

## Изучение физико-химических свойств сорбентов, полученных активацией коксовой мелочи в атмосфере углекислого газа

А.Т. Ордабаева<sup>1\*</sup>, З.М. Мүлдахметов<sup>1</sup>,  
М.Г. Мейрамов<sup>1</sup>, С.В. Ким<sup>1</sup>,  
Ш.Б. Касенова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан

<sup>2</sup>Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

\*E-mail: aigul\_serik\_kz@mail.ru

В работе изучена возможность получения активированных углей из малоликвидных фракций карбонизованных материалов коксохимического производства АО «Шубарколь комир» (г. Караганда). Для получения угольного сорбента коксовую мелочь размером  $\leq 10$  мм измельчали и просеивали, получая фракцию 2-5 мм. Полученную фракцию активировали на опытной установке в присутствии углекислого газа при температурах 700-900°C и времени активации 60-180 мин. Установлено, что максимальная сорбционная способность достигается при температуре 800°C и времени активации 180 мин. При этих условиях достигается максимальная сорбционная ёмкость по йоду (56,73%) и метиленовому голубому (100 мг/г). С помощью метода низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера) определена удельная поверхность сорбента, которая составила  $446,8 \pm 4,4$  м<sup>2</sup>/г. Анализ адсорбционной и десорбционной ветвей изотермы указывает на мезопористую структуру полученных сорбентов. Исследование состава отходящих газов показало наличие водорода, оксида углерода, диоксида углерода и азота. Анализ газового состава отходящих продуктов активации выявил значительное содержание СО (51,52%), что свидетельствует о глубокой термической модификации коксовой мелочи в процессе активации углекислым газом СО<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** коксовая мелочь; сорбент; активация; сорбционная емкость; удельная поверхность; адсорбент.

## Study of the physico-chemical properties of sorbents obtained by the activation of coke fines in a carbon dioxide atmosphere

А.Т. Ordabaeva<sup>1\*</sup>, З.М. Muldakhmetov<sup>1</sup>,  
М.Г. Meiramov<sup>1</sup>, С.В. Kim<sup>1</sup>, С.В. Kasenova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Organic Synthesis and Carbon Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan

<sup>2</sup>Abishev Chemical and Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan

\*E-mail: aigul\_serik\_kz@mail.ru

The possibility of obtaining activated carbons from low-liquid fractions of carbonized materials from the coke chemical production of JSC "Shubarkol Komir" (Karaganda) has been studied. To obtain a coal sorbent, coke fines with a size of less than 10 mm were crushed and sieved to obtain a fraction of 2-5 mm. The resulting fraction was activated on a pilot plant in the presence of carbon dioxide at temperatures of 700-900°C and an activation time of 60-180 min. It was found that the maximum sorption capacity is achieved at a temperature of 800°C and an activation time of 180 min. Under these conditions, the maximum sorption capacity for iodine (56.73%) and methylene blue (100 mg/g) is achieved. Using the method of low-temperature nitrogen adsorption using the BET method, the specific surface area of the sorbent was determined, which was  $446.8 \pm 4.4$  m<sup>2</sup>/g. The analysis of the adsorption and desorption branches of the isotherm indicated the mesoporous structure of the obtained sorbents. The study of the exhaust gas composition showed the presence of hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and nitrogen. An analysis of the gas composition of the waste activation products revealed a significant CO content (51.52%), which indicates a deep thermal modification of coke fines during activation by carbon dioxide CO<sub>2</sub>.

**Keywords:** coke fines; sorbent; activation; sorption capacity; specific surface; adsorbent.

## Көмірқышқыл газы атмосферасындағы кокс ұсақ-түйегін белсендіру арқылы алынған сорбенттердің физико-химиялық қасиеттерін зерттеу

А.Т. Ордабаева<sup>1\*</sup>, З.М. Мүлдахметов<sup>1</sup>,  
М.Г. Мейрамов<sup>1</sup>, С.В. Ким<sup>1</sup>,  
Ш.Б. Касенова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ҚР органикалық синтез және көмір химиясы институты, Карағанды, Қазақстан

<sup>2</sup>Ж. Әбішев атындағы химия-металлургия институты, Карағанды, Қазақстан

\*E-mail: aigul\_serik\_kz@mail.ru

Жұмыста "Шұбаркөл Көмір" АҚ (Қарағанды қ.) кокс-химия өндірісінің көміртекті материалдарының өтімділігі төмен фракцияларынан белсендірілген көмір алу мүмкіндігі зерделенді. Көмір сорбентін алу үшін өлшемі  $\leq 10$  мм кокс ұсақ-түйегі ұсақталып, 2-5 мм фракция алу үшін електен өткізілді. Алынған фракция 700-900°C температурада көмірқышқыл газының қатысуымен және 60-180 мин активтендіру уақытымен тәжірибелік қондырғыда белсендірілді. Максималды сорбциялық қабілетке 800°C температурада және 180 мин белсендіру уақытында қол жеткізілетіні анықталды. Бұл жағдайда йод (56,73%) және метилен көк (100 мг/г) бойынша максималды сорбциялық сыйымдылыққа қол жеткізіледі. БЭТ әдісі бойынша азотты төмен температурада адсорбциялау әдісімен сорбенттің меншікті беті анықталды, ол  $446,8 \pm 4,4$  м<sup>2</sup>/г құрады. изотерманың адсорбциялық және десорбциялық тармақтарын талдау алынған сорбенттердің мезопоралық құрылымын көрсетті. Шығатын газдардың құрамын зерттеу сутегі, көміртегі оксиді, көмірқышқыл газы және азоттың болуын көрсетті. Қалдық активтендіру өнімдерінің газ құрамын талдау СО-ның айтарлықтай құрамын (51,52%) анықтады, бұл СО<sub>2</sub> көмірқышқыл газын белсендіру процесінде Кокс ұсақ-түйегінің терең термиялық модификациясын көрсетеді.

**Түйін сөздер:** кокс ұсақ-түйегі; сорбент; активтендіру; сорбциялық сыйымдылық; меншікті беті; адсорбент.



Статья (Article)

## Изучение физико-химических свойств сорбентов, полученных активацией коксовой мелочи в атмосфере углекислого газа

А.Т. Ордабаева<sup>1\*</sup> , З.М. Мулдахметов<sup>1</sup> , М.Г. Мейрамов<sup>1</sup> , С.В. Ким<sup>1</sup> , Ш.Б. Касенова<sup>2</sup> 

<sup>1</sup>Институт органического синтеза и углехимии РК, ул. Алиханова 1, 100012 Караганда, Казахстан

<sup>2</sup>Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, ул. Ермакова 63, 100009 Караганда, Казахстан

\*E-mail: [aigul\\_serik\\_kz@mail.ru](mailto:aigul_serik_kz@mail.ru)

### 1. Введение

Совершенствование технологий производства активированного угля способствует расширению его применения на глобальном уровне. На сегодняшний день этот материал является ключевым компонентом систем очистки сточных вод и газовых выбросов [1-4].

