)

В адсорбционном процессе немалую роль играет поверхностный заряд адсорбента [215]. рН точки нулевого заряда (*point of zero charge* (рН<sub>PZC</sub>), *zero point charge* (рН<sub>ZPC</sub>) [215, 216]) – это такое значение рН, при котором положительный поверхностный заряд уравновешен с

отрицательным зарядом поверхности [217]. Вклад в отрицательный заряд вносят поверхностные группы, например, аминогруппы [4]. Положительный поверхностный заряд может возникнуть за счет протонирования поверхностных групп активированного угля в растворе, что приводит к уменьшению электронной плотности его поверхности [85].

В практических исследованиях применяют несколько методов установления  $pH_{PZC}$ : потенциметрическое титрование, масс титрование, по сорбции ионов меди исследуемым образцом. Наиболее простой и распространенный – иммерсионный метод [215, 218] или метод *pH drift* [219]. Как и другие методы, иммерсионный метод заключается в осаждении ионов из фонового раствора электролита на поверхность адсорбента, и определении такого значения pH среды, при котором вклад положительного и отрицательного заряда, распределенного по поверхности адсорбента, уравновешен. В данном методе используются фоновые растворы электролита с помещенными в них одинаковыми массами адсорбента при разных значениях pH. Начальные значения pH раствора устанавливаются в пределах 2-10 добавлением к исходному электролиту кислоты или щелочи [217].

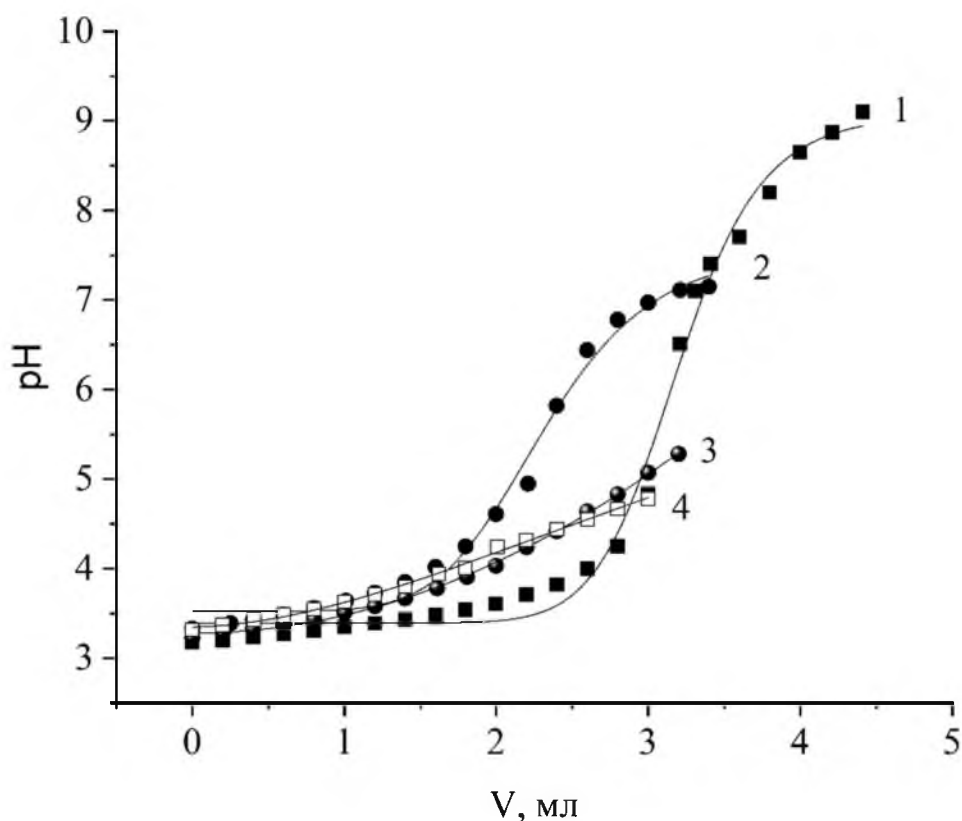
В течение 24 часов проводили перемешивание и определяли конечное значение pH. По полученным данным всех значений pH каждого раствора строили график зависимости разности начальной и конечной величины pH ( $\Delta pH$ ) как функцию от начального значения pH ( $pH_0$ ). Точка, в которой происходит пересечение полученной кривой осью x является искомым значением  $pH_{PZC}$  [215, 218]. К методам определения *IEP* относятся электрофорез, электроосмос, электроакустический метод. С этой целью строится зависимость плотности поверхностного заряда ( $\sigma_0$ ) от pH при трех значениях ионной силы либо двух, но с меньшей точностью определения *IEP* [216].

В настоящей работе для определения pH точки нулевого заряда (*point of zero charge*)  $pH_{PZC}$  адсорбентов АУКО, ГАК и Сибунит применяли потенциметрическое титрование, как и в работах [220, 221, 222]. Использовалась навеска адсорбента массой 500 мг в объеме 50 мл NaCl (0.05 M) (содержание адсорбента в растворе 10 г/л).

Для титрования использовалась микробюретка конструкции Гибшера, объемом 2 мл. Раствор NaCl (0.05 M) предварительно доводили до значения pH 3-3.5 добавлением HCl (0.1 M). Полученную смесь титровали раствором NaOH (0.05 M) дробным добавлением титранта объемом по 0.2 мл. После добавления титранта раствор выдерживали при перемешивании до установления значений pH, затем добавляли следующую порцию титранта. Получали зависимость значения pH от объем добавленного титранта. Титрованию подвергали смесь раствора NaCl и HCl без добавления адсорбента, доводя значение pH до 9 (рис. 13. кривая 1). Титрование смеси раствора NaCl и HCl с адсорбентом проводили до значений объема



добавленного титранта от величины pH, позволяющих пересечь кривую 1 полученную титрованием без добавленного адсорбента.



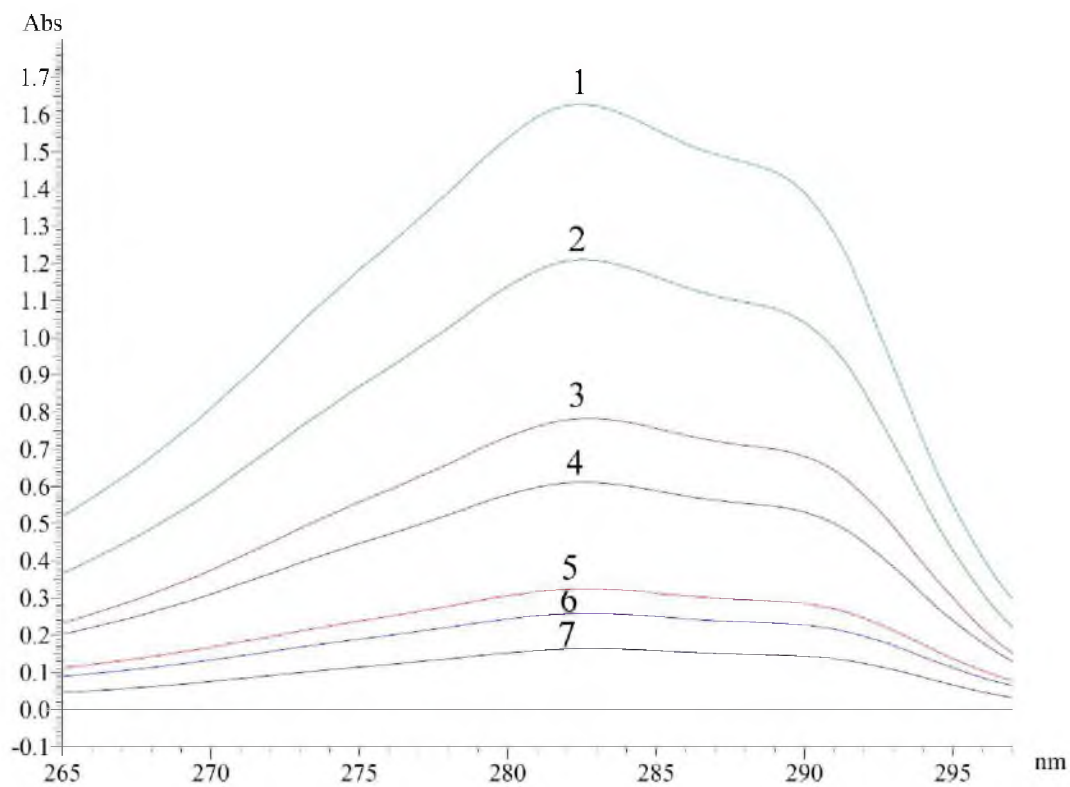
**Рис. 13.** График потенциометрического титрования: 1 – смесь раствора NaCl и HCl титруемого NaOH, 2 – Сибунит ( $pH_{PZC} = 7.1$ ), 3 – ГАК ( $pH_{PZC} = 5.1$ ), 4 – АУКО ( $pH_{PZC} = 4.8$ )

## 2.3 Физико-химические методы анализа

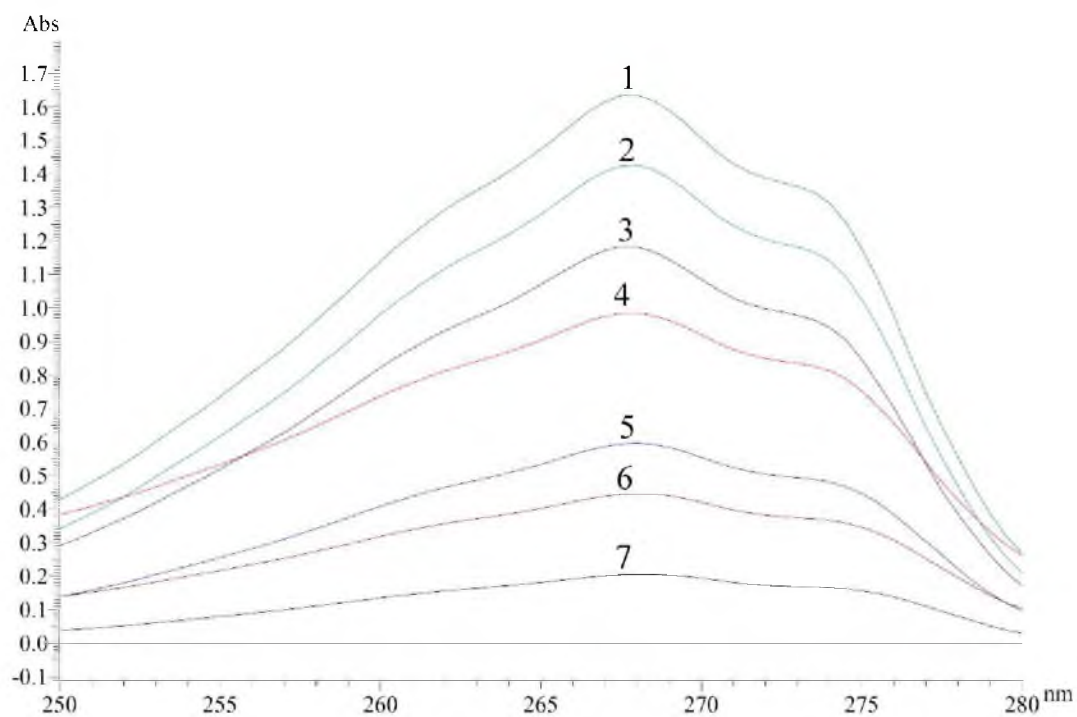
### 2.3.1 УФ спектроскопия

Спектры поглощения растворов 2,4-Д с различными концентрациями, полученных на УФ спектрофотометре *Hitachi U-1900*, представлены на рис. 14 и 15. Для этого в программе *UV solution 2.2* из спектра, полученного в ходе эксперимента, был вычтен спектр фонового растворителя (дистиллированной воды).

Для контроля за концентрацией в ходе эксперимента был использован прибор *Spekol 1300, Analytik Jena*, для оперативного определения концентрации раствора. В качестве исходного раствора применялась дистиллированная вода, относительно которого измеренные значения поглощения, отображаемые прибором, обнулялись, после чего изучаемый раствор в кварцевой кювете с длиной оптического пути 10 мм подводился в положение между входной щелью коллиматора и выходной щелью монохроматора для определения значения интенсивности пропускания раствором при заданной длине волны.



**Рис. 14.** УФ спектры поглощения водных растворов 2,4-Д (283 нм) при концентрациях:  
1 – 198; 2 – 146; 3 – 94; 4 – 73; 5 – 37; 6 – 29; 7 – 17 мг/л



**Рис. 15.** УФ спектры поглощения водных растворов ФУК (268 нм) при концентрациях:  
1 – 202; 2 – 177; 3 – 147; 4 – 122; 5 – 75; 6 – 56; 7 – 27 мг/л

### 2.3.2. Низкотемпературная адсорбция азота

Величину удельной поверхности и пористую структуру АУ и *MOF* определяли на автоматическом анализаторе *ASAP 2020* путем низкотемпературной адсорбции азота при 77 К. Порометрические характеристики образцов АУКО, ГАК, Сибунит определены в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, образцы МНУМ в ИК СО РАН, образцы *MOF* в ИОХ РАН. Образцы были дегазированы в течении 5 часов при 573 К под остаточным давлением в 0.1 Па перед определением изотермы адсорбции. Удельную поверхность была рассчитана в соответствии с уравнением БЭТ. Общий объем пор был определен при относительном давлении равном  $p/p_0=0.99$ . Распределение мезопор по размерам было рассчитано из данных ветви десорбции в соответствии с методом Баррета, Джойнера, Халенды (*VJH*). Совокупный объем пор после десорбции по методу *VJH* был взят как объем мезопор. Объем микропор был рассчитан из разности от общего объема пор и объема мезопор. Это дало возможность скорректировать объем микропор для адсорбции в мезопорах при низких относительных давлениях. Распределение микропор по размеру было рассчитано в соответствии с моделью Хорвата-Кавазое в предположении о цилиндрической форме пор для *MOF* и щелевидной форме пор для АУ [182, 211, 213, 214, 223].

### 2.3.3 Инфракрасная спектроскопия

Определение на поверхности АУ функциональных групп установлено методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) при помощи ИК-Фурье-спектрометра *Bruker Alpha*. Спектры образцов регистрировались в ИОХ РАН. Образец в протертом виде массой 1 мг смешивали с КВг (из монокристалла) и помещали под пресс, затем пластинку с прессованным веществом исследовали на пропускание ИК-излучения [182, 211, 214, 223].

### 2.3.4 ИК спектроскопия с Фурье преобразованием *DRIFT*

Спектр инфракрасного диффузионного отражения с Фурье преобразованием (*DRIFT*) был записан при комнатной температуре используя *NICOLET "Protégé"* 460 спектрометр используя самодельный модуль отражения. Спектры образцов регистрировались в ИОХ РАН. Для получения удовлетворительного соотношения сигнал-шум, 500 сканирований было произведено для одного спектра. Спектр был записан в диапазоне от 400 до 6000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением в 4  $\text{см}^{-1}$ . Интенсивность адсорбционных полос в спектре в единицах Кубелки-Мунка. Порошковый  $\text{CaF}_2$  был использован как стандарт. Была использована программа *OMNIC* для записи и обработки спектров [213].

### 2.3.5 Метод электронной микроскопии с полевой эмиссией электронов

Структура поверхности углей изучалась методом электронной микроскопии (*FE-SEM*). Регистрацию электронных изображений образцов проводили в Отделе структурных исследований ИОХ РАН. Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [224]. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящей липкой ленты. Морфология образцов исследовалась в нативных условиях, чтобы исключить поверхностные эффекты от напыления проводящего слоя [225]. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (*FE-SEM*) на электронном микроскопе *Hitachi SU8000*. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2-15 кВ и рабочем расстоянии 8-11 мм. ЭДС-исследование образцов было осуществлено с помощью энерго-дисперсионного спектрометра *Oxford Instruments X-max*.

### 2.3.6 Рентгеновская порошковая дифрактометрия образцов *MOF*

Данные по рентгеновской порошковой дифрактометрии были получены в режиме отражения используя прибор *Panalytical EMPYREAN* оборудованный линейным детектором *X`celerator* и безмонохроматическим  $\text{Cu K}\alpha$  источником излучения ( $\lambda=1.5418$ ), параметры измерения: напряжение трубки на ток 40 кВ на 35 мА, отклонение щели  $1/16$  и  $1/8^\circ$ ,  $2\theta$  диапазон  $5-50^\circ$  и скорость  $0.1^\circ \text{ мин}^{-1}$ . Рентгеноструктурный анализ образцов проводили в МГУ им. М.В. Ломоносова.

Для образца  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  синхротронное порошковое измерение было получено при 200 К на линии луча *ID22* Европейского синхротронного центра (*ESRF*, Гренобль, Франция). Установка оборудована криогенным охлаждением, двойным кристаллом Si 111 монохроматором и Si 111 анализаторами. Образец в виде порошка был загружен в тонкостенный стеклянный боросиликатный капилляр диаметром 1 мм, который был раскручен в ходе эксперимента до 1200 об/мин для лучшего усреднения. Калибровка установки и уточнение длины волны рентгеновского излучения ( $\lambda=0.450851(3) \text{ \AA}$ ) была произведена через *NIST* стандарты кремния 640с [213].

## ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1 Адсорбция 2,4-Д на микропористых АУ

Для изучения адсорбционных свойств микропористых адсорбентов в стационарных условиях из водной среды были выбраны образцы активированного угля из различных источников: возобновляемое сырье – скорлупа кокосового ореха (АУКО), не возобновляемого сырья – гранулированный активированный уголь (ГАУ) ископаемого происхождения, синтезированный образец – образец на основе ПВХ (УА-СО<sub>2</sub>).

#### 3.1.1 Активированный уголь из скорлупы кокосового ореха

Был изучен образец АУКО фирмы *Pingluo Derun Charcoal Carbon Co., Ltd*, производства Китая. Порометрические характеристики пор образца, определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (N<sub>2</sub>, 77 К). АУКО обладал высоким значением удельной поверхности за счет большого объема микропор. Характеристики пористости образца представлены в таблице 4.

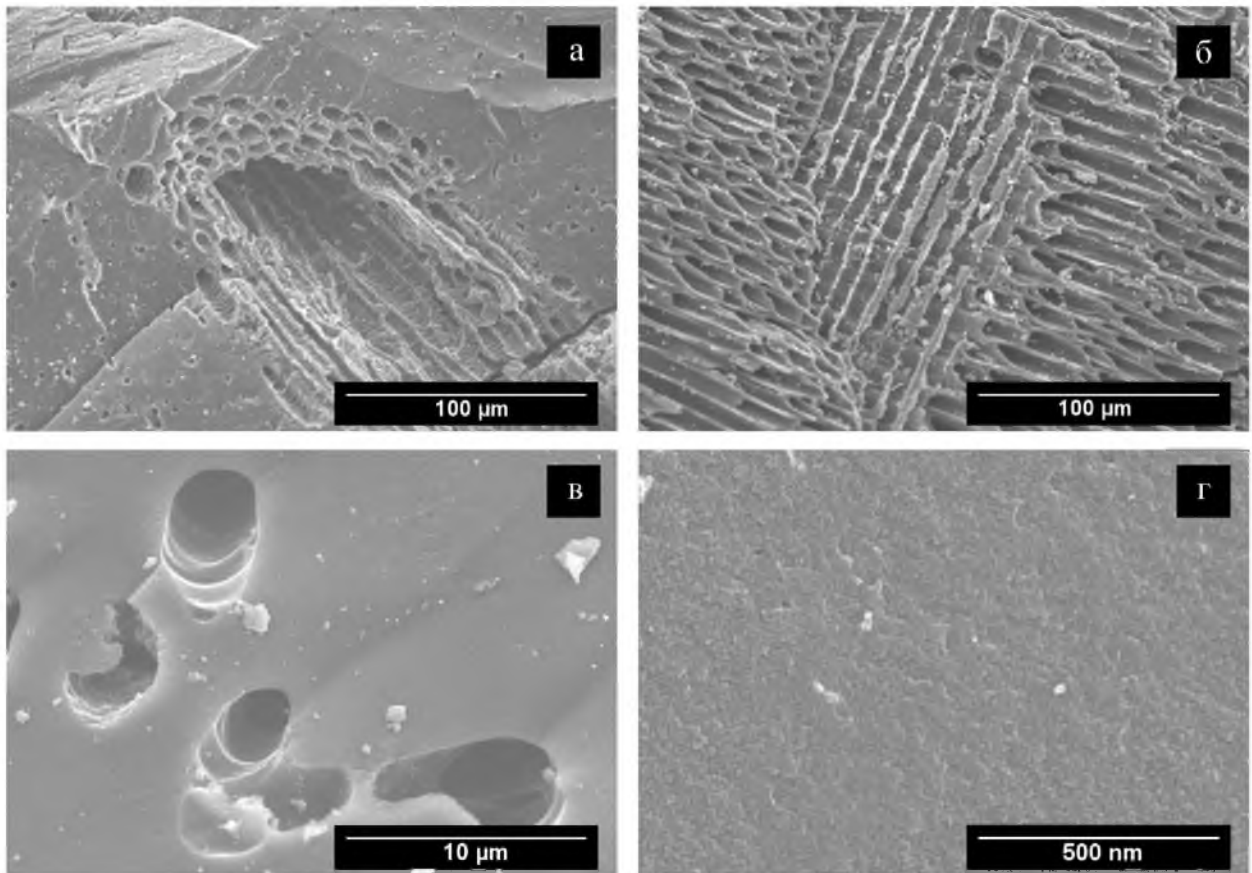
**Таблица 4.** Порометрические характеристики образца АУКО

Характеристика поверхности АУКО	Численное значение
Размер пор, нм	0.7–2.0
Средний размер пор с учетом щелевых пор по методу Хорвата-Кавазое, нм	0.8
Объем микропор по Дубинину-Астахову, см <sup>3</sup> /г	0.43
Общая поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	936
Поверхность микропор по <i>t-plot</i> , м <sup>2</sup> /г	856

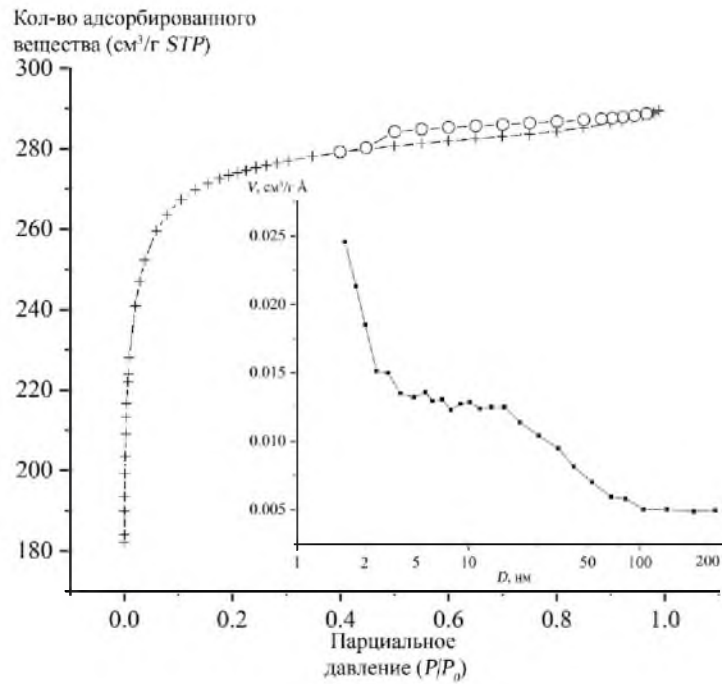
Поверхностная морфология образца, определенная методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 16), не определила наличие макро-, мезопор что так же подтвердилось данными порометрического анализа (таблица 4).

На рис. 16 а, б, в видно, образец обладает прочным природным каркасом, общий вид поверхности меняется, что связано с разнородностью поверхности внутри и снаружи кокосовой скорлупы.

Изотерма адсорбции азота и зависимость дифференциального распределения объема пор от средней ширины пор по методу *VJH* изображены на рис. 17.



**Рис. 16.** Электронное изображение образца АУКО, полученное методом *SEM* (кратность увеличения: а, б – 500, в – 5 тыс., г – 100 тыс.)



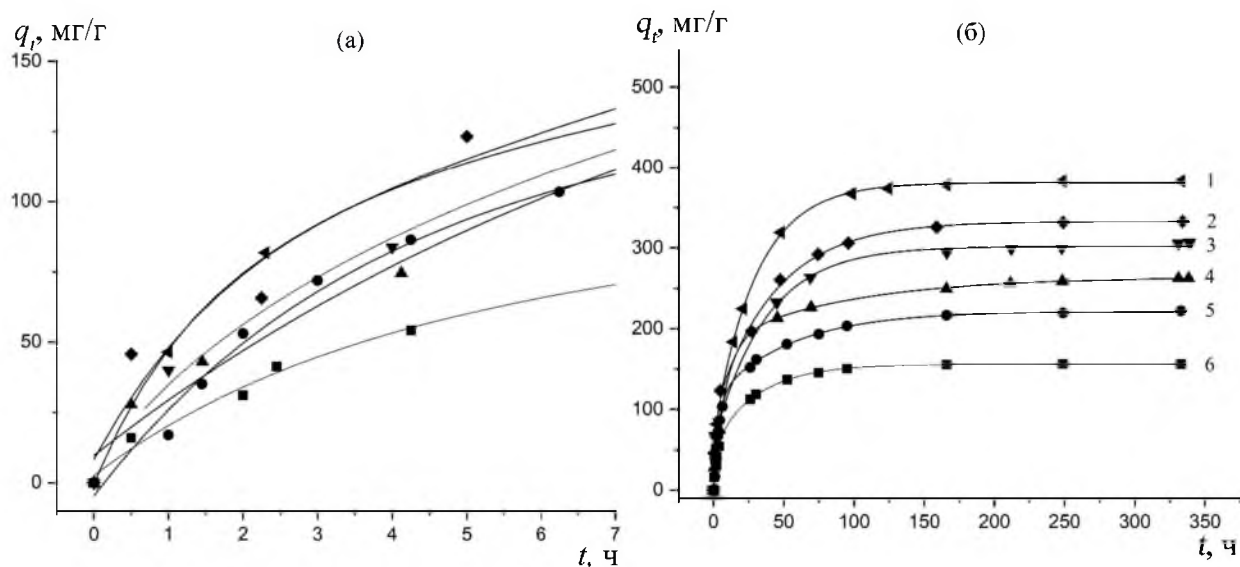
**Рис. 17.** Изотерма адсорбции – (+), десорбции – (○) азота (77 К) на образце АУКО и зависимость распределения пор при адсорбции по методу *ВН*

Изотерма адсорбции азота на рис. 17 относится к изотерме I-го типа. По виду и положению петли гистерезиса образуемой ветвью десорбции на изотерме адсорбции азота можно предположить о щелевидной форме пор [226]. Небольшая площадь образуемой петли гистерезиса связано с малым объемом мезопор, что подтверждают данные *ТЕМ* и по распределению пор по методу *ВЖ*.

О наличии функциональных групп судили по ИК спектру (рис. 25 приложения). Согласно литературным данным [227-232] поглощение  $1105\text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям С-ОН групп. Пик  $1561\text{ см}^{-1}$  отвечает за пульсацию ароматического кольца. Пик при  $1637\text{ см}^{-1}$  характерен для несопряженных валентных колебаний в алкенах. Полосы  $2924$  и  $2854\text{ см}^{-1}$  характерны для ножничных типов колебаний  $-\text{CH}_2-$  фрагментов алканов. Пики  $3436$  и  $1638\text{ см}^{-1}$  относят к гидроксильным группам в адсорбированной воде, появление данных пика обусловлено применением метода подготовки образца путем прессовки с  $\text{KBr}$  [233].

При проведении адсорбционных экспериментов с использованием в качестве адсорбтива 2,4-Д в стационарных условиях для образца АУКО, показало его сравнительно высокую адсорбционную емкость ( $383\text{ мг/г}$ , при массе адсорбента АУКО  $25\text{ мг}$  и начальной концентрации 2,4-Д  $200\text{ мг/л}$ ) относительно данных в работе [55].

Достижение адсорбционного равновесия при адсорбции 2,4-Д на АУКО происходит сравнительно медленно (рис. 18).



