

**СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ****Д.Н. Смирнова, И.С. Гришин, Н.Н. Смирнов**

Дарья Николаевна Смирнова (ORCID 0000-0002-6976-5277)\*

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: [dasha.nicolaevna@mail.ru](mailto:dasha.nicolaevna@mail.ru)\*

Николай Николаевич Смирнов (ORCID 0000-0002-4774-1362), Илья Сергеевич Гришин (ORCID 0000-0002-2038-3809)

Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: [nnsmi@mail.ru](mailto:nnsmi@mail.ru), [grish.in.03.97@gmail.com](mailto:grish.in.03.97@gmail.com)

*Кремнийоксуглеродный адсорбент синтезирован методом механохимической активации активированного угля БАУ и по золь-гель технологии осаждением метасиликата натрия и тетраэтоксисилана на поверхности угля с последующей сушкой и прокаливанием образцов для удаления растворителя. Для исследования морфологии частиц адсорбента применен метод сканирующей электронной микроскопии, по данным которой судили о характере взаимодействия активированного угля с метасиликатом натрия и тетраэтоксисиланом. Механохимически модифицированный активированный уголь представляет собой тонкоизмельченный порошок: видны как крупные кристаллоподобные частицы, так и мелкие бесформенные. При совместной механической обработке активированного угля и белой сажи отмечаются агломераты аморфной белой сажи, которые наслаиваются на частицы активированного угля. Адсорбент, полученный золь-гель методом, имеет крупные кластеры аморфного диоксида кремния, покрывающие частицы угля, почти полностью «скрывая» их. Результаты исследований кремнийоксуглеродных адсорбентов методом инфракрасной спектроскопии указывают на появление полос поглощения, характерных для колебаний связей Si-O-C. Для золь-гель метода полосы поглощения носят более размытый характер. С использованием полученного композита в качестве адсорбента были проведены исследования эффективности извлечения тиазинового красителя метиленового голубого из водных растворов и дефторирования экстракционной фосфорной кислоты. Для математического описания адсорбционного процесса были применены традиционные модели кинетики адсорбции (псевдопервого и псевдовторого порядков). Установлено, что наличие кремнийсодержащих соединений снижает температуру дефторирования за счет увеличения доли SiF<sub>4</sub> в газообразных продуктах. Это позволяет повысить производительность и сократить энергетические затраты на дефторирование.*

**Ключевые слова:** фосфорная кислота, адсорбент, золь-гель метод, дефторирование, метиленовый голубой

**COMPARISON OF SORPTION PROPERTIES  
OF SILICON-CARBON ADSORBENTS SYNTHESIZED BY VARIOUS METHODS****D.N. Smirnova, I.S. Grishin, N.N. Smirnov**

Daria N. Smirnova (ORCID 0000-0002-6976-5277)\*

G.A. Krestov Institute of Solutions Chemistry of the RAS, Academicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: [dasha.nicolaevna@mail.ru](mailto:dasha.nicolaevna@mail.ru)\*

Nikolai N. Smirnov (ORCID 0000-0002-4774-1362), Ilya S. Grishin (ORCID 0000-0002-2038-3809)  
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia  
E-mail: nnsmi@mail.ru, grish.in.03.97@gmail.com

*Siliconoxycarbon adsorbent was synthesized by mechanochemical activation of activated carbon BAU and by sol-gel technology by deposition of sodium metasilicate on the surface of coal, followed by drying and calcination of the samples and tetraethoxysilane to remove the solvent. To study the morphology of adsorbent particles, the method of scanning electron microscopy was used, according to which the nature of the interaction of activated carbon with sodium metasilicate and tetraethoxysilane was judged. Mechanochemically modified activated carbon is a fine powder: both large crystal-like particles and small shapeless ones are visible. During the joint mechanical treatment of activated carbon and white soot, agglomerates of amorphous white soot are noted, which are layered on activated carbon particles. The adsorbent obtained by the sol-gel method has large clusters of amorphous silicon dioxide covering the coal particles, almost completely "hiding" them. The results of studies of silicon oxycarbon adsorbents by infrared spectroscopy indicate the appearance of absorption bands characteristic of vibrations of Si-O-C bonds. For the sol-gel method, the absorption bands are more diffuse. Using the resulting composite as an adsorbent, studies were carried out on the efficiency of extraction of the thiazine dye methylene blue from aqueous solutions and defluorination of extractive phosphoric acid. For the mathematical description of the adsorption process, traditional models of adsorption kinetics (pseudo-first and pseudo-second orders) were applied. It has been established that the presence of silicon-containing compounds reduces the defluorination temperature by increasing the proportion of SiF<sub>4</sub> in gaseous products. This allows you to increase productivity and reduce energy costs for defluorination.*

**Key words:** phosphoric acid, adsorbent, sol-gel method, methylene blue, defluorination

**Для цитирования:**

Смирнова Д.Н., Гришин И.С., Смирнов Н.Н. Сравнение сорбционных свойств кремнийоксиуглеродных адсорбентов, синтезированных различными способами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 12. С. 44–52. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6694.

**For citation:**

Smirnova D.N., Grishin I.S., Smirnov N.N. Comparison of sorption properties of silicon-carbon adsorbents synthesized by various methods. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 12. P. 44–52. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6694.

