

УДК 552.576.1:661.183.03:544.723.2

*Ю.В. Тамаркіна, В.О. Кучеренко, О.О. Величко***ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ЛУЖНОЇ АКТИВАЦІЇ НА ПОРИСТУ СТРУКТУРУ АКТИВОВАНОГО БУРОГО ВУГІЛЛЯ ТА ЙОГО АДСОРБЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ СТОСОВНО ФЕНОЛУ****Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ, Україна**

Мета роботи – оцінювання впливу температури (t) лужної активації на пористу структуру буровугільного активованого вугілля (АВ) та його здатність адсорбувати фенол з водних розчинів. АВ одержано нагріванням ($t=400-850^{\circ}\text{C}$, 1 год) імпрегнованого лугом (KOH) бурого вугілля; зразки позначені як АВ(t). На основі ізотерм адсорбції-десорбції азоту (77 К) визначено загальний об'єм і поверхню (S) всіх пор і, окремо, мікро- і субнанопор. Для АВ одержано максимальні адсорбційні ємності за фенолом (A_m) при 25°C . Встановлено, що температура активації є вирішальним фактором здатності АВ адсорбувати фенол. Її зростання з 400°C до 850°C експоненціально збільшує ємність АВ від $A_m=27$ мг/г до максимальної 240 мг/г у АВ(800) відповідно до рівняння $A_m=6,038\cdot\exp(0,0045t)$ ($R^2=0,952$). Кінетика адсорбції фенолу підпорядковується моделі другого порядку ($R^2\geq 0,982$). Ізотерма адсорбції для АВ(800) описується моделлю Фрейндліха ($R^2=0,988$) в інтервалі рівноважних концентрацій $C_e=0,001-2,5$ мг/см³ з фактором неоднорідності $n_F=3,23$, що вказує на фізичну адсорбцію. Ця ж модель для $C_e\leq 0,001$ мг/см³ ($R^2=0,951$) дає $n_F=0,52$, що дозволяє припустити хімічну адсорбцію. Визначено, що питома ємність $A_s=A_m/S$ різко зменшується від $2,11$ мг/м² до $0,21$ мг/м² зі збільшенням температури до 550°C і є сталою ($0,20\pm 0,01$ мг/м²) для АВ, одержаних при підвищених температурах. Однаковість A_s свідчить про температурну незалежність питомої концентрації адсорбційних центрів АВ, одержаних в інтервалі $550-850^{\circ}\text{C}$.

Ключові слова: буре вугілля, лужна активація, активоване вугілля, пористість, адсорбція, фенол.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-132-138

Вступ

В даний час спостерігається високий рівень забруднення водних ресурсів різними органічними сполуками – екотоксикантами, такими як гербіциди, пестициди, детергенти, барвники. У цю групу також входить фенол і його похідні, які присутні в стічних водах процесів переробки викопного вугілля (газифікація, коксування) і підприємств фармацевтичної, полімерної і гумотехнічної промисловості [1,2]. Крім того, під час хлорування питної води, що забруднена фенолами, можуть утворюватися хлорфеноли – попередники діоксинів, віднесених до розряду найбільш високотоксичних стійких органічних забруднювачів, які мають мутагенні і канцерогенні властивості. Ці обставини диктують жорстку необхідність очищення води від

фенольних сполук.

Одними з найбільш ефективних методів вловлювання фенолу є адсорбційні методи, що використовують різноманітні матеріали природного і штучного походження: викопне і активоване вугілля (АВ), шлами, шаруваті глини, кокс, полімери, іонообмінні смоли, лігноцелюлозні матеріали [1]. Їх максимальна адсорбційна ємність за фенолом (A_m) варіюється в широких межах ($A_m=10-350$ мг/г), а великі значення $A_m\geq 100$ мг/г зазвичай характерні для АВ [1,3]. Наприклад, зразки АВ з біомаси, отримані поєднанням карбонізації ($600-700^{\circ}\text{C}$, 1 год) і активації KOH (співвідношення KOH/субстрат $R_{\text{KOH}}=1$ г/г, 850°C , 2 год), мають ємність $A_m=140$ мг/г [4] або $A_m=140-200$ мг/г при зміні умов лужної активації ($R_{\text{KOH}}=2-4$ г/г, 800°C ,