**Рис. 18.** Кинетика адсорбции 2,4-Д на АУКО ( $m_{\text{адс}} = 25\text{ мг}$ ) при концентрации (мг/л)  $c_0=200$  (1), 150 (2), 125 (3), 100 (4), 80 (5), 55 (6), а) – 7 ч. б) – 340 ч.

Это связано с медленной диффузией в микропоры средней шириной  $0.8\text{ нм}$  (таблица 4). Время установления адсорбционного равновесия для концентрации  $200\text{ мг/л}$  занимало  $250\text{ ч}$ . В связи с

незначительным содержанием мезо-, макропор и большим объемом микропор транспорт молекул 2,4-Д к микропорам осуществлялся только через внешнюю поверхность, что так же вероятно обеспечило малую скорость адсорбции.

В работе [55] так же использовался активированный уголь из скорлупы кокосового ореха с сопоставимым значением удельной поверхности с изученным нами образцом ( $S_{БЭТ}=986.2 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Образец в [55] обладал мезопорами ( $40.25 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и микропорами ( $945.9 \text{ м}^2/\text{г}$ ) а также большей средней шириной пор (2.2 нм), что обеспечило ему сравнительно быстрое достижение адсорбционного равновесия (15 ч). При этом адсорбционная емкость изученного нами образца при адсорбции 2,4-Д оказалась в два раза выше (в [55] адсорбционная емкость 2,4-Д составила  $200 \text{ мг/г}$  при начальной концентрации  $200 \text{ мг/л}$ ). Поэтому большая площадь поверхности мезопор позволяет сократить время достижения адсорбционного равновесия, но уменьшает адсорбционную емкость.

Кинетические кривые (рис. 18 б) характеризуются быстрым ростом, затем приближением к равновесному значению адсорбции ( $q_e$ ). Значения равновесной адсорбции более высоки при использовании больших значений начальной концентрации ( $c_0$ ). Анализ значений кинетических кривых ( $t, q_t$ ) проводили, предполагая протекания процесса по псевдопервому и псевдвторому порядку. Уравнение псевдопервого порядка (Уравнение Лагергрена) [234] в дифференциальной форме:

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

где  $k_1$  – константа скорости адсорбции псевдопервого порядка,  $\text{ч}^{-1}$  и  $q_t$  – значение адсорбции в момент времени  $t$ , ч. После интегрирования при начальном условии  $q_e=0$ , выражение (1) принимает вид:

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

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

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

В дальнейшем все вычисления приводили для нелинейных форм кинетических уравнений. Из уравнения (2)  $q_e$  и  $k_1$  рассчитывали при помощи подпрограммы *minerr*, встроенной в систему *Mathcad-14* [214]. В таблица 5 приведены значения параметров уравнения (2) для шести значений



исходной концентрации 2,4-Д. Высокие значения коэффициентов корреляции указывают на удовлетворительное соответствие уравнения псевдопервого порядка экспериментальным данным.

Была проведена также проверка выполнимости уравнения псевдвторого порядка [235]:

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

где  $k_2$  – константа скорости псевдвторого порядка. Проверка проводилась расчётным анализом нелинейной интегральной формы, полученной интегрированием уравнения (3):

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

Выражение (4) для удобства использования в *Mathcad* преобразовали в следующее выражение:

$$q_t = q_e \cdot t / [(1/k_2 \cdot q_e) + t], \quad (5)$$

используемое в подпрограмме *minerr* в виде

$$y = a \cdot x / (b + x), \quad (6)$$

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

**Таблица 5.** Кинетические параметры адсорбции 2,4-Д на АУКО для  $m_{адс} = 0.025$  г

$c_0$ , мг/л	Псевдопервый порядок			Псевдвторой порядок					$\Delta q$ , мг/г
	$q_e$ , мг/г	$k_1$ , 1/ч	$R^2$	$q_e$ , мг/г	$b$ , ч	$k_2 \times 10^{-4}$ , г/(мг·ч)	$h$ , мг/(г·ч)	$R^2$	
200	374	0.042	0.983	411	16.9	1.40	24.3	0.995	47
150	312	0.044	0.974	344	14.5	2.0	23.8	0.978	38
125	295	0.039	0.983	314	14.3	2.2	21.7	0.993	21
100	249	0.048	0.983	269	13.7	2.7	19.5	0.999	22
80	203	0.070	0.970	225	11.4	3.9	19.4	0.995	22
55	149	0.054	0.983	165	13.5	4.5	12.2	0.998	15

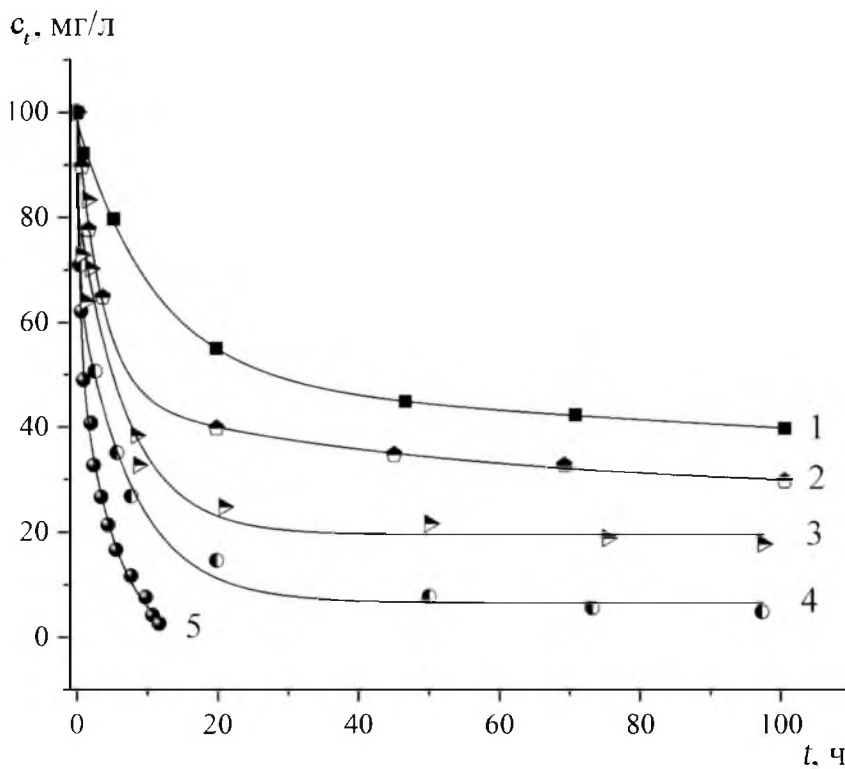
В таблице 5 приведены кинетические параметры адсорбции 2,4-Д, рассчитанные для псевдвторого порядка. Высокие коэффициенты корреляции показывают, что и это уравнение может удовлетворительно описывать кинетику процесса. Как и для уравнения псевдопервого порядка расчетные величины  $q_e$  увеличиваются с ростом  $c_0$ . При этом для псевдвторого порядка они оказываются на 15-47 мг/г выше, чем для псевдопервого порядка. С увеличением  $c_0$  константы  $b$  возрастают, константы  $k_2$  убывают.

Из параметров уравнения (3) по уравнению (7) были рассчитаны начальные скорости адсорбции 2,4-Д  $h$ , мг/(г·час) для различных значений  $c_0$ .

$$h = q_e^2 \cdot k_2, \quad (7)$$

Видно (таблица 5) монотонное увеличение  $h$  с ростом  $c_0$ , что является подтверждением соответствия уравнения (3) исследуемому процессу. Коэффициенты корреляции для уравнения псевдвторого порядка заметно выше, чем для уравнения псевдопервого порядка (таблица 5). Таким образом, уравнение псевдвторого порядка лучше описывает кинетику адсорбции 2,4-Д на АУКО.

Влияние изменения массы адсорбента на кинетику процесса адсорбции показано на рис. 19.



**Рис. 19.** Падение содержания 2,4-Д в растворе в ходе адсорбции на АУКО,  $c_0 = 100$  мг/л,  $m_{адс} = 0,025$  (1),  $0,050$  (2),  $0,100$  (3),  $0,200$  (4) и  $0,300$  г. (5)

Изучение влияния массы адсорбента на кинетику адсорбции показало, что при содержании гербицида 100 мг/л концентрация его в растворе для массы адсорбента 0.1-0.3 г быстро снижается во времени. Так, для массы адсорбента 0.3 г уже через 0.5 час практически весь гербицид (96%) оказывается извлеченным из раствора. Анализ данных рис. 19 показал, что они также удовлетворительно могут быть описаны уравнением (3) (таблица 6).

**Таблица 6.** Кинетические параметры адсорбции 2,4-Д на АУКО для  $c_0 = 100$  мг/л и  $m_{адс} = 0.025-0.300$  г

$m_{адс}, \text{г}$	Псевдопервый порядок			Псевдовторой порядок					$\Delta q,$ мг/г
	$q_e$ мг/г	$k_1$ 1/ч	$R^2$	$q_e,$ мг/г	$b,$ ч	$k_2$ г/(мг·ч)	$h,$ мг/(г·ч)	$R^2$	
0.3	29.8	0.54	0.955	31.5	1.0	0.030	29.8	0.988	1.7
0.2	42.6	0.31	0.954	47	2.24	0.011	22.5	0.987	4.4
0.1	86.6	0.39	0.931	90.7	4.4	$2.5 \cdot 10^{-3}$	20.7	0.978	4.1
0.05	158	0.1	0.965	168	8.7	$6.8 \cdot 10^{-4}$	20.1	0.994	10
0.025	247	0.057	0.983	269	13.7	$2.70 \cdot 10^{-4}$	19.5	0.999	22

Оценка природы лимитирующей стадии адсорбции 2,4-Д на АУКО была произведена путём изучения возможности описания экспериментальных данных  $q_t - t$  уравнением внутридиффузионной модели:

$$q_t/q_e = K \cdot t^n, \quad (8)$$

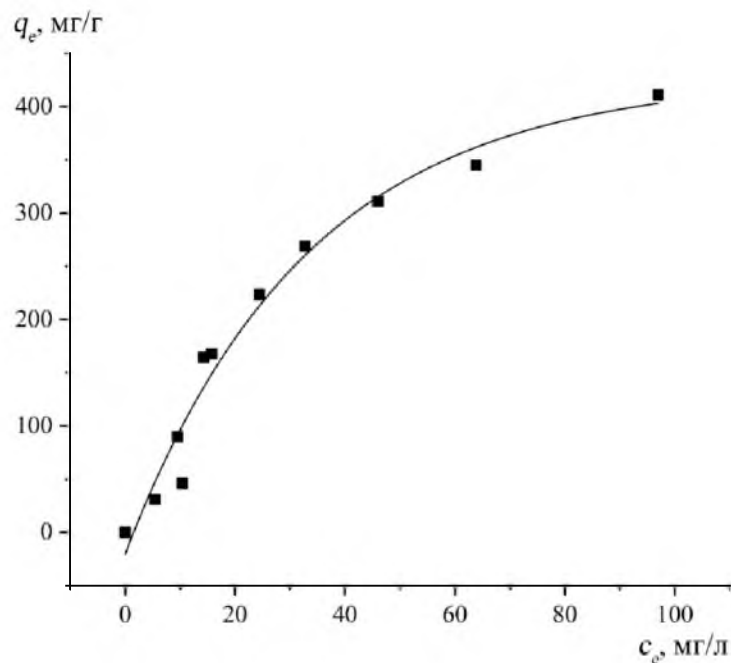
где  $K$  – константа, а  $n$  – должен быть близким к 0.5. Было найдено, что если  $q_t/q_e$  не превышает 0.6, то экспериментальные данные, полученные при использовании массы АУКО не более 0.05 г, хорошо могут быть описаны уравнением (8) со средним значениями  $K = 0.21$  и  $n = 0.41$  (таблица 7).

Меньшие значения  $K$  при использовании массы АУКО, превышающей 0.05 г, указывает на то, что в этих опытах скорость адсорбции лимитируется не только диффузией в порах, но и диффузией к внешней поверхности. При увеличении массы АУКО от 0.05 до 0.3 г общая величина внешней поверхности гранулы адсорбента также увеличивается и вклад адсорбции на внешней поверхности адсорбента может быть уже существенным по сравнению с адсорбцией в порах (таблица 7). Такое предположение связано с псевдопланарным положением 2,4-Д при адсорбции на поверхности АУ [1] и ее последующей диффузией в щелевые поры, которые образованы слоями на поверхности образца (рис. 16 г).

**Таблица 7.** Параметры уравнения (10)

$m, \text{ г}$	$c_0, \text{ мг/л}$	$K$	$n$	$R^2$
0.025	200	0.12	0.46	0.992
0.025	150	0.12	0.46	0.985
0.025	125	0.14	0.42	0.953
0.025	100	0.12	0.48	0.983
0.025	80	0.14	0.45	0.974
0.025	55	0.12	0.50	0.983
0.050	100	0.15	0.42	0.983
0.100	100	0.30	0.31	0.970
0.200	100	0.44	0.25	0.983
0.300	100	0.49	0.33	0.978
Среднее		0.13	0.46	-

Для определения степени и характера взаимодействия АУКО – 2,4-Д была построена изотерма адсорбции (для построения изотермы использовались данные в том числе по адсорбции с различной массой адсорбента) (рис. 20).



**Рис. 20.** Изотерма адсорбции 2,4-Д на АУКО

Относительно крутой наклон изотермы относительно оси абсцисс на рис. 20 позволяет говорить о высокой степени адсорбционного средства АУКО и 2,4-Д [41].

Используя расчетные данные равновесных значений адсорбции  $q_e$  таблиц 5 и 6, а также концентрации при равновесии ( $c_e$ ) были рассчитаны изотермы адсорбции по трем моделям Ленгмюра (9), Фрейндлиха (10), Темкина (11). Уравнение Ленгмюра:

$$q_e = q_m \cdot b_L \cdot c_e / (1 + b_L \cdot c_e), \quad (9)$$

где  $q_m$  (мг/г) – максимальная емкость монослоя и  $b_L$  – адсорбционный коэффициент. Изотерма Фрейндлиха описывается уравнением:

$$q_e = K_F \cdot c_e^{1/n}, \quad (10)$$

где  $K_F$  (л/г) – коэффициент распределения или адсорбционный коэффициент. Изотерма Темкина выражается уравнением:

$$q_e = (RT/b_T) \ln (A \cdot c_e), \quad (11)$$

где  $b_T$  – адсорбционный коэффициент (Дж/моль),  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль К),  $A$  – константа (л/г) и  $T$  – абсолютная температура (К).

Анализ изотермы адсорбции 2,4-Д на АУКО проводили также при помощи системы *Mathcad*. Рассчитанные параметры уравнений (9)-(11) приведены в таблице 8. Видно, что изотерма может быть с высокой точностью описана изотермами Ленгмюра (9), Фрейндлиха (10) и с меньшей точностью изотермой Темкина (11). Из таблицы 8 видно, что максимальная адсорбционная ёмкость АУКО составляет 620 мг/г, что заметно выше приводимых в литературе [55]. Сравнение адсорбционных характеристик исследуемого АУКО с приводимыми в литературе данными по адсорбции 2,4-Д на активированном угле из кокосового ореха, активированного паром, показывает, что скорость адсорбции на АУКО, определённая в нашей работе, значительно ниже, чем описано в [55].

**Таблица 8.** Параметры изотерм адсорбции Ленгмюра, Темкина, и Фрейндлиха.

Изотерма Ленгмюра		Изотерма Темкина		Изотерма Фрейндлиха	
$q_m$ , мг/г	620	$b_t$ , Дж/моль	35,4	$K_F$ , л/г	28.69
$b_L$ , л/мг	0.021	$A$ , л/г	1.0	$1/n$	0.598
$R^2$	0.978	$R^2$	0.712	$R^2$	0.934

При одинаковых условиях (0.1 г АУКО и 100 мг/л 2,4-Д) равновесие в нашей работе достигается за 150 часов, а не за 10. Для достижения примерно такого же падения концентрации гербицида за 10 часов, в нашей работе требуется использовать втрое большее количество адсорбента. Сравнение наших данных с результатами исследования адсорбции 2,4-Д на широкопористых дисперсных и гранулированных АУ [48, 236] также показало превышение ёмкости монослоя примерно в 1.5-2.0 раза.

Полученные результаты показывают, что АУКО, применяемый в данной работе без предварительной активации, содержит только микропоры со средним диаметром 0.8 нм и обладает высокой адсорбционной емкостью, превышающей емкость описанных в литературе углеродных адсорбентов [55]. Низкая скорость адсорбции 2,4-Д на исследуемом адсорбенте не препятствует использованию АУКО для очистки природных водоёмов, в которые гербицид может проникать из почвы с небольшой скоростью.

### 3.1.2 Гранулированный активированный уголь

Для дальнейшего изучения свойств микропористых АУ был взят образец с сравнительно более высокой величиной удельной поверхности ( $S_{БЭТ}$ ) – гранулированный активированный уголь (ГАУ). Образец был исследован ранее в работе [237] в сравнении с двумя другими образцами с целью доочистки сточных вод на очистных сооружениях города Ганновер (Германия). Основной метод очистки не позволяет полностью удалить тяжелые металлы и биологически активные соединения из водной среды. Например, использование метода очистки сточных вод флотацией растворенного воздуха снижает показатель химического потребления кислорода (ХПК), определяющего содержание биологически активных органических веществ только на 27%. Малое снижение ХПК после обработки флотацией авторы связывают с содержанием веществ, не подверженных биоразложению, поэтому использование дополнительных методов, таких как адсорбция необходимо [237].

Характер пористости образца, определенный методом низкотемпературной адсорбции азота ( $N_2$ , 77 К), представлен в таблице 9.

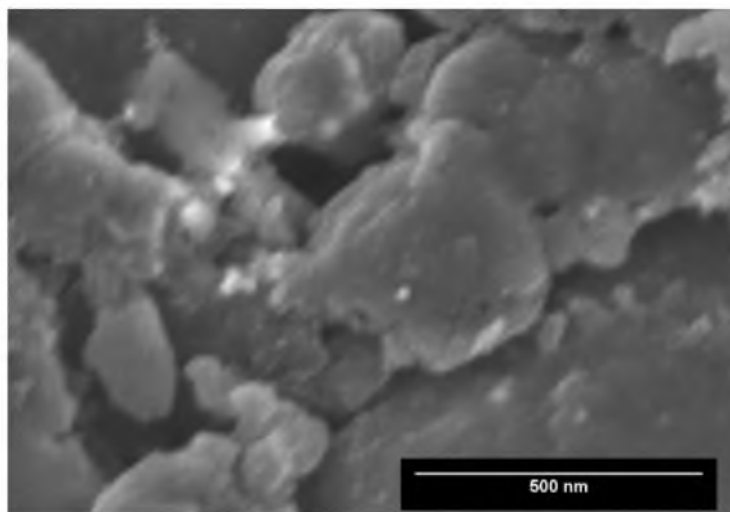
**Таблица 9.** Порометрические характеристики образца ГАУ

Характеристика поверхности ГАУ	Численное значение
Размер пор, нм	0.8-2.0
Средний размер пор с учетом щелевых пор, нм	0.8
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	0.640
Общая поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	1514
Поверхность микропор, м <sup>2</sup> /г	1552

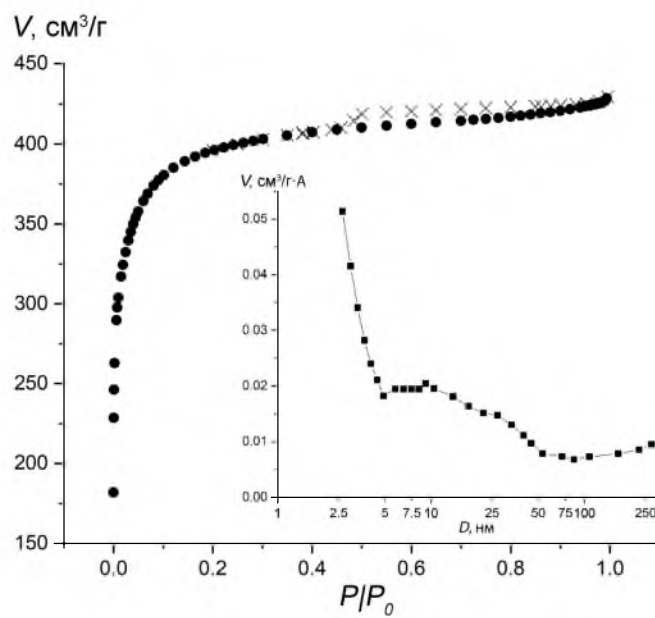
ГАУ обладает в 1.5 раза большим объемом микропор,  $\text{см}^3/\text{г}$  (0.64) по сравнению с АУКО (0.43), и соответственно большей площадью удельной поверхности по БЭТ. На рис. 21 представлено электронное изображение поверхности ГАУ.

Поверхность ГАУ образована частицами в виде глобул, с размерами от 50 до 500 нм. Видны полости между глобулами размерами от 50 до 150 нм.

Изотерма адсорбции азота и график дифференциального распределения объема пор от средней ширины пор по методу *VJH* изображены на рис. 22.

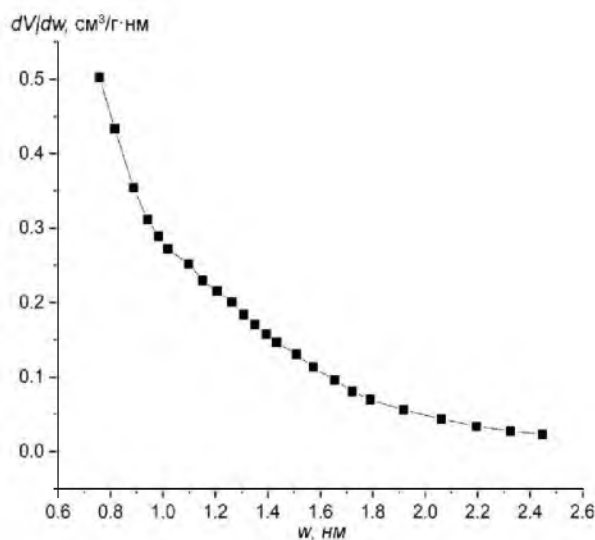


**Рис. 21.** Электронное изображение, полученное методом *SEM* образца ГАУ (кратность увеличения 100 тыс.)



**Рис. 22.** Изотерма адсорбции – (•), десорбции – (×) азота (77 К) и график распределения пор по методу *VJH*

Изотерма адсорбции азота ( $N_2$ , 77 К) на рис. 22 относится к изотерме I-го типа. По виду и положению петли гистерезиса на изотерме адсорбции азота можно сделать предположение о щелевидной форме пор. График распределения пор показал преобладание микропор в образце, присутствие мезопор незначительно, что подтверждается графиком распределения по методу Хорвата-Кавазое (рис. 23).



**Рис. 23.** Распределение пор по методу Хорвата-Кавазое

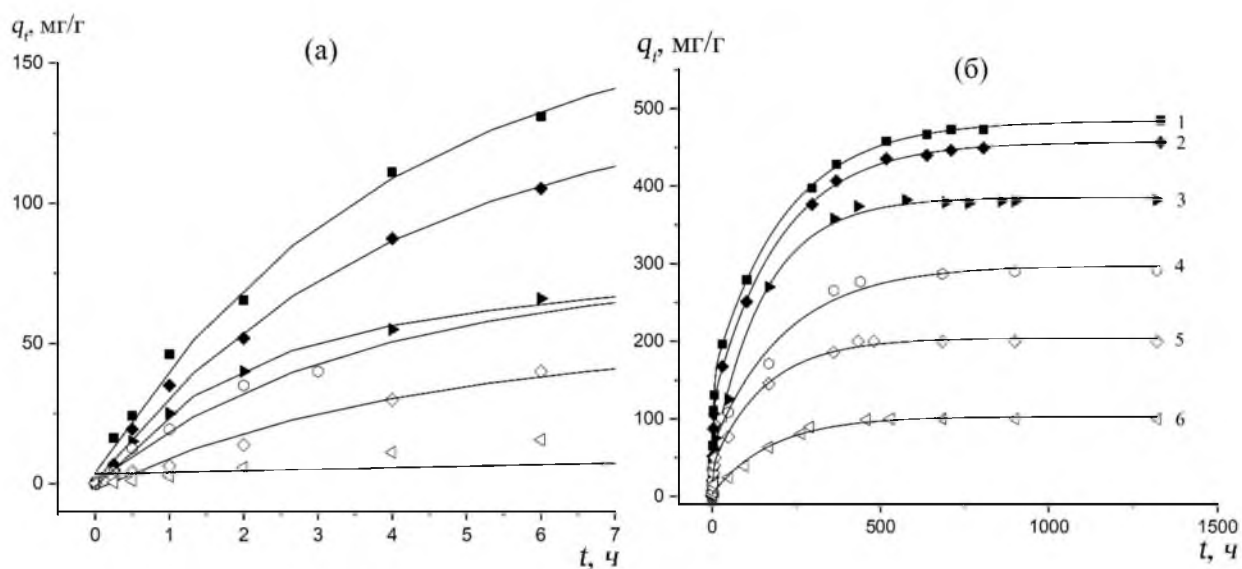
Наличие функциональных групп на поверхности ГАУ определяли по ИК-спектру (рис. 26, приложения). Согласно литературным данным [233], поглощение при  $3436\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания О–Н в адсорбированной воде. Область пиков  $1780\text{--}1535\text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям С=О в кетонах.  $1073\text{ см}^{-1}$  – плоскостные деформационные колебания С–Н, монозамещенных, 1,3-, 1,2,3-, 1,3,5- замещенных соединений, полосы  $842\text{--}670\text{ см}^{-1}$  – вне плоскостные деформационные колебания С–Н.

На рис. 24 представлена кинетика адсорбции 2,4-Д на ГАУ. Адсорбция на образце протекает сравнительно медленно, как и на образце АУКО. Однако за счет большего объема микропор необходимо гораздо больше времени для достижения ГАУ адсорбционного равновесия, равновесное значение концентрации достигается по прошествии около 1200 часов.

Кинетические кривые адсорбции обнаруживают рост, а затем приближение к некоторому предельному значению адсорбции ( $q_e$ ) большему для больших начальных концентраций субстрата. Анализ кинетических кривых проводили, предполагая протекание процесса, как по псевдопервому, так и по псевдвторому порядку.

С этой целью использовалось уравнение Лагергрена в интегральной нелинейной форме [234], уравнение (2).





**Рис. 24.** Кинетика адсорбции 2,4-Д на ГАУ ( $m_{\text{адс}} = 25$  мг) при концентрации (мг/л)  $c_0=200$  (1), 150 (2), 100 (3), 75 (4), 50 (5), 25 (6)

В дальнейшем все вычисления проводили для нелинейных форм кинетических уравнений. Из уравнения (2)  $q_e$  и  $k_1$  рассчитывали при помощи функции *minerr*, программы *Mathcad* [223]. В таблица 10 приведены значения параметров уравнения псевдопервого порядка (1) для шести значений исходной концентрации 2,4-Д. Высокие значения коэффициентов корреляции указывают на удовлетворительное соответствие уравнения псевдопервого порядка экспериментальным данным.

Была проведена проверка выполнимости уравнения псевдоторого порядка (4) преобразованное интегрированием в выражение (5) [235]. Уравнение (5) использовалось для расчета функцией *minerr* в виде уравнения (6).

В таблице 10 приведены кинетические параметры адсорбции 2,4-Д, рассчитанные для псевдоторого порядка.

Высокие коэффициенты корреляции показывают, что и это уравнение может удовлетворительно описывать кинетику процесса. Как и для уравнения псевдопервого порядка расчетные величины  $q_e$  увеличиваются с ростом  $c_0$ .

При этом для псевдоторого порядка они оказываются на 27-49 мг/г выше, чем для псевдопервого порядка. С увеличением  $c_0$  константы  $b$  убывают, как и константы  $k_2$ . Из параметров уравнения (3) по уравнению (7) были рассчитаны начальные скорости адсорбции 2,4-Д, мг/(г · ч) для различных значений  $c_0$ .