Основными источниками загрязнения являются предприятия, выпускающие продукцию с использованием красителей, фенольных соединений, тяжёлых металлов и других вредных веществ. Значительный вклад в загрязнение вносят угольная, нефтехимическая и металлургическая отрасли, а также производства, связанные с изготовлением бумаги, текстильных и кожевенных изделий [5-6].

Стоит отметить, что использование активированного угля в качестве адсорбента становится все более популярным решением для снижения негативного воздействия этих отраслей на окружающую среду. Тем не менее, эффективность его применения зависит от характеристик конкретных загрязнителей и условий эксплуатации.

Производство углеродных сорбентов на основе коксовой мелочи представляет собой перспективное направление в области переработки отходов углехимической промышленности. Активированный уголь, получаемый из угольных отходов, может использоваться для очистки промышленных сточных вод и удаления токсичных загрязнителей, включая тяжелые металлы и органические соединения [7,8]. Коксовая мелочь, образующаяся в процессе коксования угля, представляет

собой углеродистый материал с высоким содержанием фиксированного углерода. Однако в неактивированном состоянии ее сорбционные свойства ограничены из-за недостаточно развитой пористой структуры.

Для повышения сорбционной способности углеродных материалов применяется термохимическая активация, позволяющая увеличить удельную поверхность и объём пор. Формирование микропор и мезопор в процессе активации оказывает значительное влияние на сорбционные свойства углеродных материалов [9]. Производство активированного угля включает физическую и химическую активацию, что позволяет регулировать его пористость и сорбционные свойства [10]. Так в работе [11] установлено, что карбонизация битуминозного угля при 800°C, предварительно обработанного фосфорной кислотой  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%), позволяет получать активированный уголь с удельной поверхностью 296,4 м<sup>2</sup>/г. Авторами в работе [12] было обнаружено, что предварительная обработка угля раствором  $\text{ZnCl}_2$  при 80°C в течение 30 мин с последующей карбонизацией при 500°C в течение 1 ч позволяет получать активированный уголь с сорбционной способностью по йоду до 1529 мг/г. В работе [13] установлено, что активация коксовой мелочи, предварительно обработанной растворами  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ , в атмосфере  $\text{CO}_2$  при 1000°C приводит к получению активированного угля с йодным числом 856 мг/г и удельной поверхностью 637 м<sup>2</sup>/г.

Настоящее исследование направлено на разработку метода получения углеродных сорбентов из малоликвидного побочного продукта коксохимического

Received 03 Mar 2025; Received in revised form 07 Jul 2025; Accepted 23 Jul 2025; Available online 30 Sep 2025.

© 2025 The Authors

This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

производства — коксовой мелочи, без использования химических реагентов. В отличие от традиционных подходов, предполагающих применение кислотных или щелочных модификаторов, в данной работе используется физическая активация в атмосфере  $\text{CO}_2$  при 700-900°C, что позволяет исключить этапы химической обработки и снизить антропогенное воздействие на окружающую среду.

Установлены оптимальные параметры активации (температура и время), обеспечивающих максимальные значения сорбционной емкости по йоду и метиленовому голубому. С использованием метода поверхности отклика (RSM) установлено, что наиболее высокие показатели достигаются при температуре 800°C и времени активации 180 мин, при которых полученный сорбент демонстрирует: сорбционную ёмкость по йоду — 56,73% (~567 мг/г); по метиленовому голубому — 100 мг/г; удельную поверхность — 446,8 м<sup>2</sup>/г. Газохроматографический анализ состава отходящих газов, позволил установить значительное содержание CO (51,52%), что свидетельствует о протекании реакции газификации. Это подтверждает эффективность  $\text{CO}_2$  как активирующего агента и его ключевую роль в формировании пористой структуры сорбента.

## 2. Эксперимент

Для получения углеродных материалов, применяемых в качестве адсорбентов и носителей катализаторов использовали активацию коксовой мелочи углекислым газом при 700-900°C.

На рисунке 1 показана схема получения углеродного сорбента.

Для получения сорбента использовали коксовую мелочь класса 0-10 мм, которую дробили на молотковой дробилке с последующим фракционированием на

вибростенде для получения фракции размером 2-5 мм. Далее полученную фракцию коксовой мелочи высушивали при 120°C в течение 3 ч.

Активацию коксовой мелочи проводили на установке оригинальной конструкции, позволяющей осуществлять активацию коксовой мелочи до 900°C при подаче углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ). Корпус реактора изготовлен из жаропрочной нержавеющей стали и помещается в муфельную печь ПМ-14М1-1200 (ООО «ЭВС», Россия). В реактор встроены термopара типа К (ТХА) и два патрубка: один — для подвода углекислого газа, другой — для отвода газов, образующихся в процессе активации. Внутри реактора активируемый материал располагается на поддоне с сетчатым днищем. Углекислый газ подавался в реактор при постоянном значении 0,5 л/мин.

Для определения оптимальных условий получения сорбентов был разработан план проведения экспериментов, в качестве основных параметров, оказывающих влияние на процесс активации коксовой мелочи, были взяты время активации ( $\tau$ , мин) и температура ( $T$ , °C). При определении оптимальных условий в качестве основных показателей использованы адсорбционные емкости по йоду ( $q_{\text{iod}}$ , %) и по метиленовому голубому ( $q_{\text{MB}}$ , мг/г).

Активация проводилась в диапазоне температур 700-900°C. После достижения установленного температурного режима, процесс активации проводили в диапазоне 90-180 мин. Анализ отходящих газов осуществлялся с помощью метода газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Кристаллюкс 4000 М» (НПО «МетаХром», Россия) оснащенного детекторным модулем 2ДТП/ПД, на колонке NaX (3 м, d=3мм) для постоянных газов и колонке Porapak R (3 м, d=3 мм) для углеводородных газов. Для детектора по теплопроводности (ДТП) относительное среднее квадратичное изменение выходного сигнала (по концентрации) не превышало 2%. База компонентных



Рисунок 1 – Схема получения углеродного сорбента

данных составлена с применением стандартных образцов Sigma-Aldrich (США) и данных хромато-масс-спектрометрических анализов, выполненных на оборудовании HP 5890/5972 MSD Agilent (США) с использованием капиллярной колонки DB-XLB-5, ms (30 м x 0,250 мм x 0,50 мкм) с использованием базы данных NIST98. Условия проведения хроматографирования: газ-носитель – гелий, 0,8 мл/мин; температурная программа: 50°C (выдержка 4 мин), затем нагрев до 150°C со скоростью 10°C/мин, далее до 300°C со скоростью 20°C/мин, выдержка при 300°C – 4 мин; температура испарителя: 200-300°C.

