

DOI: 10.26730/1999-4125-2021-5-57-63

УДК 662.73, 544.723.212

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА КОМПОЗИТНЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ БУРОГО УГЛЯ И ОКСИДА МАРГАНЦА

**Зыков Игорь Юрьевич**<sup>1</sup>,

канд. физ.-мат. наук, zyak.kot@mail.ru

**Иванов Николай Николаевич**<sup>1</sup>

инженер, jonilong@mail.ru

**Федорова Наталья Ивановна**<sup>1</sup>

канд. хим. наук, FedorovaNI@iccms.sbras.ru

**Исмагилов Зинфер Ришатович**<sup>1,2</sup>

академик РАН, заведующий кафедры, Zinfer1@mail.ru

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,  
650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18

<sup>2</sup>Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,  
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28



### Информация о статье

Поступила:

20 июля 2021 г.

Рецензирование:

30 сентября 2021 г.

Принята к печати:

25 октября 2021 г.

### Ключевые слова:

бурый уголь, композитные сорбенты, формальдегид, адсорбция

### Аннотация.

Актуальность работы определяется тем, что адсорбция различных органических соединений является важной задачей, связанной с очисткой питьевой воды, а также промышленных сточных вод.

Цель проведенной работы посвящена исследованию процесса сорбции формальдегида из водных растворов композитным сорбентом на основе бурого угля с нанесенными на его поверхность частицами оксида марганца.

Совокупность полученных аналитических данных показывает, что при относительно малых значениях текстурных характеристик полученный в работе сорбент эффективнее высокопористого углеродного сорбента, полученного щелочной активацией угля марки Д. Для описания изотермы адсорбции формальдегида углеродным сорбентом, содержащим на поверхности оксид марганца, можно использовать уравнение Фрейндлиха ( $R^2 \approx 0.997$ ). Процесс сорбции формальдегида на полученном сорбенте в исследованном интервале равновесных концентраций предположительно идет при низких степенях заполнения поверхности. Анализируя пористую структуру полученных сорбентов и аналитические данные по сорбции формальдегида из воды, можно предположить, что данные сорбенты могут найти применение для очистки сточных вод от формальдегида

**Для цитирования:** Зыков И.Ю., Иванов Н.Н., Федорова Н.И., Исмагилов З.Р. Исследование сорбции формальдегида композитными сорбентами на основе бурого угля и оксида марганца // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2021. – № 5 (147). – С. 57-63 – DOI: 10.26730/1999-4125-2021-5-57-63

Формальдегид – опасный газ, при нормальных условиях хорошо растворимый в воде. При попадании на кожу вызывает аллергические реакции различной степени тяжести и согласно Всемирной организации здравоохранения обладает канцерогенным эффектом. Загрязнение воды формальдегидом вызвано главным образом сточными водами, сбрасываемыми при промышленном производстве. Основными отраслями промышленности, связанными со сбросом формальдегида, являются производство синтетических волокон, красок и красителей, а также

Таблица 1. Текстуальные характеристики исследованных сорбентов  
 Table 1. Textural characteristics of the sorbents

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{mi}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{ме}}$ , см <sup>3</sup> /г	D, нм
MnO <sub>x</sub> -УС-Б [10]	175	0.09	0.06	0.02	2.1
СДК-1 [11]	1270	0.63	0.49	0.10	2.0