Прослеживается (таблица 10) монотонное увеличение  $h$  с ростом  $c_0$ , что подтверждает соответствие уравнения (3) исследуемому процессу. Коэффициенты корреляции для уравнения

**Таблица 10.** Кинетические параметры адсорбции 2,4-Д на ГАУ для  $m_{\text{адс}} = 0.025$  г.

$C_0$ , мг/л	Псевдопервый порядок			Псевдвторой порядок					$\Delta q$ , мг/г
	$q_e$ , мг/г	$k_1 \times 10^{-3}$ , 1/ч	$R^2$	$q_e$ , мг/г	$b$ , ч	$k_2 \times 10^{-5}$ , г/(мг·ч)	$h$ , мг/(г·ч)	$R^2$	
25	108	5.3	0.995	146	218	3.1	0.7	0.994	38
50	190	13	0.987	217	57	8.1	3.8	0.988	27
75	277	8.7	0.977	324	91	3.4	3.6	0.98	47
100	370	8.4	0.995	419	87	2.7	4.7	0.996	49
150	429	11	0.988	471	57	3.7	8.2	0.992	42
200	438	15	0.981	469	38	5.6	12.3	0.986	31

псевдвторого порядка выше, чем для уравнения псевдопервого порядка (таблица 10), однако, эта зависимость проявляется не для всех концентраций, поэтому необходимо провести анализ расчетных данных с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина.

Из величин  $q_e$ , приведенных в таблице 10, были рассчитаны изотермы адсорбции по трем моделям: Ленгмюра (9) (рис. 25), Фрейндлиха (10) и Темкина (11).

Анализ изотермы адсорбции 2,4-Д на ГАУ также проводили при помощи системы *Mathcad*. Рассчитанные параметры уравнений (9)-(11) приведены в таблице 11.

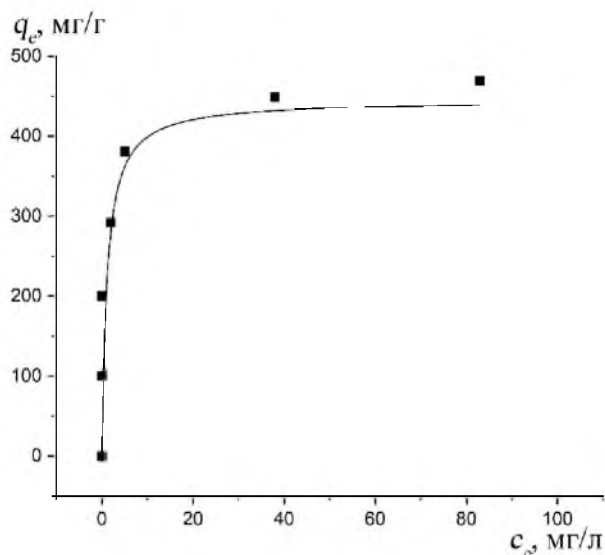
**Таблица 11.** Параметры изотерм адсорбции Ленгмюра, Темкина и Фрейндлиха

Изотерма Ленгмюра		Изотерма Темкина		Изотерма Фрейндлиха	
$q_m$ , мг/г	445	$b_t$ , Дж/моль	30	$K_F$ , л/г	286
$b_L$ , л/мг	0.87	A, л/г	4.31	1/n	0.10
$R^2$	0.940	$R^2$	0.860	$R^2$	0.900

Из данных таблицы следует, что изотерма с высокой точностью может быть описана изотермами Ленгмюра (9) и Фрейндлиха (10) и в меньшей степени изотермой Темкина (11). Кинетика адсорбции соответствует первому порядку, так как расчетные данные для первого порядка имеют наибольшую степень корреляции для рассчитанных уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина.

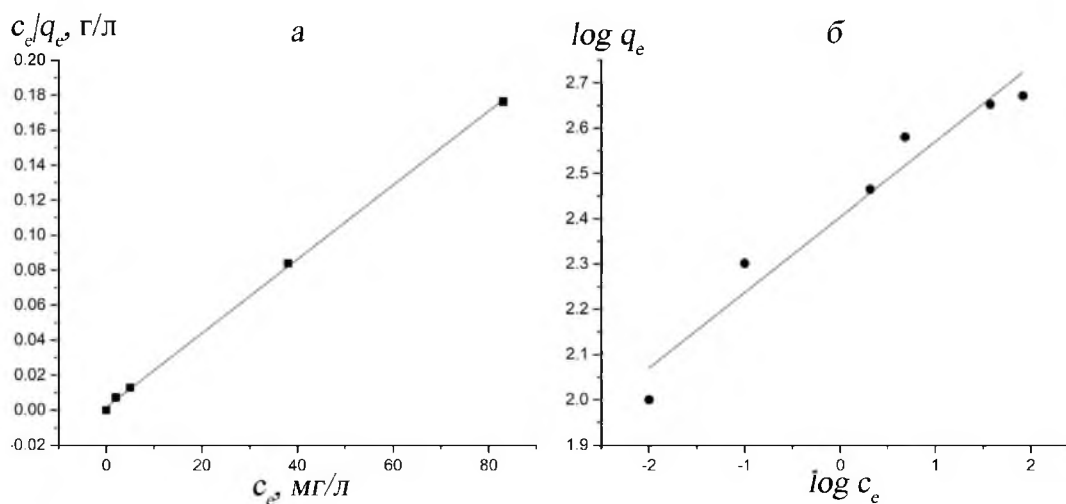
Полученная изотерма адсорбции, построенная по экспериментальным данным, оказалось близкой к изотерме, построенной по расчетным данным уравнения первого порядка (рис. 25). Крутой наклон на изотерме Ленгмюра в области Генри позволяет сделать вывод о высокой

степени взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью адсорбента [41], и подтверждает соответствие кинетики процесса первому порядку.



**Рис. 25.** Изотерма адсорбции 2,4-Д на ГАУ ■ - экспериментальные данные, линия – расчётные данные

В качестве дополнительной проверки применимости полученных экспериментальных данных с рассчитанными по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха, построим изотермы адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха в координатах линейной формы уравнений. Для этого необходимо поделить обе части уравнения Ленгмюра (9) на  $q_e$ , а для уравнения Фрейндлиха (10) прологарифмировать обе части уравнения [41]. Получаем изотермы, представленные на рис. 26.



**Рис. 26.** Изотерма адсорбции Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б) в координатах линейной формы уравнений

Из рисунков видно, что полученные экспериментальные данные с высокой степенью точности могут быть описаны уравнением Ленгмюра (рис. 26 а), так как полученная изотерма наиболее близка к рассчитанным значениям этого уравнения. И в меньшей степени она может быть описана по уравнению Фрейндлиха (рис. 26 б). Поэтому, можно сделать вывод о монослойном заполнении адсорбента в ходе адсорбции 2,4-Д на ГАУ.

Более длительный процесс наступления адсорбционного равновесия для ГАУ относительно АУКО можно объяснить большим объемом микропор ГАУ. При этом, как и в случае АУКО, образец ГАУ обладал микропорами размером 0.8 нм. Поскольку для образцов АУКО и ГАУ мезо и макропоры практически отсутствовали то лимитирующей стадией процесса являлась адсорбция в микропоры.

### 3.2. Адсорбция 2,4-Д на активированном угле на основе поливинилхлорида

Адсорбцию 2,4-Д изучали на микропористом и мезопористых образцах на основе поливинилхлорида (ПВХ). Был изучен микропористый образец УА-СО<sub>2</sub>.

Методом низкотемпературной адсорбции азота определено (таблица 12), что материал УА-СО<sub>2</sub> имеет микропористую структуру с практически полным отсутствием мезопор, как и в случае образцов АУКО и ГАУ. Меньшая адсорбционная емкость УА-СО<sub>2</sub> связана с меньшим объемом микропор, и как следствие меньшей удельной поверхностью относительно образцов АУКО и ГАУ. При этом время установления адсорбционного равновесия на АУКО и УА-СО<sub>2</sub> оказалось практически равным (рис. 18 б, 27), 330 ч и 300 ч соответственно. Объем микропор для образца УА-СО<sub>2</sub> (0.28 см<sup>3</sup>/г) оказался на четверть меньшим в сравнении с образцом АУКО (0.43 см<sup>3</sup>/г).

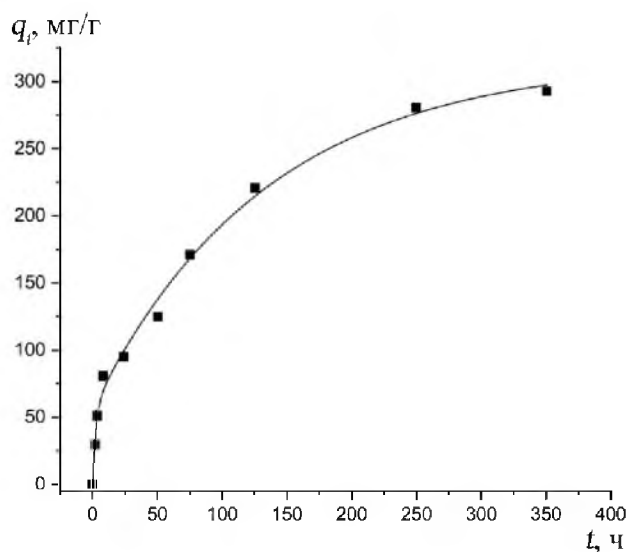


Рис. 27. Кинетика адсорбции 2,4-Д (200 мг/л) на УА-СО<sub>2</sub> ( $m_{адс}=25$  мг)

Таблица 12. Параметры пористой структуры углеродных материалов из ПВХ

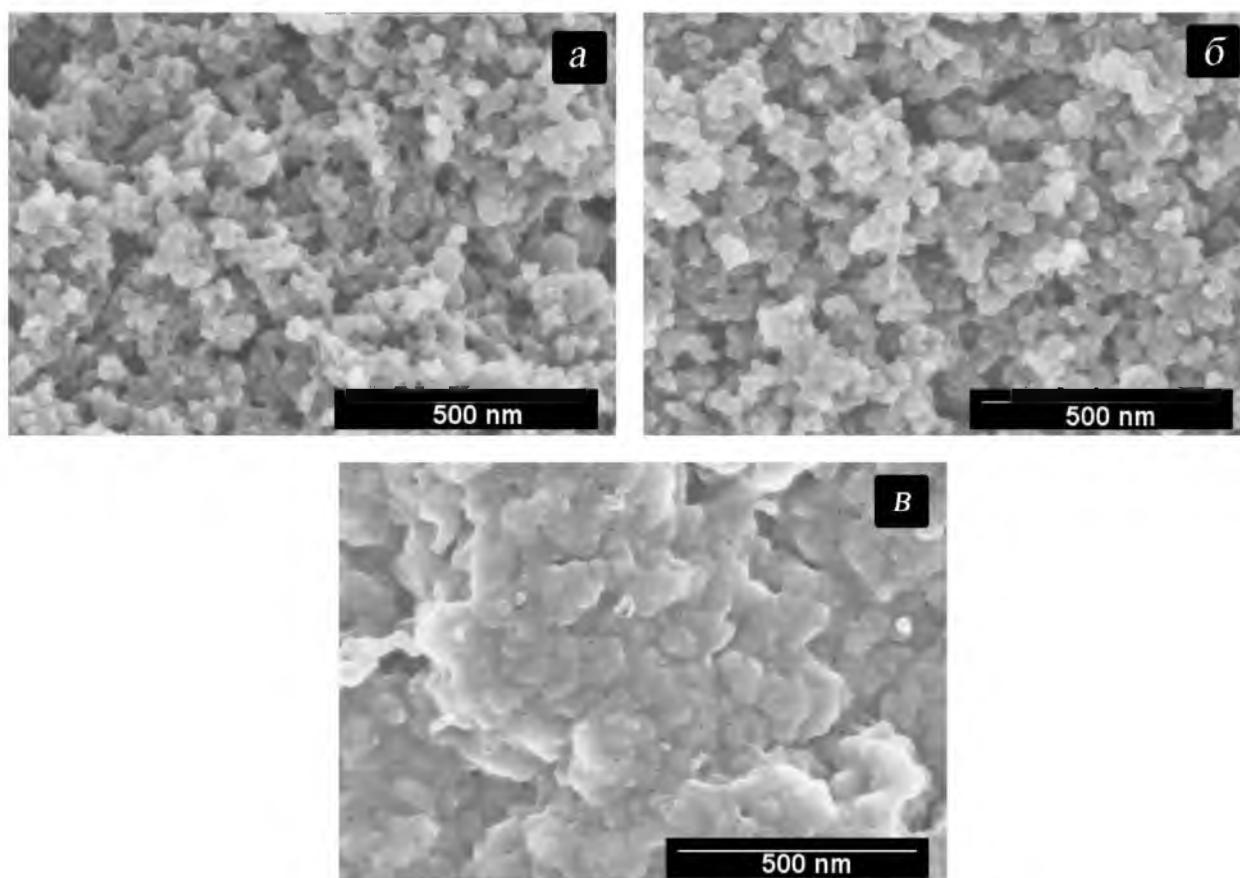
№ образца	Удельная поверхность по БЭТ	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г
УА-СО <sub>2</sub>	745	0.28	нет
УА-Аг-1	453	0.140	0.517
УА-Аг-2	393	0.127	0.348

Адсорбционная емкость АУКО (383 мг/г) только в 1.3 раза выше адсорбционной емкости УА-СО<sub>2</sub> (293 мг/г). Таким образом сравнивая объем микропор и величину адсорбционной ёмкости образцов УА-СО<sub>2</sub> и АУКО, можно сделать вывод о лучшей доступности адсорбционных центров УА-СО<sub>2</sub> для молекул 2,4-Д относительно доступности адсорбционных центров АУКО.

Для изучения кинетики адсорбции 2,4-Д на мезопористых АУ были исследованы углеродные адсорбенты, полученные из поливинилена путем карбонизации в токе аргона до 850°C при разной скорости нагрева и дальнейшем выдерживании в течении 1 часа.

Порометрические характеристики удельной поверхности по БЭТ образцов УА-Аг отличаются от УА-СО<sub>2</sub> вдвое меньшим объемом микропор, что привело к вдвое большему значению удельной площади поверхности образца УА-СО<sub>2</sub>. При этом образцы УА-Аг в отличие от УА-СО<sub>2</sub> обладали мезопорами, наряду с микропорами. Параметры пористой структуры образцов на основе ПВХ представлены в таблице 12.

Различия в параметрах пористой структуры образцов УА-СО<sub>2</sub> и УА-Аг, по-видимому, связаны с различными механизмами формирования пор образцов: в инертной среде аргона образование пор происходит вследствие потери массы образца, обусловленной термораспадом материала, а в присутствии СО<sub>2</sub> – за счет термоокислительного разложения. Изображение поверхности образцов УА-СО<sub>2</sub> и УА-Аг представлены на рис. 28.



**Рис. 28.** Электронные изображения УА-Аг-1 (а), УА-Аг-2 (б) и УА-СО<sub>2</sub> (в), полученные методом *SEM* (кратность увеличения 100 тыс.)

Поверхность всех образцов АУ на основе ПВХ образована конгломератом из глобул аморфного вида. Размеры этих конгломератов убывают от 150-250 нм (УА-СО<sub>2</sub>), до 50-100 нм

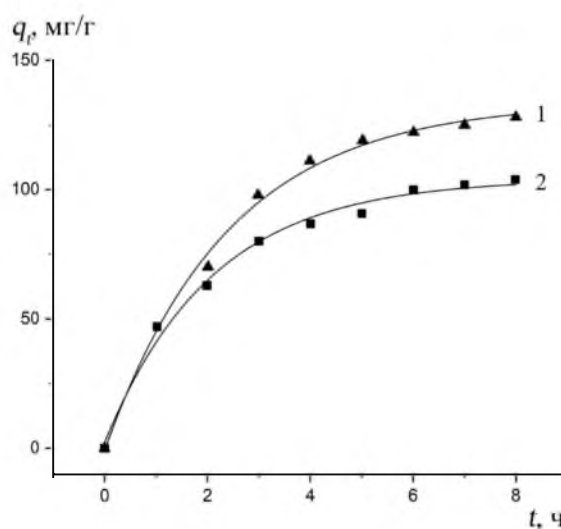
(УА-Аг-2) и 25-50 нм (УА-Аг-1). На электронных изображениях видны полости, находящиеся между этими конгломератами. Для образца УА-СО<sub>2</sub> этих полостей значительно меньше, чем для других образцов, кроме того, на поверхности конгломератов для УА-СО<sub>2</sub> видны входы в поры размером 10-25 нм.

Наличие функциональных групп определяли по ИК спектрам. Основные полосы поглощения изученных образцов представлены в таблице 13 (ИК спектры представлены на рис. 27-29 приложения). Согласно литературным данным [227-232] поглощение при 1065-1146 см<sup>-1</sup> можно отнести к валентным колебаниям С-ОН в спиртах. Пики при 1560-1590 см<sup>-1</sup> отвечают пульсации ароматического ядра. Полосы при 3431-3436 см<sup>-1</sup> отвечают валентному колебанию О-Н в адсорбированной воде. Полосы при 2848-2853 см<sup>-1</sup> соответствуют ножничным типам колебаний в -СН<sub>2</sub>- фрагментах алканов. Пики при 1636-1639 см<sup>-1</sup> характерны для несопряженных валентных колебаний связей в алкенах.

**Таблица 13.** Результаты ИК-спектроскопии образцов УА.

Образец	Наиболее интенсивные полос поглощения в ИК-спектре, см <sup>-1</sup>					
	1065	-	1639	2848	2916	3433
УА-СО <sub>2</sub>	1065	-	1639	2848	2916	3433
УА-Аг-1	1145	1560	-	-	2919	3396
УА-Аг-2	1085	1570	1636	2849	2920	3431

Кинетика процесса адсорбции 2,4-Д на образцах УА-Аг-1 и УА-Аг-2 представлена на рис. 29.



**Рис. 29.** Кинетика адсорбции 2,4-Д (200 мг/л) на УА-Аг-1 (1), УА-Аг-2 (2) (m<sub>адс</sub>=25 мг)

Как видно, адсорбция субстрата на образцах УА-Ar и УА-CO<sub>2</sub> протекает с различной скоростью. Для мезопопористых образцов УА-Ar-1, УА-Ar-2 равновесие достигается за 8 часов (рис. 29), в отличие от длительного установления равновесия образца УА-CO<sub>2</sub> (рис. 27). Различия во времени достижения адсорбционного равновесия объясняются свойствами АУ, а именно различием в ширине пор микропористого УА-CO<sub>2</sub> и мезопористых образцов УА-Ar-1, УА-Ar-2, что обусловлено различными способами карбонизации и активации образцов УА ПВХ. Диффузия молекул субстрата 2,4-Д в микропоры является достаточно затруднительной. При этом за счет микропор УА-CO<sub>2</sub>, величина адсорбционной емкости при равновесии ( $q_e$ ) оказывается вдвое выше адсорбционной емкости мезопористых образцов. Величина адсорбционной емкости образца УА-Ar-1 оказывается большей в сравнении с УА-Ar-2, что связано с большим объемом микропор и мезопор образца УА-Ar-1.

Анализ кинетических кривых (рис. 27, 29) проводили в предположении протекания адсорбции по псевдопервому порядку и псевдвторому порядку. Уравнение псевдопервого порядка в интегральной нелинейной форме (2) (уравнение Лагергрена [234]).

Вычисления приводили для нелинейных форм кинетических уравнений. Из уравнения (2)  $q_e$  и  $k_1$  рассчитывали при помощи программы *minerr*, встроенной в систему *Mathcad* [211]. В таблице 14 приведены значения параметров уравнения (2) для всех образцов угля.

**Таблица 14.** Кинетические параметры адсорбции 2,4-Д (200 мг/л) на образцах УА (25 мг)

Образец	Псевдопервый порядок			Псевдвторой порядок					$\Delta q$ мг/г
	$q_e$ мг/г	$k_1$ 1/ч	$R^2$	$q_e$ мг/г	$b$ , ч	$k_2 \cdot 10^{-5}$ г/(мг·ч)	$h$ , мг/(г·ч)	$R^2$	
УА-CO <sub>2</sub>	290	0.013	0.980	353	74.3	3.8	4.8	0.982	63
УА-Ar-2	103	0.50	0.992	129	1.9	408	67.6	0.997	26
УА-Ar-1	135	0.40	0.997	177	2.7	212	66.4	0.994	42

Высокие значения коэффициентов корреляции указывают на удовлетворительное соответствие уравнения псевдопервого порядка экспериментальным данным.

Была проведена также проверка выполнимости уравнения псевдвторого порядка, использовалось нелинейное интегральное уравнение (5) [235].

Уравнение (5), используемое для расчета функцией *minerr* в виде уравнения (6).

В таблице 14 приведены кинетические параметры адсорбции 2,4-Д, рассчитанные для псевдвторого порядка. Высокие коэффициенты корреляции показывают, что и это уравнение может удовлетворительно описывать кинетику процесса. При этом равновесная величина адсорбции ( $q_e$ ) для псевдвторого порядка оказывается на 26-63 мг/г выше, чем для



псевдопервого порядка ( $\Delta q$ ). Из параметров уравнения (3) по уравнению (7) были рассчитаны начальные скорости адсорбции 2,4-Д  $h$ , мг/(г·час). Значения начальной скорости адсорбции 2,4-Д для уравнения псевдоторого порядка указаны в таблице 14.

Коэффициенты корреляции для уравнения псевдоторого порядка, а также расчетная равновесная величина адсорбции ( $q_e$ ) заметно выше уравнений псевдопервого порядка (таблица 14) для образцов УА-СО<sub>2</sub>, УА-Аг-1. Для образца УА-Аг-2 величина коэффициента корреляции уравнения псевдопервого порядка выше, чем для псевдоторого. Учитывая схожие параметры пористой структуры образцов УА-Аг, но большее разнообразие поверхностных групп в сравнении с образцом УА-Аг-1 на основе ПВХ для образца УА-Аг-2, можно сделать вывод о влиянии поверхностных групп на кинетику процесса адсорбции.

Результаты кинетических экспериментов показывают, что все изученные адсорбенты на основе ПВХ могут быть применимы для адсорбции 2,4-Д из водной среды. При этом их адсорбционная емкость зависит от среднего размера пор.

### 3.3 Адсорбция 2,4-Д на мезопористых АУ

#### 3.3.1. Адсорбция 2,4-Д на активированном угле на основе технического углерода

Адсорбцию 2,4-Д изучали на АУ, изготовленном на основе технического углерода. Были изучены образцы с различным размером исходной фракции технического углерода: активированный уголь Сибунит (АУС) (0.1-5 мм), микросферический нанопористый углеродный материал (МНУМ-1, МНУМ-2) (0.5-0.8 мм). Материал АУС благодаря высокой прочности и большому объему мезопор применяется в качестве носителя катализаторов [178].

Параметры пористой структуры материала представлены в таблице 15.

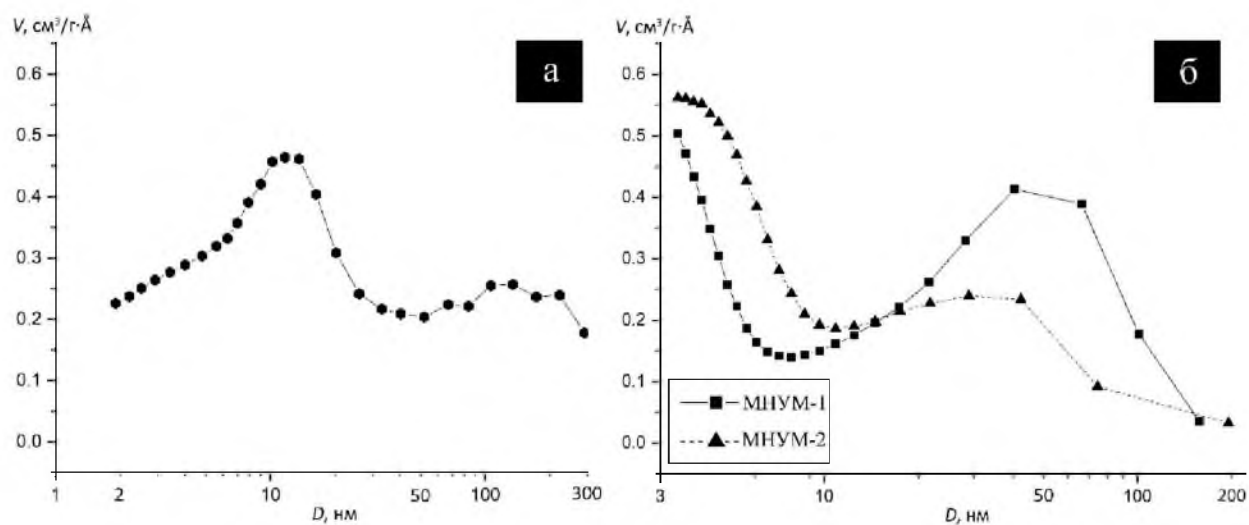
**Таблица 15.** Удельная поверхность и структура пор АУС и МНУМ-1, МНУМ-2, АУКО определённая методом низкотемпературной адсорбции азота.

Образец	Адсорбц. емкость по 2,4-Д, мг/г	Площадь поверхность и (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	Площадь микропор, м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор <sup>а</sup> , см <sup>3</sup> /г	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор <sup>б</sup> , нм
АУКО	383	937	856	0.360	0.340	0.020	0.8
МНУМ-2	232	569	76	0.640	0.030	0.610	9.0
МНУМ-1	185	557	90	0.690	0.040	0.650	13.0
АУС	160	373	14	0.636	0.006	0.630	6.4

<sup>а</sup>Из величины адсорбции при  $p/p_0=0.99$ , <sup>б</sup>Радиус распределения микропор, рассчитанный в соответствии с методом Хорвата-Кавазое для цилиндрических пор, параметр взаимодействия (ПВ) =  $2.8 \times 10^{-43}$  эрг см<sup>4</sup> для образца АУКО, для МНУМ-1, МНУМ-2, Сибунит – при адсорбции по методу ВЈН ( $4V/A$ ).

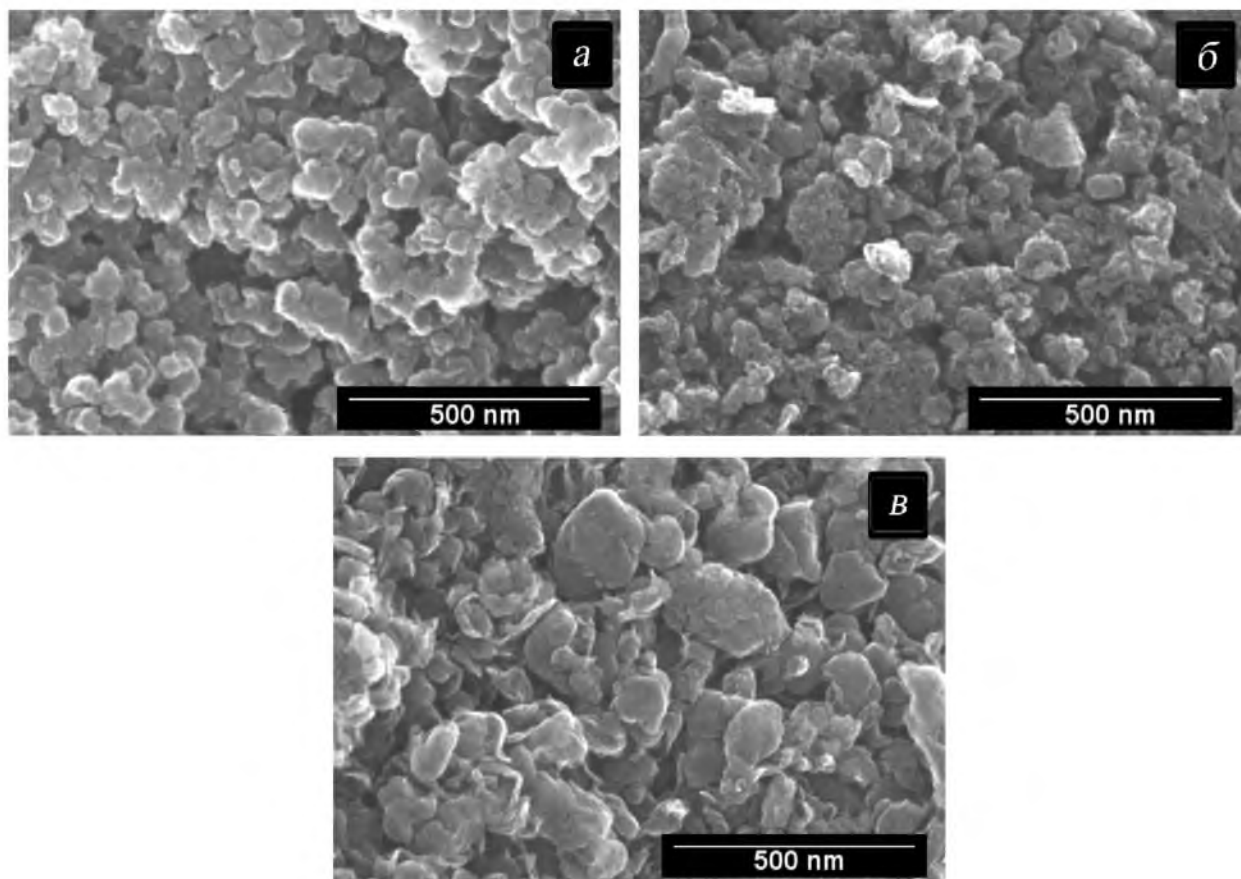
Меньшая площадь удельной поверхности ( $S_{БЭТ}$ ) относительно микропористых образцов объясняется преобладанием мезопор в образцах АУС и МНУМ.