Активность по йоду проводили йодометрическим титрованием. Навеску массой 1 г предварительно высушенного при 120°C в течение 3 ч сорбента помещали в колбу объёмом 250 мл, добавляли раствор йода в йодистом калии концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> и перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин. После отстаивания отбирали 10 мл раствора и титровали раствором тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> до появления светло-желтой окраски. Затем добавляли раствор крахмала концентрацией 0,5% после чего раствор окрашивался в темно-синий цвет. Далее титровали тиосульфатом натрия до исчезновения темно-синей окраски. Количество йода, поглощенного сорбентом, вычисляли по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot m} \quad (1)$$

где:  $V_1$  – объём раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование 10 мл раствора йода в йодистом калии;  $V_2$  – объём раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование 10 мл раствора йода в йодистом калии после обработки сорбентом; 0,0127 – масса йода, соответствующая 1 мл раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>; 100 – объём раствора в йодистом калии, взятый для осветления углем;  $m$  – масса навески угля, г.

Для определения осветляющей способности угля по метиленовому голубому от предварительно высушенного при 120°C в течение 3 ч сорбента отбирали навеску массой 0,1 г с точностью до 0,01 г, помещали в колбу с притертой пробкой емкостью 50 мл, приливали из бюретки 10 мл раствора метиленового голубого (0,15% водный раствор) и взбалтывали в течение 5 мин. После обесцвечивания первых 10 мл добавляли раствор метиленового голубого по 1 мл до исчезновения синего окрашивания раствора в течение 5 мин. Осветляющую способность угля вычисляли в процентах к условно принятой осветляющей способности такого угля, 0,1 г которого обесцвечивает 20 мл 0,15% водного раствора метиленового голубого. Осветляющая способность такого угля условно принята за 100%. Для расчета использовали формулу (2):

$$E = 5n \quad (2)$$

где  $E$  – осветляющая способность угля, %;  $n$  – количество мл раствора метиленового голубого, обесцвеченного навеской испытуемого угля 0,1 г; 5 – коэффициент 100/20.

Осветляющую способность вычисляют с точностью до 1%. За результат принимали среднее из двух параллельных определений (расхождение не превышало 5%).

Удельная поверхность полученного сорбента определена с помощью низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ на приборе Sorbi MS (Новосибирск, Россия).

ИК-спектрометрия полученного сорбента проведена на приборе FSM-1201 (ООО «Инфраспек», Россия) в программе Fspec (версия 4.0.0.2) в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup> в режиме пропускания (с разрешением 8,0 см<sup>-1</sup>). Пробу для анализа измельчали, затем смешивали с матричным материалом KBr и спрессовывали в форму таблетки.

Морфология поверхности полученного сорбента изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Брно, Чехия) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Анализ газообразных продуктов активации коксовой мелочи проведен на хроматографе Crystallux 4000 М (НПФ «Метахром», Россия) с модулем детектирования 2 ДТП/ПД; на колонке Max (3 м, d=3 мм) для постоянных газов; и колонке Porapak R (3 м, d=3 мм) для углеводородных газов и углекислый газ. Количественный расчет хроматографической информации проведен с использованием программы "NetChrom V 2.1".

### 3. Результаты и обсуждения

На опытной установке активации коксовой мелочи АО «Шубарколь комир» получены сорбенты. Определены оптимальные условия их получения, изучены физико-химические характеристики и сорбционная способность.

В таблицах 1 и 2 показаны условия получения и показатели, характеризующие степень активации коксовой мелочи Шубарколь комир (ШК) по активности по йоду и метиленовому голубому. Каждое измерение проводилось в двух параллельных определениях. За окончательный результат принималось среднее значение при условии, что расхождение между параллельными измерениями не превышало 5%.

Результаты статистической обработки данных сорбционной ёмкости по йоду  $q_{iod}$  (%) для образцов сорбента, полученных при различных условиях активации, представлены в таблице 1.

Результаты статистической обработки данных сорбционной ёмкости по метиленовому голубому  $q_{MB}$  (мг/г) для образцов сорбента, полученных при различных условиях активации, представлены в таблице 2.

**Таблица 1** – Статистическая обработка данных сорбционной ёмкости по йоду  $q_{\text{iod}}$  (%) для образцов сорбента, полученных при различных условиях активации

| № п/п | Температура, °С | Продолжительность активации, мин | Среднее значение, $q_{\text{iod}}$ , % | Стандартное отклонение, % | Стандартная ошибка среднего (SE) | 95% доверительный интервал, % |
|-------|-----------------|----------------------------------|--|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| 1     | 900             | 180                              | 28.36                                  | 0.13                      | 0.09                             | (27.22, 29.5)                 |
| 2     | 900             | 120                              | 27.52                                  | 0.93                      | 0.66                             | (19.13, 35.91)                |
| 3     | 900             | 60                               | 34.29                                  | 0.74                      | 0.52                             | (27.68, 40.9)                 |
| 4     | 800             | 180                              | 56.73                                  | 0.45                      | 0.32                             | (52.66, 60.8)                 |
| 5     | 800             | 120                              | 45.72                                  | 1.09                      | 0.77                             | (35.94, 55.5)                 |
| 6     | 800             | 60                               | 32.17                                  | 0.71                      | 0.5                              | (25.82, 38.52)                |
| 7     | 700             | 180                              | 24.13                                  | 0.31                      | 0.22                             | (21.33, 26.93)                |
| 8     | 700             | 120                              | 22.86                                  | 0.08                      | 0.06                             | (22.1, 23.62)                 |
| 9     | 700             | 60                               | 19.05                                  | 0.45                      | 0.32                             | (14.98, 23.12)                |

**Таблица 2** – Статистическая обработка данных сорбционной ёмкости по метиленовому голубому  $q_{\text{MB}}$  (мг/г) для образцов сорбента, полученных при различных условиях активации

| № п/п | Температура, °С | Продолжительность активации, мин | Среднее значение, $q_{\text{MB}}$ , мг/г | Стандартное отклонение | Стандартная ошибка среднего (SE) | 95% доверительный интервал |
|-------|-----------------|----------------------------------|--|------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| 1     | 900             | 180                              | 100                                      | 2.5                    | 1.77                             | (77.51, 122.49)            |
| 2     | 900             | 120                              | 105                                      | 0.17                   | 0.12                             | (103.48, 106.52)           |
| 3     | 900             | 60                               | 85                                       | 2.43                   | 1.72                             | (63.15, 106.85)            |
| 4     | 800             | 180                              | 100                                      | 1.15                   | 0.81                             | (89.71, 110.29)            |
| 5     | 800             | 120                              | 90                                       | 1.36                   | 0.96                             | (77.8, 102.2)              |
| 6     | 800             | 60                               | 80                                       | 0.86                   | 0.61                             | (72.25, 87.75)             |
| 7     | 700             | 180                              | 75                                       | 2.22                   | 1.57                             | (55.05, 94.95)             |
| 8     | 700             | 120                              | 70                                       | 1.85                   | 1.31                             | (53.36, 86.64)             |
| 9     | 700             | 60                               | 60                                       | 0.34                   | 0.24                             | (56.95, 63.05)             |

Используя полученные средние значения сорбционных ёмкостей при различных условиях получения сорбентов, были определены оптимальные параметры активации коксовой мелочи, представленные в таблице 3.