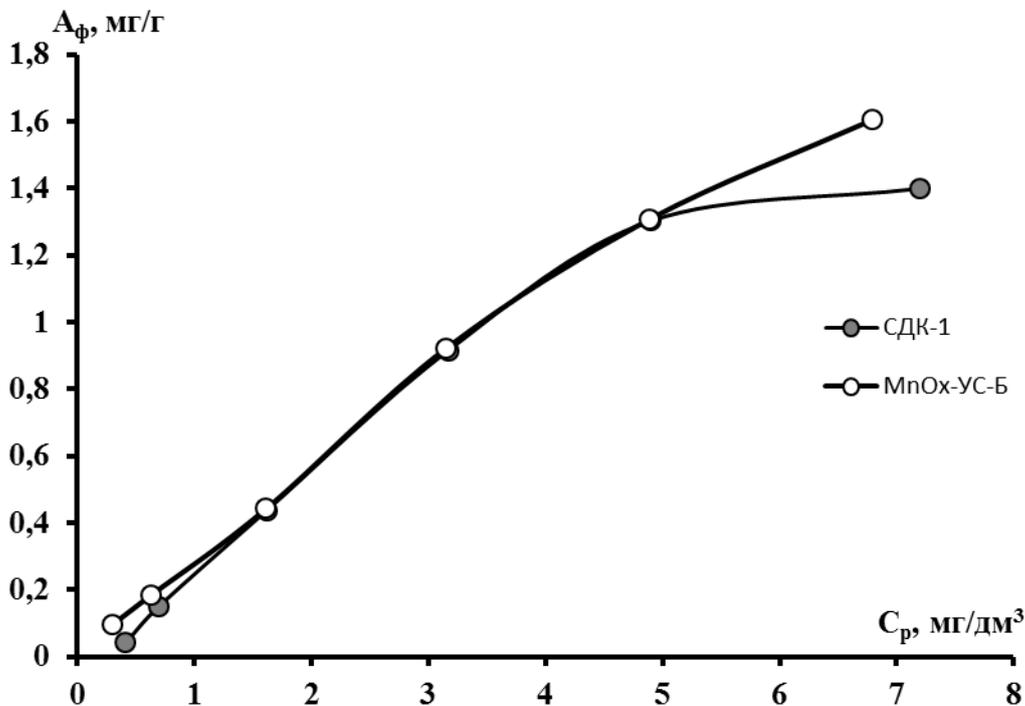


Рис. 1. Изотермы адсорбции формальдегида из водных растворов исследованными сорбентами

Fig. 1. Isotherms of formaldehyde adsorption from aqueous solutions by the sorbents

деревообрабатывающая промышленность. Кроме того, при разложении некоторых органических соединений формальдегид образуется непосредственно в воде.

Высокая растворимость формальдегида в воде способствует его быстрому всасыванию в дыхательном и желудочно-кишечном тракте. Биологический период полураспада чрезвычайно короткий – около 1 мин. [1] Как электрофил, формальдегид может реагировать с нуклеофильными биогенными соединениями в организме [2]. Употребление воды, содержащей формальдегид, людьми или животными может вызвать общее недомогание, нервные расстройства, раздражение и опухоли носоглотки, а при высоких концентрациях может привести к летальному исходу. Следовательно, удаление формальдегида из воды имеет большое значение для сохранения здоровья людей и окружающей среды.

Использование активированного угля непосредственно для адсорбции формальдегида приводит к низким скоростям адсорбции и небольшим значениям сорбционной активности. В настоящее время рекомендовано расширять подходы для удаления формальдегида из воды в направлении каталитического окисления [3,4] или биологической очистки [5]. При этом адсорбция все еще является одним из наиболее перспективных методов из-за ее преимуществ, связанных с низкой стоимостью, простотой эксплуатации и относительной легкостью промышленного производства сорбентов.

Для окислительной деструкции формальдегида широко применяются катализаторы на основе смешанных оксидов марганца MnO<sub>x</sub> [6]. Окислительная система, основанная на оксиде марганца MnO<sub>2</sub>, имеет высокую реакционную способность при взаимодействии с формальдегидом при комнатной температуре в отсутствие света и способна полностью окислять формальдегид до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O [7,8].

Активированный уголь с нанесенным на поверхность оксидом марганца является эффективным сорбентом для адсорбции формальдегида из водного раствора, величина которой значительно выше, чем у обычного активированного угля [7,8].

Получить оксид марганца на поверхности активированного угля возможно при активации бурого угля с использованием перманганата калия при высоких температурах. Процесс приводит к образованию оксида марганца и дополнительному окислению углеродной матрицы сорбента кислородом, выделяющимся в ходе реакции [9].

Целью работы является исследование процесса сорбции формальдегида из водных растворов композитным сорбентом, полученным на основе бурого угля с нанесенными на его поверхности частицами оксида марганца.

### Методика эксперимента

Сорбенты были получены при активации перманганатом калия бурого угля разреза Кайчакский Тисульского месторождения, расположенного в Кемеровской области. Навеску угля пропитывали раствором перманганата калия 24 часа согласно методике, указанной в работе [10]. Обработанный перманганатом калия бурый уголь подвергали пиролизу при температуре  $600 \pm 5^\circ\text{C}$  в течении 60 минут. Полученные сорбенты были промыты дистиллированной водой и высушены, после чего хранились в герметично закрытых бьюксах. Сорбентам была присвоена аббревиатура  $\text{MnO}_x\text{-УС-Б}$ .