Распределение пор образцов МНУМ и АУС определяли по методу ВЈН (рис. 30). На рис. 30 (б) на графике распределения пор образца АУС можно выделить два выраженных максимума, поры с наибольшим объемом наблюдаются на  $D = 12.0$  нм и  $D = 135.0$  нм. Для образцов МНУМ отмечается перераспределение пор в ходе более продолжительной активации образца МНУМ-2. Образцы МНУМ характеризуются бимодальным распределением пор, так для МНУМ-1 доля пор с размером более 10 нм превышает 70%.



**Рис. 30.** Распределение пор в АУС (а) и МНУМ-1, МНУМ-2 (б) по методу *VJH*

Для образца МНУМ-2 наблюдается увеличение доли пор с размером менее 10 нм от 30 до 50%. При этом у образцов МНУМ при значительном перераспределении размера пор площадь удельной поверхности ( $S_{БЭТ}$ ) практически не меняется.



**Рис. 31.** Электронное изображение, полученное методом *SEM* образцов МНУМ-1 (а), МНУМ-2 (б) и Сибунит (в) (кратность увеличения 100 тыс.)

На рис. 31 показаны электронные изображения поверхности углеродных материалов. Поверхность образцов МНУМ представлена частицами, образованными слоем пиролитического углерода, так же, как и частицы образца Сибунит [182]. При этом размеры частиц уменьшаются в ряду Сибунит (50-250 нм) > МНУМ-1 (100-150 нм) > МНУМ-2 (50-150 нм), что соотносится с размерами исходных частиц, используемых при синтезе (Сибунит (50 нм) и МНУМ (18 нм)). Размеры пор образцов по данным микрофотографий составили: Сибунит (10-50 нм), МНУМ-1 (10-50 нм), МНУМ-2 (20-70 нм).

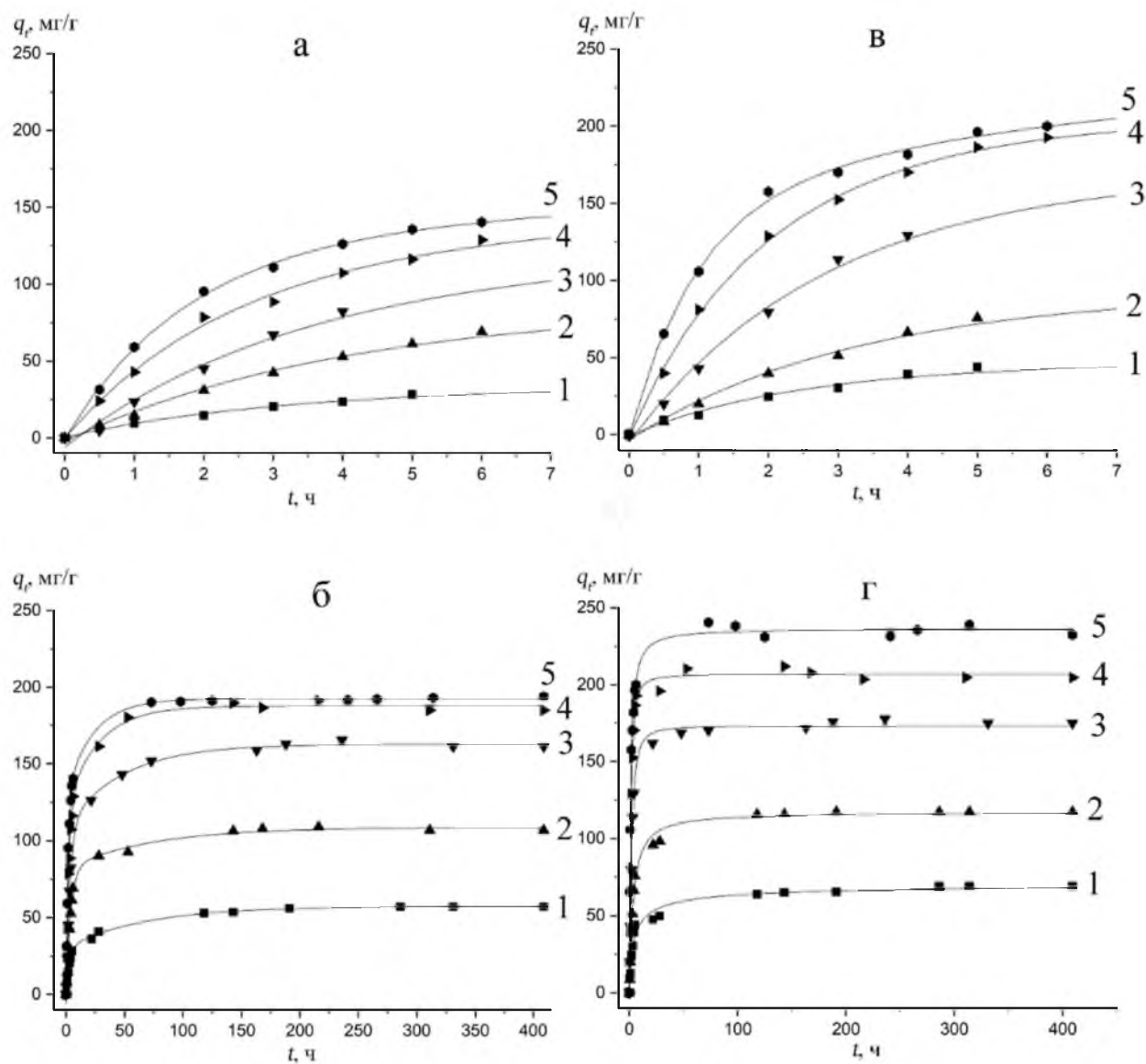
Наличие функциональных групп на поверхности образцов определяли по ИК спектрам (рис. 30, 31 приложения). На поверхности АУС имеется очень мало функциональных групп, что отмечалось в работе [238]. Согласно литературным данным [233] пик при  $1495\text{ см}^{-1}$  отвечает скорее всего пульсации ароматического ядра. Полоса при  $3444\text{ см}^{-1}$  отвечает валентному колебанию О-Н в адсорбированной воде. Пик при  $1644\text{ см}^{-1}$  характерен для несопряжённых валентных колебаний в алкенах.

Образцам МНУМ согласно литературным данным [233] характерны интенсивные и широкие полосы при  $3441\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-1),  $3444\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-2), которые относятся к гидроксильным группам в адсорбированной воде, что связано с использованным методом подготовки образца (прессование таблеток в смеси с КВг). Полосы  $3007\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-1),  $3008\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-2) характерны для валентных колебаний С-Н в алкенах ароматических и малых циклов,  $2875\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-1),  $2884\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-2) колебания структурных фрагментов алканов, область пиков  $2000\text{-}1600\text{ см}^{-1}$  группа слабых полос ароматических соединений, интенсивные полосы валентных колебаний алкенового фрагмента  $1627\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-1),  $1628\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-2) обусловлены сопряжением двойной связи с ароматическим ядром. Область пиков  $1780\text{-}1535\text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям С=О в кетонах, слабые широкие полосы  $1222\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-1),  $1214\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-2) деформационные колебания С-Н. Полосы  $1018\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-1),  $1017\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-2) плоскостных колебаний С-Н ароматического ядра,  $671\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-1) внеплоскостные деформационные колебания в алкенах. Полосы  $579\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-1),  $458\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-1) характерны для внеплоскостных деформационных колебаний ароматического ядра, замещенных бензола.

Совмещение спектров, полученных для исследуемых образцов МНУМ, показало отсутствие изменений в составе для большинства функциональных групп. Однако отмечается снижение интенсивности для большей части характеристических полос, что указывает на снижение количества функциональных групп для образца МНУМ-2. Наибольшее снижение интенсивности отмечается для валентных колебаний С=О в кетонах, бензолзамещенных фрагментов. Сопряженная двойная связь ароматического ядра, соответствующая полосам  $1627$ ,

1628  $\text{cm}^{-1}$ , практически не утратила своей интенсивности для образца с более продолжительной активацией.

Снижение содержания бензолзамещенных фрагментов выраженных полосами 579, 458  $\text{cm}^{-1}$  для образца МНУМ-2, вероятно способствовало  $\pi$ - $\pi$  взаимодействию электрон дефицитного ароматического ядра 2,4-Д и поверхности МНУМ-2. Сравнение кинетики процесса адсорбции 2,4-Д на образцах МНУМ на разных стадиях эксперимента представлена на рис. 32.



**Рис. 32.** Кинетика адсорбции 2,4-Д на МНУМ-1 (а, б), МНУМ-2 (в, г) при концентрациях (1) – 25, (2) – 50, (3) – 100, (4) – 150, (5) – 200 мг/л

Снижение доли широких пор 40-50 нм, и рост объема мезопор близких по ширине к микропорам (рис. 30 б), в образце МНУМ-2 приводит к значительному увеличению адсорбции

субстрата как в первые часы эксперимента, так и при достижении адсорбционного равновесия. Более продолжительная активация приводит к снижению количества функциональных групп в образце МНУМ-2 (рис. 32 в, г), что так же вероятно способствует росту адсорбционных центров на поверхности образца МНУМ-2.

Анализ кинетических кривых для образцов МНУМ проводили, предполагая протекание адсорбции по псевдопервому и псевдвторому порядку. Уравнение псевдопервого порядка в интегральной нелинейной форме (1) (уравнение Лагергрена [234]).

В дальнейшем все вычисления проводили для нелинейных форм кинетических уравнений. Из уравнения (2)  $q_e$  и  $k_1$  рассчитывали при помощи функции *minerr*, программы *Mathcad* [212]. В таблицах 16, 17 приведены значения параметров уравнения (1) для пяти значений исходной концентрации 2,4-Д. Высокие значения коэффициентов корреляции указывают на удовлетворительное соответствие уравнения псевдопервого порядка экспериментальным данным.

**Таблица 16.** Кинетические параметры адсорбции 2,4-Д на МНУМ-1 для  $m_{адс} = 0.025$  г

$c_0$ , мг/л	Псевдопервый порядок			Псевдвторой порядок					$\Delta q$ , мг/г
	$q_e$ , мг/г	$k_1 \times 10^{-1}$ , 1/ч	$R^2$	$q_e$ , мг/г	$b$ , ч	$k_2 \times 10^{-3}$ , г/(мг ч)	$h$ , мг/ (г ч)	$R^2$	
25	50	1.5	0.97	55	5.7	3.2	9.6	0.989	4.6
50	102	1.8	0.992	108	4.4	2.1	24.6	0.996	5.9
100	154	1.8	0.989	164	4.9	1.2	33.3	0.996	9.7
150	182	2.3	0.993	190	3.2	1.7	60.2	0.998	8.1
200	181	3.1	0.994	186	2	2.7	93.3	0.998	4.2

**Таблица 17.** Кинетические параметры адсорбции 2,4-Д на МНУМ-2 для  $m_{адс} = 0.025$  г

$c_0$ , мг/л	Псевдопервый порядок			Псевдвторой порядок					$\Delta q$ , мг/г
	$q_e$ , мг/г	$k_1 \times 10^{-1}$ , 1/ч	$R^2$	$q_e$ , мг/г	$b$ , ч	$k_2 \times 10^{-3}$ , г/(мг ч)	$h$ , мг/ (г ч)	$R^2$	
25	60	2.5	0.968	64	3	4.8	19.9	0.983	4.1
50	111	2.2	0.988	118	4	2.3	31.9	0.995	7.3
100	170	3.4	0.995	175	2	2.7	82.3	0.990	5.6
150	206	4.7	0.998	214	1	3.6	164.6	0.989	8.0
200	231	4.9	0.989	238	1	3.6	202.8	0.998	6.8

Была проведена проверка выполнимости уравнения псевдвторого порядка преобразованное интегрированием в выражение (5) [235]. Уравнение (5) использовалось для расчета функцией *minerr* в виде уравнения (6). В таблице 16, 17 приведены кинетические параметры адсорбции 2,4-Д, рассчитанные для псевдвторого порядка. Высокие значения коэффициентов корреляции показывают, что и это уравнение может удовлетворительно описывать кинетику процесса. Как и для уравнения псевдопервого порядка расчетные величины  $q_e$  увеличиваются с ростом  $c_0$ . При этом для псевдвторого порядка они оказываются на 5-10 мг/г в случае МНУМ-1 и 4-8 мг/г для МНУМ-2 выше, чем для псевдопервого порядка. С увеличением  $c_0$  константы  $b$  убывают. Так в случае МНУМ-1 коэффициент корреляции ( $R^2$ ) для уравнения псевдвторого порядка более высокий относительно значений коэффициента корреляции уравнения псевдопервого порядка, то можно говорить о соответствии протекания процесса уравнению псевдвторого порядка. Для образца МНУМ-2 нельзя однозначно определить псевдопорядок адсорбции, так как значение коэффициента корреляции второго порядка выше не при всех концентрациях. С целью уточнения псевдопорядка процесса адсорбции необходимо провести анализ расчетных данных с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина.

Из величин  $q_e$ , приведенных в таблицах 16, 17 были рассчитаны изотермы адсорбции по трем моделям: Ленгмюра (9), Фрейндлиха (10) и Темкина (11).

Анализ изотермы адсорбции 2,4-Д на МНУМ также проводили при помощи системы *Mathcad*. Рассчитанные параметры уравнений (9)-(11) приведены в таблицах 18, 19.

**Таблица 18.** Параметры изотерм адсорбции Ленгмюра, Темкина и Фрейндлиха (МНУМ-1)

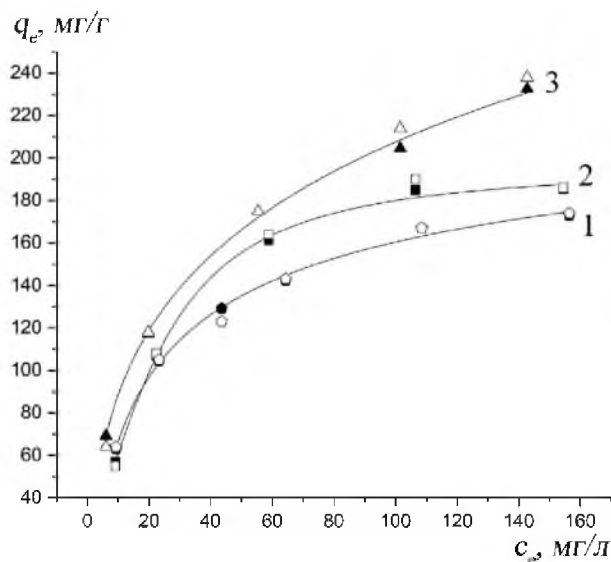
Изотерма Ленгмюра		Изотерма Темкина		Изотерма Фрейндлиха	
$q_m$ , мг/г	225	$b_t$ , Дж/моль	277	$K_F$ , л/г	34.7
$b_L$ , л/мг	0.04	$A$ , л/г	71.67	$1/n$	0.35
$R^2$	0.997	$R^2$	0.983	$R^2$	0.760

**Таблица 19.** Параметры изотерм адсорбции Ленгмюра, Темкина и Фрейндлиха (МНУМ-2)

Изотерма Ленгмюра		Изотерма Темкина		Изотерма Фрейндлиха	
$q_m$ , мг/г	268.7	$b_t$ , Дж/моль	89.7	$K_F$ , л/г	36.681
$b_L$ , л/мг	0.04	$A$ , л/г	5.24	$1/n$	0.38
$R^2$	0.996	$R^2$	0.993	$R^2$	0.740

Из данных таблицы следует, что изотермы образцов МНУМ-1, МНУМ-2 с высокой точностью могут быть описаны изотермами Ленгмюра и Темкина и в меньшей степени изотермой Фрейндлиха. Кинетика адсорбции данных образцов соответствует второму порядку, так как расчетные данные для второго порядка имеют наибольшую степень корреляции для рассчитанных уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина.

На основании экспериментальных и расчетных данных были построены изотермы адсорбции образцов Сибунит, МНУМ-1, МНУМ-2 (рис. 33).



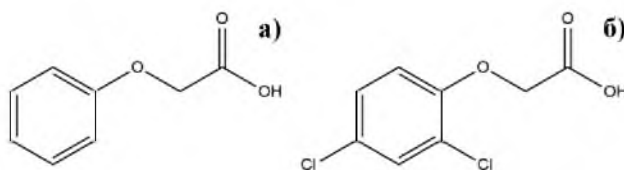
**Рис. 33.** Изотермы адсорбции 2,4-Д на: (1) – Сибунит (● – экспериментальное, ◻ – расчетное), (2) – МНУМ-1 (■ – экспериментальное, □ – расчетное), (3) – МНУМ-2 (▲ – экспериментальное, Δ – расчетное)

По данным рис. 33 видно, что изотермы построенные по экспериментальным и расчетным данным второго порядка для всех образцов близки, что выражается в аппроксимированной кривой схожей для экспериментальных данных и расчетных данных второго порядка для каждого из адсорбентов. Соответствие построенных кривых аппроксимации по данным уравнения второго порядка и экспериментальным данным позволяет судить о соответствии уравнения второго порядка кинетике исследуемого процесса для образцов МНУМ и АУС. При проведении анализа изотерм, отметим, что более продолжительный участок и крутой наклон на изотерме (Рис. 33) в области Генри для образцов МНУМ-1, МНУМ-2 относительно изотермы для образца Сибунит позволяет сделать вывод о более высокой степени взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью исследуемых адсорбентов [41]. Таким образом, образцы МНУМ оказываются более пригодными для адсорбции 2,4-Д из водной среды по сравнению с образцом Сибунит.



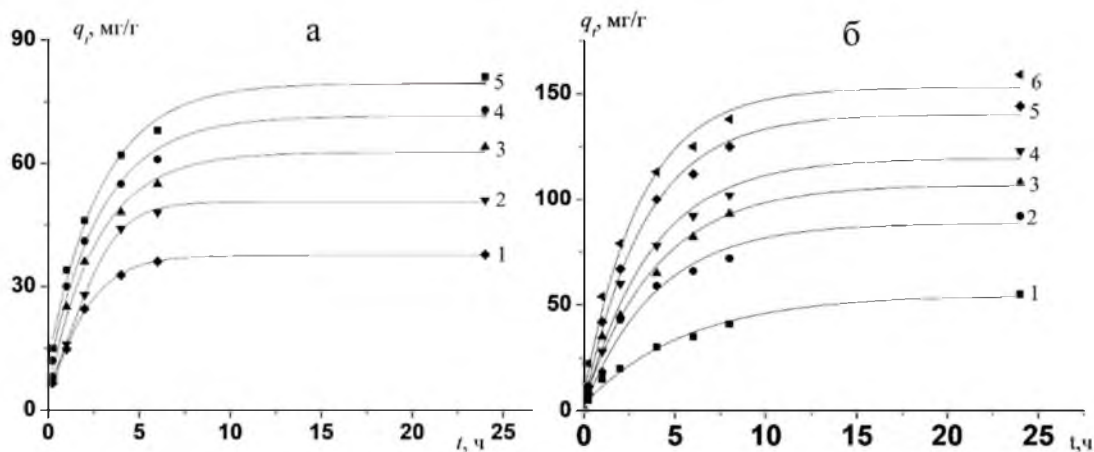
### 3.2.3 Механизм взаимодействия адсорбат – адсорбент и анализ кинетических зависимостей 2,4-Д на образце Сибунит

Для определения механизма взаимодействия были проведено сравнение величин адсорбции 2,4-Д и ФУК (феноксиуксусной кислоты). Структурные формулы данных соединений представлены на рис. 34.



**Рис. 34.** Структурная формула феноксиуксусной кислоты (а), 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (б)

Кинетика процесса адсорбции 2,4-Д и ФУК на АУС изображена на рис. 35.



**Рис. 35.** Кинетика адсорбции ФУК (а) при концентрации раствора (1) – 50, (2) – 75, (3) – 100, (4) – 150, (5) – 200 мг/л, 2,4-Д (б) на АУС при концентрации раствора (1) – 25, (2) – 50, (3) – 75, (4) – 100, (5) – 150, (6) – 200 мг/л

Видно, что величина адсорбции ФУК на АУС оказывается меньше, чем 2,4-Д. Разницу в величине адсорбции можно объяснить разным количеством заместителей, стягивающих на себя электронную плотность от бензольного ядра. Бензольное ядро молекулы 2,4-Д более электрон дефицитно, что повышает ее взаимодействие с поверхностью АУС за счет более выраженного  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия, тем самым величина адсорбционной емкости 2,4-Д на АУС выше. Однако, при пересчете величин адсорбции данных субстратов при равновесии ( $q_e$ ) ФУК – 121 мг/г, 2,4-Д – 194 мг/г в молекулярные веса для обоих исследуемых субстратов (ФУК – 136.15 г/моль, 2,4-Д – 221.04 г/моль), они оказываются близкими (ФУК – 0.88 ммоль/г, 2,4-Д – 0.87 ммоль/г).

Молярная адсорбция обоих субстратов оказывается очень близкой, поэтому можно предположить, что адсорбция данных соединений происходит по бензольному ядру с его плоской ориентацией к поверхности АУС, т.е.  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие.

Анализ кинетических кривых проводили, предполагая протекание адсорбции по псевдопервому и псевдвторому порядку. Уравнение псевдопервого порядка в интегральной нелинейной форме (2) (уравнение Лагергрена [234]).

В дальнейшем все вычисления проводили для нелинейных форм кинетических уравнений. Из уравнения (21)  $q_e$  и  $k_1$  рассчитывали при помощи функции *minerr*, программы *Mathcad* [239]. В таблицах 20, 21 приведены значения параметров уравнения (1) для шести значений исходной концентрации 2,4-Д и пяти значений исходных концентраций ФУК. Высокие значения коэффициентов корреляции указывают на удовлетворительное соответствие уравнения псевдопервого порядка экспериментальным данным. Кинетические параметры адсорбции 2,4-Д и ФУК на АУС указаны в таблицах 20, 21.

**Таблица 20.** Кинетические параметры адсорбции 2,4-Д на АУС для  $m_{адс} = 0.025$  г

$c_0$ , мг/л	Псевдопервый порядок			Псевдвторой порядок					
	$q_e$ , мг/г	$k_1$ , 1/ч	$R^2$	$q_e$ , мг/г	$b$ , ч	$k_2 \times 10^{-3}$ , г/(мг ч)	$h$ , мг/ (г ч)	$R^2$	$\Delta q$ , мг/г
25	54	0.20	0.996	64	4.5	3.60	15	0.997	10
50	87	0.26	0.995	105	4.2	3.64	25	0.998	18
75	100	0.27	0.978	123	4.3	2.60	29	0.995	23
100	117	0.28	0.966	143	3.3	2.34	43	0.999	26
150	142	0.3	0.998	167	2.7	2.21	61	0.978	25
200	150	0.36	0.994	174	2.4	2.40	72	0.995	24

**Таблица 21.** Кинетические параметры адсорбции ФУК на АУС для  $m_{адс} = 0.025$  г

$c_0$ , мг/л	Псевдопервый порядок			Псевдвторой порядок					
	$q_e$ , мг/г	$k_1$ , 1/ч	$R^2$	$q_e$ , мг/г	$b$ , ч	$k_2 \times 10^{-3}$ , г/(мг ч)	$h$ , мг/ (г ч)	$R^2$	$\Delta q$ , мг/г
50	37	0.53	0.983	40	1.44	13	27	0.992	3
75	52	0.45	0.985	58	1.90	9	30	0.993	6
100	60	0.49	0.989	68	1.54	9.5	44	0.982	8
150	68	0.49	0.998	77	1.56	8.3	50	0.998	9
200	76	0.45	0.986	86	1.66	7	54	0.993	10

Была проведена проверка выполнимости уравнения псевдвторого порядка преобразованное интегрированием в выражение (5) [235]. Уравнение (5), используемое для расчета функцией *minerr* в виде уравнения (6). В таблице 20 приведены кинетические параметры адсорбции 2,4-Д, рассчитанные для псевдвторого порядка. Высокие коэффициенты корреляции показывают, что и это уравнение может удовлетворительно описывать кинетику процесса. Как и для уравнения псевдопервого порядка расчётные величины  $q_e$  увеличиваются с ростом  $c_0$ . При этом для псевдвторого порядка они оказываются на 10–26 мг/г выше, чем для псевдопервого порядка. В таблице 21 приведены кинетические параметры адсорбции ФУК, рассчитанные для псевдопервого и псевдвторого порядков. Высокие коэффициенты корреляции показывают, что и в этом случае оба уравнения как псевдопервого, так и псевдвторого порядка могут удовлетворительно описывать кинетику адсорбции ФУК. При этом для псевдвторого порядка максимальные величины адсорбции оказываются на 6-13 мг/г выше, чем для псевдопервого порядка.

Из величин  $q_e$ , приведённых в таблицах 20 и 21, для псевдвторого порядка были рассчитаны изотермы адсорбции по уравнению Ленгмюра (9).

Анализ изотермы адсорбции 2,4-Д и ФУК на АУС проводили также при помощи системы *Mathcad*. Рассчитанные параметры уравнений (9) приведены в таблице 22.

**Таблица 22.** Параметры изотерм адсорбции Ленгмюра

<b>Показатель</b>	<b>2,4-Д</b>	<b>ФУК</b>
$q_m$ , мг/г	194	121
$b_L$ л/мг	0.048	0.014
$R^2$	0.978	0.982

Видно, что изотермы адсорбции обоих исследуемых субстратов могут быть с высокой точностью описаны изотермой Ленгмюра.

Таким образом показано, что для удаления и гербицида и продукта его распада в природных условиях из водной среды вполне может быть применён синтетический углеродный материал Сибунит.

### 3.3 Адсорбция 2,4-Д на MOF

В качестве перспективных материалов для адсорбции были использованы металлорганические каркасные структуры (*metal-organic framework, MOF*). Большинство MOF демонстрируют выраженный эффект подвижности каркаса в виде динамической трансформации структуры, приводящей к изменению диаметра пор в зависимости от температуры и размера молекул субстрата или «дышащий» эффект [240]. Каркас MIL-53(Al) является химически и термически стабильным (до 520–550°C) [241], что способствует практическому применению. Были выбраны материалы семейства MIL. Кинетика адсорбции представлена на рис. 36.