**Таблица 3** – Условия получения и характеристика сорбента, полученного из коксовой мелочи АО «Шубарколь комир»

| № п/п | Режим получения сорбента |                                  | Сорбционная ёмкость |                                |
|-------|--------------------------|----------------------------------|---------------------|--------------------------------|
|       | Температура, °С          | Продолжительность активации, мин | По йоду, %          | По метиленовому голубому, мг/г |
| 1     | 900                      | 180                              | 28,36               | 100                            |
| 2     | 900                      | 120                              | 27,52               | 105                            |
| 3     | 900                      | 60                               | 34,29               | 85                             |
| 4     | 800                      | 180                              | 56,73               | 100                            |
| 5     | 800                      | 120                              | 45,72               | 90                             |
| 6     | 800                      | 60                               | 32,17               | 80                             |
| 7     | 700                      | 180                              | 24,13               | 75                             |
| 8     | 700                      | 120                              | 22,86               | 70                             |
| 9     | 700                      | 60                               | 19,05               | 60                             |

Оптимизация проведена по методу поверхности отклика (RSM). Этот метод используется для оптимизации процессов и в математическом моделировании, когда исследуется зависимость выходного параметра (отклика) от нескольких входных переменных. Это позволяет определять оптимальные условия при проведении экспериментов в различных физико-химических процессах [14,15].

В нашем случае целью оптимизации является определение влияния температуры и продолжительности активации коксовой мелочи на сорбционную способность полученного сорбента по йоду и метиленовому голубому. Чтобы найти оптимальные значения факторов, при которых достигаются максимальные значения ёмкости по йоду и метиленовому голубому (найти такую комбинацию факторов, при которой ёмкость максимальна) была проведена нормализация данных. Нормализация данных необходима для преобразования значений входных параметров и значений отклика к единой шкале, чтобы они были сопоставимы между собой.

Вводные данные включают значения факторов (независимых переменных) и измерения отклика (зависимой переменной). В нашем случае факторами являются температура ( $T$ , °C) и время активации ( $\tau$ , минуты), в качестве отклика была принята ёмкость по йоду и по метиленовому голубому ( $Y_{эксп}$ , мг/г).

На основе нормализованных данных была составлена исходная матрица факторов  $[X]$  и матрица откликов  $[Y]$ . Нахождение коэффициентов в уравнении модели оптимизации осуществляется методом наименьших квадратов, поэтому исходная матрица подвергается математическим преобразованиям. Коэффициенты  $\beta$  в уравнении модели оптимизации рассчитываются по формуле:

$$\hat{\beta} = (X^T X)^{-1} (X^T Y) \quad (3)$$

где:  $X$  – исходная матрица факторов;  $X^T$  – транспонированная матрица факторов;  $X^T X$  – произведение транспонированной матрицы на исходную матрицу;  $(X^T X)^{-1}$  – обратная матрица;  $X^T Y$  – произведение транспонированной матрицы факторов на матрицу откликов.

В результате преобразований получили уравнение модели оптимизации, которое отражает зависимость емкости по йоду ( $q_{iod}$ , %) от температуры ( $T$ , °C) и времени активации ( $\tau$ , мин), и в общем виде выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} q_{iod} &= 44,59 - 2,33T + 12,28\tau - 18,84T^2 + 0,42\tau^2 \\ &- 2,75T\tau - 12,49T^2\tau + 2,54T\tau^2 \end{aligned} \quad (4)$$

Коэффициент детерминации  $R^2=0,99$  подтверждает соответствие модели данным.

В результате аналогичных математических преобразований была построена модель, описывающая зависимость емкости по метиленовому голубому ( $q_{MB}$ , мг/г) от температуры ( $T$ , °C) и времени активации ( $\tau$ , мин):

$$q_{MB} = 93,33 + 14,17T + 8,33\tau - 7,5T^2 - 5\tau^2 \quad (5)$$

Высокий  $R^2=0,96$  указывает на хорошее соответствие модели данным.

Проведённые исследования показали, что существенные изменения сорбционной ёмкости по йоду и метиленовому голубому начинаются при температурах около 700°C. Установлено, что при температурах выше 900°C, происходит интенсивное выгорание углеродного материала, увеличение зольности и снижение йодной ёмкости, что может свидетельствовать о деградации пористой структуры.

Анализ литературы подтверждает, что температурный диапазон 700-900°C является оптимальным для формирования развитой пористой структуры в процессе получения углеродных сорбентов как из ископаемых углей [16,17], так и из других типов сырья [18, 19].

Из таблицы 1 видно, что образец (№ 4), полученный при 800°C и времени активации 180 мин показал высокую сорбционную ёмкость по йоду  $q_{iod}=56,73\%$  и по метиленовому голубому  $q_{MB}=100$  мг/г. Образец № 4 был выбран для дальнейшего изучения в этом исследовании. Анализ данных таблицы 1 показывает, что по сорбционной способности полученный сорбент сопоставим с промышленным сорбентом марки КАД-йодный [20, 21].

Согласно результатам анализа полученного сорбента методом ИК-спектроскопии низкочастотный пик при 478,40 см<sup>-1</sup> на рисунке 2 относится к деформационным колебаниям, связанным с углеродными структурами или минеральными примесями, такими как оксиды металлов. Это может свидетельствовать о присутствии остатков неорганических компонентов в угле. Пики в диапазоне 600-700 см<sup>-1</sup> характерны для деформационных колебаний C-H в ароматических кольцах. Однако они также могут быть связаны с минеральными компонентами или структурными изменениями в ароматических структурах активированного угля. Наличие пиков при 999,25 см<sup>-1</sup> и 1111,13 см<sup>-1</sup> может быть обусловлено растяжением C-O связей, что характерно для карбонильных, фенольных и эфирных структур. Пик при 1354,19 см<sup>-1</sup>, вероятно, относится к деформационным колебаниям C-H в метильных (CH<sub>3</sub>) и метиленовых (CH<sub>2</sub>) группах и может указывать на наличие углеводородных остатков или насыщенных углеводородных структур в угле.