1 год) [5]. Тверді продукти термоліза (500–800°C, 5 год) іонообмінної смоли з іонами калію характеризуються значеннями $A_m \leq 167$ мг/г [6]. Зразки АВ із стирол-дівінілбензольного сополімера (активатор CO_2 , 900°C) проявляють ємність $A_m \leq 328$ мг/г [7], а АВ з сумішею целюлози і полістиролу (активатор H_2O , 800°C) – $A_m = 312$ –417 мг/г [8]. Значення адсорбційної ємності того ж порядку ($A_m = 312$ –453 мг/г) зареєстровано і для зразків АВ, отриманих лужною активацією ($R_{\text{KOH}} = 1$ г/г, 800°C, 1 год) окисленого викопного вугілля ($C^{\text{daf}} = 63,0$ –84,6%) [9]. При термопрограмованому нагріванні (4 град/хв) бурого вугілля Олександрійського родовища (Україна) з гідроксидом калію утворюється АВ з величиною питомої поверхні $S = 1000$ –1200 м²/г [10] і досить високою адсорбційною ємністю за йодом (963 мг/г) і барвником метиленовим блакитним (197 мг/г) [11].

Мета роботи – оцінювання впливу температури (t) лужної активації на пористу структуру буровугільного активованого вугілля (АВ) та його адсорбційну здатність стосовно фенолу в водних розчинах.

Методика експерименту

Серію АВ отримано активацією попередньо імпрегнованого гідроксидом калію зразка бурого вугілля з розміром частинок 0,5–1,0 мм (вагове співвідношення $\text{KOH}/\text{вугілля}$ – $R_{\text{KOH}} = 1$ г/г). Характеристики вугілля і умови лужного імпрегнування наведено в роботі [10]. Активація – це процес в атмосфері аргону, який включає наступні послідовні стадії: період термопрограмованого нагрівання (4 град/хв) до заданої температури активації (яка варіюється в інтервалі $t = 400$ –850°C), ізотермічне витримання (1 год) і швидке охолодження. Далі АВ виділяли відмиванням від лужного активатора водою, потім витримували (не менш доби) в розчині соляної кислоти (0,1 М) для перетворення залишків сполук калію в хлориди, остаточно відмивали водою до негативної реакції на іони хлору (якісна реакція з AgNO_3) і сушили ($\geq 120^\circ\text{C}$, ≥ 2 год). АВ умовно позначено як АВ(t), наприклад, АВ(650) – це зразок, отриманий при 650°C.

Характеристики поруватої структури АВ визначено за ізотермами низькотемпературної (77 К) адсорбції-десорбції азоту (прилад Micromeritics ASAP 2020). Сумарний об'єм пор V_t (см³/г) визначали за кількістю N_2 , адсорбованого при відносному тиску $p/p_0 \sim 1,0$. Величину питомої поверхні S (м²/г), питому поверхню (S_{mi} , м²/г) та об'єм (V_{mi} , см³/г) мікропор, питому поверхню ($S_{1\text{nm}}$, м²/г) і об'єм ($V_{1\text{nm}}$, см³/г) субнано-

пор (пор з діаметром $D \leq 1$ нм), а також розподіл пор за розмірами розраховували методом 2D-NLDFT [12] за інтегральними та диференціальними залежностями S та V_t від середнього діаметру пор (D , нм). Сумарний об'єм мезо- і макропор визначали за різницею $V_{\text{me+ma}} = V_t - V_{\text{mi}}$.

Адсорбційну ємність за фенолом (A , мг/г) визначали аналогічно методиці [8]. Наважку висушеного при $120 \pm 10^\circ\text{C}$ зразка АВ (0,100 г) розміщували в колбі Ерленмейера, вводили розчин фенолу (100 см³) заданої початкової концентрації ($C_0 \leq 3,0$ мг/см³) та струшували при 25°C. Після закінчення заданого часу суміш фільтрували та вимірювали оптичну щільність розчину за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 20 при довжині хвилі 270 нм. Концентрацію фенолу визначали порівнянням з калібрувальним графіком. Кількість адсорбованого фенолу розраховували за формулою $A = (C_0 - C) \cdot V/m$, де C_0 та C – початкова і кінцева концентрації адсорбату, відповідно, V – об'єм розчину (100 см³), m – наважка АВ (200 мг). Кінцева концентрація C є поточною концентрацією C_t при заданому часі τ (хв) або рівноважною C_e (при реєстрації ізотерм адсорбції). Ізотерми адсорбції фіксували без додавання будь-якого буферного розчину для стабілізації рН, щоб уникнути присутності нового електроліту в системі «АВ–фенол– H_2O ». Питому адсорбційну ємність A_s (мг/м²) визначали як $A_s = A/S$. Розрахунки ступеня покриття поверхні АВ адсорбатом виконували, прийнявши розміри молекули фенолу 0,57 нм × 0,43 нм [8].

