

Н.В. Сыч*, Л.И. Котынская, В.М. Викарчук, Н.Н. Цыба, М.Ф. Ковтун

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, г. Киев

СОРБЦИЯ ФЕНОЛЬНЫХ КИСЛОТ НА ПОРОШКООБРАЗНОМ УГЛЕ, ПОЛУЧЕННОМ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ КОФЕЙНОГО ШЛАМА

Получены образцы активных углей с высокой удельной поверхностью по $S_{БЭТ}$ (864 и 1089 м²/г), удельной поверхностью мезопор S_{me} (400 и 464 м²/г), а также суммарным объемом пор V_{Σ} (0,68 и 0,87 см³/г) путем проведения традиционного двухстадийного процесса карбонизации-активирования, а также комплексной переработки кофейного шлама, заключающейся в предварительном экстрагировании органических соединений растворителем. Показано, что комплексная переработка приводит к получению активных углей с удельной поверхностью, превышающей таковую при традиционной переработке на 27%. Высказано предположение о возможности использования такого сорбционного материала для очистки фармацевтических сточных вод. Исследована сорбционная способность углей по отношению к двум фенольным кислотам (салициловой и сульфосалициловой) как фармацевтическим микропримесям. Равновесные концентрации салициловой и сульфосалициловой кислот определены на спектрофотометре UV-2450 (Shimadzu, Япония) при длинах волн соответственно $\lambda = 296$ и 294 нм. Показано, что наиболее эффективные сорбционные свойства проявляет уголь, подвергнутый комплексной переработке (18 мг/г). Промежуточное положение занимает уголь традиционной переработки (13,3 мг/г), самую низкую сорбционную активность имеет адсорбент Natural Brand (11,4 мг/г), полученный из лигноцеллюлозного сырья и взятый в качестве эталона сравнения. Такая же закономерность соблюдается и при адсорбции сульфосалициловой кислоты. При этом полученные величины адсорбции сульфосалициловой кислоты ниже, чем величины адсорбции салициловой кислоты. Можно утверждать, что вещества, хорошо растворимые в воде, хуже сорбируются по механизму физической адсорбции по сравнению с веществами, ограниченно растворимыми в воде. Экспериментальные данные были обработаны с использованием уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. Это позволило предположить, что адсорбция фенольных кислот на высокопористых сорбентах подчиняется модели Ленгмюра, согласно которой адсорбция происходит на активных центрах, где устанавливается динамическое равновесие между процессами адсорбции и десорбции.

Ключевые слова: активный уголь, кофейный шлам, комплексная переработка, удельная поверхность, фенольные кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время соединения органической природы являются наиболее рас-

пространенными загрязняющими компонентами. Выброс и накопление этих химических веществ в природе – потенциальная угроза для здоровья человека и водной среды в целом. Зачастую основными источниками таких загрязнителей является фарма-

* Для листування: nataliya_sych@ukr.net

- Zahra Jeirani, Catherine Hui Niu, Jafar Soltan. Adsorption of emerging pollutants on activated carbon. *Rev. Chem. Eng.* 2017. 33(5). P. 491–522. doi: 10.1515/revce-2016-0027.
- Javaid Akhtar, Nor Aishah Saidina Amin, Khurram Shahzad. A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. *Desalin. and Water treatment.* 2016. 57(27). P. 12842–12860. doi: 10.1080/19443994.2015.1051121.
- Bottoni P., Caroli S., Caracciolo A.B. Pharmaceuticals as priority water contaminants. *Toxicol. and Environ. Chem.* 2010. 92(3). P. 549–565. doi.org/10.1080/02772241003614320.
- Jones O.A.H., Voulvoulis N., Lester J.N. Human pharmaceuticals in the aquatic environment. A review. *Environ. Technol.* 2001. 22(12). P. 1383–1394. doi: 10.1080/09593332208618186.
- Parimal Pal Treatment and Disposal of Pharmaceutical Wastewater: Toward the Sustainable Strategy. A review. *Separ. and Purif.* 2018. 47(3). P. 179–198. doi.org/10.1080/15422119.2017.1354888
- Sych N.V., Trofymenko S.I., Poddubnaya O.I., Tsyba M.M., Sapsay V.I., Klymchuk D.O., Puziy A.M. Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. *Appl. Surf. Sci.* 2012. 261. P. 75–82. doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.084.
- Sych N.V., Strelko V.V., Puziy A.M., Volynets V.P., Trofymenko S.I. Resource saving approach to value-added carbon preparation from corn cob. Carbon-2009. Biarritz, France. CD-disk, Topic T7, Abstract N328.
- Bohli T., Fiol N., Villaescusa I., Ouedemi A. Adsorption on activated carbon from olive stones: kinetic and equilibrium of phenol removal from aqueous solution. *J. Chem. Eng. and Process Technol.* 2013. 4(6). P. 1–5. doi: 10.4172/2157-7048.1000165.
- Sych N.V., Trofymenko S.I., Tsyba N.N., Vikarchuk V.M., Kupchuk L.A., Kovtun M.F., Klunko A. Evaluation of the effectiveness of nanoporous material obtained by activating coffee sludge. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.* 2019. 17(2). P. 371–380.
- Tchuiwon D.R., Anagho S.G., Nche G.N.-A., Ketcha J.M. adsorption of salicylic and sulfosalicylic acid onto powdered activated carbon prepared from rice and coffee husks. *Int. J. Current Eng. and Technol.* 2015. 5(3), P. 1641–1652. <http://inpressco.com/category/ijcet>.
- Antipina E.A. Funktsionalnye ingredienty na osnove kofeynogo shlama. *Naukovi pratsi.* 2016. 80(2). S. 43–47.
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations, 1984). *Pure Appl. Chem.* 1985. 57. P. 603–619.