ВВЕДЕНИЕ

В условиях современного рынка наиболее экономически выгодно получать фосфорную кислоту посредством сернокислотной экстракции. Получаемая таким образом экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) содержит в среднем (7-10)% примесей, которые переходят в нее в процессе разложения природных фосфатов. Среди этих примесей можно выделить соединения фтора, кремния, алюминия, железа, тяжелых и редкоземельных металлов, сульфат-ионы и т.д. В настоящее время помимо доминирующего использования фосфорной кислоты для производства удобрений, на кормовые фосфаты идет около 6% кислоты и свыше 8% на технические и пищевые фосфаты [1-3].

В связи с вышесказанным не теряет своей актуальности вопрос о комплексной очистке экстракционной фосфорной кислоты. Особенно важно максимально удалить соединения фтора. Несмотря на то, что человек нуждается во фторе, избыточное

его количество пагубно влияет на человеческий организм. Соединения фтора опасны и с экологической точки зрения. Наибольший вклад в накопление фтора вносят предприятия по производству минеральных удобрений [4, 5].

К перспективным методам очистки ЭФК относится адсорбционный. В промышленности применяют следующие пористые адсорбенты: активные угли, сульфоугли, силикагели, цеолиты, глинистые минералы и др. [6]. При подборе адсорбента для очистки ЭФК необходимо учитывать его свойства. Он должен обладать высокой степенью чистоты, термической устойчивостью и способностью к регенерации; проявлять высокую активность и сорбционную емкость по различным соединениям; быть недорогим. Такими свойствами обладает активированный уголь марки БАУ, который является типичным неполярным адсорбентом, полностью аморфным, характеризуется чрезвычайно большой площадью поверхности (500-1400 м<sup>2</sup>/г).

Подбор и приготовление адсорбента с оптимальными свойствами – сложная задача. Для этого необходимо развивать пористость, удельную поверхность и формировать химию поверхности. Перспективным направлением модифицирования углеродных материалов является подход, связанный с закреплением на поверхности функциональных групп, содержащих оксикарбид кремния. Уникальная структура оксикарбидов кремния определяет все их свойства, в частности, высокую прочность, химическую и термическую устойчивость.

Техническое применение сырья на основе  $\text{SiO}_2$  основано на высокой пористости, большой площади внутренней поверхности и высоких адсорбционных свойствах доступных материалов. Путем механохимической активации в измельчающем оборудовании активированного угля БАУ с белой сажой был получен кремнийоксиуглеродный адсорбент, содержащий в своем составе оксикарбид кремния, что подтверждено как рентгеноструктурным анализом, так и ИК-спектроскопией образцов [7].

Новым технологическим решением получения кремнийоксиуглеродного адсорбента является золь-гель метод. Золь-гель процессы могут протекать в системах двух категорий: водных, происходящих в солях металлов, и в спиртовых, происходящих в алкоксидах металлов. Золь-гель технология [8-10] имеет преимущества: высокая химическая однородность многокомпонентных систем, высокая поверхностная энергия гелей или порошков; высокая химическая чистота реагента; возможность осуществления непосредственного перехода из аморфных в кристаллическое состояние; возможность синтеза принципиально новых материалов, существенное снижение температуры их синтеза. Состав получаемых материалов поддается модификации и воспроизведению. За счет введения специальных добавок и изменения условий гелеобразования возможно управление структурой и формой получаемых наноматериалов [11]. Механические свойства золь-гелей дают возможность их нанесения на подложку или пропитку пористых материалов с последующим образованием пленок и композитов [12, 13].

И так, золь-гель метод является высокоперспективным для использования в химических технологиях при получении материалов с качественно новыми функциональными свойствами. Он позволяет не только получать новые наноматериалы, но и улучшать свойства материалов, полученных в традиционных технологиях, путем модифицирования функциональной поверхности и придания ей

новых требуемых свойств. Таким образом, могут быть синтезированы высокоэффективные углеродные материалы, содержащие в своем составе соединения кремния. Цель работы – получить кремнийоксиуглеродные адсорбенты различными методами и сопоставить их адсорбционные свойства.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного сырья использовался активированный молотый уголь марки БАУ-А ГОСТ 6217-74 (образец 1). Структуру, свойства нового композита сравнивали с кремнийоксиуглеродным адсорбентом, полученным механохимическим модифицированием активированного угля с белой сажой (образец 2).

В данной работе композиционный углеродный материал был получен двумя способами по золь-гель технологии. В первом случае молотый уголь БАУ добавляли к смеси, состоящей из силикатного клея (метасиликат натрия, образец 3), этилового спирта и соляной кислоты, во втором случае – к смеси, состоящей из тетраэтоксисилана (ТЭОС, образец 4), этилового спирта и соляной кислоты. Тетраэтоксисилан – это простой эфир ортокремниевой кислоты и этилового спирта  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ . На первой стадии происходит формирование химического состава продукта, включающего в себя определенное соотношение компонентов, представляющего собой высокодисперсный раствор с частицами дисперсной фазы  $10^{-9} - 10^{-6}$  м. Путем проведения реакций гидролиза и поликонденсации происходит формирование коллоидного раствора. Для того, чтобы инициировать гидролиз и регулировать скорость реакции, добавляли катализатор. В первый образец – серную кислоту, во второй – аммиачную воду. Происходит коагуляция раствора в результате агрегации мелкодисперсных частиц и формирование пространственной сетки геля. На завершающей стадии в результате удаления дисперсионной среды происходит уплотнение структуры геля, сжатие сетки. Заключительный этап – сушка или удаление растворителя (прокаливание).