Дані по кінетиці адсорбції фенолу апроксимували з використанням моделей першого (1) та другого (2) порядків [4,5,9]:

$$A = A_e [1 - \exp(-k_1 \tau)], \quad (1)$$

$$A = k_2 A_e^2 \tau / (1 + k_2 A_e \tau), \quad (2)$$

де k_1 , k_2 – константи першого та другого порядку, відповідно. Для обох моделей апроксимацію виконано мінімізацією середньоквадратичного відхилення, що дає максимальний коефіцієнт кореляції R^2 .

Результати та обговорення

Характеристики зразків АВ, що утворилися при різних температурах, наведено в табл. 1.

При 400°C поверхня і мікропористість практично не розвиваються: пориста структура зразка АВ(400) представлена тільки мезо- і макропорами. З ростом температури отримання АВ від 400°C до 850°C загальний об'єм адсорбуючих

Таблиця 1

Властивості зразків АВ, одержаних при зростаючій температурі активації

Зразок	Об'єми пор				Питома поверхня пор				Адсорбція	
	V_t , cm^3/g	$V_{1\text{nm}}$, cm^3/g	V_{mi} , cm^3/g	$V_{\text{me+ma}}$, cm^3/g	S , m^2/g	$S_{1\text{nm}}$, m^2/g	S_{mi} , m^2/g	$S_{\text{me+ma}}$, m^2/g	A_m , mg/g	A_s , mg/m^2
AB(400)	0,095	0,0002	0,0007	0,094	12,8	<1	<2	10,8	27	2,11
AB(450)	0,109	0,001	0,013	0,095	73,3	2	60,2	13,1	44	0,60
AB(500)	0,281	0,033	0,086	0,172	273	178	244	29	75	0,31
AB(550)	0,262	0,099	0,133	0,106	370	318	339	31	79	0,21
AB(600)	0,384	0,130	0,160	0,235	450	394	407	43	92	0,20
AB(650)	0,392	0,173	0,199	0,160	555	513	518	37	107	0,19
AB(700)	0,496	0,215	0,249	0,267	695	645	652	43	141	0,20
AB(750)	0,476	0,240	0,280	0,207	773	720	738	35	156	0,20
AB(785)	0,483	0,317	0,362	0,121	1013	925	989	24	209	0,21
AB(800)	0,487	0,321	0,367	0,120	1142	1050	1120	22	240	0,21
AB(850)	0,578	0,332	0,420	0,158	1115	1020	1090	25	228	0,20

Таблиця 2

Залежність співвідношення $V_{1\text{nm}}/V_{\text{mi}}$ від температури

t , $^{\circ}\text{C}$	400	500	550	600	650	700	750	785	800	850
$V_{1\text{nm}}/V_{\text{mi}}$	0,27	0,38	0,74	0,81	0,87	0,86	0,86	0,87	0,86	0,79

пор V_t збільшується приблизно у 6 разів. Це відбувається за рахунок випереджаючого зростання об'єму мікропор V_{mi} , частка якого V_{mi}/V_t зростає від 0,7% у АВ(400) до ~73% у АВ(850). Частка об'єму субнанопор $V_{1\text{nm}}/V_t$ також збільшується від 0,2% у АВ(400) до ~57% у АВ(850), але не пропорційно об'єму мікропор. Співвідношення $V_{1\text{nm}}/V_{\text{mi}}$ зростає від 0,27 до 0,87 у АВ(650) і далі трохи знижується до 0,79, що видно з даних табл. 2.

Таким чином, у матеріалів АВ(650)–АВ(800) формується найбільш субнанопориста структура у порівнянні з іншими зразками. На розподілі пор за розмірами (рис. 1) проявляються максимуми при 0,6 нм, 1,8 нм та 3,7 нм. З підвищенням температури активації додатково формуються пори, що відповідають максимуму при 1,3–1,4 нм. Всі вони є транспортними каналами для дифузії молекул фенолу до поверхні субнанопор, частка якої значна і складає $(S_{1\text{nm}}/S) \geq 92\%$ у зразків АВ(650)–АВ(800). Сумарний об'єм мезо- і макропор $V_{\text{me+ma}}$ варіюється у відносно широких межах (табл. 1) і не демонструє будь-якої залежності від умов отримання АВ.