Пики в диапазоне 1600-1650 см<sup>-1</sup> характерны для растяжений C=C в ароматических кольцах, что свидетельствует о присутствии ароматических структур или графитоподобных компонентов, которые часто встречаются в активированном угле. Как видно из рисунка 2, в полученном сорбенте по сравнению с исходным сырьём наблюдается увеличение интенсивности пиков в

диапазоне  $1600-1650\text{ см}^{-1}$ , что может свидетельствовать о наличии  $\text{C}=\text{C}$ -связей в ароматических кольцах. Эти колебания типичны для полиароматических фрагментов, образующихся при термообработке углеродсодержащего сырья. Ароматизация структуры сопровождается образованием конденсированных колец и частично упорядоченных графитоподобных структур, что характерно для активированных углей [22]. Однако следует отметить, что в этом диапазоне также возможны перекрытия с колебаниями карбонильных групп ( $\text{C}=\text{O}$ ) в карбоновых кислотах или хиноидных структурах, особенно если присутствуют широкие асимметричные пики [23]. Поэтому интерпретация этой области должна основываться на совместном анализе пиков при  $1400\text{ см}^{-1}$  ( $\text{COO}^-$ ) и  $1100\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}$ ), а также на ширине и форме полосы. Исходя из вышеизложенного, в полученном сорбенте также могут присутствовать группы  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{COO}^-$  и фенольные фрагменты.

О наличии связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  (алкины) или  $\text{C}\equiv\text{N}$  (нитрилы) может указывать пик  $2106,52\text{ см}^{-1}$ . Поскольку активация коксовой мелочи проходила в атмосфере углекислого газа, то на ИК-спектре наблюдается пик  $2357,30\text{ см}^{-1}$ ,

свидетельствовать о присутствии углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ), особенно если сорбент контактировал с  $\text{CO}_2$ .

Кроме того, из рисунка 2 можно заметить, что в исходном сырье фиксируется пик в районе  $\sim 2830\text{ см}^{-1}$ , соответствующий  $\text{C}-\text{H}$  колебаниям алифатических групп ( $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ), а в полученном сорбенте он отсутствует либо значительно ослаблен, что может указывать на выгорание летучих органических соединений.

Пики  $3410,56\text{ см}^{-1}$  и  $3472,29\text{ см}^{-1}$  характерны для растяжения  $\text{O}-\text{H}$  связей, особенно при наличии водородных связей. Широкие полосы поглощения в этом диапазоне могут указывать на адсорбированные молекулы воды или гидроксильные группы на поверхности сорбента.

С помощью анализа низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ установлено, что образец (№ 4), полученный при температуре  $800^\circ\text{C}$  и времени активации 180 мин (со значениями сорбционной ёмкости по йоду  $q_{\text{Iod}}=56,73\%$  и по метиленовому голубому  $q_{\text{MB}}=100\text{ мг/г}$ ), имеет удельную поверхность  $446,8\pm 4,4\text{ м}^2/\text{г}$ . Этот образец был выбран для исследований. Изотерма адсорбции представлена на рисунке 3.

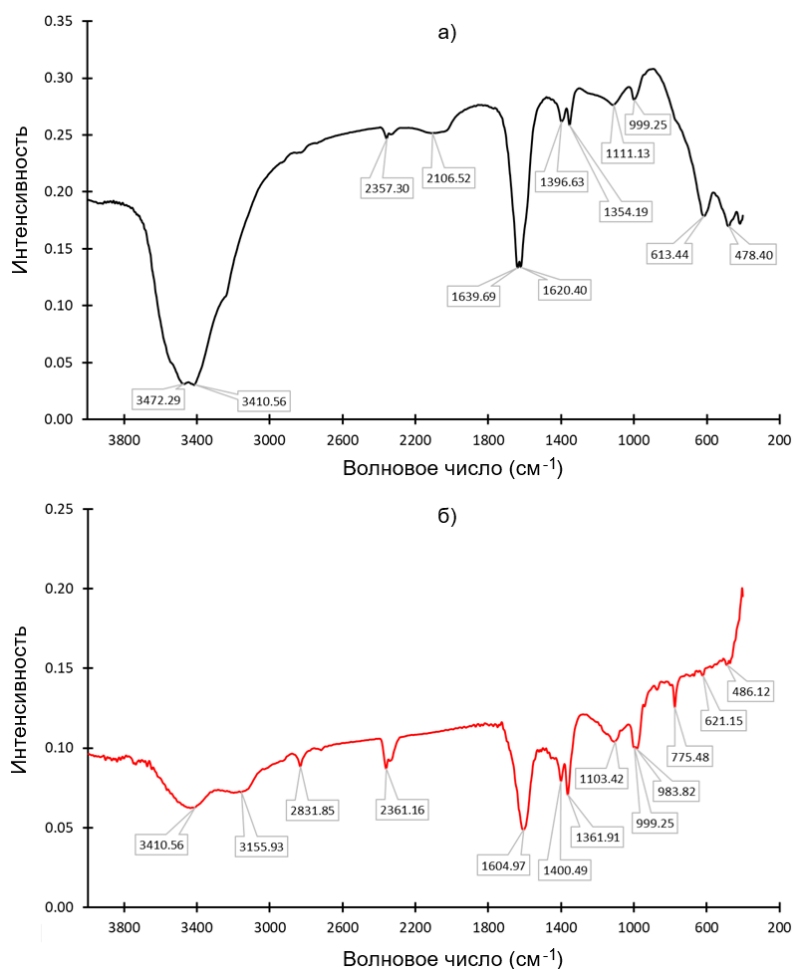
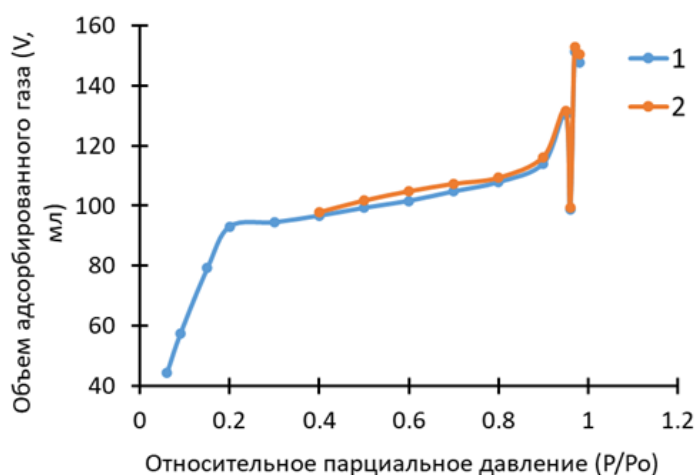


Рисунок 2 – ИК-спектр: а) полученный сорбент; б) коксовая мелочь



**Рисунок 3** – Изотермы адсорбции и десорбции азота:  
1 – адсорбционная ветвь изотермы; 2 – десорбционная ветвь изотермы

На рисунке 3 можно заметить, что на начальном участке ( $P/P_0 < 0,3$ ) наблюдается быстрый рост объёма адсорбированного газа, что, вероятно, соответствует заполнению первичных слоев на поверхности сорбента. Далее при ( $P/P_0 > 0,3$ ) рост замедляется, что может быть связано с началом многослойной адсорбции.