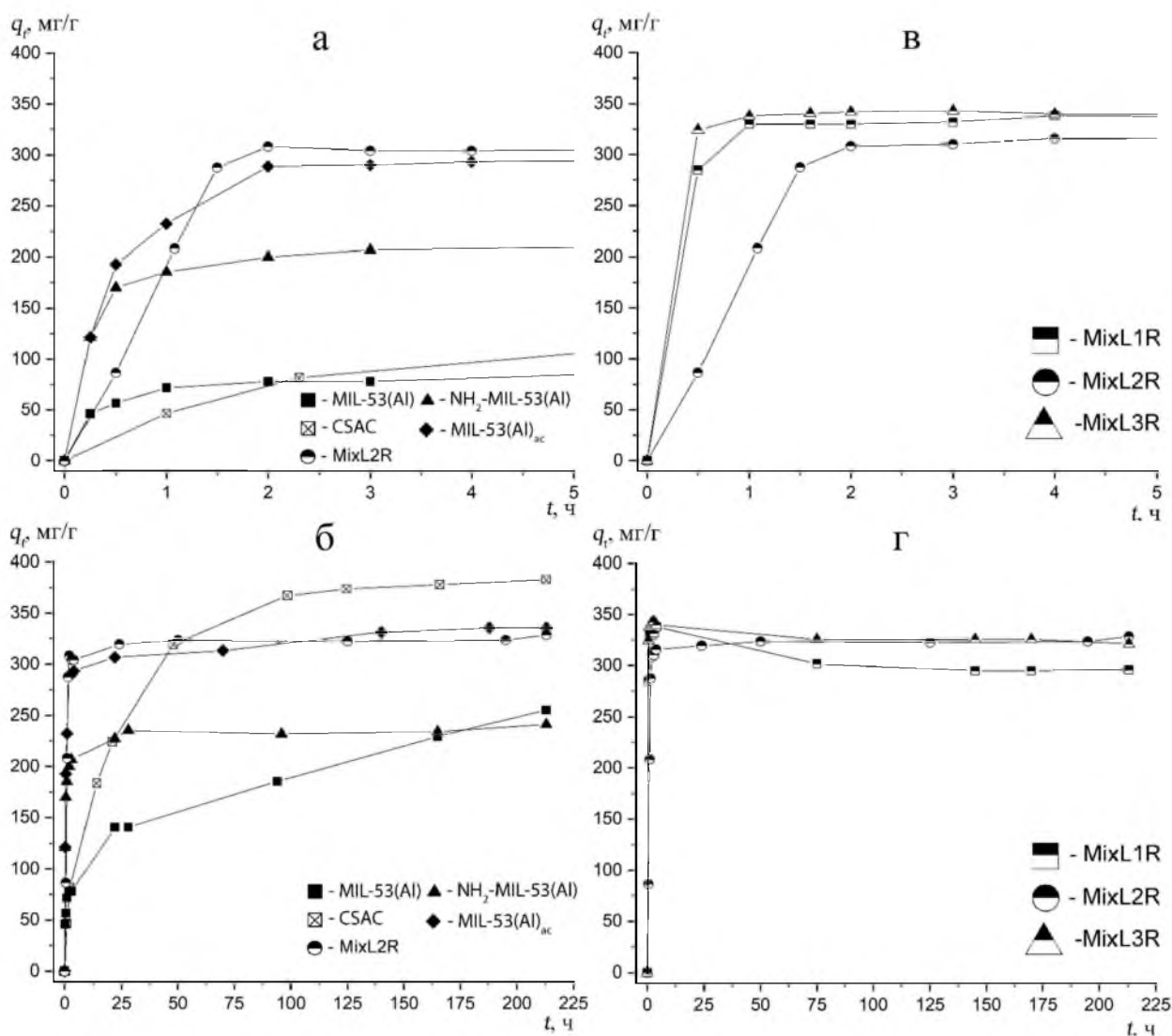


Рис. 36. Кинетика адсорбции 2,4-Д на MOF (CSAC – АУКО)

Синтезированные образцы MIL отличаются активностью в адсорбции 2,4-Д. Наиболее высокую адсорбционную емкость – около 336 мг/г – имеет микропористая матрица MIL-53(Al) (таблица 23).

**Таблица 23.** Текстульные характеристики и адсорбционная емкость по 2,4-Д исследованных адсорбентов

Адсорбент	Состав	SБЭТ, см <sup>2</sup> /г	V <sub>общ</sub> <sup>а</sup> , см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	V <sub>микро</sub> <sup>б</sup> , см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	V <sub>мезо</sub> <sup>в</sup> , см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	Шир. мик. п. <sup>г</sup> (Н-К), нм	Велич ина адсор бции, мг/г
MIL-53(Al)	AlOHbdc, bdc = бензол-2,4- дикарбоксилат	633	0.479	0.278	0.201	0.7-1.0	336
NH <sub>2</sub> -MIL- 53(Al)	AlOHbdc, abdc = 2- аминобензол-2,4- дикарбоксилат	79	0.113	0.037	0.076	-	241
NH <sub>2</sub> -MIL- 101(Al)	Al <sub>3</sub> O(abdc) <sub>3</sub>	2895	1.333	1.072	0.261	-	172
АУКО	УМ <sup>а</sup> , —CH <sub>2</sub> —OH, — CH <sub>2</sub> —, —CH=CH—	936	0.360	0.340	0.020	0.8	383
ПВХ УА- CO <sub>2</sub>	УМ, —CH <sub>2</sub> —OH, — CH <sub>2</sub> —, —CH=CH—	745	0.280	0.280	-	-	293
ПВХ УА-Аг- 1	УМ, —CH <sub>2</sub> —OH, — CH <sub>2</sub> —	453	0.657	0.140	0.517	-	129
ПВХ УА-Аг- 2	УМ, —CH <sub>2</sub> —OH, —CH=CH—	393	0.478	0.130	0.348	-	103
АУС	УМ, —CH=CH—	373	0.636	0.006	0.630	0.8	159

<sup>а</sup> Из величины адсорбции при  $p/p_0=0.99$ , <sup>б</sup> по разности значений  $V_{общ}$  и  $V_{мезо}$ , <sup>в</sup> кумулятивный объем мезопор, рассчитанный по десорбционной ветви изотермы методом ВЛН и стандартной толщине адсорбционной пленки. <sup>г</sup> Радиус распределения микропор, рассчитанный в соответствии с методом Хорвата-Кавазое для цилиндрических пор, параметр взаимодействия (ПВ) =  $2.8 \times 10^{-43}$  эрг·см<sup>4</sup>, <sup>а</sup> УМ – углеродная матрица.

Наиболее высокая адсорбционная емкость материала MIL-53(Al) при низких значениях pH (2-3) раствора 2,4-Д (молекулы гербицида присутствуют в анионной форме) (рис. 36 а, б),

вероятно, связана, с электростатическим взаимодействием между молекулами гербицида и положительно заряженной поверхностью каркаса [213]. Положительный заряд поверхности *MIL-53(Al)* способствует адсорбции гербицида 2,4-Д в анионной форме [71].

Структура  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  обладает высокой адсорбционной емкостью по отношению к органическим молекулам в катионно форме. Например, в случае адсорбции метиленового синего высокая адсорбционная емкость на  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  обусловлена электростатическим взаимодействием катионной формы адсорбируемой молекулы и свободной пары электронов на аминогруппе органического линкер в составе каркаса [242]. По-видимому, аналогичное явление наблюдается и в случае адсорбции 2,4-Д в анионной форме на мезопористой матрице.

В свою очередь, снижение адсорбционной емкости матрицы  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  в отношении 2,4-Д по сравнению с ее немодифицированным аналогом *MIL-53(Al)* объясняется электростатическим отталкиванием неподеленной пары электронов при атоме азота аминогруппы 2-амино-бензол-1,4-дикарбоксилатного линкера и молекулой гербицида в анионной форме (рис. 36 а, б).

В отличие от углеродных матриц, величина удельной поверхности матриц *MOF* не оказывает выраженного влияния на адсорбцию гербицида. В частности, мезопористая структура  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  с чрезвычайно высокой удельной поверхностью ( $\sim 3000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), имеющая большой размер пор в виде мезополостей и входных «окон», но не обладающая «дышащими» свойствами, демонстрирует более низкую величину адсорбции (на  $\sim 70 \text{ мг/г}$ ) (таблица 23), чем ее микропористый аналог  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ . Этот каркас также образован аминоксодержащими 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилатными линкерами, однако имеет чрезвычайно низкую удельную поверхность ( $\sim 79 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Как отмечалось выше, эта структура имеет систему пор в виде одномерных каналов и отличается выраженным эффектом подвижности каркаса.

Более низкая адсорбционная емкость матрицы  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  может быть также связана с ее меньшей стабильностью в водном растворе 2,4-Д с повышенной кислотностью ( $\text{pH} = \sim 2\text{-}3$ ). Действительно, при проведении длительных экспериментов по жидкофазной адсорбции (свыше 200 ч) наблюдалась видимая трансформация образца  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  в гелеподобный материал, не подлежащий анализу методом порошковой дифракции.

Различия в отношении гидротермальной стабильности микропористых и мезопористых матриц *MIL* можно объяснить структурой элементарных неорганических строительных единиц (вторичных неорганических строительных блоков, ВНСБ), образующих металлоорганический каркас [243]. В случае микропористой структуры *MIL-53(Al)* ионы  $\text{Al}^{3+}$  экранированы в значительной степени от воздействия молекул воды. Действительно, ВНСБ структуры *MIL-53(Al)* состоят из бесконечных цепей многогранников  $\text{AlO}_6$ , которые связаны бензол-1,4-дикарбоксилатными анионами [244]. Напротив, ВНСБ мезопористого каркаса  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$

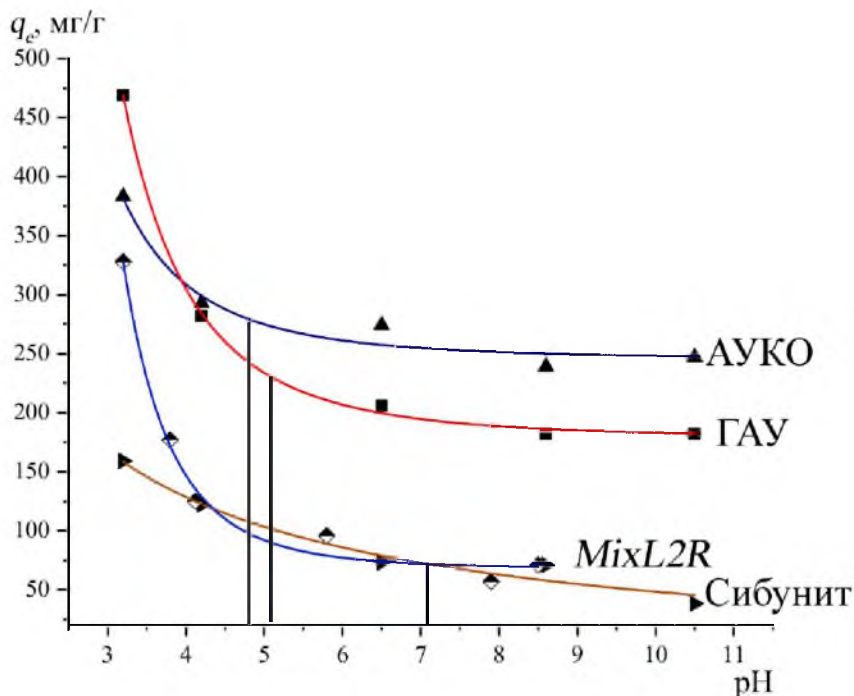
состоят из трехмерных  $\text{Al}_3\text{O}$  – центрированных кластеров, которые связаны между собой шестью молекулами линкеров, доступных для молекул воды [245].

Из таблицы 23 видно, что адсорбционная емкость матрицы *MIL-53(Al)* несколько ниже, чем углеродного материала АУКО, однако эта металл-органическая матрица имеет несколько более высокую емкость (на  $\sim 50$  мг/г) по 2,4-Д, чем образец ПВХ-УА- $\text{CO}_2$ . В отличие от адсорбции на углеродных матрицах АУКО и ПВХ-УА- $\text{CO}_2$ , исследованные образцы *MOF* демонстрируют более быстрое достижение адсорбционного равновесия ( $q_e$ ) – в течение 5-8 ч (рис. 36). В случае матриц на основе ПВХ, полученных карбонизацией в атмосфере аргона, и Сибунита достижение адсорбционного равновесия происходит примерно за тот же временной период, что наблюдается для образцов *MIL* –  $\sim 5$  ч (рис. 36).

Наиболее перспективным материалом с точки зрения адсорбции 2,4-Д и подобных соединений является *MIL-53(Al)*. Эта структура отличается «дышащими» свойствами, благоприятным электростатическим взаимодействием с гербицидом 2,4-Д в анионной форме. Значимым фактором является также стабильность кристаллической структуры в водной среде и, в частности, в кислой среде (рН 2-3). Мезопористая матрица  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  того же состава, что и микропористый каркас  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  из-за различия в элементарных строительных единицах –  $\text{Al}_3\text{O}$  для  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  и  $\text{AlOH}$  для  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  отличается более низкой стабильностью, чем ее микропористый аналог. Помимо этого, из-за присутствия слабых Льюисовских кислотных центров в элементарных строительных единицах, материал  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  отличается благоприятными электростатическими взаимодействиями с органическими веществами в катионной форме в воде и менее благоприятными – с соединениями в анионной форме, в том числе, с гербицидом 2,4-Д [246].

#### 4. Оценка влияния pH среды на процесс адсорбции

С целью оценки влияния значения pH при адсорбции было использовано несколько значений pH при концентрации раствора 2,4-Д 200 мг/л (рис. 37).



**Рис. 37.** Зависимость величина адсорбции 2,4-Д (200 мг/л) на АУ и *MOF* от различных величин pH. Вертикальными линиями отмечены pH точки нулевого ( $pH_{PZC}$ ) заряда определенные для адсорбентов АУКО (4.8), ГАУ (5.1), Сибунит (7.1)

На рис. 37 видно, что при росте значения pH равновесная величина адсорбции ( $q_e$ ) для образца АУКО снижается не столь значительно, как для ГАУ. Данное различие проявляется несмотря на больший объем пор и адсорбционную емкость ГАУ относительно АУКО. При росте pH поверхность активированного угля приобретает отрицательный заряд [131], в то время как при pH выше 4.5 доля депротонированной формы 2,4-Д с отрицательным зарядом преобладает [33]. Что связано с константой диссоциации кислоты равной 2.73.

Процесс адсорбции при высоких значениях pH происходит за счет  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия, так как электростатическое притяжение одноименно заряженного аниона 2,4-Д и поверхности адсорбента не проявляется.

Поверхностный заряд Сибунит, выраженный в pH точки нулевого заряда ( $pH_{PZC}$ ) примечателен небольшим положительным зарядом поверхностных групп, так как поверхностный заряд немного выше 7 (7.1) [247], что отразилось на сравнительно медленном снижении величины адсорбции с ростом pH при адсорбции 2,4-Д в депротонированной форме.



Для образцов АУКО и ГАУ значение  $pH_{PZC}$  (ГАУ – 5.1, АУКО – 4.8) напротив указывает на преобладание отрицательного заряда поверхности адсорбента. Падение величины адсорбции с ростом значения pH среды в данном случае происходит наиболее заметно.

Таким образом, рассматривая электростатическое взаимодействие поверхностных групп образцов ГАУ, АУКО и Сибунит и отрицательно заряженных молекул 2,4-Д в депротонированной форме (константа диссоциации  $pK_a$  2,4-Д равна 2.73) [29, 151], количество которых с ростом величины pH возрастает, видно, что наиболее благоприятным для электростатического взаимодействия является адсорбент Сибунит. Электростатическое взаимодействие обеспечивается незначительным положительным поверхностным зарядом Сибунит и молекул 2,4-Д в анионной форме. Различие в величине  $pH_{PZC}$  способствует более положительному заряду поверхности за счет более протонированной поверхности Сибунит и меньшего числа функциональных групп относительно микропористых образцов ГАУ и АУКО. Как видно на рис. 37 падение адсорбционной емкости Сибунит не столь заметное при росте pH в отличие от образцов АУКО и ГАУ рис. 37.

Для структуры образца *MixL2R* характерно преобладание аминогрупп (67% по данным элементного анализа [213]) которые способствуют формированию отрицательного заряда поверхности образца *MixL2R*, что отражается на значительном снижении величины адсорбционной емкости при возрастании pH в исходном растворе.

Величина адсорбционной емкости на *MixL2R* при высоких значениях pH обеспечивается за счет  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия поверхности адсорбента и каркаса структуры *MOF*.

Таким образом, соотношение величин заряда поверхности адсорбента и адсорбируемого субстрата является одним из ключевых значений в адсорбции при изменении pH исходного раствора.

## 5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследована адсорбция 2,4-Д на микропористых углеродных адсорбентах различного происхождения: растительного, ископаемого, синтетического. Показана высокая адсорбционная емкость всех исследованных образцов микропористых АУ, отмечено длительное установление адсорбционного равновесия.
2. Изучено влияние порометрических характеристик и состава поверхностных групп на адсорбционную емкость для мезопористых углеродных адсорбентов, синтезированных из технического углерода и поливинилхлорида. Показана высокая скорость установления адсорбционного равновесия и более низкое значение адсорбционной емкости по сравнению с микропористыми образцами.
3. Установлено, что изменение соотношения объема мезопор для образца МНУМ в направлении увеличения пор с размером менее 10 нм и уменьшение объема пор с размером более 10 нм приводит к увеличению адсорбционной емкости. Снижение числа функциональных групп на поверхности образца МНУМ в результате дополнительной активации приводит к увеличению адсорбционной емкости 2,4-Д.
4. Уточнен механизм взаимодействия адсорбент–адсорбат путем сравнения величин молярной адсорбции 2,4-Д и ФУК на АУ Сибунит. Найдено равенство величин адсорбции, выраженное в количестве молей, что позволяет сделать вывод о  $\pi$ - $\pi$  взаимодействии адсорбированных молекул, при плоской ориентации бензольного ядра молекул 2,4-Д и ФУК к поверхности углеродных слоев АУ Сибунит.
5. Увеличение значения рН среды при адсорбции 2,4-Д на изученных АУ приводит к снижению адсорбционной емкости. Для образца Сибунит падение адсорбционной емкости более равномерно во всем диапазоне изменения рН, в отличие от АУКО и ГАУ, что связано с его положительным зарядом.
6. Доказана возможность применения в водной среде металл-органических каркасных структур семейства *MIL* для адсорбции 2,4-Д. Показана их высокая адсорбционная емкость при рН 3 и стабильность структуры в водной среде.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spaltro, A. Adsorption and removal of phenoxy acetic herbicides from water by using commercial activated carbons: experimental and computational studies / A. Spaltro, M. Pila, S. Simonetti // *J. Contam. Hydrol.* – 2018. – V. 218. – P. 84-93.
2. Karaś, M. Digestion and bioavailability of bioactive phytochemicals / M. Karaś, A. Jakubczyk, U. Szymanowska, U. Zlotek, E. Zielińska // *Int. J. Food Sci.* – 2016. – V. 52. – I. 2. – P. 291–305.
3. Tiwari, B. Review on Fate and Mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach / B. Tiwari, B. Sellamuthu, Y. Ouarda // *Bioresour. Technol.* – 2017. – V. 224. – P. 1-12.
4. Luo, Y. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment / Y. Luo, W. Guo, H. H. Ngo // *Sci. Total Environ.* – 2014. – V. 473–474. – P. 619-641.
5. Martínez-Huitle, C. A. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes / C. A. Martínez-Huitle, S. Ferro // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – 35. – P. 1324-1340.
6. Stuart, M. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater / M. Stuart, D. Lapworth, E. Crane, A. Hart // *Sci. Total Environ.* – 2012. – V. 416. – P. 1-21.
7. Hu, J. Reuse of spent granular activated carbon for organic micro-pollutant removal from treated wastewater / J. Hu, R. Shang, B. Heijman, L. Rietveld // *J. Environ. Manage.* – 2015. – V. 160. – P. 98-104.
8. Water quality — Determination of the chemical oxygen demand ISO 6060:1989 [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://www.iso.org/standard/12260.html> (дата обращения: 23.01.2021).
9. Arias-Este'vez, M. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources: Review / M. Arias-Este'vez, E. Lo'pez-Periago, E. Mart'inez-Carballo // *Agric. Ecosyst. Environ.* – 2021. – V. 123. – I. 4. – P. 247-260.
10. Ebele, A. J. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment / A. J. Ebele, M. Abou-Elwafa Abdallah, S. Harrad. // *Emerg. Contam.* – 2016. – V. 3. – I. 1. – P. 1-16.
11. Brookes, G. Environmental impacts of genetically modified (GM) crop use 1996–2015: Impacts on pesticide use and carbon emissions / G. Brookes, P. Barfoot // *GM Crops Food.* – 2017. – V. 8. – I. 2. – P. 117-147.
12. Mello, F. de A. Evaluation of genotoxicity after acute and chronic exposure to 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide (2,4-D) in rodents using machine learning algorithms / F. de A. Mello, B. B. Magalhaes Silva, E. B. V. Barreiro, I. B. Franco, I. M. Nogueira, P. H. Nahas Chagas, J. L.

- Santos Parizi, D. R. Pereira, R. C. Rossi, G. A. Nai // *J. Toxicol. Sci.* – 2020. – V. 45. – I. 12. – P. 737-750.
13. Davoren, M. J. Glyphosate-based herbicides and cancer risk: a post-IARC decision review of potential mechanisms, policy and avenues of research / M. J. Davoren, R. H. Schiestl // *Carcinogenesis* – 2018. – V. 39. – I. 10. – P. 1207–1215.
14. Andreotti, G. Glyphosate Use and Cancer Incidence in the Agricultural Health Study / G. Andreotti, S. Koutros, J. N. Hofmann // *J. Natl. Cancer Inst.* – 2018. – V. 110. – I. 5. – P. 509-516.
15. Salman, J. M. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon / J. M. Salman, B. H. Hameed // *Desalination* – 2010. – V. 256. – I. 1-3. – P. 129–135.
16. Burns, C. J. Review of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) biomonitoring and epidemiology / C. J. Burns, G. M. H. Swaen // *Crit. Rev. Toxicol.* – 2012. – V. 42. – I. 9. – P. 768-786.
17. Ding, L. Adsorptive Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) from Aqueous Solutions Using MIEX Resin / L. Ding, X. Lu, H. Deng // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2012. – V. 51. – I. 34. – P. 11226-11235.
18. Lima, M. S. Synthesis, characterization and catalytic activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@WO<sub>3</sub>/SBA-15 on photodegradation of the acid dichlorophenoxyacetic (2,4-D) under UV irradiation / M. S. Lima, J. F. Cruz-Filho, L. F. G. Noleto, L. J. Silva, T. M. S. Costa, G. E. Luz // *Environ. Pollut.* – 2020. – V. 8. – I. 5. – DOI. 10.1016/j.jece.2020.104145.
19. Bahrami, M. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using rice husk biochar, granular activated carbon, and multi-walled carbon nanotubes in a fixed bed column system / M. Bahrami, M. J. Amiri, B. Beigzadeh // *Water Sci Technol.* – 2018. – V. 78. – I. 8. – P. 1812–1821.
20. Alves, G. S. Drift potential from glyphosate and 2,4-D applications as influenced by nozzle type and adjuvants / G. S. Alves, B. C. Vieira, T. R. Butts, S. M. Silva, J. P. A. R. Da Cunha, G. R. Kruger // *Abstracts of Papers. 258th ACS National Meeting & Exposition. San Diego. CA. US.* – 2019. – P. 687-696.
21. Song, Y. Insight into the mode of action of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) as an herbicide / Y. Song // *J. Integr. Plant Biol.* – 2014. – V. 56. – I. 2. – P. 106–113.
22. Hassanshahi, N. Comparison of photo-Fenton, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and photocatalytic processes for the treatment of gray water / N. Hassanshahi, A. Karimi-Jashni // *Ecotox Environ. Safe.* – 2018. – V. 161. – P. 683-690.
23. Sánchez-Cantú, M. Evaluation of Hydrocalumite-Like Compounds as Catalyst Precursors in the Photodegradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid / M. Sánchez-Cantú, C. Barcelos-Santiago, C. M. Gomez, E. Ramos-Ramírez, M. de Lourdes Ruiz Peralta, N. Tepale, V. J. González-Coronel, A. Mantilla, F. Tzompantzi // *Int. J. photoenergy* – 2016. – V. 2016. – DOI 10.1155/2016/5256941.

24. Zhang, W. Complete Removal of Organic Contaminants from Hypersaline Wastewater by the Integrated Process of Powdered Activated Carbon Adsorption and Thermal Fenton Oxidation / W. Zhang, X. Yang, D. Wang // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – V. 52. – I. 16. P. 5765-5771.
25. Babuponnusami, A. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment / A. Babuponnusami, K. Muthukumar // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2014. – V. 2. – I. 1. – P. 557-572.
26. Zhang, M.-H. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective / M.-H. Zhang, H. Dong, L. Zhao, D.-X. Wang, D. Meng // *Sci. Total Environ.* – 2019. – V. 670. – P. 110-121.
27. Panizza, M. Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode / M. Panizza, M. A. Oturan // *Electrochim. Acta.* – 2011. – V. 56. – I. 20. – P. 7084-7087.
28. Salazara, R. Treatment of industrial textile wastewater by the solar photoelectro-Fenton process: Influence of solar radiation and applied current / R. Salazara, J. Gallardo-Arriaza, J. Vidal // *Sol. Energy* – 2019. V. 190. – P. 82-91.
29. González, G. C. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by photolysis and photo-Fenton oxidation / G. C. González, C. Julcour, H. Chaumat, U. Jáuregui-Haza, H. Delmas // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2018. – V. 6. – I. 1. – P. 874-882.
30. Dargahi, A. Electrodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide from aqueous solution using three-dimensional electrode reactor with G/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anode: Taguchi optimization and degradation mechanism determination / A. Dargahi, D. Nematollahi, G. Asgari, R. Shokoohi, A. Ansarib, M. Reza // *RSC Advances* - 2018. – V. 69. – P. 39256-39268.
31. Xiao, H. Hydrothermal electrocatalytic oxidation for the treatment of herbicides wastewater / H. Xiao, B. Lv, J. Gao // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2016. – V. 23. – P. 10050-10057.
32. Cycoń, M. Biodegradation kinetics of 2,4-D by bacterial strains isolated from soil / M. Cycoń, A. Żmijowska, Z. Piotrowska-Seget // *Cent. Eur. J. Biol.* – 2011. – V. 6. – P. 188-198.
33. Njoku, V. O. Microwave-assisted preparation of pumpkin seed hull activated carbon and its application for the adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid / V. O. Njoku, K. Y. Foo, B. H. Hameed // *Chem. Eng. J.* – 2013. – V. 215-216. – P. 383-388.
34. Mailler, R. Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater / R. Mailler, J. Gasperi, Y. Coquet // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2016. – V. 4. – I. 1. – P. 1102-1109.
35. HED's Revised Human Health Risk Assessment for the Reregistration Eligibility Decision (RED) Revised to Reflect Public Comments [Электронный ресурс]. – Режим доступа :

<https://www.regulations.gov/document?D=EPA-HQ-OPP-2012-0330-0042> (дата обращения: 23.01.2021).

36. Wei, J. Effectiveness and pathways of electrochemical degradation of pretilachlor herbicides / J. Wei, Y. Feng, X. Sun // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – V. 189. – I. 1-2. – P. 84-91.
37. Hai-li, P. Applications of PbO<sub>2</sub>/Ti composite electrode in electro-catalytic degradation of herbicide wastewater / P. Hai-li, L. Dao-rong, P. Fei // *Jinshu Gongneng Cailiao* – 2013. – V. 20. – I. 5. – P. 13-17.
38. Feng, Y. Combined technology for clomazone herbicide wastewater treatment: three-dimensional packed-bed electrochemical oxidation and biological contact degradation / Y. Feng, J. Liu, L. Zhu // *Water Sci. Technol.* – 2013. – V. 68. – I. 1. – P. 257-260.
39. Liu, T. A novel gradient current density output mode for effective electrochemical oxidative degradation of dye wastewater by boron-doped diamond (BDD) anode / T. Liu, D. Miao, G. Liu, Q. Wei, K. Zhou, Z. Yu, L. Ma // *Chemosphere* – 2020. – V. 82. – I. 10. – P. 2085-2097.
40. Chingombe, P. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water / P. Chingombe, B. Saha, R. J. Wakeman // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 297. – I. 2. – P. 434-442.
41. Карнаухов, А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов ; – И-ск. : Наука, 1999. – 469 с.
42. M. J. K. Bashir, J. W. Wong, S. Sethupathi, N. C. Aun, L. J. Wei/ Preparation of Palm Oil Mill Effluent Sludge Biochar for the Treatment of Landfill Leachate // *MATEC Web Conf.* – 2017. – V. 103. – N. 06008. – DOI. 10.1051/mateconf/201710306008.
43. Oumam, M. Comparison of chemical and physical activation processes at obtaining adsorbents from Moroccan oil shale / M. Oumam, A. Abourriche, S. Mansouri, M. Mouiya, A. Benhammou, Y. Abouliatim // *Oil Shale* – 2020. – V. 37. – No. 2. – P. 139–157.
44. Salcedo, M.F. Efficacy of an organically modified bentonite to adsorb 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and prevent its phytotoxicity / M. F. Salcedo, A. Y. Mansilla, S. L. Colman, M. J. Iglesias, V. A. Alvarez, C. A. Casalongué // *J. Environ. Manage.* – 2021. – V. 297. 113427. – DOI. 10.1016/j.jenvman.2021.113427.
45. Li, X. Adsorption of oil from waste water by coal: characteristics and mechanism / X. Li, C. Zhang, J. Liu // *Min. Sci. Technol. (China)* – 2010. – V. 20. – I. 5. – P. 778-781.
46. Ocampo-Pérez, R. Role of pore volume and surface diffusion in the adsorption of aromatic compounds on activated carbon / R. Ocampo-Pérez, R. Leyva-Ramos, M. Sanchez-Polo // *Adsorption* – 2013. - V. 19. P. 945-957.
47. Chingombe, P. Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons / P. Chingombe, B. Saha, R. J. Wakeman // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 302. – I. 2. – P. 408-416.