Текстурные характеристики сорбента, полученного при активации бурого угля перманганатом калия, были исследованы авторами в работе [10]. Показано, что данный сорбент представляет собой композитный материал, сочетающий в себе основу из пористого активированного угля с частицами оксида марганца на поверхности (8.6%) [10].

Для сравнения сорбционных характеристик композитного сорбента  $\text{MnO}_x\text{-УС-Б}$  использовали высокопористый углеродный сорбент СДК-1, полученный щелочной активацией длиннопламенного угля в работе [11]. Характеристики удельной поверхности ( $S_{\text{вст}}$ ), суммарного объема пор ( $V_{\Sigma}$ ), объема микропор ( $V_{\text{ми}}$ ) и мезопор ( $V_{\text{ме}}$ ), а также среднего диаметра пор ( $D$ ) упомянутых выше сорбентов приведены в таблице 1.

Адсорбция формальдегида из водных растворов исследована при температуре  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . За основу была взята методика из ГОСТа Р55227-2012, основанная на реакции формальдегида с ацетилацетоном в среде уксуснокислого аммония с образованием окрашенного раствора [12]. Высушенный до постоянной массы сорбент (0.1 г) помещали в коническую колбу объемом  $100\text{ см}^3$ , затем в колбу добавляли  $50\text{ см}^3$  раствора формальдегида с заданной концентрацией  $C_0$  (0.5-10 мг/л). Растворы формальдегида для сорбционного исследования были получены разбавлением рабочего раствора 10 мг/л приготовленного из ГСО формальдегида непосредственно перед экспериментом. Процесс сорбции проводили в течение часа при перемешивании на устройстве LS110 фирмы Loip. Далее раствор был отфильтрован от сорбента, а в полученный фильтрат добавляли 5 мл смеси ацетилацетона и уксуснокислого аммония при перемешивании и ставили в предварительно нагретый до  $60^\circ\text{C}$  сушильный шкаф на 10 мин. для завершения реакции. По истечению времени колбы остужали до комнатной температуры под струей холодной воды. Концентрация формальдегида определена фотометрическим методом на спектрофотометре ПЭ-5400УФ при длине волны  $\lambda=415$  нм. Адсорбционную активность сорбентов по формальдегиду ( $A_F$ ) рассчитывали по формуле:

$$A_F = (C_0 - C_p) \cdot V/m, \quad (1)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация раствора, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_p$  – концентрация раствора после сорбции, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески сорбента, г.

### Результаты и обсуждения

Экспериментально полученные изотермы адсорбции формальдегида исследованными сорбентами представлены на рисунке 1. Форма изотермы для образца  $\text{MnO}_x\text{-УС-Б}$  в области высоких концентраций отличается от формы изотермы, характерной для I типа, что может говорить о недостигнутой величине предельной сорбции при максимальной концентрации раствора. На представленных изотермах наблюдается плавный рост адсорбционных активностей в диапазоне равновесных концентраций формальдегида  $C_p = 0.3\text{-}5.0$  мг/дм<sup>3</sup>, при  $C_p \geq 5.0$  мг/дм<sup>3</sup> для образца СДК-1 значения адсорбционных активностей стремятся к предельным, в то время

Таблица 2. Параметры уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции формальдегида из водных растворов на исследованных сорбентах  
 Table 2. The Langmuir and Freundlich equation parameters for formaldehyde adsorption from aqueous solutions by the sorbents

Образец	Уравнение Ленгмюра			Уравнение Фрейндлиха		
	$A_{\max}$ , мг/г	$K$ , см <sup>3</sup> /мг	$R^2$	$K_f$ , (мг/г)·(см <sup>3</sup> /мг) <sup>1/n</sup>	$1/n$	$R^2$
СДК-1	8.28	35.19	0.981	831.4	1.22	0.949
MnO <sub>x</sub> -УС-Б	5.02	63.05	0.998	182.8	0.93	0.997

как для образца MnO<sub>x</sub>-УС-Б предельные значения не достигаются в исследованном интервале равновесных концентраций. Представленные изотермы практически накладываются на большом интервале равновесных концентраций. Значения сорбционных активностей исследованных сорбентов практически совпадают при том, что текстурные характеристики сорбентов отличаются значительно (таблица 1.). Углеродный сорбент СДК-1 обладает высокими значениями текстурных характеристик, к примеру, его удельная поверхность 1270 м<sup>2</sup>/г (таблица 1), в то время как композитный сорбент MnO<sub>x</sub>-УС-Б имеет удельную поверхность практически в 8 раз меньше – 175 м<sup>2</sup>/г (таблица 1.).