Адсорбционная активность полученных углеродных адсорбентов была оценена по отношению к метиленовому голубому (МГ). Метиленовый голубой является примером катионных красителей, содержащихся в сточных водах. Для его удаления из водных сред широко используются различные адсорбенты, такие как активированный уголь, глинистые материалы, твердые отходы сельскохозяйственного производства и т.д. [14-17].

Инфракрасная спектроскопия исследуемых адсорбентов проводилась методом диффузного отражения на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27.

Данный прибор позволяет получать спектры в диапазоне от  $4000\text{ см}^{-1}$  до  $400\text{ см}^{-1}$  [18, 19].

Съемку рентгенограмм проводили на приборе ДРОН-3М с использованием медного  $K_{\alpha}$ -излучения по методике для порошкообразных образцов. Для идентификации рентгенограмм использована кристаллографическая база данных [20,21].

С помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega SB-EasyProbe получены изображения поверхности адсорбентов.

Сорбционные свойства синтезированных материалов были исследованы по отношению к метиленовому голубому МГ при комнатной температуре и pH 6,5. Для этого навеску адсорбента ( $m$ ) 0,05 г помещали в колбу с раствором красителя объемом ( $V$ ) 5 мл с начальной концентрацией ( $C_0$ )  $0,69 \cdot 10^{-5}$  моль/л и выдерживали в статических условиях определенное количество времени. Через определенные промежутки времени ( $t$ , мин) фазы разделяли декантацией, и в водной фазе определяли остаточную концентрацию красителя ( $C_t$ , моль/л) методом спектрофотометрии при  $\lambda = 665$  нм (спектрофотометр U-2001, USA).

Количество красителя ( $A_t$ , моль/г), перешедшего в фазу адсорбента, рассчитывали по формуле (1):

$$A_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

где  $C_0$  и  $C_t$  – концентрация красителя в растворе до и после сорбции соответственно. Относительная погрешность при определении величины  $A_t$  не превышала 7%.

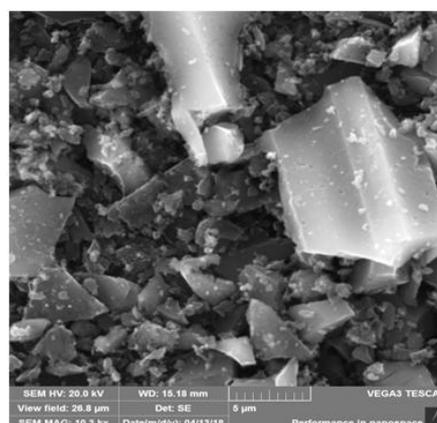
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования морфологии частиц адсорбента был применен метод сканирующей электронной микроскопии, по данным которой можно судить о характере взаимодействия активированного угля с белой сажей, метасиликатом натрия и тетраэтоксисиланом (рис. 1 и 2).

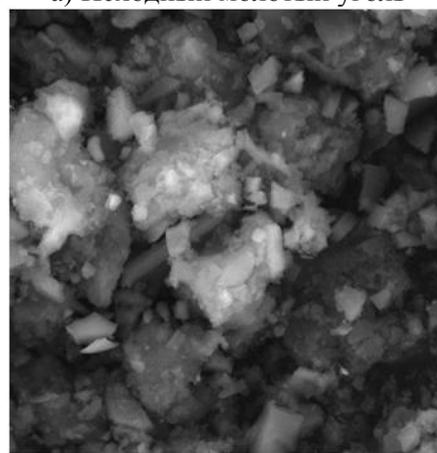
Механохимически модифицированный активированный уголь представляет собой тонкоизмельченный порошок. Интенсивный подвод механической энергии приводит к уменьшению размеров частиц, которые при этом варьируются в широких пределах, что видно на рис. 1а. Морфология частиц также изменяется: видны как крупные кристаллоподобные частицы с четкими гранями, так и мелкие бесформенные. Совместная механическая обработка активированного угля и белой сажи значительно изменяет морфологию получаемого материала. На микрофотографии такого образца (рис. 1б)

отмечаются агломераты аморфной белой сажи, которые наслаиваются на частицы активированного угля, что затрудняет оценку их размеров и формы.

Похожей морфологией обладает адсорбент, полученный по золь-гель технологии на основе активированного угля и тетраэтоксисилана (рис. 2б): крупные кластеры аморфного диоксида кремния покрывают частицы угля, почти полностью «скрывая» их. Кроме того, на микрофотографии сложно выделить отдельные частицы. Образец адсорбента, полученный таким же способом, но с применением метасиликата натрия (рис. 2а), сильно отличается от рассмотренных ранее. Осажденные на поверхности активированного угля частицы аморфного диоксида кремния имеют меньшие размеры, вследствие чего они распределены более равномерно. Благодаря этому отчетливо видны и частицы активированного угля, имеющие угловатую форму.