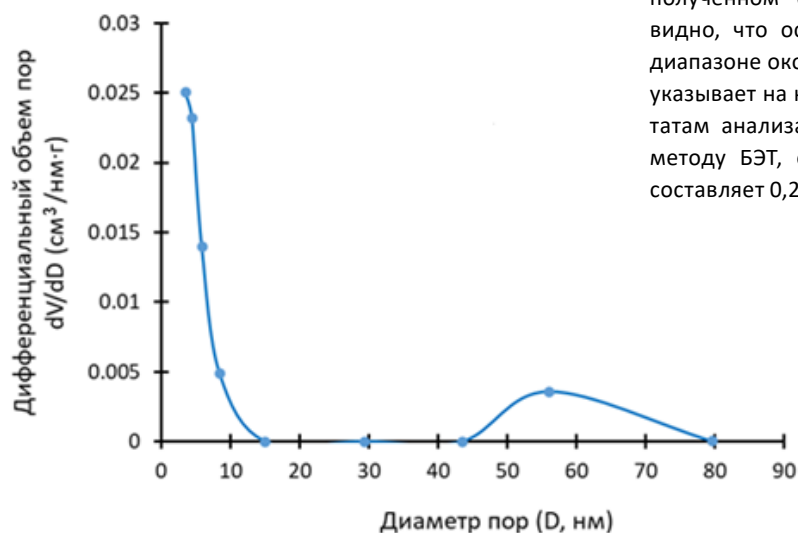
На рисунке 3 также показана десорбционная ветвь изотермы, которая отображает обратный процесс — уменьшение объёма адсорбированного газа при снижении  $P/P_0$ . Между адсорбционной и десорбционной ветвями изотермы наблюдается гистерезис, что характерно для материалов пористой структуры.

Форма петли гистерезиса по классификации IUPAC позволяет отнести её к типу НЗ или Н4 (НЗ — характерен для несимметричных пор, щелевидных пор и пластинчатых

агрегатов; Н4 — указывает на наличие микропор вместе с мезопорами). Вероятнее всего НЗ, так как десорбция происходит резко (рисунок 3), что свидетельствует о капиллярной конденсации в мезопорах со щелевидной формой.

Анализ формы изотермы, представленной на рисунке 3, позволяет сделать вывод, что изотерма соответствует типу IV по классификации IUPAC, что характерно для мезопористых материалов (поры с размерами в диапазоне 2-50 нм). Этот размер позволяет молекулам газа или жидкости легко проникать внутрь пор. Мезопоры обеспечивают высокую удельную поверхность материала, что важно для процессов адсорбции, разделения веществ и катализа. В них могут происходить реакции в объёме пористой структуры.

На графике распределения пор по размеру в полученном сорбенте, представленном на рисунке 4, видно, что основной объём пор сосредоточен в узком диапазоне около 5 нм (мезопоры). Второй пик около 56 нм указывает на наличие макропор (>50 нм). Согласно результатам анализа низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ, объём пор с радиусом меньше 47,7 нм составляет 0,233 см<sup>3</sup>/г, объём микропор — 0,063 см<sup>3</sup>/г.



**Рисунок 4** – Распределение пор в полученном сорбенте



На рисунке 5, полученном с использованием сканирующей электронной микроскопии, наблюдаются многочисленные пластинчатые и рыхлые структуры, характерные для пористой структуры активированного угля. Светлые участки на BSE-снимке указывают на наличие неорганических фаз, таких как минеральные компоненты ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др.), которые, возможно, являются

остаточными продуктами зольного содержания. Это подтверждается анализом энергодисперсионной спектроскопии (EDS), представленной на рисунке 6.

Установлено, что в отходящем газе содержатся водород, оксид углерода, диоксид углерода, азот, кислород. Хроматограмма отходящего газа активации коксовой мелочи представлена на рисунке 7.