Наблюдаемые особенности сорбции формальдегида на исследуемых сорбентах связаны как с параметрами текстурных характеристик, так и с влиянием химического состава их поверхности. Наличие активного оксида марганца на поверхности сорбента MnO<sub>x</sub>-УС-Б при относительно малых значениях текстурных характеристик делает полученный сорбент эффективнее относительно высокопористого углеродного сорбента СДК-1.

Экспериментальные изотермы адсорбции формальдегида были проанализированы с использованием уравнений мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (2) и Фрейндлиха (3) [12 – 14]:

$$A_F = \frac{K \cdot A_{\max} \cdot C_p}{1 + K \cdot C_p}; \quad (2)$$

$$A_F = K_f \cdot C_p^{1/n}, \quad (3)$$

где:  $A_F$  – величина адсорбции, мг/г;  $C_p$  – равновесная концентрация фенола в растворе, мг/см<sup>3</sup>;  $A_{\max}$  – емкость адсорбционного моно слоя, мг/г;  $K$  – константа адсорбционного равновесия, см<sup>3</sup>/мг;  $K_f$  и  $1/n$  – постоянные уравнения Фрейндлиха.

Рассчитанные параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха приведены в таблице 2. Исходя из рассчитанных параметров, экспериментально полученные изотермы адсорбции при равновесных концентрациях формальдегида 0.3-7.0 мг/дм<sup>3</sup> наиболее точно описываются уравнением Ленгмюра ( $R^2$  0.981 и 0.998). Для описания изотермы сорбции формальдегида сорбентом MnO<sub>x</sub>-УС-Б можно также использовать и уравнение Фрейндлиха ( $R^2$  0.997), при этом показатель степени в уравнении близок к единице, а уравнение преобразовывается в уравнение Генри. Таким образом, процесс сорбции формальдегида на сорбенте MnO<sub>x</sub>-УС-Б в исследованном интервале равновесных концентраций предположительно идет при низких степенях заполнения поверхности. При описании уравнения Фрейндлиха изотермы сорбции формальдегида сорбентом СДК-1 значение показателя степени больше единицы, что говорит о некорректности применения данного уравнения при описании процесса сорбции формальдегида образцом СДК-1.

Следует отметить, что величина степени извлечения при начальной концентрации формальдегида в растворе  $C_0 = 0.5$  мг/дм<sup>3</sup> составила только 16% для СДК-1 и 38% для MnO<sub>x</sub>-УС-Б. Учитывая такие значения степени извлечения, можно судить о недостаточном количестве активных сорбционных центров в сорбенте СДК-1 и малом их количестве в сорбенте MnO<sub>x</sub>-УС-Б.

## Выводы

Исследована адсорбция формальдегида из водных растворов сорбентом, приготовленным на основе бурого угля разреза Кайчакский. Получение сорбента осуществляли при активации угля перманганатом калия. Наблюдаемые особенности сорбции формальдегида показывают, что