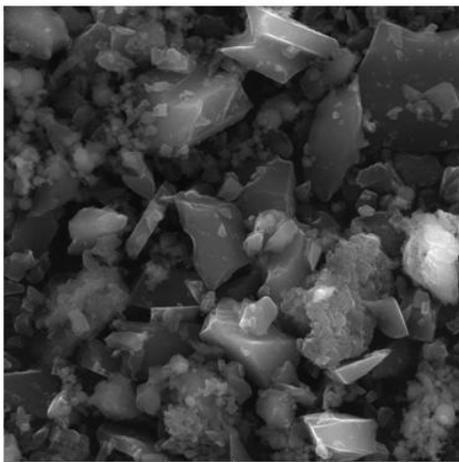
а) Исходный молотый уголь



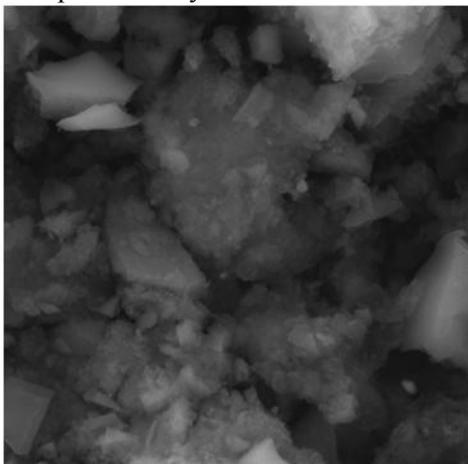
б) Активированный уголь с белой сажей

Рис. 1. Электронная микроскопия исходного молотого угля (а) и адсорбента, полученного механохимической активацией активированного угля с белой сажей (б)

Fig. 1. Electron microscopy of the initial ground coal (a) and the adsorbent obtained by mechanochemical activation of activated carbon with white soot (b)



а) Активированный уголь и метасиликат натрия



б) Активированный уголь и тетраэтоксисилан

Рис. 2. Электронная микроскопия адсорбента, полученного золь-гель методом – осаждение на активированный уголь SiO<sub>2</sub> из метасиликата натрия (а), из тетраэтоксисилана (б)  
Fig. 2. Electron microscopy of the adsorbent obtained by the sol-gel method - deposition on activated carbon SiO<sub>2</sub> from sodium metasilicate (a), from tetraethoxysilane (б)

Результаты исследований кремнийоксиуглеродных адсорбентов методом инфракрасной спектроскопии представлены на рис. 3. Установлено, что ИК спектры угля БАУ в исследуемой области претерпевают изменения после обработки различными модификаторами, что проявляется в появлении новых пиков. Рассматривая образец 2 (рис. 3), наблюдаем, что механохимическая активация угля с белой сажей приводит к образованию оксикарбида кремния, на что указывает появление полос поглощения, характерных для колебаний связей Si-O-C с длинами волн 800, 960, 1047-1060 см<sup>-1</sup>. На ИК-спектрах углеродных композитов, полученных золь-гель методом (рис. 3, образцы 3 и 4), также наблюдаем полосы поглощения, отвечающие за колебания оксикарбида кремния Si-O-C (780-820, 1060 см<sup>-1</sup>). Полосы носят более размытый характер.

Полосы, расположенные в области 720-420 см<sup>-1</sup> отвечают колебаниям силоксановых связей Si-O-Si и O-Si-O в белой саже (обр. 2). Пик при 807 см<sup>-1</sup> в литературе идентифицируют по-разному, что связано с возможным наложением полос, вызванных колебаниями связей Si-O и Si-C [24]. Поскольку на рентгенограммах синтезированных образцов отсутствуют пики, характерные для карбида кремния, можно заключить, что указанная полоса характеризует именно колебания связи Si-O. Полоса, обнаруживаемая при 950 см<sup>-1</sup>, свидетельствует о колебаниях в силанольных группах Si-OH [23]. Наконец, широкая полоса в области 1300-1000 см<sup>-1</sup> является следствием наложения ряда полос, указывающих на колебания связей Si-O в различных конфигурациях: клеточной (1175 см<sup>-1</sup>), сетевой (1105 см<sup>-1</sup>) и линейной (1060 см<sup>-1</sup>). Фактически это трехмерные, двухмерные и одномерные структуры, которые представлены в аморфном диоксиде кремния. Отчетливо наблюдается изменение вида этой широкой полосы, связанное с использованием различных методов получения адсорбентов. Наличие еще одной полосы вблизи 1227 см<sup>-1</sup>, отвечающей колебаниям связи Si-O-C, может служить подтверждением образования оксикарбидов кремния в процессе механохимического синтеза [24, 25].

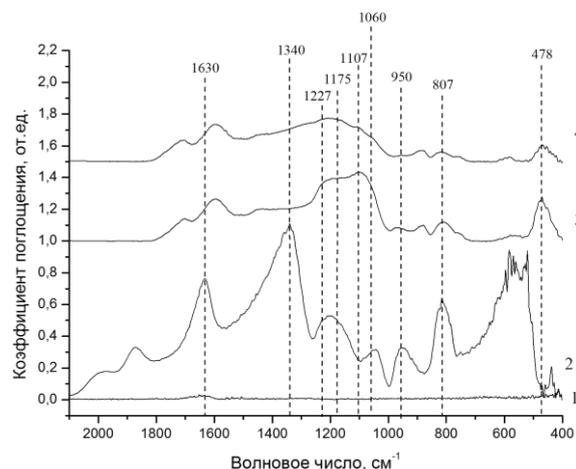


Рис. 3. ИК-спектроскопия кремнийоксиуглеродных адсорбентов. 1 - молотый уголь БАУ; 2 - уголь механоактивированный с белой сажей; 3 – осаждение на активированный уголь SiO<sub>2</sub> из метасиликата натрия; 4 - осаждение на активированный уголь SiO<sub>2</sub> из тетраэтоксисилана

Fig. 3. IR spectroscopy of silicon oxycarbon adsorbents. 1 - ground coal BAU; 2 - mechanically activated carbon with white soot; 3 – deposition on activated carbon SiO<sub>2</sub> from sodium metasilicate; 4 - deposition on activated carbon SiO<sub>2</sub> from tetraethoxysilane

На рентгенограммах кремнийоксиуглеродных адсорбентов, синтезированных с помощью

МХА из угля БАУ с оксидом кремния [7], присутствуют четко выраженные рефлексы, соответствующие фазе  $\beta$ -SiC и аморфной фазе SiO<sub>2</sub>. В работе [22] подобные соединения описывают формулой SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, где  $x < 2$ ,  $y > 0$ . Рентгенограмма адсорбента, полученного по золь-гель технологии, носит размытый характер. Уголь в основном находится в рентгеноаморфном состоянии, присутствуют слабо-выраженные рефлексы, соответствующие аморфной фазе SiO<sub>2</sub>.