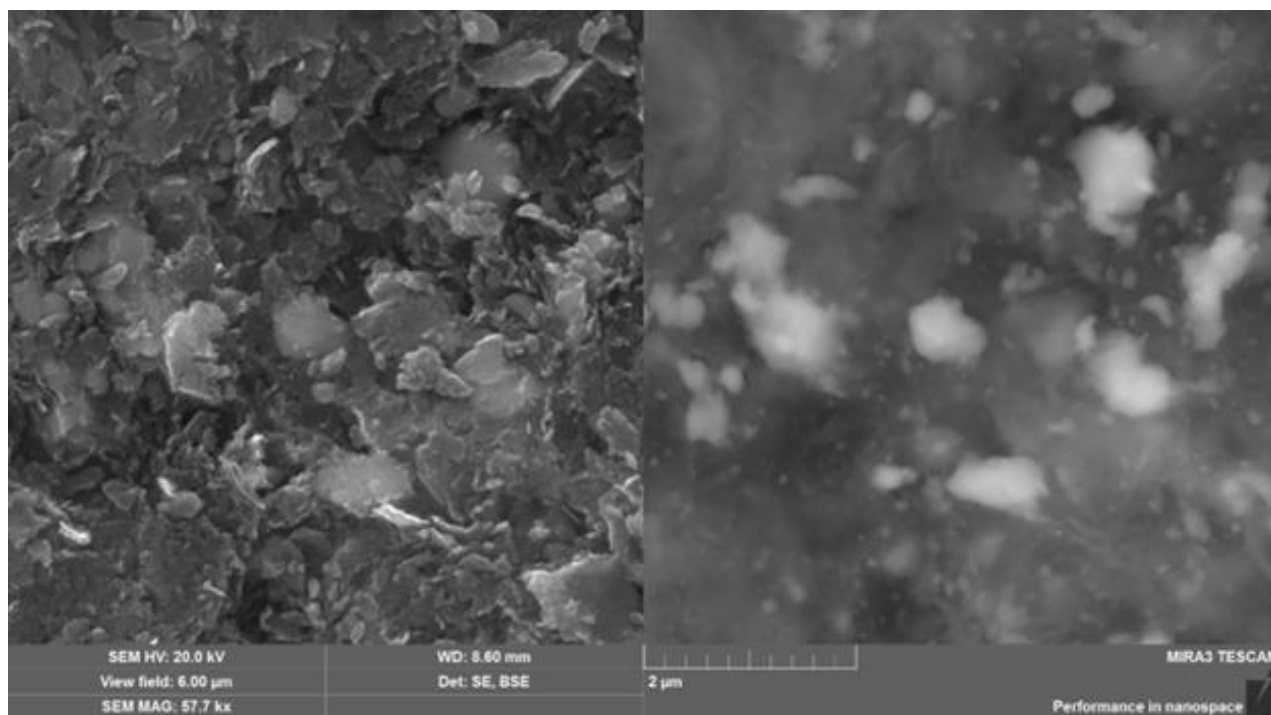


Рисунок 5 – Анализ электронной микроскопии полученного сорбента

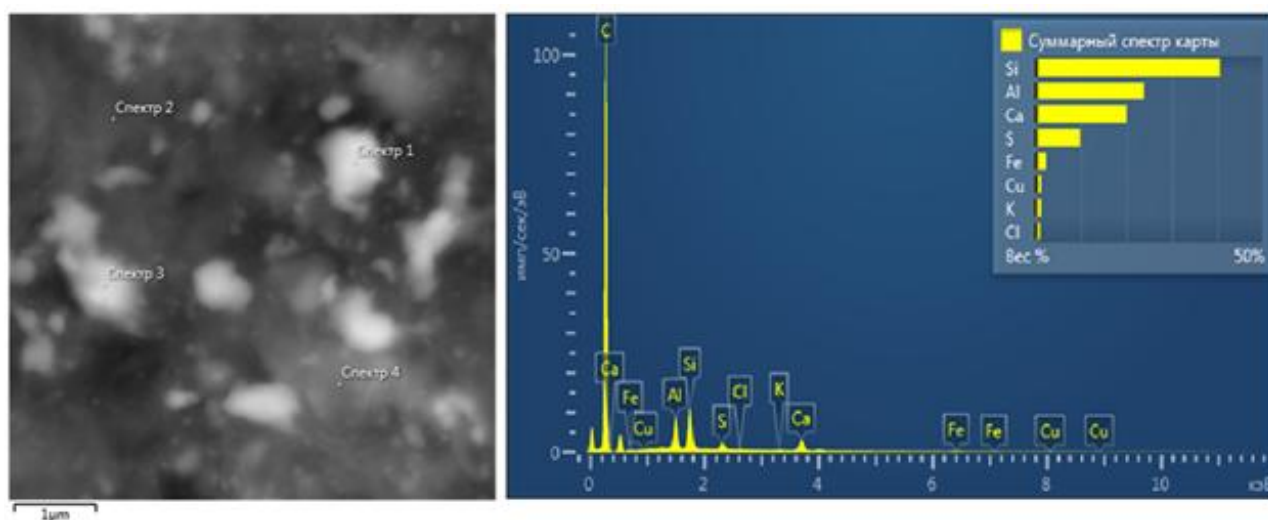


Рисунок 6 – Энергодисперсионный спектр (EDS) сорбента, полученного из коксовой мелочи

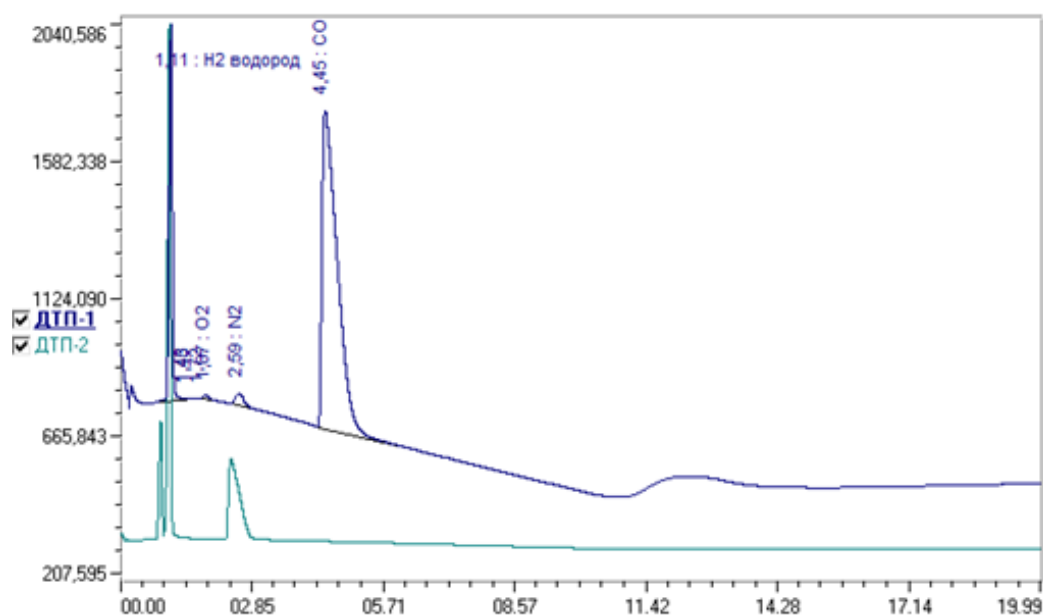
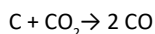


Рисунок 7 – Хроматограмма отходящего газа активации кокса

Анализ газового состава отходящих продуктов активации коксовой мелочи (таблица 4) показал значительное содержание CO (51,52%), что указывает на протекание термохимических процессов при активации углекислым газом CO<sub>2</sub>. Высокая концентрация монооксида углерода (CO) связана с интенсивным протеканием реакций газификации углерода:



В процессе активации углеродных материалов в атмосфере CO<sub>2</sub> происходит частичное выгорание углерода с образованием пористых структур. Повышенное содержание CO в отходящих газах также может быть связано с разложением функциональных групп, содержащих кислород (карбонильные, фенольные, эфирные), что подтверждается данными ИК-спектроскопии, где наблюдаются пики в диапазоне 999–1111 см<sup>-1</sup> (C–O связи) и 3410–3472 см<sup>-1</sup> (O–H группы).

Кроме того, активный процесс газификации способствует увеличению удельной поверхности и формированию мезопористой структуры сорбента. Результаты БЭТ-анализа низкотемпературной адсорбции азота подтверждают развитую поверхность пористой структуры полученного материала.

Таким образом, выделение значительного количества CO свидетельствует о развитии пористости в материале, что критически важно для повышения его адсорбционной способности.

Установлено, что по йодному числу полученный сорбент находится на одном уровне с КАД-йодным (55%) и незначительно уступает таким маркам, как АГ-3-МВК (65%)

(таблица 5). Однако по метиленовому голубому (100 мг/г) он уступает некоторым промышленным аналогам, где данный показатель достигает 190 мг/г.

**Таблица 4** – Состав газообразных продуктов активации коксовой мелочи АО «Шубарколь Комир» в среде углекислого газа

| Компонент       | Объемная доля, % |
|-----------------|------------------|
| H <sub>2</sub>  | 1,08             |
| O <sub>2</sub>  | 0,24             |
| CO <sub>2</sub> | 46,1             |
| N <sub>2</sub>  | 1,06             |
| CO              | 51,52            |

**Таблица 5** – Характеристика промышленных сорбентов

| Наименование активированного угля | Адсорбционная активность по йоду, % | Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г |
|-----------------------------------|-------------------------------------|---|
| АГ-ОВ                             | 75                                  | -   |
| АГ-3-МВК                          | 65                                  | 190   |
| СКДС-515.                         | 60                                  | -   |
| ЭКОСОРБ                           | 70                                  | -   |
| КАД-йодный                        | 55                                  | 190   |
| Полученный в данном исследовании  | 56,73                               | 100   |

#### 4. Заключение

В результате проведённых исследований определены оптимальные параметры активации коксовой мелочи: температура 800 °С, время активации 180 минут. Установлено, что при этих условиях достигается максимальная сорбционная ёмкость по йоду (56,73%) и метиленовому голубому (100 мг/г).