наличие активного оксида марганца на поверхности углеродного сорбента при относительно малых значениях текстурных характеристик делает полученный сорбент эффективнее высокопористого углеродного сорбента, полученного щелочной активацией угля марки Д. Для описания изотермы адсорбции формальдегида углеродным сорбентом, содержащим оксид марганца, можно использовать уравнение Фрейндлиха ( $R^2 \approx 0.997$ ). При этом показатель степени в уравнении близок к единице, а уравнение преобразовывается в уравнение Генри. Таким образом, процесс сорбции формальдегида на полученном сорбенте в исследованном интервале равновесных концентраций предположительно идет при низких степенях заполнения поверхности. Анализируя пористую структуру полученного сорбента и аналитические данные по сорбции формальдегида из воды, можно предположить, что подобного рода сорбционные материалы могут найти эффективное применение для очистки сточной воды от формальдегида.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ УУХ СО РАН (проект 1.4.3.4. Технологии глубокой переработки различных видов углеродного сырья).  
Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Formaldehyde and Glutaraldehyde and Nasal Cytotoxicity: Case Study Within the Context of the 2006 IPCS Human Framework for the Analysis of a Cancer Mode of Action for Humans / D. McGregor [et al] // Critical Reviews in Toxicology. 2006 – V. 36:10 – P. 821-835.
2. Formaldehyde in the Indoor Environment / T. Salthammer [et al] // Chemical Reviews. 2010 – V. 110 (4) – P. 2536-2572.
3. Impact of synthesis method on catalytic performance of MnOx–SnO2 for controlling formaldehyde emission / Y Wen [et al] // Catalysis Communications. 2009 – V.10 – P.1157-1160.
4. Adsorption and photocatalytic oxidation of formaldehyde on a clay-TiO2 composite / D Kibanovaa // Journal of Hazardous Materials. 2012 – V. 211. – P.23-239.
5. Bioaugmentation of the phyllosphere for the removal of toluene from indoor air / L. De Kempeneer // Applied Microbiology and Biotechnology. 2004. – V. 64(2) – P. 284-288.
6. Torres, J Q Formaldehyde total oxidation over mesoporous MnOx catalysts / Jhon Quiroz Torres, Jean-Marc Giraudon, Jean-François Lamonier // Catalysis Today. 2011 – V. 176 – P. 277-280.
7. Wang, Z Coal-based granular activated carbon loaded with MnO2 as an efficient adsorbent for removing formaldehyde from aqueous solution / Z. Wang, M. Zhong, L. Chen // Desalination and Water Treatment. 2015. – V. 57(28) – P. 13225-13235.
8. Birnessite-Type Manganese Oxide on Granular Activated Carbon for Formaldehyde Removal at Room Temperature / J. Li [et al] // The Journal of Physical Chemistry C., 2016. – V. 120(42). – P. 24121-24129.
9. Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO4 treated hickory wood / H. Wang [et al] // Bioresource Technology, 2015. – V.197 – P. 356-362.
10. Зыков, И.Ю. Композитные сорбенты на основе полукокса бурого угля и оксида марганца / И.Ю. Зыков, Ю.Н. Дудникова, Н.Н. Иванов // Кокс и химия. 2021. – № 5. С. 36-40.
11. Сорбция фенола из водных растворов химически активированными углеродными сорбентами / Н.Н. Иванов [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – Т. 28. – № 6 – С. 550-556.
12. ГОСТ Р 55227-2012 Вода. Методы определения содержания формальдегида.
13. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг – М.: Мир, 1984. – 306 с.
14. Когановский А.М. Адсорбция органических веществ из воды. / А.М. Когановский, А.Н. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода – Л.: Химия, 1990. – 256 с.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2021 Авторы. Издательство Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

DOI: 10.26730/1999-4125-2021-5-57-63

UDS 662.73, 544.723.212

## STUDY OF FORMALDEHYDE ADSORPTION BY COMPOSITE SORBENTS BASED ON LIGNITE AND MANGANESE OXIDE

Igor Yu. Zykov<sup>1</sup>,

candidate of math and physics science, researcher

Nikolay N. Ivanov<sup>2</sup>, engineer

Natalia I. Fedorova<sup>1</sup>, C.Sc. in Chemistry, leading researcher,

Zinifer R. Ismagilov<sup>1,2</sup>

Academician of the Russian Academy of Sciences, Head of the department

<sup>1</sup>Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS, 650000, Kemerovo, 18, pr. Sovietsky, Russian Federation

<sup>2</sup>T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesenniyaya St, Kemerovo, 650000, Russian Federation



### Article info

Received:

20 July 2021

Revised:

30 September 2021

Accepted:

25 October 2021

**Keywords:** lignite, composite sorbents, formaldehyde, adsorption.

### Abstract.

*The relevance of the work is determined by the fact that the adsorption of various organic compounds is an important task associated with the purification of drinking water, as well as industrial wastewater.*