Процессы адсорбции на углеродной поверхности играют определяющую роль в производстве искусственного графита, углерод-углеродных композитов, при удалении загрязняющих примесей из газообразных и жидких объектов. Характер и глубина протекания адсорбционных процессов определяются структурными особенностями углеродной поверхности. Основной характеристикой дисперсных углеродных материалов является содержание поверхностных функциональных групп кислотного и основного характера.

В результате механического воздействия происходит повышение удельной поверхности угля, а также его интенсивное окисление, которое приводит к образованию на его поверхности дополнительных функциональных групп, что важно, когда активированный уголь применяется как адсорбент для очистки ЭФК.

Адсорбционно-кинетические характеристики полученного адсорбента были определены при исследовании влияния времени контакта фаз на количество адсорбированного красителя ( $A$ ). На начальных участках кинетических кривых величина  $A$  быстро увеличивается со временем, что связано со значительным градиентом концентрации красителя в начале процесса из-за наличия большого числа свободных мест для адсорбции. Однако в ходе адсорбционного процесса число свободных мест постепенно уменьшается и количество адсорбированного МГ достигает равновесного значения ( $A_{eq}$ ).

Для математического описания кинетики адсорбции МГ были использованы традиционные модели: кинетическая модель псевдопервого порядка (уравнение 2), кинетическая модель псевдодвухго порядка (уравнение 3) и диффузионная модель (уравнение 4).

$$A(t) = A_{eq} \left[ 1 - e^{-k_1 t} \right], \quad (2)$$

$$A(t) = A_{eq} \frac{k_2 A_{eq} t}{1 + k_2 A_{eq} t}, \quad (3)$$

$$A(t) = k_d \sqrt{t} + g, \quad (4)$$

где  $A_{eq}$  – равновесная концентрация адсорбированного красителя;  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости адсорбции псевдопервого и псевдодвухго порядка соответственно;  $k_d$  – константа скорости диффузии; величина  $g$  зависит от толщины пограничного слоя.

Для оценки адекватности модели был использован коэффициент детерминации ( $R^2$ ).

Экспериментальные данные по кинетике адсорбции МГ на углеродном адсорбенте, а также значения  $A_{eq}$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_d$  и  $g$ , установленные в результате фитирования, приведены в табл. 1-3.

Как видно, высокие коэффициенты детерминации ( $R^2 > 0,94$ ) наблюдаются при использовании моделей кинетики как псевдопервого, так и псевдодвухго порядка. Это свидетельствует о невозможности заключения о предпочтительности какой-либо одной модели. Кроме того, при относительно небольшой начальной концентрации МГ в растворе ( $C_0^{MG} = 0,69 \cdot 10^{-5}$  моль/л) важным фактором адсорбционного процесса является также диффузионный транспорт молекул красителя к поверхности адсорбента ( $R^2 = 0,99$ ).

На рис. 4 представлены кривые сорбции МГ на полученных адсорбентах. Лучшими характеристиками обладает образец 1. Равновесное количество адсорбированного красителя у образца 1 достигает  $22 \cdot 10^6$  моль/г, в отличие от образцов 2, 3 и 4, для которых максимально достигаемое значение не превышает  $18 \cdot 10^6$  моль/г. Следует отметить также, что скорость сорбции красителя на образце 1 существенно выше по сравнению с образцами 2, 3 и 4. Время достижения равновесного значения в 2 раза меньше и составляет, соответственно, 200 и 400 мин.

Таблица 1

Кинетика адсорбции МГ на кремнийоксуглеродном адсорбенте по модели реакции псевдопервого порядка  $C_0^{MG} = 0,69 \cdot 10^{-5}$  моль/л  
**Table 1. Kinetics of adsorption of MG on a silicon oxycarbon adsorbent according to the pseudo-first order reaction model  $C_0^{MG} = 0.69 \cdot 10^{-5}$  mol/l**

Сорбент	$A_{eq} \times 10^6$ , моль/г	$t_{eq}$ , мин	$k_1 \times 10^5$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$	$\alpha$ , %
Молотый уголь	17,2	200	0,004	0,94	99,93
механоактивированный уголь с белой сажей	19,9	150	0,002	0,94	99,95
осаждение SiO <sub>2</sub> на активированный уголь из метасиликата натрия	15,7	300	0,003	0,90	99,94
осаждение SiO <sub>2</sub> на активированный уголь из ТЭОС	16,4	300	0,002	0,92	99,5

Таблица 2

**Кинетика адсорбции МГ на кремнийоксиглеродном адсорбенте по модели реакции псевдвторого порядка  $C_{0mg}=0,69 \cdot 10^{-5}$  моль/л**  
**Table 2. Kinetics of MG adsorption on silicon oxycarbon adsorbent according to the model of pseudo-second order reaction  $C_{0mg}=0.69 \cdot 10^{-5}$  mol/l**