48. Kim, S. J. Adsorption equilibrium characteristics of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-Dinitrophenol on granular activated carbons / S. J. Kim, W. G. Shim, T. Y. Kim // *Korean J. Chem. Eng.* – 2002. – V. 19. – P. 967-977.
49. Chingombe, P. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon / P. Chingombe, B. Saha, R. J. Wakeman // *Carbon.* – 2005. – V. 43. – I. 15. – P. 3132-3143.
50. Salman, J. M. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon / J. M. Salman, V. O. Njoku, B. H. Hameeda // *Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 174. – I. 1. – P. 41-48.
51. Salman, J. M. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon / J. M. Salman, V. O. Njoku, B. H. Hameed // *Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 174. – I. 1. – P. 33-40.
52. Shaarani, F.W. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenol onto activated carbon derived from agricultural waste / F. W. Shaarani, B. H. Hameed // *Desalination* – 2010. – V. 255. – I. 1-3. – P. 159-164.
53. Cansado, I. P. P. Adsorption of MCPA, 2,4-D and diuron onto activated carbons from wood composites / I. P. P. Cansado, P. A. M. Mourão, J. A. F. L. Gomes // *Ciência & Tecnologia dos Materiais* – 2017. – V. 29. – I. 1. – P. 224-228.
54. Yang, K. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating / K. Yang, J. Peng, C. Srinivasakannan // *Bioresour. Technol.* – 2010. – V. 101. – I. 15. – P. 6163-6169.
55. Njoku, V. O. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption onto coconut shell-activated carbon: isotherm and kinetic modeling / V. O. Njoku, M. Asif, B. H. Hameed // *Desalin. Water. Treat.* – 2015. – V. 55. – I. 1. – P. 132-141.
56. Kim, S. J. A Study of Adsorption Behavior of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid onto Various GACs / S. J. Kim, T. Y. Kim, S. J. Kim // *Korean J. Chem. Eng.* – 2002. – V. 19. – P. 1050-1058.
57. Karri, R. R. Optimal isotherm parameters for phenol adsorption from aqueous solutions onto coconut shell based activated carbon: Error analysis of linear and non-linear methods / R. R. Karri, J. N. Sahu, N. S. Jayakumar // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2017. – V. 80. – P. 472-487.
58. Khosravi, R. Adsorption of gold from cyanide leaching solution onto activated carbon originating from coconut shell—Optimization, kinetics and equilibrium studies / R. Khosravi, A. Azizi, R. Ghaedrahmati // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2017. – V. 54. – P. 464-471.
59. Arena, N. Life Cycle Assessment of activated carbon production from coconut shells / N. Arena, J. Lee, R. Clift // *J. Clean. Prod.* – 2016. – V. 125. – P. 68-77.
60. Ibrahım, N. Evaluation of oil palm fiber biochar and activated biochar for sulphur dioxide adsorption / N. Ibrahım, S. Sethupathi, M. J. K. Bashir, R. Kanthasamy, T. Ahmad // *Sci. Total Environ.* – 2022. – V. 805. 150421. – DOI. 10.1016/j.scitotenv.2021.150421.

61. Djordjević, M. Modified sugar beet pulp and cellulose-based adsorbents as molasses quality enhancers: Assessing the treatment conditions / M. Djordjević, Z. Šereš, N. Maravić, M. Šćiban, D. Šoronja-Simović, M. Djordjević // *LWT* – 2021. – V. 150. 111988. – DOI. 10.1016/j.lwt.2021.111988.
62. Qureshi, U. A. Adsorption of endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants using lignocellulosic biomass-derived porous carbons: A review / U.A. Qureshi, B.H. Hameed, M.J. Ahmed // *J. Water Process Eng.* – 2020. – V. 38. 101380. – DOI. 10.1016/j.jwpe.2020.101380.
63. Xi, J. Efficient Gold Recovery from Cyanide Solution Using Magnetic Activated Carbon / J. Xi, H. Mahandra, Ghahreman A. // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2021. – V. 13. – I. 40. – P. 47642–47649.
64. Barzegar, F. Asymmetric supercapacitor based on activated expanded graphite and pinecone tree activated carbon with excellent stability / F. Barzegar, A. Bello, J. K. Dangbegnon // *Appl. Energy.* – 2017. – V. 207. – P. 417-426.
65. Choi, K.-J. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration / K.-J. Choi, S.-G. Kim, S.-H. Kim // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 151. – I. 1. – P. 38-43.
66. Cazetta, A. L. Thermal regeneration study of high surface area activated carbon obtained from coconut shell: Characterization and application of response surface methodology / A. L. Cazetta, O. P. Junior, A. M. M. Vargas // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2013. – V. 101. – P. 53-60.
67. Sarker, M. Adsorptive removal of herbicides from water over nitrogen-doped carbon obtained from ionic liquid@ZIF-8 / M. Sarker, I. Ahmed, S. H. Jung // *Chem. Eng. J.* – 2017. – V. 323. – P. 203-211.
68. Xi, Y. Adsorption of the herbicide 2,4-D on organopalygorskite / Y. Xi, M. Mallavarapu, R. Naidu. // *Appl. Clay Sci.* – 2010. – V. 49. – I. 3. – P. 255.
69. Tang, L. Rapid adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by iron oxide nanoparticles-doped carboxylic ordered mesoporous carbon / L. Tang, S. Zhang, G.-M. Zeng // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – V. 445. – P. 1-8.
70. Zhong, S. A novel molecularly imprinted material based on magnetic halloysite nanotubes for rapid enrichment of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water / S. Zhong, C. Zhou, X. Zhang // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – V. 276. – P. 58-65.
71. Jung, B. K. Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water with a metal-organic framework / B. K. Jung, Z. Hasan, S. H. Jung // *Chem. Eng. J.* – 2013. – V. 234. – P. 99-105.
72. Gao, Q. Recent advances about metal-organic frameworks in the removal of pollutants from wastewater / Q. Gao, J. Xu, X.-H. Bu // *Coord. Chem. Rev.* – 2019. – V. 378. – P. 17-31.
73. Zhou, M. The removal of bisphenol A from aqueous solutions by MIL-53(Al) and mesostructured MIL-53(Al) / M. Zhou, Y. Wu, J. Qiao // *J. Colloid Interface Sci.* - 2013. – V. 405. – P. 157-163.
74. Seo, Y. S. Adsorptive removal of methylchlorophenoxypropionic acid from water with a metal-organic framework / Y. S. Seo, N. A. Khan, S. H. Jung // *Chem. Eng. J.* – 2015. – V. 270. – P. 22-27.



75. Liu, C. Multifunctional  $\beta$ -cyclodextrin MOF derived porous carbon as efficient herbicides adsorbent and potassium fertilizer / C. Liu, P. Wang, X. Liu, X. Yi, Z. Zhou, D. Liu // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2019. – V. 7. – I. 17. – P. 14479–14489.
76. Shaji A., Zachariah A.K. // *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, Elsevier 2017. P. 197.
77. Paula, F. G. F. D. High value activated carbons from waste polystyrene foams / F. G. F. D. Paula, M. C. M. D. Castro, P. F. R. Ortega, C. Blanco, R. L. Lavall, R. Santamaría // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2018. – V. 267. – P. 181-184.
78. Ahmad, M. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water / M. Ahmad, S. S. Lee, X. Dou // *Bioresour. Technol.* – 2012. – V. 118. – P. 536-544.
79. Chen, Q. Insights into the glyphosate adsorption behavior and mechanism by a  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ @cellulose activated carbon magnetic hybrid / Q. Chen, J. Zheng, Q. Yang, Z. Dang, L. Zhang // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2019. – V. 11. – I. 17. – P. 15478–15488.
80. Colella, L. S. Adsorption Isotherms for Chlorinated Phenols on Activated Carbons / L. S. Colella, P. M. Armenante // *J. Chem. Eng. Data* – 1998. – V. 43. – I. 4. – P. 573-579.
81. Fontecha-Cámara, M. A. Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons / M. A. Fontecha-Cámara, M. V. López-Ramón, L. M. Pastrana-Martínez // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 156. – I. 1-3. – P. 472-477.
82. Furuya, E. G. A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon / E. G. Furuya, H. T. Chang, Y. Miura // *Sep. Purif. Technol.* – 1997. – V. 11. – I. 2. – P. 69-78.
83. Derylo-Marczewska, A. Adsorption of chlorophenoxy pesticides on activated carbon with gradually removed external particle layers / A. Derylo-Marczewska, M. Blachnio, A. W. Marczewski // *Chem. Eng. J.* – 2017. – V. 308. – P. 408-418.
84. Abdel daiem, M. M. Single, competitive, and dynamic adsorption on activated carbon of compounds used as plasticizers and herbicides / M. M. Abdel daiem, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo // *Sci. Total Environ.* – 2015. – V. 537. – P. 335-342.
85. Azhagapillai, P. Surface functionalization methodologies on activated carbons and their benzene adsorption / P. Azhagapillai, A. A. Shoaibi, Chandrasekar S. // *Carbon Lett.* – 2021. – V. 31. – P. 419–426.
86. Cansado, I. P. P. Impact of the use of co-adjuvants agents during chemical activation on the performance of activated carbons in the removal of 4-chloro-2-methyl-phenoxyacetic acid / I. P. P. Cansado, P. A. M. Mourão // *Environ. Technol. Innov.* – 2021. – V 24. – No. 102058.

87. Salomón, Y.L. de O. High-performance removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide in water using activated carbon derived from Queen palm fruit endocarp (*Syagrus romanzoffiana*) / Y. L. de O. Salomón, J. Georjgin, D. S. P. Franco, M. S. Netto, D. G. A. Picilli, E. L. Foletto, L. F. S. Oliveira, G. L. Dotto // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2021. – V. 9. – I. 1. – No. 104911.
88. Kırbıyık, Ç. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of the adsorption of Fe(III) metal ions and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto biomass-based activated carbon by ZnCl<sub>2</sub> activation / Ç. Kırbıyık, A. E. Pütün, E. Pütün, // *Surf. Interfaces.* – 2017. – V. 8. – P. 182-192.
89. Vukčević, M.M Production of activated carbon derived from waste hemp (*Cannabis sativa*) fibers and its performance in pesticide adsorption / M. M. Vukčević, A. M. Kalijadis, T. M. Vasiljević, B. M. Babić, Z. V. Laušević, M. D. Laušević // *Micropor. Mesoporous Mater.* 2015. V. 214. P 156.
90. Li, S. Relationship between biochars' porosity and adsorption of three neutral herbicides from water / S. Li, J. Lü, T. Zhang, Y. Cao, J. Li // *Water Sci Technol* – 2017. – V. 75. – I. 2. – P. 482–489.
91. Sütçü, H. Production and characterization of activated carbons from *Rhododendron ponticum* L. by physical and chemical activation / H. Sütçü // *Biomass Convers* – 2021. – V. 11.– P. 1335–1341.
92. Molina-Sabio, M. Role of chemical activation in the development of carbon porosity / M. Molina-Sabio, F. Rodr'iguez-Reinoso // *Colloid. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* – 2004. – V. 241. – I. 1-3. – P. 15-25.
93. Mandal, S. Mechanistic insights of 2,4-D sorption onto biochar: Influence of feedstock materials and biochar properties / S. Mandal, B. Sarkar, A. D. Igalavithana, Y. S. Ok, X. Yang, E. Lombi, N. Bolan // *Bioresour. Technol.* – 2017. – V. 246. – P. 160-167.
94. Bernal, V. Mechanisms of Methylparaben Adsorption onto Activated Carbons: Removal Tests Supported by a Calorimetric Study of the Adsorbent–Adsorbate Interactions / V. Bernal, L. Giraldo, J. C. Moreno-Piraján // *Molecules* – 2019. – V. 24. – I. 3. – P. 413-433.
95. Gor, G. Yu. Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption / G. Yu. Gor, M. Thommes, K. A. Cychosz, A. V. Neimark // *Carbon* – 2012. – V. 50. – I. 4. – P.1583-1590.
96. Budi, E. Pore structure of the activated coconut shell charcoal carbon / E. Budi, H. Nasbey, B. D. P. Yuniarti, Y. Nurmayatri, J. Fahdiana, A. S. Budi // *AIP Conf Proc.* – 2014. – V. 1617. – I. 1. 130. – DOI. 10.1063/1.4897121.
97. Shinogi, Y. Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products / Y. Shinogi, Y. Kanri // *Bioresour. Technol.* – 2003. – V. 90. – I. 3. – P. 241-247.
98. Allwar A., Hartati R., Fatimah I. / Effect of nitric acid treatment on activated carbon derived from oil palm shell // *AIP Conf. Proc.* – 2017. – V. 1823. – I. 1. – DOI: 10.1063/1.4978202.

99. Bernal, V. Physicochemical Properties of Activated Carbon: Their Effect on the Adsorption of Pharmaceutical Compounds and Adsorbate-Adsorbent Interactions / V. Bernal, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján // *C J. Carbon R.* – 2018. – V. 4. – I. 4. – DOI: 10.3390/c4040062.
100. Lei, B. Control of pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from waste *Zanthoxylum bungeanum* branches for toluene removal in air / B. Lei, H. Xie, S. Chen, B. Liu, G. Zhou // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2020. – V. 27. – P. 27072.
101. Demiral, İ. Enrichment of the surface functional groups of activated carbon by modification method / İ. Demiral, C. Samdan, H. Demiral // *Surf. Interfaces* – 2021. – V. 22. – P. 100873.
102. Li, K. Effect of nitric acid modification on the lead (II) adsorption of mesoporous biochars with different mesopore size distributions / K. Li, , Y. Jiang, , X. Wang, , D. Bai, H. Li, Z. Zheng // *Clean Techn Environ Policy* – 2016. – V. 18. – P. 797.
103. Zakaria, R. Effect of impregnation ratio and activation temperature on the yield and adsorption performance of mangrove based activated carbon for methylene blue removal / R. Zakaria, N.A. Jamalluddin, M.Z. Abu Bakar // *Results Mat.* – 2021. – V. 10. – P. 100183.
104. Du, H. Red dye extracted sappan wood waste derived activated carbons characterization and dye adsorption properties / Du H., Cheng J., Wang M., Tian M., Yang X., Wang Q. // *Diam. Relat. Mater.* – 2020. – V. 102. – P. 107646.
105. Danish M. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application / Danish M., Ahmad T. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2018. – V. 87. – P. 1.
106. Yorgun, S. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with  $H_3PO_4$  / S. Yorgun, D. Yıldız // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2015. – V. 53. – P. 122.
107. Gámiz, B. Understanding Activation Effects on Low-Temperature Biochar for Optimization of Herbicide Sorption / B. Gámiz, K. Hall, K.A. Spokas, L. Cox // *Agronomy*. 2019. V. 9. 588.
108. Spessato, L. KOH-super activated carbon from biomass waste: Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles / L. Spessato, K. C. Bedin, A. L. Cazetta, I. P. A. F. Souza, V. A. Duarte, L. H. S. Crespo, M. C. Silva, R. M. Pontes, V. C. Almeida // *J. Hazard. Mater.* – 2019. – V. 371. – P. 499-505.
109. Huang, G.-g. Activated carbons prepared by the KOH activation of a hydrochar from garlic peel and their CO<sub>2</sub> adsorption performance / G.-g. Huang, Y.-f. Liu, X.-x. Wu, J.-j. Cai // *New Carbon Mater.* – 2019. – V. 34. – P. 247.
110. Oginni, O. Influence of one-step and two-step KOH activation on activated carbon characteristics / O. Oginni, K. Singh, G. Oporto, B. Dawson-Andoh, L. McDonald, E. Sabolsky // *Bioresour. Technol. Rep.* – 2019. – V. 7. – No. 100266.

111. Chen, W. Insight into KOH activation mechanism during biomass pyrolysis: Chemical reactions between O-containing groups and KOH / W. Chen, M. Gong, K. Li, M. Xia, Z. Chen, H. Xiao, Y. Fang, Y. Chen, H. Yang, H. Chen // *Appl. Energy*. – 2020. – V. 278. – No. 115730.
112. Moura, F. C. C. Emerging contaminants removal by granular activated carbon obtained from residual Macauba biomass / Moura F. C. C., Rios R. D. F., Galvão B. R. L. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2018. – V. 25. – P. 26482.
113. Sun, Y. Production of activated carbon by  $K_2CO_3$  activation treatment of cornstalk lignin and its performance in removing phenol and subsequent bioregeneration / Y. Sun, J. Wei, Y. Wang, G. Yang, J. Zhang // *Environ. Technol.* 2010. V. 31. P. 53.
114. Vieira, W.T. Activated carbon from macauba endocarp (*Acrocomia aculeate*) for removal of atrazine: Experimental and theoretical investigation using descriptors based on DFT / W.T. Vieira, M.D. Bispo, S.M. Farias, A. S. V. Almeida, T. L. Silva, M. G. A. Vieira, J. I. Soletti, T. L. Balliano // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2021. – V. 9. – I. 2. – No. 105155.
115. Avelino, F. Microwave-assisted organosolv extraction of coconut shell lignin by Brønsted and Lewis acids catalysts / F. Avelino, K. T. da Silva, M. de S. M. S. Filho // *J. Clean. Prod.* – 2018. – V. 189. – P. 785-769.
116. Li, L. Thermal Stability of Oxygen-Containing Functional Groups on Activated Carbon Surfaces in a Thermal Oxidative Environment / L. Li, X. Yao, H. Li, Z. Liu, W. Ma, X. Liang // *J. Chem. Eng. Japan.* – 2014. – V. 47. – I. 1. – P. 21-27.
117. Rodríguez-Estupiñán, P. Carbonaceous Porous Materials for the Adsorption of Heavy Metals: Chemical Characterization of Oxidized Activated Carbons / P. Rodríguez-Estupiñán, L. Giraldo, J. C. Moreno-Piraján // *Green Adsorbents for Pollutant Removal* – 2018. V. 18. – P. 163-191.
118. Giraldo, L. Calorimetry of Immersion in the Energetic Characterization of Porous Solids / L. Giraldo, P. Rodríguez-Estupiñán, J. C. Moreno-Piraján – 2017. – P. 35-53. – DOI. 10.5772/intechopen.71051.
119. Li, Q. Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight / Q. Li, V. L. Snoeyink, B. J. Mariñas, C. Campos // *Water Res.* – 2003. – V. 37. – I. 20. – P. 4863-4872.
120. Czaplicka, M. The interaction between atrazine and the mineral horizon of soil: a spectroscopic study / M. Czaplicka, H. Barchanska, K. Jaworek, B. Kaczmarczyk // *J. Soils Sediments* – 2018. – V. 18. – P. 827–834.
121. Vukcevic, M. Influence of different carbon monolith preparation parameters on pesticide adsorption / M. Vukcevic, A. Kalijadis, A. Kalijadis, B. Babic, M. Laušević, M. Laušević // *J. Serb. Chem.* – 2013. – V. 78. – I. 10. – P. 1617-1632.

122. Goscianska, J. Removal of 2,4-D herbicide from aqueous solution by aminosilane-grafted mesoporous carbons / J. Goscianska, A. Olejnik // *Adsorption* – 2019. – V. 25. – P. 345–355.
123. Rambabu, K. Nano-activated carbon derived from date palm coir waste for efficient sequestration of noxious 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide / K. Rambabu, J. AlYammahi, G. Bharath, A. Thanigaivelan, N. Sivarajasekar, F. Banat // *Chemosphere* – 2021. – No. 131103.
124. Suo, F. Mesoporous activated carbon from starch for superior rapid pesticides removal / F. Suo, X. Liu, C. Li, M. Yuan, B. Zhang, J. Wang, Y. Ma, Z. Lai, M. Ji, // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2019. – V. 121. – P. 806-813.
125. Derylo-Marczewska, A. Effect of oxygen surface groups on adsorption of benzene derivatives from aqueous solutions onto active carbon samples / A. Derylo-Marczewska, B. Buczek, A. Swiatkowski // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257. – I. 22. – P. 9466-9472.
126. Derylo-Marczewska, A. Phenoxyacid pesticide adsorption on activated carbon – Equilibrium and kinetics / A. Derylo-Marczewska, M. Blachnio, A. W. Marczewski // *Chemosphere* – 2019. – V. 214. – P. 349-360.
127. Ion, A. C. Study on phenol adsorption from aqueous solutions on exfoliated graphitic nanoplatelets / A. C. Ion, A. Alpatova, I. Ion // *Mater. Sci. Eng. B* – 2011. – V. 176. – I. 7. – P. 588-595.
128. Derylo-Marczewska, A. Studies of adsorption equilibria and kinetics of o-, m-, p-nitro- and chlorophenols on microporous carbons from aqueous solutions / A. Derylo-Marczewska, K. Mirosław, A. W. Marczewski // *Adsorption* – 2010. – V. 16. – P. 359-375.
129. Anbia, M., Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions using carbon nanoporous adsorbent coated with polymer / M. Anbia, A. Ghaffari // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – V. 255. – I. 23. – P. 9487-9492.
130. Zhao, J. Adsorption of Herbicide onto Fly Ash Sample from Aqueous Solution / J. Zhao, A. Wang, X. Li, X. Wang // *J. Adv. Mater. Res.* – 2014. – V. 955-959. – P. 2118-2122.
131. Jain, S. Adsorption of Phenol and Substituted Chlorophenols from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Jackfruit (*artocarpus heterophyllus*) Peel-Kinetics and Equilibrium Studies / S. Jain, R. V. Jayaram // *Separ. Sci. Tech.* – 2007. – V. 42. – I. 9. – P. 2019-2032.
132. Kuśmierk, K. Adsorption of 2,4-dichlorophenol and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions on carbonaceous materials obtained by combustion synthesis / K. Kuśmierk, M. Szala, A. Świątkowski // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2016. – V. 63. – P. 371-378.
133. Njoku, V.O. Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption / V. O. Njoku, B. H. Hameed // *Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 173. – I. 2. – P. 391-399.
134. Belmouden, M. Adsorption characteristics of a phenoxy acetic acid herbicide on activated carbon / M. Belmouden, A. Assabbane, Y. A. Ichou // *J. Environ. Monit.* – 2000. – V. 2. – I. 3. – P. 257-260.

135. Fijolek, L. The influence of active carbon contaminants on the ozonation mechanism interpretation / L. Fijolek, J. Świetlik, M. Frankowski // *Sci. Rep.* – 2021. 11. 9934. – DOI. 10.1038/s41598-021-89510-y.
136. Wagner, R. Adsorption of organic molecules on carbon surfaces: Experimental data and molecular dynamics simulation considering multiple protonation states / R. Wagner, S. Bag, T. Trunzer, P. Fraga-García, W. Wenzel, S. Berensmeier, M. Franzreb // *J. Colloid Interface Sci.* – 2021. – V. 589. – P. 424-437.
137. Pastrana-Martínez, L. M. Batch and column adsorption of herbicide fluroxypyr on different types of activated carbons from water with varied degrees of hardness and alkalinity / L. M. Pastrana-Martínez, M. V. López-Ramón, M. A. Fontecha-Cámara // *Water Res.* – 2010. – V. 44. – I. 3. – P. 879-885.
138. Moreno-Castilla, C. Competitive adsorption of the herbicide fluroxypyr and tannic acid from distilled and tap water on activated carbons and their thermal desorption / C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, L. M. Pastrana-Martínez // *Adsorption* – 2012. – V. 18. – P. 173-179.
139. Foo, K. Y. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process / K. Y. Foo, B. H. Hameed // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – V. 175. – I. 1-3. – P. 1-11.
140. Ova, D. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions via adsorption in the presence of biological contamination / D. Ova, B. Ovez // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2013. – V. 1. – I. 4. – P. 813-821.
141. Chen, K.-L. Adsorption of sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics in high organic content soils / K.-L. Chen, L.-C. Liu, W.-R. Chen // *Environ. Pollut.* – 2017. – V. 231. – P. 1. – P. 1163-1171.
142. Li, H. Carbon tubes from biomass with prominent adsorption performance for paraquat / H. Li, H. Qi, M. Yin, Y. Chen, Q. Deng, S. Wang // *Chemosphere* – 2021. – V. 262. – No. 127797.
143. Wu, P. Yuanyuan Tang, Adsorption mechanisms of five bisphenol analogues on PVC microplastics / P. Wu, Z. Cai, H. Jin // *Science of The Total Environment.* – 2019. – V. 650. – P. 1. – P. 671-678.
144. Jafari, M. Experimental design for the optimization of paraquat removal from aqueous media using a fixed-bed column packed with Pinus Eldarica stalks activated carbon / M. Jafari, M.R. Rahimi, A. Asfaram, M. Ghaedi, H. Javadian // *Chemosphere* – 2021. – No. 132670.
145. Hadi, S. Fabrication of activated carbon from pomegranate husk by dual consecutive chemical activation for 4-chlorophenol adsorption Hadi S., Taheri E., Amin M.M., Fatehizadeh A., Lima E.C. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2021. – V. 28. – P. 13919.
146. Wang, Y. Activated carbon derived from waste tangerine seed for the high-performance adsorption of carbamate pesticides from water and plant / Y. Wang, S.-l. Wang, T. Xie, J. Cao // *Bioresource Technology.* – V. 316, 2020, 123929.

147. Pastrana-Martínez, L.M. Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluroxypyr on activated carbon fibers and cloth at different pH values / L.M. Pastrana-Martínez, M.V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 331. – I. 1. – P. 2-7.
148. Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials / C. Moreno-Castilla // *Carbon* – 2004. – V. 42. – I. 1. – P. 83-94.
149. Garrison, S. On Points of Zero Charge / S. Garrison // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – V. 32. – I. 19. – P. 2815.
150. Hameed, B. H. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones / B.H. Hameed, J.M. Salman, A.L. Ahmad // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 163. – I. 1. – P. 121-126.
151. Kearns, J. P. 2,4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and comparison with commercial activated carbon literature data / J. P. Kearns, L. S. Wellborn, R. S. Summers // *Water Res.* – 2014. – V. 62. – P. 20-28.
152. Ania, C.O. Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions / C.O. Ania, F. Béguin // *Water Res.* – 2007. – V. 41. – I. 15. – P. 3372-3380.
153. Blachnio, M. Activated Carbon from Agricultural Wastes for Adsorption of Organic Pollutants / Blachnio M., Derylo-Marczewska A., Charmas B., Zienkiewicz-Strzalka M., Bogatyrov V., Galaburda M. // *Molecules.* – 2020. – V. 25. – I. 21. – No. 5105.
154. Moreno-Castilla, C. Activated carbon cloth as adsorbent and oxidation catalyst for the removal of amitrole from aqueous solution / C. Moreno-Castilla, M. A. Fontecha-Cámara, M. A. Álvarez-Merino // *Adsorption* – 2011. – V. 17. – P. 413-419.
155. Wang, L. Dispersion-induced structural preference in the ultrafast dynamics of diphenyl ether / L. Wang, S. Zhang, Y. Wangaband // *RSC Advances* – 2020. – I. 31. – P. 18093-18098.
156. Melo, L. P. Simultaneous analysis of parabens in cosmetic products by stir bar sorptive extraction and liquid chromatography / L. P. Melo, M. E. C. Queiroz // *J. Sep. Sci.* – 2010. – V. 33. – I. 12. – P. 1849-1855.
157. Georjgin, J. Transforming shrub waste into a high-efficiency adsorbent: Application of *Physalis peruvian* chalice treated with strong acid to remove the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide / J. Georjgin, D. S. P. Franco, M. S. Netto, D. Allasia, E. L. Foletto, L. F. S. Oliveira, G. L. Dotto // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2021. – V. 9. – I. 1. – No. 104574.
158. Sengul, M. Y. ReaxFF Molecular Dynamics Study on the Influence of Temperature on Adsorption, Desorption, and Decomposition at the Acetic Acid/Water/ZnO(10 $\bar{1}$ 0) Interface Enabling Cold Sintering / M. Y. Sengul, C. A. Randall, A. C. T. V. Duin // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2018. – V. 10. – I. 43. – P. 37717-37724.