*The aim of this work is devoted to the study of the formaldehyde sorption process from aqueous solutions by the composite sorbent based on lignite with manganese oxide particles deposited on the surface.*

*The set of the obtained analytical data shows that, the sorbent prepared in this work was more efficient than a high-porous carbon sorbent obtained by alkaline activation of grade D coal despite relatively small values of textural characteristics. The adsorption isotherm of formaldehyde by the carbon sorbent with manganese oxide located on the surface can be described by the Freundlich equation ( $R^2 \approx 0.997$ ). The sorption of formaldehyde in the investigated range of equilibrium concentrations on the prepared sorbent presumably occurs at low degrees of surface coverage. Analyzing the porous structure of the prepared sorbents and the analytical data of the formaldehyde adsorption from water, it can be assumed that these sorbents can be used for the purification of waste water from formaldehyde.*

**For citation** Zykov I.Yu., Ivanov N.N., Fedorova N.I., Ismagilov Z.R. Study of formaldehyde adsorption by composite sorbents based on lignite and manganese oxide. Bulletin of the Kuzbass State Technical University, 2021, no.5 (147), pp. 57-63. DOI: 10.26730/1999-4125-2021-5-57-63

## REFERENCES

1. Formaldehyde and Glutaraldehyde and Nasal Cytotoxicity: Case Study Within the Context of the 2006 IPCS Human Framework for the Analysis of a Cancer Mode of Action for Humans / D. McGregor [et al] // Critical Reviews in Toxicology. 2006. – V. 36:10. – P. 821-835.
2. Formaldehyde in the Indoor Environment / T. Salthammer [et al] // Chemical Reviews. 2010. – V. 110(4). – P. 2536-2572.
3. Impact of synthesis method on catalytic performance of MnOx–SnO2 for controlling formaldehyde emission / Y Wen [et al] // Catalysis Communications. 2009. – V. 1. – P.1157-1160.
4. Adsorption and photocatalytic oxidation of formaldehyde on a clay-TiO2 composite / D Kibanovaa // Journal of Hazardous Materials, 2012 – V. 211 – P. 233-239.
5. Bioaugmentation of the phyllosphere for the removal of toluene from indoor air / L. De Kempeneer // Applied Microbiology and Biotechnology. 2004. – V. 64(2) – P. 284-288.
6. Torres, J Q Formaldehyde total oxidation over mesoporous MnOx catalysts / Jhon Quiroz Torres, Jean-Marc Giraudon, Jean-François Lamonier // Catalysis Today, 2011. – V. 176 – P. 277-280.

7. Wang, Z Coal-based granular activated carbon loaded with MnO<sub>2</sub> as an efficient adsorbent for removing formaldehyde from aqueous solution / Z. Wang, M. Zhong, L. Chen // *Desalination and Water Treatment*, 2015. – V. 57(28) – P. 13225-13235.
8. Birnessite-Type Manganese Oxide on Granular Activated Carbon for Formaldehyde Removal at Room Temperature / J. Li [et al] // *The Journal of Physical Chemistry C.*, 2016. – V. 120 (42). – P. 24121-24129.
9. Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO<sub>4</sub> treated hickory wood / H. Wang [et al] // *Bioresource Technology*, 2015 – V. 197. – P. 356-362.
10. Zыков, I.Yu. Kompozitnye sorbenty na osnove polukoksa burogo uglya i oksida margantsa / I.Yu. Zыков, Yu.N. Dudnikova, N.N. Ivanov // *Koks i khimiya*. 2021. – № 5. – S. 36-40.
11. Sorbtsiya fenola iz vodnykh rastvorov khimicheskii aktivirovannymi uglerodnymi sorbentami / N.N. Ivanov [i dr.] // *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2020. – T. 28 – № 6. – S. 550-556.
12. GOST R 55227-2012 Voda. Metody opredeleniya sodержaniya formal'degida.
13. Greg S. Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost' / S. Greg, K. Sing – M.: Mir, 1984. – 306 s.
14. Koganovskiy A.M. Adsorbtsiya organicheskikh veshchestv iz vody. / A.M. Koganovskiy, A.N. Klimenko, T.M. Levchenko, I.G. Roda – L.: Khimiya, 1990. – 256 s.

### **Conflicts of Interest**

The authors declare no conflict of interest.

© 2021 The Authors. Published by T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).