Сорбент	$A_{eq} \times 10^6$ , моль/г	$t_{eq}$ , мин	$k_2$ , л/(моль·с)	$R^2$	$\alpha$ , %
Молотый уголь	17,2	200	0,004	0,94	99,93
механоактивированный уголь с белой сажей	22,3	150	0,003	0,97	99,95
осаждение $SiO_2$ на активированный уголь из метасиликата натрия	17,5	300	0,003	0,95	99,94
осаждение $SiO_2$ на активированный уголь из ТЭОС	18,1	300	0,003	0,96	99,5

Таблица 3

**Кинетика адсорбции МГ на кремнийоксиглеродном адсорбенте по модели реакции по диффузионной модели  $C_{0mg}=0,69 \cdot 10^{-5}$  моль/л**  
**Table 3. Kinetics of adsorption of MG on silicon oxycarbon adsorbent according to the reaction model according to the diffusion model  $C_{0mg}=0.69 \cdot 10^{-5}$  mol/l**

Сорбент	$k_d \cdot 10^7$ , моль/(г·мин <sup>0,5</sup> )	$g \cdot 10^6$ , моль/г	$R^2$
Молотый уголь	0,97	4,6	0,99
механоактивированный уголь с белой сажей	1,27	5,25	0,91
осаждение $SiO_2$ на активированный уголь из метасиликата натрия	0,76	4,74	0,95
осаждение $SiO_2$ на активированный уголь из ТЭОС	0,78	4,76	0,93

Дефторирование экстракционной фосфорной кислоты проводили при температуре 80 °С с использованием полученных углеродных композитов (рис. 5). Основная часть фтора в кислоте – комплексные соединения с Al, Fe, Si. В процессе удаления фтора лимитирующая стадия связана с разложением фторсодержащих комплексных соединений [26, 27]. Кремнийоксиглеродные адсорбенты выполняют роль катализатора, ускоряют процесс разрушения комплексов, сдвигая равновесие в сторону образования летучих фтористых соединений, которые удаляются в газовую фазу в виде HF и SiF<sub>4</sub>. Наличие кремнийсодержащих соединений снижает температуру дефторирования за счет увеличения

доли SiF<sub>4</sub> в газообразных продуктах, сокращается время очистки с 3,5-4 до 1-2,5 ч и энергетические затраты на дефторирование.

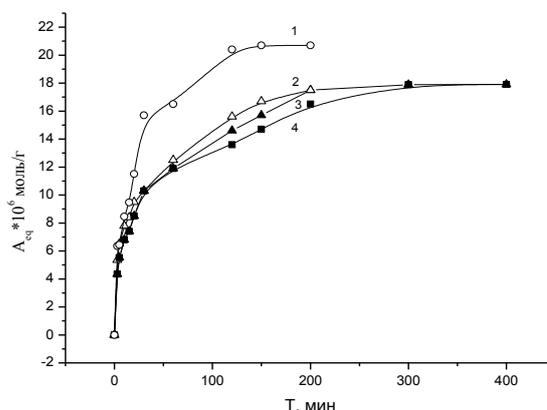


Рис. 4. Кривые сорбции метиленового голубого. 1 – молотый уголь; 2 – механоактивированный уголь с белой сажей; 3 – на адсорбенте, полученном осаждением  $SiO_2$  на активированный уголь из метасиликата натрия, 4 – на адсорбенте, полученном осаждением  $SiO_2$  на активированный уголь из ТЭОС  
 Fig. 4. Sorption curves for methylene blue. 1 - ground coal; 2 - mechanically activated carbon with white soot; 3 - on the adsorbent obtained by deposition of  $SiO_2$  on activated carbon from sodium metasilicate, 4 - on the adsorbent obtained by deposition of  $SiO_2$  on activated carbon from TEOS

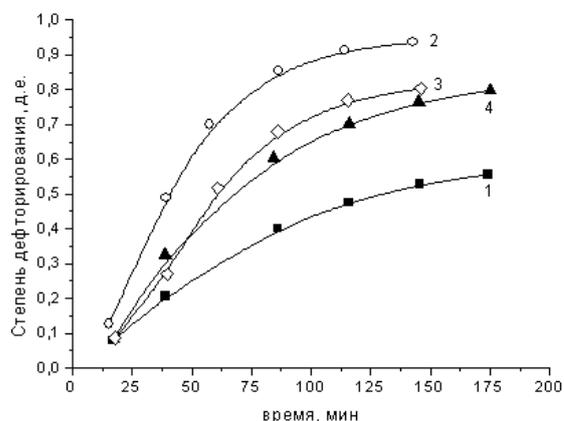


Рис. 5. Степень дефторирования экстракционной фосфорной кислоты: 1 – молотый уголь; 2 – механоактивированный уголь с белой сажей; 3 – на адсорбенте, полученном осаждением  $SiO_2$  на активированный уголь из метасиликата натрия, 4 – на адсорбенте, полученном осаждением  $SiO_2$  на активированный уголь из ТЭОС. Соотношение адсорбент/кислота - 1/50  
 Fig. 5. The degree of defluorination of extractive phosphoric acid: 1 - ground coal; 2 - mechanically activated carbon with white soot; 3 - on the adsorbent obtained by deposition of  $SiO_2$  on activated carbon from sodium metasilicate, 4 - on the adsorbent obtained by deposition of  $SiO_2$  on activated carbon from TEOS. The adsorbent/acid ratio is 1/50

### ВЫВОДЫ

Получены кремнийоксиглеродные адсорбенты механохимической активацией угля БАУ с белой сажей и золь-гель методом путем осаждения  $SiO_2$  на активированный уголь из метасиликата

натрия и ТЭОС. Механохимическая активация угля с белой сажей приводит к образованию оксикарбида кремния, на что указывает появление полос поглощения, характерных для колебаний связей Si-O-C, у углеродных композитов, полученных золь-гель методом, полосы поглощения, отвечающие за колебания оксикарбида кремния, носят более размытый характер.