159. Derylo-Marczewska, A. Adsorption of selected herbicides from aqueous solutions on activated carbon / A. Derylo-Marczewska, M. Blachnio, A. W. Marczewski // *J. Therm. Anal.* – 2010. – V. 101. – P. 785-794.
160. Herrera-García, U. Activated Carbon from Yam Peels Modified with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Aqueous Solution / U. Herrera-García, J. Castillo, D. Patiño-Ruiz, R. Solano; A. Herrera // *Water*. – 2019. – V. 11. – I. 11. – P. 2342.
161. Marczewski, A. W. Adsorption equilibrium and kinetics of selected phenoxyacid pesticides on activated carbon: effect of temperature / A. W. Marczewski, M. Seczkowska, A. Derylo-Marczewska // *Adsorption* – 2016. – V. 22. – P. 777-790.
162. Mohan D. Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste / D. Mohan, V. K. Gupta, S. K. Srivastava, S. Chander // *Colloid Surf.* – 2001. – V. 177. – I. 2-3. – P. 169-181.
163. Chen, J. P. Equilibrium and Kinetics of Metal Ion Adsorption onto A Commercial H-Type Granular Activated Carbon: Experimental and Modeling Studies / J. P. Chen, M. Lin // *Water Res.* 2001. V. 35. I. 10. – P. 2385-2394.
164. Shukla, A. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water / A. Shukla, Y.-H. Zhang, P. Dobey, J. L. Margrave, S. S. Shukla // *J. Hazard. Mater.* – 2002. – V. 95. – I. 1-2. – P. 137-152.
165. Lam, S. S. Microwave pyrolysis with steam activation in producing activated carbon for removal of herbicides in agricultural surface water / S. S. Lam, M. H. Su, W. L. Nam, D. S. Thoo, C. M. Ng, R. K. Liew, P. N. Y. Yek, N. L. Ma, D. V. N. Vo // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2018. – V. 58. – I. 2. – P. 695-703.
166. Deokar, S. K. Adsorptive removal of diuron on biomass ashes: a comparative study using rice husk ash and bagasse fly ash as adsorbents / S. K. Deokar, D. Singh, S. Modak, S. A. Mandavgane, B. D. Kulkarni // *Carbon* – 2016. – V. 57. – I. 47. – P. 22378-22391.
167. Moreno-Castilla, C. Competitive adsorption of the herbicide fluroxypyr and tannic acid from distilled and tap water on activated carbons and their thermal desorption / C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, L. M. Pastrana-Martínez // *Adsorption* – 2012. – V. 18. – P. 173-179.
168. Olenin, S. Recommendations on methods for the detection and control of biological pollution in marine coastal waters / S. Olenin, M. Elliott, I. Bysveen // *Mar. Pollut. Bull.* – 2011. – V. 62. – I. 12. – P. 2598-2604.
169. Baup, S. Adsorption of Pesticides onto Granular Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Experiments / S. Baup, C. Jaffre, D. Wolbert // *Adsorption* – 2000. – V. 6. – P. 219-228.



170. Komiyama, H. Surface diffusion in liquid-filled pores / H. Komiyama, J. M. Smith // *AICHE J.* – 1974. – V. 20. – I. 6. – P. 1110-1117.
171. Al Duri, B. “Adsorption Modelling and Mass Transfer,” Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters, Ch. 7, CRC Press 1996. pp. 133–173.
172. Nevskaja, D. M. Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol–aniline mixtures from water / D. M. Nevskaja, E. Castillejos-Lopez, A. Guerrero-Ruiz // *Carbon* – 2004. – V. 42. – I. 3. – P. 653-665.
173. Li, L. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution / L. Li, P. A. Quinlivan, D. R. U. Knappe // *Carbon* – 2002. – V. 40. – I. 12. – P. 2085-2100.
174. Saruchi, V. K. Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and  $Pb^{+2}$  ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger / Saruchi, V. K. // *Arab. J. Chem.* – 2019. – V. 12. – I. 3. – P. 316.
175. Gupta, V. K. Potential of activated carbon from waste rubber tire for the adsorption of phenolics: Effect of pre-treatment conditions / V. K. Gupta, A. Nayak, S. Agarwal, I. Tyagi // *J. Colloid Interface Sci.* – 2014. – V. 417. – P. 420-430.
176. Azimi, S. Dendrimer-reinforced sol-gel based hollow fiber solid-phase microextraction for citalopram determination using response surface methodology / S. Azimi, Z. Es’haghi, G. R. Bardajee // *J. Sep. Sci.* – 2017. – V. 40. – I. 10. – P. 2246–2252.
177. Edet, U.A. Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Modeling of the Adsorption of Phosphates from Model Wastewater Using Recycled Brick Waste / U. A. Edet, A. O. Ifelebuegu // *Processes* – 2020. – V. 8. – I. 6. 665. – DOI 10.3390/pr8060665.
178. Плаксин, Г. В. Углеродные материалы семейства Сибунит и некоторые методы регулирования их свойств / Г. В. Плаксин, О. Н. Бакланова, А. В. Лавренов // *Х. Т. Т.* – 2014. – № 6. – С. 26-32.
179. Yermakov, Y. I. New carbon material as support for catalysts / Y. I. Yermakov, V. F. Surovikin, G. V. Plaksin, V. A. Semikolenov, V. A. Likholobov, L. V. Chuvilin, S. V. Bogdanov // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1987. – V. 33. – No. 2. – P. 435-440.
180. Плаксин, Г. В. Пористые углеродные материалы типа сибунита / Г. В. Плаксин // *Химия в интересах устойчивого развития* – 2001. – № 9. – С. 609-620.
181. Likholobov V.A., Luzyanina L.S. / Study characteristics of the porous carbon material Sibunit™ trademark for the production of medical sorbents // *AIP Conference Proceedings* – 2019. – V. 2143. – I. 1. – N. 020045. – DOI. 10.1063/1.5122944.
182. Веденяпина, М. Д. Адсорбция салициловой кислоты на Сибуните / М. Д. Веденяпина, А. А. Веденяпин, А. Л. Лapidус, А. К. Ракишев, Д. Е. Цаплин // *Х. Т. Т.* – 2018. – № 3. – С. 41-46.

183. Pozhidaev, Yu. N. Modified carbon sorbents for recovering platinum(IV) / Yu. N. Pozhidaev, O. V. Lebedeva, E. I. Sipkina // *Theor. Found. Chem. Eng.* – 2014. – V. 48. – P. 497–501.
184. Brancato, V. Synthesis and Characterization of Graphite Composite Foams for Oil Spill Recovery Application / V. Brancato, E. Piperopoulos, E. Mastronardo, L. Calabrese, C. Milone, E. Proverbio // *J. Compos. Sci.* – 2020. – V. 4. – I. 4. 154. – DOI. 10.3390/jcs4040154.
185. Wang, G. Sorption and regeneration of magnetic exfoliated graphite as a new sorbent for oil pollution / G. Wang, Q. Sun, Y. Zhang // *Desalination* – 2010. – V. 263. – I. 1-3. – P. 183-188.
186. Murugan, P. Recent trends in the applications of thermally expanded graphite for energy storage and sensors – a review / P. Murugan, R. D. Nagarajan, B. H. Shetty, M. Govindasamy, A. K. Sundramoorthy // *Nanoscale Adv.* – 2021. – DOI. 10.1039/D1NA00109.
187. Nyssanbayeva, G. Preparation of Expanded Graphite Using a Thermal Method / G. Nyssanbayeva, K. Kudaibergenov, Y. Ongarbayev, Z. Mansurov, R. Di Capua // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* – 2018. 323. 012012. – DOI: 10.1088/1757-899X/323/1/012012.
188. Hou, B. Rapid preparation of expanded graphite at low temperature / B. Hou, H.-j. Sun, T.-j. Peng, X.-y. Zhang, Y.-z. Ren // *New Carbon Mater.* – 2020. – V. 35. – I. 3.– P. 262.
189. Yavari, S. Degradation of imazapic and imazapyr herbicides in the presence of optimized oil palm empty fruit bunch and rice husk biochars in soil / S. Yavari, N. B. Sapari, A. Malakahmad, S. Yavari // *J. Hazard. Mater.* – 2019. – V. 366. – P. 636-642.
190. Smith, J. L. The effect of young biochar on soil respiration / J. L. Smith, H. P. Collins, V. L. Bailey // *Soil. Biol. Biochem.* – 2010. –V. 42. – I. 12. – P. 2345-2347.
191. Woolf, D. Greenhouse Gas Inventory Model for Biochar Additions to Soil / D. Woolf, J. Lehmann, S. Ogle, A. W. Kishimoto-Mo, B. McConkey, J. Baldock // *Environ. Sci. Technol.* – 2021. – V. 55. – I. 21. – P. 14795–14805.
192. Liu, K. Mechanism of the effect of pH and biochar on the phytotoxicity of the weak acid herbicides imazethapyr and 2,4-D in soil to rice (*Oryza sativa*) and estimation by chemical methods / K. Liu, Y. He, S. Xu, L. Hu, K. Luo, X. Liu, M. Liu, X. Zhou, L. Bai // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2018. – V. 161. – P. 602-609.
193. Khorram, M. S. Reduced mobility of fomesafen through enhanced adsorption in biochar-amended soil / M. S. Khorram, Y. Wang, X. Jin, H. Fang, Y. Yu // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2015. – V. 34. – P. 1258-1266.
194. Zheng, W. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides / W. Zheng, M. Guo, T. Chow, D. N. Bennett, N. Rajagopalan // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – V. 181. – I. 1–3. – P. 121-126.

195. Wei, L. Biochar characteristics produced from rice husks and their sorption properties for the acetanilide herbicide metolachlor / L. Wei, Y. Huang, Y. Li // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2017. – V. 24. – P. 4552–4561.
196. Bratek, W. Characteristics of activated carbon prepared from waste PET by carbon dioxide activation / W. Bratek, A. Świątkowski, M. Pakuła, S. Biniak, M. Bystrzejewski, R. Szmigielski // *J. Anal. Appl. Pyrolysis* – 2013. – V. 100. – P. 192-198.
197. Castro, C. S. D. Mesoporous activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) waste: pollutant adsorption in aqueous solution / C. S. D. Castro, L. N. Viau, J. T. Andrade, T. A. P. Mendonça, M. Gonçalves // *New J. Chem.* – 2018. – V. 42. – P. 1461.
198. Chan, O.S. Single and multicomponent acid dye adsorption equilibrium studies on tyre demineralised activated carbon / O. S. Chan, W. H. Cheung, G. McKay // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 191. – P. 162-170.
199. Savoldelli, J. Breaking down polystyrene through the application of a two-step thermal degradation and bacterial method to produce usable byproducts / J. Savoldelli, D. Tomback, H. Savoldelli // *J. Waste Manag.* – V. 60. – 2017. – P. 123-126.
200. Huang, L. Intrinsic adsorption properties of raw coal fly ash for quinoline from aqueous solution: kinetic and equilibrium studies / L. Huang, C. Cao, D. Xu, Q. Guo, F. Tan, // *SN Appl. Sci.* – 2019. – V. 1. – No. 1090.
201. Solomon, V. R. Quinoline as a Privileged Scaffold in Cancer Drug Discovery / V. R. Solomon, H. Lee // *Curr. Med. Chem.* – 2011. – V. 18. – I. 10. – P. 1488 – 1508.
202. Zhang, M. Tunable AIEE fluorescence constructed from a triphenylamine luminogen containing quinoline – application in a reversible and tunable pH sensor / M. Zhang, W. Yang, T. Gong, W. Zhou, R. Xue // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – V. 19. – P. 21672-21682.
203. Ghosh, R. K. Singh, N. Adsorption–desorption of metolachlor and atrazine in Indian soils: effect of fly ash amendment / R. K. Ghosh, N. Singh // *Environ Monit Assess* – 2013. – V. 185. – P. 1833–1845.
204. Khan, M. A. Using a multi-dimensional approach for catchment scale herbicide pollution assessments / M. A. Khan, F. B. Costa, O. Fenton, P. Jordan, C. Fennell, P.-E. Mellander // *Sci. Total Environ.* – 2020. – V. 747. 141232. – DOI. 10.1016/j.scitotenv.2020.141232.
205. Rao, C. S. Fly Ash and Its Utilization in Indian Agriculture: Constraints and Opportunities / C. S. Rao, C. S. Lakshmi, V. Tripathi, R. K. Dubey, Y. S. Rani, B. Gangaiah ; Springer, Singapore, 2019. – P. 168.
206. Deokar, S. K. Batch and packed bed techniques for adsorptive aqueous phase removal of selected phenoxyacetic acid herbicide using sugar industry waste ash. / S. K. Deokar, P. G. Theng, S. A. Mandavgane // *Int. J. Chem. React.* – 2020. – V. 18. – I. 12. 20200084. – DOI. 10.1515/ijcre-2020-0084.

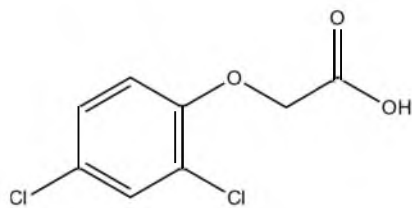
207. Gupta, V. K. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113 / V. K. Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal, A. Nayak // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – V. 186. – I. 1. – P. 891-901.
208. Gómez-Gualdrón, D. A. Evaluating topologically diverse metal–organic frameworks for cryo-adsorbed hydrogen storage / D. A. Gómez-Gualdrón, Y. J. Colón, X. Zhang, T. C. Wang, Y.-S. Chen, J. T. Hupp, T. Yildirim, O. K. Farha, J. Zhang, R. Q. Snurr // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – V. 9. – I. 10. – P. 3279-3289.
209. Gao, Q. Recent advances about metal–organic frameworks in the removal of pollutants from wastewater / Q. Gao, J. Xu, X.-H. Bu // *Coord. Chem. Rev.* – 2019. – V. 378. – P. 17-31.
210. Parent, L. R. Pore Breathing of Metal–Organic Frameworks by Environmental Transmission Electron Microscopy / L. R. Parent, C. H. Pham, J. P. Patterson, M. S. Denny, Jr., S. M. Cohen, N. C. Gianneschi, F. Paesani // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – I. 40. – P. 13973–13976.
211. Веденяпина, М. Д. Углеродный материал из поливинилхлорида как адсорбент 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты / М. Д. Веденяпина, А. А. Веденяпин, А. Л. Лапидус, Ю. Г. Кряжев, Е. А. Райская, С. А. Кулайшин // *Х. Т. Т.* – 2017. – № 4. – С. 36-41.
212. Кулайшин, С. А. Адсорбция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на мезопористом материале на основе технического углерода / С. А. Кулайшин, М. Д. Веденяпина, Е. А. Райская, О. Б. Бельская, Ю. Г. Кряжев // *Физикохимия поверхности и защита материалов* – 2021. – Т. 57. – № 3. – С. 240-248.
213. Isaeva, V. I. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in an aqueous medium on nanoscale MIL-53(Al) type materials / V. I. Isaeva, M. D. Vedenyapina, S. A. Kulaishin, A. A. Lobova, V. V. Chernyshev, G. I. Kapustin, O. P. Tkachenko, V. V. Vergun, D. A. Arkhipov, V. D. Nissenbaum, L. M. Kustov // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48. – I. 40. – P. 15091-15104.
214. Веденяпина, М. Д. Адсорбция 2,4-Дихлорфеноксиуксусной кислоты на активированных углях / М. Д. Веденяпина, Л. Р. Шарифуллина, С. А. Кулайшин, А. А. Веденяпин, А. Л. Лапидус // *Х. Т. Т.* – 2017. – № 2. – С. 51-57.
215. Aktar, J. Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management, 1 - Batch adsorption process in water treatment / J. Aktar ; Academic Press – 2021. – P. 1-24.
216. Kosmulski, M. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update / M. Kosmulski // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2018. – V. 251. – P. 115-138.
217. Marković, M. Adsorption of the mycotoxin zearalenone by clinoptilolite and phillipsite zeolites treated with cetylpyridinium surfactant / M. Marković, A. Daković, G. E. Rottinghaus, M. Kragović, A. Petković, D. Krajišnik, J. Milić, M. Mercurio, B. D. Gennaro // *Colloids Surf. B.* – 2017. – V. 151. – P. 324-332.

218. Apostol, L. C. Removal of Erythrosine B dye from water effluents using crop waste pumpkin seed hulls as adsorbent / L. C. Apostol, C. Ghinea, M. Alves, M. Gavrilescu // *Desalination Water Treat.* – 2015. – V. 57. – I. 47. – P. 22585-22608.
219. Oluyinka, O. A. Microwave and fusion techniques for the synthesis of mesoporous zeolitic composite adsorbents from bagasse fly ash: sorption of p-nitroaniline and nitrobenzene / O. A. Oluyinka, A. V. Patel, B. A. Shah, I. B. Maryam // *Appl. Water Sci.* – 2020. – V. 10. – A. 236.
220. Miyittah, M. K. Suitability of Two Methods for Determination of Point of Zero Charge (PZC) of Adsorbents in Soils / M. K. Miyittah, F. W. Tsyawo, K. K. Kumah, C. D. Stanley, J. E. Rechcigl // *Commun. Soil Sci. Plan.* – 2016. – V. 47. – I. 1. – P. 101–111.
221. Mosai, A. K. The Recovery of Rare Earth Elements (REEs) from Aqueous Solutions Using Natural Zeolite and Bentonite / A. K. Mosai, L. Chimuka, E. M. Cukrowska, I. A. Kotzé, H. Tutu // *Water Air Soil Pollut.* – 2019. – V. 230. – P. 188.
222. Dávila-Jiménez, M. M. Preparation, characterization, and application of TiO<sub>2</sub>/Carbon composite: Adsorption, desorption and photocatalysis of Gd-DOTA / M. M. Dávila-Jiménez, M. P. Elizalde-González, M. A. Guerrero-Morales, J. Mattusch // *Process. Saf. Environ.* – 2018. – V. 120. – P. 195-205.
223. Кулайшин, С.А. Адсорбция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на гранулированном активированном угле / С. А. Кулайшин, М. Д. Веденяпина, Л. Р. Шарифуллина // *Х. Т. Т.* – 2020. – № 1. – С. 63-70.
224. Качала, В. В. Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии / В. В. Качала, Л. Л. Хемчян, А. С. Кашин, Н. В. Орлов, А. А. Грачев, С. С. Залесский, В. П. Анаников // *Успехи химии* – 2013. – Т. 82. – С. 648-685.
225. Кашин, А. С. Формирование наноразмерных покрытий и наночастиц металлов путем магнетронного распыления и их исследование методом сканирующей электронной микроскопии / А. С. Кашин, В. П. Анаников // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2011. – №. 12. – С. 2551.
226. Li, T. Isothermal characteristics of methane adsorption and changes in the pore structure before and after methane adsorption with high-rank coal / T. Li, C. Wu, Z. Wang // *Energy Explor. Exploit.* – 2020. – V. 38. – I. 5. – P. 1409-1427.
227. Mishra, V. Zn (II) Ion Biosorption onto Surface of Eucalyptus Leaf Biomass: Isotherm, Kinetic, and Mechanistic Modeling / V. Mishra, C. Balomajumder, V. K. Agarwal // *Clean Soil Air Water* – 2010. – V. 38. – I. 11. – P. 1062-1073.

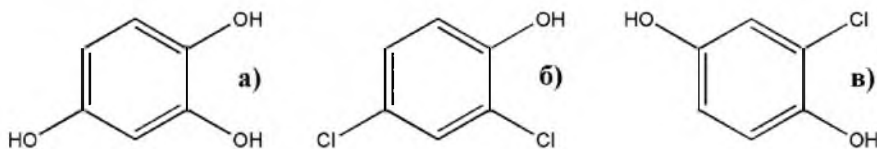
228. Ahmad, A. A. Effect of preparation conditions of activated carbon from bamboo waste for real textile wastewater / A. A. Ahmad, B. H. Hameed // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – V. 173. – I. 1-3. – P. 487-493.
229. Yang, J. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal / J. Yang, K. Qiu // *Chem. Eng. J.* – 2010. – V. 165. – I. 1. – P. 209-217.
230. Şencan, A. Investigation of the Changes in Surface Area and FT-IR Spectra of Activated Carbons Obtained from Hazelnut Shells by Physicochemical Treatment Methods / A. Şencan, M. Kılıç // *H. P. C. J. Chem* – 2015. – ID. 651651. – DOI. 10.1155/2015/651651.
231. Nabais, J. M. V. Production of activated carbons from almond shell / J. M. V. Nabais, C. E. C. Laginhas, P. J. M. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott // *Fuel Proc. Technol.* – 2011. – V. 92. – I. 2. – P. 234-240.
232. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич ; - М. : МГУ, 2012. 54 с.
233. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Ведстер, Д. Кимл ; - Пер. с англ. проф. д.х.н. Сергеева Н.М. и к.х.н. Тарасевича ; М. : Бином, 2011. 560 с.
234. Shahwan, T. Lagergren equation: Can maximum loading of sorption replace equilibrium loading? / T. Shahwan // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2015. – V. 96. – P. 172-176.
235. Shahwan, T. Sorption kinetics: Obtaining a pseudo-second order rate equation based on a mass balance approach / T. Shahwan // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2014. – V. 2. – I. 2. – P. 1001-1006.
236. Coelho, E. R. C. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) micropollutant herbicide removing from water using granular and powdered activated carbons: a comparison applied for water treatment and health safety / E. R. C. Coelho, G. M. de Brito, L. L. Frasson, M. A. Schettino, J. C. C. de Freitas // *J. Environ. Sci. Health – Part B* – 2019. – V. 55. – I. 4. – P. 361-375.
237. Mohammad-pajooh, E. Removal of inert COD and trace metals from stabilized landfill leachate by granular activated carbon (GAC) adsorption / E. Mohammad-pajooh, A. E. Turcios, G. Cuff, D. Weichgrebe, K.-H. Rosenwinkel, M. D. Vedenyapina, L. R. Sharifullina // *J. Environ. Manage* – 2018. – V. 228. – P. 189-196.
238. Netskina, O. V. Removal of 1,2-dichlorobenzene from water emulsion using adsorbent catalysts and its regeneration / O. V. Netskina, E. S. Tayban, Moiseenko, A. P. Komova, O. V. Mukha, S. A. Simagina, V. I. // *J. Hazard. Mater.* – 2015. – V. 285. – P. 84-93.
239. Веденяпина, М. Д. Адсорбция 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты и феноксисукусной кислоты на Сибуните / М. Д. Веденяпина, А. А. Веденяпин, А. Л. Лапидус, Е. Д. Стрельцова, С. А. Кулайшин, Л. Р. Шарифуллина // *X. T. T.* – 2018. – №. 1. – С. 55-58.

240. Yot, P. G. Metal–organic frameworks as potential shock absorbers: the case of the highly flexible MIL-53(Al) / P. G. Yot, Z. Boudene, J. Macia, D. Granier, L. Vanduyfhuys, T. Verstraelen, V. Van Speybroeck, T. Devic, C. Serre, G. Ferrey, N. Stock, G. Maurin // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – I. 67. – P. 9462-9464.
241. Saifutdinov, B. R. Study of selective adsorption of aromatic compounds from solutions by the flexible MIL-53(Al) metal-organic framework / B. R. Saifutdinov, V. I. Isaeva, E. V. Alexandrov, L. M. Kustov // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2015. – V. 64. – P. 1039-1048.
242. Pi, Y. Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs) / Y. Pi, X. Li, Q. Xia, J. Wu, Y. Li, J. Xiao, Z. Li. // *Chem. Eng. J.* – 2018. – V. 337. – P. 351-371.
243. Wittmann, T. Enhancing the Water Stability of Al-MIL-101-NH<sub>2</sub> via Postsynthetic Modification / T. Wittmann, R. Siegel, N. Reimer, W. Milius, N. Stock, J. Senker // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 21. – I. 1. – P. 314-323.
244. Kearley, G. J. Neutron Applications in Materials for Energy / G. J. Kearley, V. K. Peterson ; Springer, Cham, 2015. – P. 306. Kearley, G. J. Neutron Applications in Materials for Energy / G. J. Kearley, V. K. Peterson ; Springer, Cham, 2015. – P. 306.
245. Serra-Crespo, P. Synthesis and Characterization of an Amino Functionalized MIL-101(Al): Separation and Catalytic Properties / P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23. – I. 10. – P. 2565-2572.
246. Исаева, В. И. Роль пористой структуры и функциональных групп металл-органических каркасов типа MIL и углеродных материалов в адсорбции 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты / В. И. Исаева, С. А. Кулайшин, М. Д. Веденяпина, В. В. Чернышев, Г. И. Капустин, В. В. Вергун, Л. М. Кустов // *Известия академии наук. Серия химическая* – 2021. – №. 1. – С. 67-74.
247. Fontecha-Cámara, M. Á. Temperature Dependence of Herbicide Adsorption from Aqueous Solutions on Activated Carbon Fiber and Cloth / M. Á. Fontecha-Cámara, M. V. López-Ramón, M. A. Álvarez-Merino // *Langmuir* – 2006. – V. 22. – I. 23. – P. 9586-9590.