Удельная поверхность полученного сорбента составила  $446,8 \pm 4,4$  м<sup>2</sup>/г. Анализ изотерм адсорбции и распределения пор показал, что в структуре преобладают мезопоры (2–50 нм).

На основе анализа газовой хроматографии определён состав отходящих газов, образующихся при активации, что позволяет оценить активирующее действие CO<sub>2</sub>. Высокая доля CO в продуктах активации подтвердила активное протекание глубокой термохимической трансформации коксовой мелочи в пористый сорбент.

На основании проведенных исследований можно заключить, что коксовая мелочь является перспективным сырьём для получения сорбентов, а разработанный способ может решить проблему утилизации отходов углехимической промышленности, способствуя развитию безотходных технологий. Полученный сорбент по своим сорбционным характеристикам сопоставим с сорбентом марки КАД-йодный и может быть использован для очистки промышленных сточных вод от фенолов, пестицидов, красителей и других растворимых органических соединений.

#### Литература

- 1 Ho S, Kabbashi NA (2021) International Journal of Engineering Trends and Technology 69(9):124-139. <https://doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V69I9P216>
- 2 Mariana M, Khalil HPSA, Mistar EM et al (2021) Journal of Water Process Engineering 43: 102221. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102221>
- 3 Njewa JB, Shikuku VO (2023) Applied Surface Science Advances 18:100501. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100501>
- 4 Pet I, Sanad MN, Farouz M et al (2024) Water Conservation Science and Engineering 9:62. <https://doi.org/10.1007/s41101-024-00287-3>
- 5 Sharma P, Kaur H, Sharma M, Sahore V (2011) Environmental Monitoring and Assessment 183:151–195. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-1914-0>
- 6 Malyan SK, Singh R, Rawat M et al (2019) Biocatalysis and Agricultural Biotechnology 21:101288. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101288>
- 7 Dharmambal S, Mani N (2015) IOSR Journal of Applied Chemistry 8(10):11–18. <https://doi.org/10.9790/5736-081011118>

#### Благодарности

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (ИРН AP23484682 «Разработка физико-химических основ технологии извлечения фенольных соединений из технической воды с их последующей каталитической переработкой»).

#### Описание вклада авторов CRediT

Мулдахметов Зейнолла: Концептуализация, Администрирование проекта, Руководство, Исследование; Ордабаева Айгуль: Администрирование проекта, Руководство, Методология, Получение финансирования, Ресурсы, Курирование данных, Формальный анализ, Написание первой версии; Мейрамов Мажит: Концептуализация, Получение финансирования, Исследование, Методология, Валидация, Визуализация, Администрирование проекта, Курирование данных; Ресурсы; Ким Сергей: Исследование Методология, Программное обеспечение, Визуализация, Написание – проверка и редактирование; Касенова Шуга: Исследование, Методология, Валидация, Формальный анализ.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

- 8 Jyothi RK, Parhi PK (Eds.) (2021) Clean coal technologies: Beneficiation, utilization, transport phenomena and prospective. Springer Nature. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-68502-7>
- 9 Okhovat A, Ahmadpour A, Ahmadpour F, Khaki Yadegar Z (2012) ISRN Chemical Engineering 2012:352574. <https://doi.org/10.5402/2012/352574>
- 10 Hardianti S, Rachman SA, Harminuke EH (2017) Indonesian Journal of Fundamental and Applied Chemistry 2(2):34–39. <https://doi.org/10.24845/ijfac.v2.i2.34>
- 11 Suliestyah Tuheteru EJ, Yulianti R, Palit C, Yomaki CC, Ahmad SN (2024) Journal of Degraded and Mining Lands Management 11(3):5755–5765. <https://doi.org/10.15243/jdmlm.2024.113.5755>
- 12 Suliestyah S, Astuti AD, Sari IP (2021) Utilization of lignite coal as heavy metal adsorbent in chemistry laboratory wastewater. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 802(1):012045. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/802/1/012045>
- 13 Lan X, Jiang X, Song Y, Jing X, Xing X (2019) Green Processing and Synthesis 8(1): 837–845. <https://doi.org/10.1515/gps-2019-0054>
- 14 Tangwe S, Mukumba P, Makaka G (2022) Sustainability

- 14:13289. <https://doi.org/10.3390/su142013289>
- 15 Yaro NSA, Sutanto MH, Habib NZ et al (2023) Cleaner Materials 8:100187. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2023.100187>
- 16 Nowicki P (2016) Adsorption 22(4):561–569. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9729-x>
- 17 Spencer W, Senanayake G, Altarawneh M, Ibana D, Nikoloski AN (2024) Minerals Engineering 212:108712. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108712>
- 18 Ahmed MJ, Theydan SK (2012) Powder Technology 229:237–245. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.043>
- 19 Li Y, Chang F, Huang B, Song Y, Zhao H, Wang K (2020) Fuel 266:117053. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117053>
- 20 Gladkova OS, Shishlyannikova NYu, Astrakova TV (2005) Khimicheskaya Tekhnologiya 5:130–132.
- 21 Domracheva VA, Shiirav G (2012) Proceedings of the Mongolian Academy of Sciences 52(204):20–28.
- 22 Bandosz TJ (Ed.) (2006) Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation (Vol. 7). Interface Science and Technology Series. Amsterdam, Elsevier. ISBN 978-0-12-370536-5
- 23 Boehm HP (2002) Carbon 40(2):145–149. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8)

#### Сведения об авторах

Ордабаева Айгуль Танирбергеновна – кандидат химических наук, заведующая лабораторией химии угля Института органического синтеза и углехимии РК (г. Караганда, Казахстан, e-mail: [aigul\\_serik\\_kz@mail.ru](mailto:aigul_serik_kz@mail.ru));

Мулдахметов Зейнолла Мулдахметович – доктор химических наук, профессор, академик АН РК, директор Института органического синтеза и углехимии РК (г. Караганда, Казахстан, e-mail: [iosu.rk@mail.ru](mailto:iosu.rk@mail.ru));

Мейрамов Мажит Габдуллович – кандидат химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химии угля Института органического синтеза и углехимии РК (г. Караганда, Казахстан, e-mail: [majit\\_m@mail.ru](mailto:majit_m@mail.ru));

Ким Сергей Валерьевич – научный сотрудник лаборатории химии угля Института органического синтеза и углехимии РК (г. Караганда, Казахстан, e-mail: [vanquishv8@mail.ru](mailto:vanquishv8@mail.ru));

Касенова Шуга Булатовна – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Химико-металлургического института им. Ж. Абишева (г. Караганда, Казахстан, e-mail: [kasenovashuga@mail.ru](mailto:kasenovashuga@mail.ru)).