Исследованы сорбционные свойства синтезированных материалов по отношению к метиленовому голубому. Установлено, что образец 1 обладает высокой сорбционной емкостью и характеризуется более высокой скоростью адсорбции. Установлено, что адсорбционные характеристики полученных углеродных композитов совпадают с эффективностью работы адсорбентов при очистке экстракционной фосфорной кислоты.

*Практическая часть работы выполнена в рамках плана работ лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углево-*

*дородного сырья (созданной при поддержке Минобрнауки РФ на 2012-2022) тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The practical part of the work was carried out as part of the work plan of the laboratory for the synthesis, research and testing of catalytic and adsorption systems for the processing of hydrocarbon raw materials (created with the support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for 2012-2022 (topic No. FZZW-2020-0010). The study was conducted using the resources of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Education and Science of Russia, agreement No. 075-15-2021-671).*

*The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Беглов, Б.М., Жекеев М.К.** Перспективы развития фосфора, удобрений и солей различного назначения на основе экстракционной фосфорной кислоты. *Хим. пром.* 2002. № 4. С. 1-3.
2. **Vasant G., Krishnamurthy V.N.** The fertilizer encyclopedia. John Wiley & Sons, Inc. 2009. 861 p. DOI: 10.1002/9780470431771.
3. **Кочетков С.П., Брыль С.В., Смирнов Н.Н., Рухлина Н.И., Рухлин Г.В.** Методы кондиционирования техногенного сырья, используемого для получения вяжущих. *Экология и строительство.* 2017. № 2. С. 16-24.
4. **Позин М.Е.** Технология минеральных удобрений. Л.: Химия. 1983. 336 с.
5. **Эвенчик С.Д., Бродский А.А.** Технология фосфорных и комплексных удобрений. М.: Химия. 1987. 464 с.
6. **Кинле Х., Бадер Э.** Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия. 1984. 216 с.
7. **Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н.** Механохимический синтез кремнийоксиуглеродных адсорбентов для очистки экстракционной фосфорной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 81-86.
8. **Turner C.W.** Sol-gel process – principles and applications. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1991. V. 70. N 9. P. 1487-1490.
9. **Sakka S.** Glasses from metal alcoholatess. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1985. V. 64. P. 1463-1466. DOI: 10.35688/2413-8452-2017-02-003.
10. **Попович Н.В.** Низкотемпературный синтез аморфных и стеклокерамических силикатных материалов. *Стекло и керамика.* 1993. № 9. С. 11-14. DOI: 10.1007/BF00683582.
11. **Сергеев Г.Б.** Нанохимия. М.: Изд-во МГУ. 2007. 336 с.
12. **Гусев А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит. 2007. 416 с.
13. **Brinker C. J., Scherer G.W.** Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press. 1990. P. 908.

#### REFERENCES

1. **Beglov, B.M., Zhekeyev M.K.** Prospects for the development of phosphorus, fertilizers and salts for various purposes based on extractive phosphoric acid. *Khim. Prom.* 2002. N 4. P. 1-3 (in Russian).
2. **Vasant G., Krishnamurthy V.N.** The fertilizer encyclopedia. John Wiley & Sons, Inc. 2009. 861 p. DOI: 10.1002/9780470431771.
3. **Kochetkov S.P., Bryl S.V., Smirnov N.N., Rukhlina N.I., Rukhlin G.V.** Conditioning methods of technogenic raw materials used to obtain binders. *Ekol. Stroito.* 2017. N 2. P. 16-24 (in Russian).
4. **Pozin M.E.** Technology of mineral fertilizers. L.: Khimiya. 1983. 336 p. (in Russian).
5. **Evenchik S.D., Brodsky A.A.** Technology of phosphate and complex fertilizers. M.: Kimiya. 1987. 464 p. (in Russian).
6. **Kinle H., Bader E.** Active coals and their industrial application. L.: Khimiya. 1984. 216 p. (in Russian).
7. **Smirnova D.N., Ilyin A.P., Smirnov N.N.** Mechanochemical synthesis of silicon oxycarbon adsorbents for purification of extractive phosphoric acid. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2014. V. 57. N 2. P. 81-86 (in Russian).
8. **Turner C.W.** Sol-gel process – principles and applications. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1991. V. 70. N 9. P. 1487-1490.
9. **Sakka S.** Glasses from metal alcoholatess. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1985. V. 64. P. 1463-1466. DOI: 10.35688/2413-8452-2017-02-003.
10. **Popovich N.V.** Low-temperature synthesis of amorphous and glass-ceramic silicate materials. *Steklo Keram.* 1993. N 9. P. 11-14 (in Russian). DOI: 10.1007/BF00683582.
11. **Sergeev G.B.** Nanochemistry. M.: Izd-vo MGU. 2007. 336 p. (in Russian).
12. **Gusev A.I.** Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies. M.: Fizmatlit. 2007. 416 p. (in Russian).