**ПРИЛОЖЕНИЕ 6.1 Структурные формулы соединений указанных в литературном обзоре**

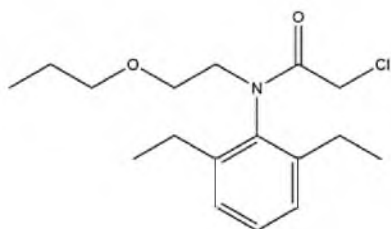


**Рис. 1.** 2,4-Д

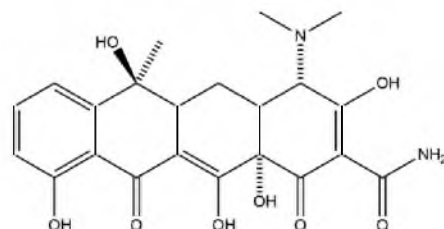


**Рис. 2.** Продукты распада 2,4-Д в водной среде при нормальных условиях:

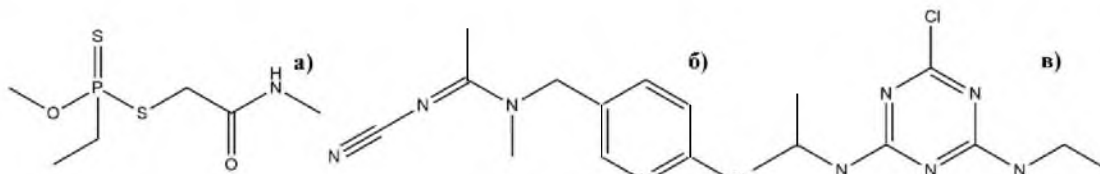
а) 1,2,4-бензолтриол, б) 2,4-дихлорфенол, в) хлоргидрохинон



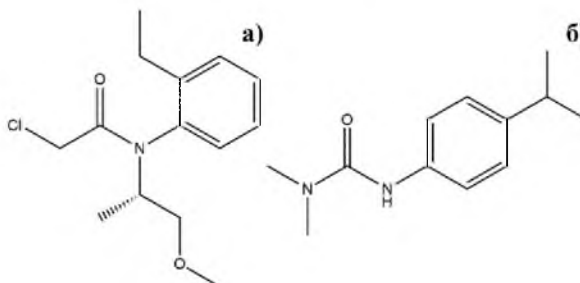
**Рис. 3** Претилахлор



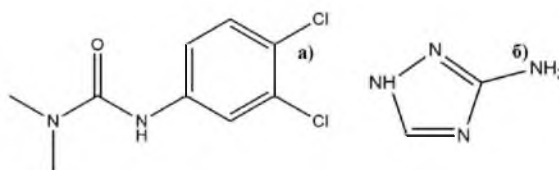
**Рис. 4** Тетрациклин



**Рис. 5** а) Диметоат, б) Ацетамиприд, в) Атразин

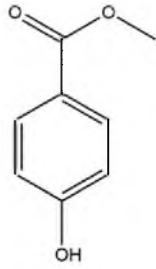


**Рис. 6** а) Метолахлор, б) Изопротурон

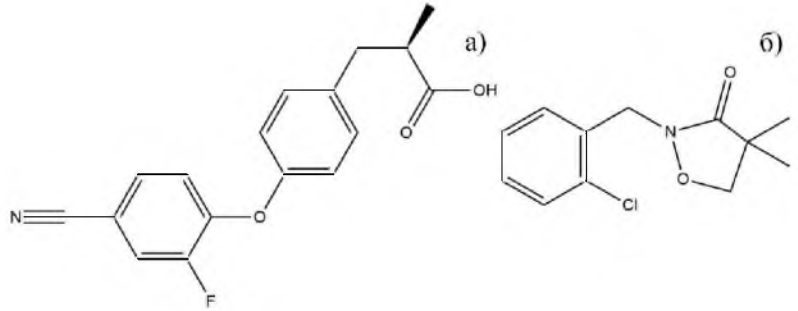


**Рис. 7.** а) – Диурон и б) – Амитрол

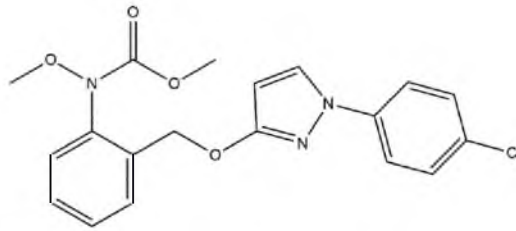




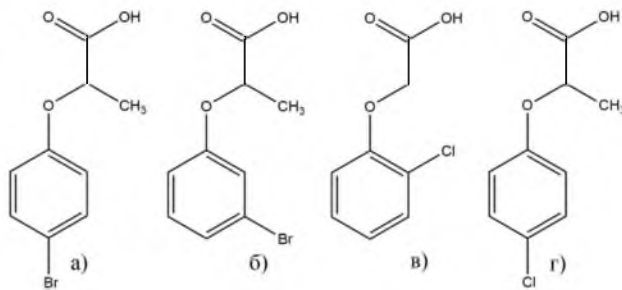
**Рис. 8** Метилпарабен



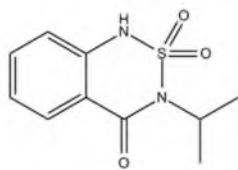
**Рис. 9** а) Цигалофоп, б) Кломазон



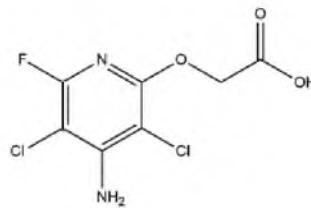
**Рис. 10** Пираклостробин



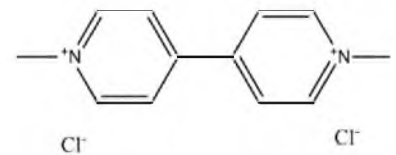
**Рис. 11** а) 4-бромфеноксипропионовая кислота; б) 3-бромфеноксипропионовая кислота; в) 2-хлорфеноксипропионовая кислота; г) 4-хлорфеноксипропионовая кислота



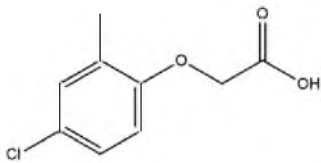
**Рис. 12** Бентазон



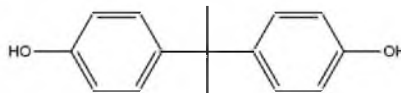
**Рис. 13** Флуороксибир



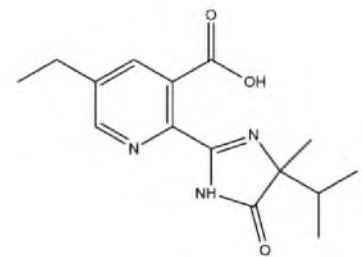
**Рис. 14** Паракват



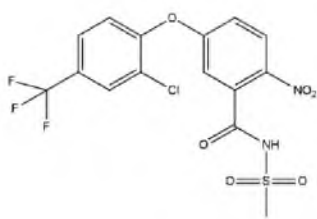
**Рис. 15** МЦПА



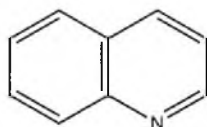
**Рис. 16** Бисфенол А



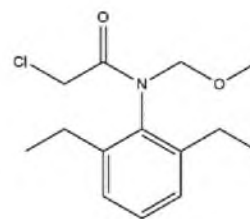
**Рис. 17** Имзетапир



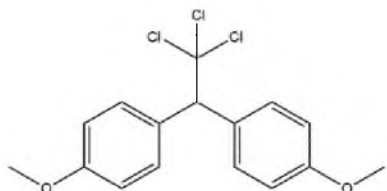
**Рис. 18** Фомесафен



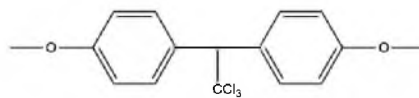
**Рис. 19** Хинолин



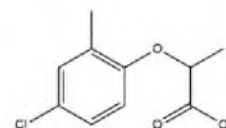
**Рис. 20** Алахлор



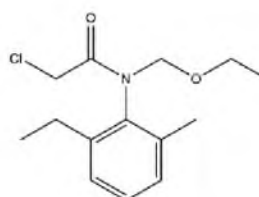
**Рис. 21** Метоксихлор



**Рис. 22** Метилпаратион

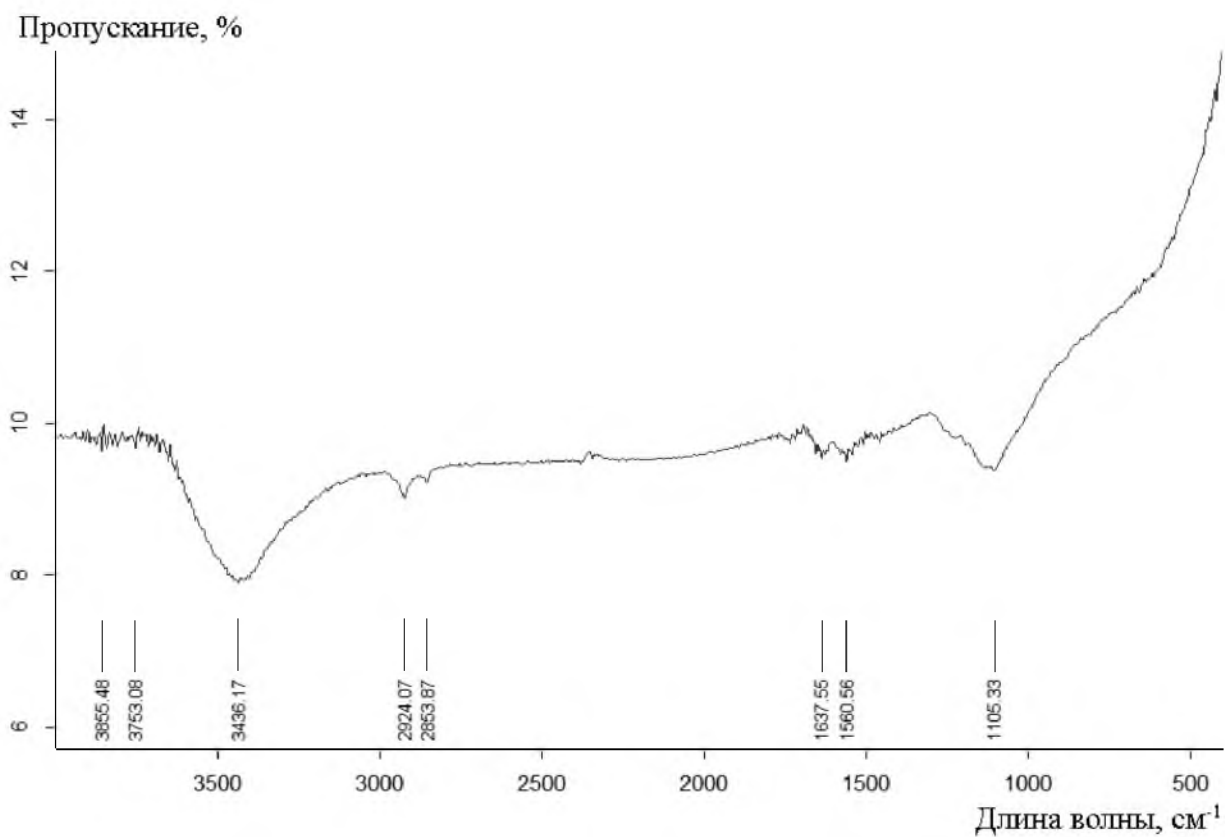


**Рис. 23** МХФП



**Рис. 24** Ацетохлор

**ПРИЛОЖЕНИЕ 6.2 ИК-спектры поглощения образцов АУ**



**Рис. 25.** АУКО

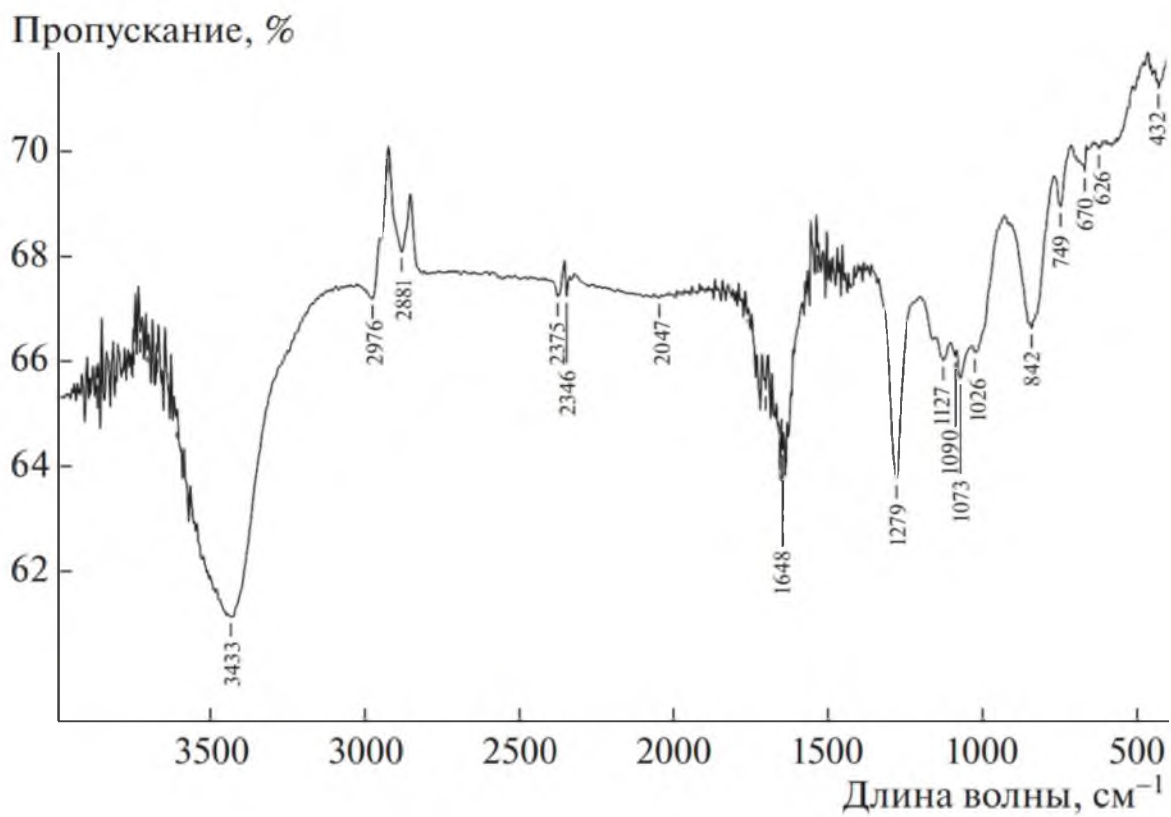


Рис. 26. ГАУ

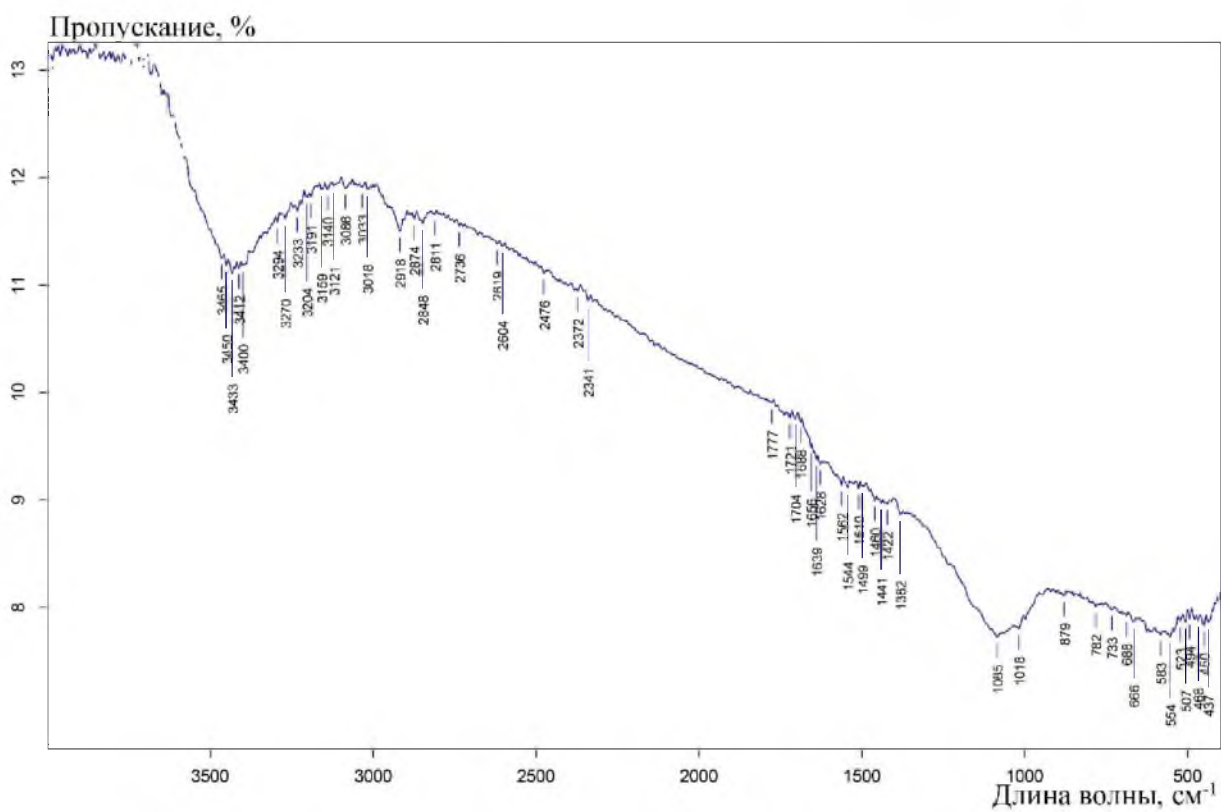


Рис. 27. УА-СО<sub>2</sub>

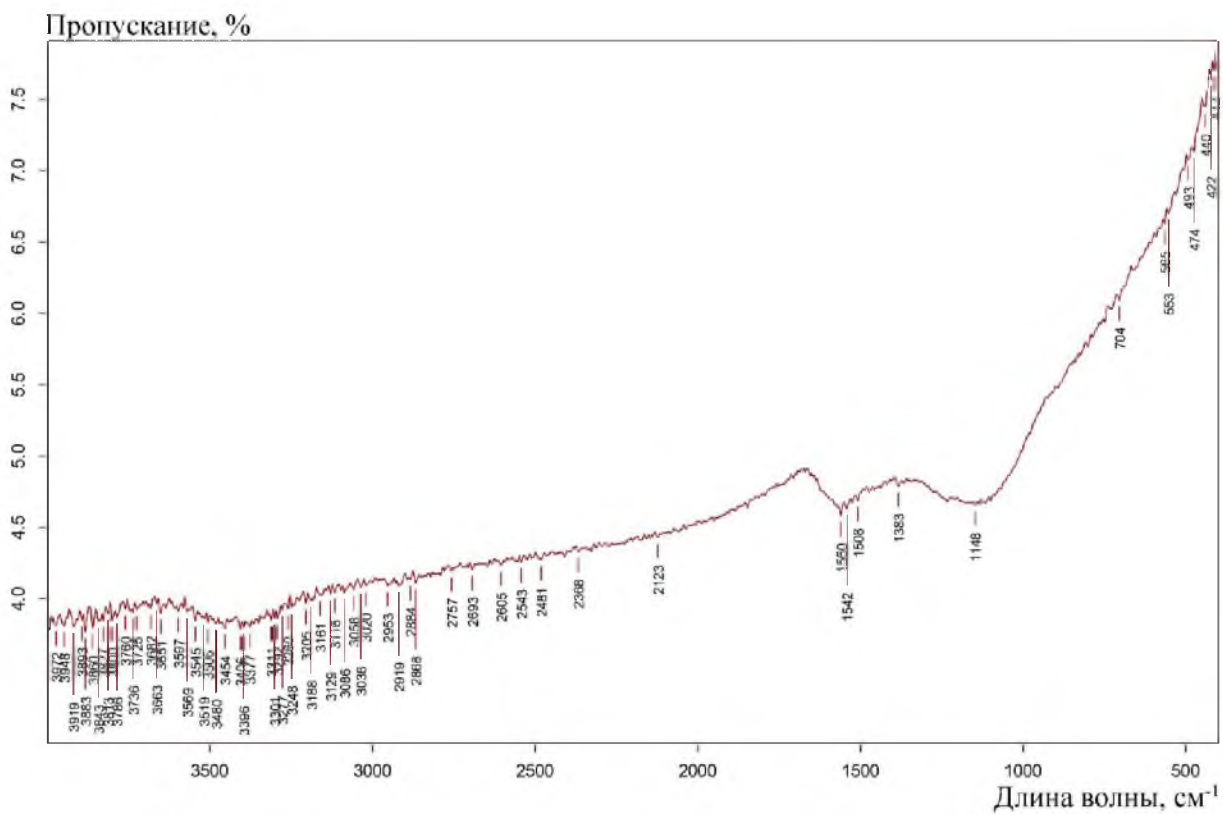


Рис. 28. УА-Ar-1

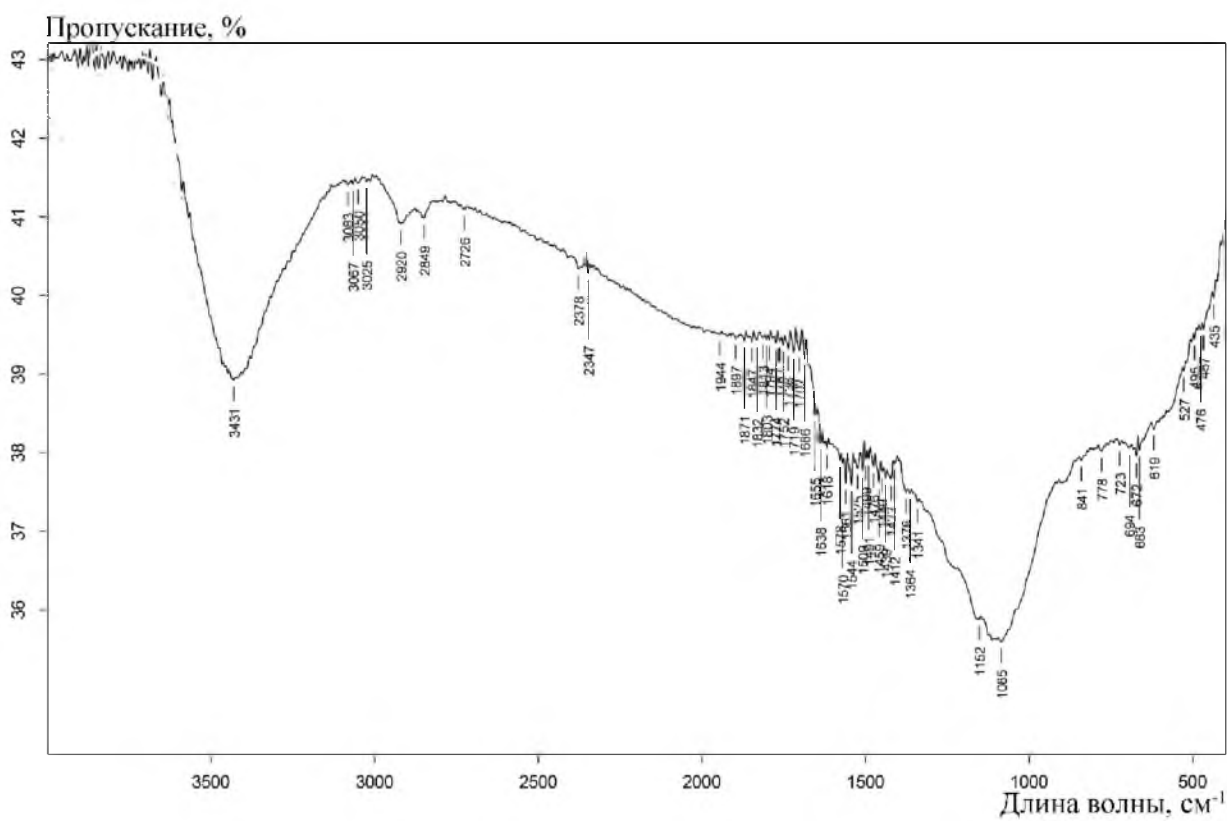


Рис. 29. УА-Ar-2

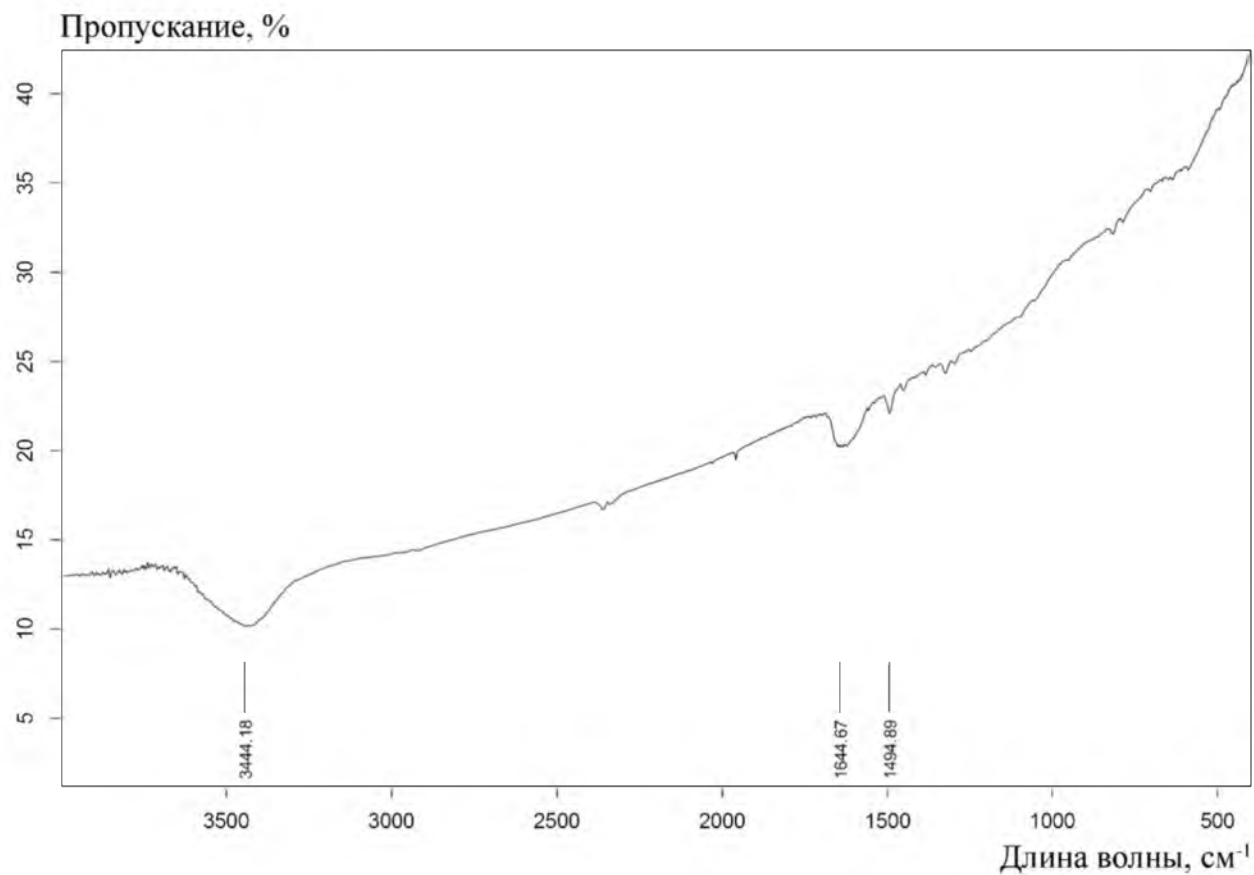


Рис. 30. АУС (Сибунит)

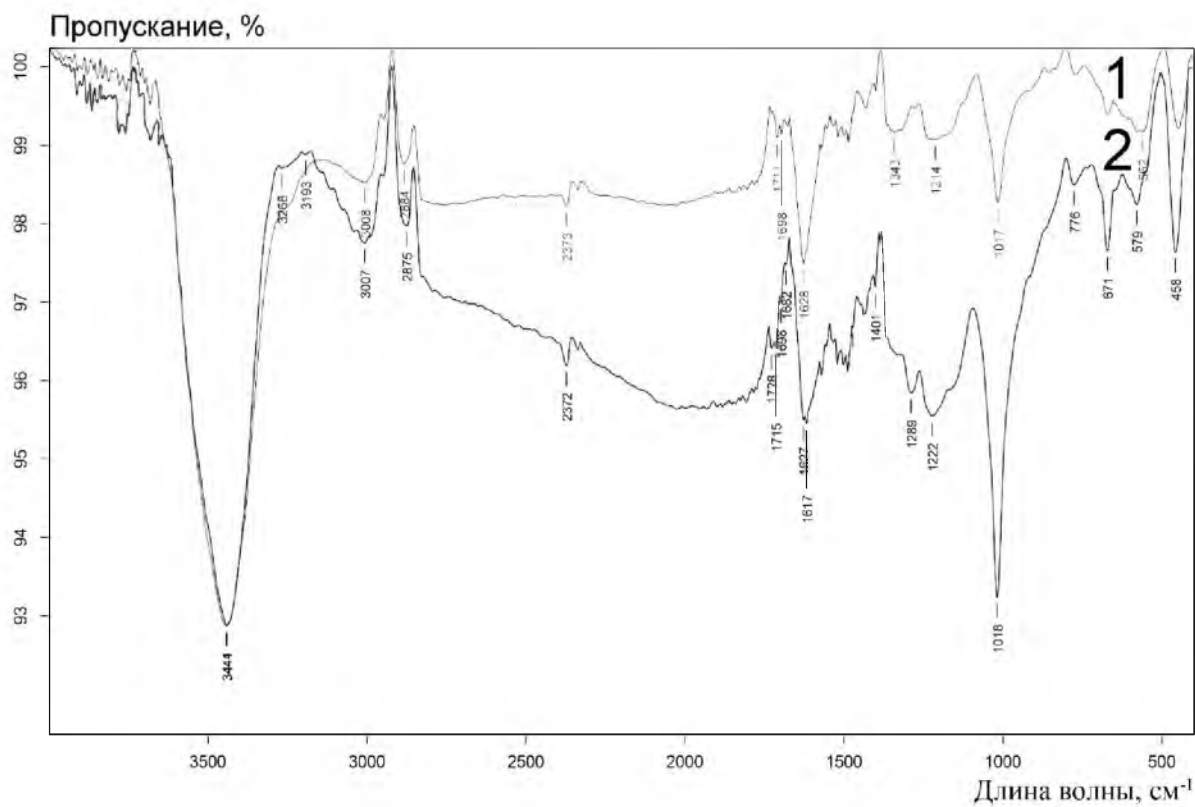


Рис. 31. 1 – МНУМ-2; 2 – МНУМ-1.