Received 14.01.2020

Revised 17.02.2020

Accepted 25.02.2020

Н.В. Сич*, Л.Й. Котинська, В.М. Вікарчук, М.М. Циба, М.Ф. Ковтун

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, м. Київ

*nataliya_sych@ukr.net

СОРБЦІЯ ФЕНОЛЬНИХ КИСЛОТ НА ПОРОШКОПОДІБНОМУ ВУГІЛЛІ, ОДЕРЖАНОМУ КОМПЛЕКСНОЮ ПЕРЕРОБКОЮ КАВОВОГО ШЛАМУ

Отримано зразки активного вугілля з високою питомою поверхнею за БЕТ (864 і 1089 м²/г), питомою поверхнею мезопор S_{me} (400 і 464 м²/г), а також сумарним об'ємом пор V_{Σ} (0,68 і 0,87 см³/г) із застосуванням традиційного двостадійного процесу карбонізації-активування, а також комплексної переробки кавового шламу, який включає проведення попередньої екстракції органічних речовин розчинником. Показано, що комплексна переробка призводить до одержання активованого вугілля з питомою поверхнею, яка перевищує питому поверхню, одержану при традиційній переробці на 27%. Зроблено припущення про можливість використання такого сорбційного матеріалу для очистки фармацевтичних стічних вод. Досліджено сорбційну здатність вугілля по відношенню до двох фенольних кислот (саліцилової та сульфо-

саліцилової), як фармацевтичних мікродомішок. Рівноважні концентрації саліцилової та сульфосаліцилової кислот визначали на спектрофотометрі UV-2450 (Shimadzu, Японія) при довжинах хвиль відповідно $\lambda = 296$ и 294 нм. Показано, що найкращі сорбційні властивості проявляє вугілля, піддане комплексній переробці (18 мг/г). Проміжне положення займає вугілля, одержане традиційною переробкою (13,3 мг/г), найнижчу сорбційну активність проявляє вугілля Natural Brand (11,4 мг/г), одержане із лігноцелюлозної сировини і взяте як еталон порівняння. Така ж закономірність спостерігається і при адсорбції сульфосаліцилової кислоти. При цьому одержані величини адсорбції сульфосаліцилової кислоти нижчі, ніж величини адсорбції саліцилової кислоти. Можна стверджувати, що речовини, добре розчинні у воді, гірше сорбуються по механізму фізичної адсорбції у порівнянні з речовинами, обмежено розчинними у воді. Експериментальні дані були оброблені з використанням рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха, що дозволило припустити, що адсорбція фенольних кислот на високопористих сорбентах відповідає моделі Ленгмюра, стосовно якої адсорбція здійснюється на активних центрах, на яких встановлюється динамічна рівновага між процесами адсорбції та десорбції.

Ключові слова: активне вугілля, кавовий шлам, комплексна переробка, питома поверхня, фенольні кислоти.

N.V. Sych, L.I. Kotyns'ka, V.M. Vikarchuk, M.M. Tsyba, M.F. Kovtun*
Institute for Sorption and Problems of Endoecology NAS of Ukraine, Kyiv
*nataliya_sych@ukr.net

SORPTION OF PHENOLIC ACIDS ON POWDER COAL OBTAINED BY COMPLEX PROCESSING OF COFFEE SLUDGE

By carrying out the traditional two-stage carbonization-activation process, as well as complex processing of coffee sludge, which consists in preliminary extraction of organic compounds with a solvent, activated carbon samples with high specific surface area by BET (864 and 1089 m²/g), specific surface area of mesopores S_{me} (400 and 464 m²/g), as well as the total pore volume V₂ (0.68 and 0.87 cm³/g) have been obtained. It is shown that complex processing leads to the production of activated carbons with a specific surface area exceeding the specific surface area by traditional processing by 27%. It has been suggested that such a sorption material may be used to purify pharmaceutical effluents. The sorption ability of carbon with respect to two phenolic acids (salicylic and sulfosalicylic), as pharmaceutical microimpurities, was investigated. Equilibrium concentrations of salicylic and sulfosalicylic acids were determined on a UV-2450 spectrophotometer (Shimadzu, Japan) at wavelengths $\lambda = 296$ and 294 nm, respectively. It has been shown that the best sorption properties are exhibited by carbon subjected to complex processing (18 mg/g). Carbon of traditional processing (13.3 mg/g) occupies an intermediate position, Natural Brand carbon (11.4 mg/g) obtained from lignocellulosic raw materials and taken as a reference standard has the lowest sorption activity. The same pattern is observed during the adsorption of sulfosalicylic acid. Moreover, the obtained adsorption values of sulfosalicylic acid are lower than the adsorption values of salicylic acid. It may be argued that substances that are readily soluble in water are sorbed worse by the mechanism of physical adsorption than substances that are limitedly soluble in water. The experimental data were processed using the Langmuir and Freundlich equations, which suggested that the adsorption of phenolic acids on highly porous sorbents obeys the Langmuir model, according to which adsorption occurs on active centers on which a dynamic equilibrium between the processes of adsorption and desorption is established.

Keywords: activated carbon, coffee sludge, complex processing, specific surface, phenolic acids.