14. **Mashkoo F., Nasar A.** Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye. *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 500. P. 166408. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166408.
15. **Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A.** Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 177. N 1-3. P. 70. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.047.
16. **Kausar A., Iqbal M., Javed A.** Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. *J. Molec. Liq.* 2018. V. 256. P. 395. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.02.034.
17. **Albadarin A.B., Mo J., Glocheux Y.** Preliminary investigation of mixed adsorbents for the removal of copper and methylene blue from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 2014. V. 255. P. 525. DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.029.
18. **Смит А.** Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир. 1982. 328 с.
19. **Накамото К.** Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Химия. 1966. 401 с.
20. **Плясова Л.М.** Введение в рентгенографию катализаторов. Учреждение РАН. ИК СО РАН. 2001. 65 с.
21. WWW–МИНКРИСТ. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов. Институт экспериментальной минералогии, Российская Академия Наук. 1997. Последнее обновление: Сентябрь 26, 2022.
22. **Chen J., Stecki A.J., Loboda M.J.** Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials. *Res. Triangle Park.* 1999. V. 1. P. 273-276.
23. **Nabil M., Mahmoud K.R., El-Shaer A., Nayber H.A.** Preparation of crystalline silica (quartz, cristobalite, and tridymite) and amorphous silica powder (one step). *J. Phys. Chem. Solids.* 2018. N 121. P. 22 – 26. DOI: 10.1016/J.JPCS.2018.05.001.
24. **Mazo M.A., Tamayo A., Rubio J.** Highly micro- and mesoporous oxycarbide derived materials from HF etching of silicon oxycarbide materials. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2019. N 289. P. 1 – 15. DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2019.109614.
25. **Feng J., Xiao Y., Jiang Y., Feng J.** Synthesis, structure, and properties of silicon oxycarbide aerogels derived from tetraethylortosilicate/polydimethylsiloxane. *Ceram. Int.* 2015. N 41. P. 5281 – 5286. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.11.111.
26. **Смирнова, Д.Н., Смирнов Н.Н., Юдина Т.Ф., Бейлина Н.Ю., Елизаров П.Г.** Кремнийуглеродный адсорбент для очистки экстракционной фосфорной кислоты и извлечения из нее редкоземельных элементов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 59-62.
27. **Локшин Э.П., Тареева О.А., Седнева Т.А., Елизарова И.Р.** Получение фосфорной кислоты сорбционной конверсией апатитового концентрата с использованием сульфокатионита в натриевой или калиевой формах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 1. С. 78-85. DOI:10.6060/ivkkt.20206301.5851.
13. **Brinker C. J., Scherer G.W.** Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press. 1990. P. 908.
14. **Mashkoo F., Nasar A.** Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye. *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 500. P. 166408. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166408.
15. **Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A.** Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 177. N 1-3. P. 70. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.047.
16. **Kausar A., Iqbal M., Javed A.** Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. *J. Molec. Liq.* 2018. V. 256. P. 395. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.02.034.
17. **Albadarin A.B., Mo J., Glocheux Y.** Preliminary investigation of mixed adsorbents for the removal of copper and methylene blue from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 2014. V. 255. P. 525. DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.029.
18. **Smith A.** Applied IR spectroscopy. М.: Mir. 1982. 328 p. (in Russian).
19. **Nakamoto K.** Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. М.: Khimiya. 1966. 401 p. (in Russian).
20. **Plyasova L.M.** Introduction to X-ray diffraction of catalysts. Institution of the RAS. IK SB RAS. 2001. 65 p. (in Russian).
21. WWW-MINKRIST. Crystallographic and crystallochemical database of minerals and their structural analogues. - Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences, 1997. Last updated: September 26, 2022.
22. **Chen J., Stecki A.J., Loboda M.J.** Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials. *Res. Triangle Park.* 1999. V. 1. P. 273-276.
23. **Nabil M., Mahmoud K.R., El-Shaer A., Nayber H.A.** Preparation of crystalline silica (quartz, cristobalite, and tridymite) and amorphous silica powder (one step). *J. Phys. Chem. Solids.* 2018. N 121. P. 22 – 26. DOI: 10.1016/J.JPCS.2018.05.001.
24. **Mazo M.A., Tamayo A., Rubio J.** Highly micro- and mesoporous oxycarbide derived materials from HF etching of silicon oxycarbide materials. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2019. N 289. P. 1 – 15. DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2019.109614.
25. **Feng J., Xiao Y., Jiang Y., Feng J.** Synthesis, structure, and properties of silicon oxycarbide aerogels derived from tetraethylortosilicate/polydimethylsiloxane. *Ceram. Int.* 2015. N 41. P. 5281 – 5286. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.11.111.
26. **Smirnova D.N., Smirnov N.N., Yudina T.F., Beilina N.Yu., Elizarov P.G.** Silicon-carbon adsorbent for purification of extractive phosphoric acid and extraction of rare earth elements from it. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2014. V. 57. N 5. P. 59-62 (in Russian).
27. **Lokshin E.P., Tareeva O.A., Sedneva T.A., Elizarova I.R.** Production of phosphoric acid by sorption conversion of apatite concentrate using sulfonic cation exchanger in sodium or potassium forms. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 1. P. 78-85. DOI:10.6060/ivkkt.20206301.5851.

Поступила в редакцию 20.06.2022

Принята к опубликованию 16.09.2022

Received 20.06.2022

Accepted 16.09.2022