З ростом температури питома поверхня АВ зростає у ~88 разів до $S=1128 \text{ m}^2/\text{g}$ у АВ(800), а при переході до АВ(850) виявляє тенденцію до зниження (табл. 1). Збільшення загальної питомої поверхні відбувається за рахунок поверхні мікропор, частка якої у зразків АВ(650)–АВ(850)

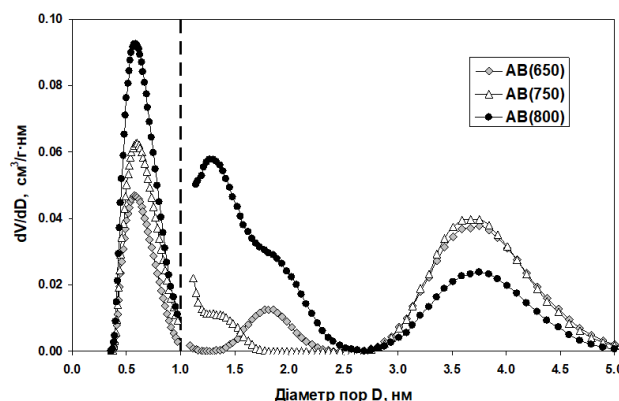


Рис. 1. Розподіл пор за розмірами зразків АВ(650), АВ(750) і АВ(800) (на ділянці $D \leq 1,0$ нм значення по осі Y зменшено в 10 разів для наочності)

становить $(S_{\text{mi}}/S)=93\text{--}98\%$ (частка поверхні субнанопор $(S_{1\text{nm}}/S)=92\text{--}93\%$). Частка поверхні мезо- і макропор в ряду зразків від АВ(400) до АВ(850) знижується з 84% до 2%, тобто з підвищенням температури структура АВ прагне до виключно мікропористої.

Кінетику адсорбції фенолу вивчено на зразках АВ(650) та АВ(800). Зі збільшенням часу адсорбційна ємність за фенолом збільшується (рис. 2) і протягом ~2 год сягає максимальних значень: $A_m=107 \text{ mg}/\text{g}$ для АВ(650) та $A_m=240 \text{ mg}/\text{g}$ для АВ(800). Кінетика адсорбції краще описується моделлю другого порядку: константи k_2 скла-

дають 0,0023 г/мг·хв для АВ(650) ($R^2 \geq 0,986$) та 0,0022 г/мг·хв для АВ(800) ($R^2 \geq 0,993$); експериментальні значення максимальних величин A_m близькі до розрахункових (106,9 мг/г для АВ(650) та 239,0 мг/г для АВ(800)). Найкращу застосовність цієї моделі встановлено і в роботах [4,9], де для різних зразків АВ визначено значення $k_2=0,018-0,149$ г/мг·хв (для $C_0=0,025-0,2$ мг/дм³) та $k_2=0,0022-0,0082$ г/мг·хв (для $C_0=3,0$ мг/см³) [9], що збігається з величинами k_2 для зразків, охарактеризованих в даній роботі. Модель першого порядку описує кінетичні дані гірше і дає наступні значення $k_1=0,096$ хв⁻¹ для АВ(650) ($R^2 \geq 0,962$) та $k_1=0,247$ хв⁻¹ для АВ(800) ($R^2 \geq 0,970$).

На рис. 3 (лінія 1) наведено ізотеру адсорбції фенолу на зразку АВ(800). Візуально вона виглядає як накладення двох ізоTERM зі зломом при рівноважній концентрації $C_e=0,5-0,6$ мг/см³. ІзоТЕРМИ такого виду відносять до типу L4, а їх появу пояснюють посиленням адсорбції при більш високих концентраціях фенолу за рахунок багаточислової адсорбції, просторовою переорієнтацією адсорбованих молекул з плоского положення в вертикальне і адсорбцією на різних типах центрів, здатних реагувати з молекулами адсорбату [8]. Для таких адсорбційних процесів зазвичай використовують двопараметрову модель Фрейндліха $A_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F}$, де K_F – константа Фрейндліха, n_F – фактор неоднорідності, який вказує на хімічну ($n_F < 1$) або фізичну ($n_F > 1$) адсорбцію [3,9].

Застосування даної моделі і лінеаризація в координатах « $\log C_e - \log A$ » показали (рис. 3, лінія 2), що в інтервалі рівноважних концентрацій

$C_e=0,001-2,5$ мг/см³ ця модель задовільно описує ізоТЕРМУ адсорбції фенолу на зразку АВ(800): $K_F=216,72 \cdot (\text{мг/г})/(\text{л/мг})^{1/n_F}$, $n_F=3,23$, $R^2=0,988$. Застосування моделі Фрейндліха для ділянки $C_e \leq 0,001$ мг/см³ також приводить до лінійної залежності ($R^2=0,951$) з фактором неоднорідності $n_F=0,52$, що вказує на хімічну адсорбцію. В цілому, отримані дані свідчать про дуже складний механізм взаємодії молекул фенолу зі структурно неоднорідною поверхнею буровугільних АВ.

Максимальні значення адсорбційної ємності стосовно фенолу A_m збільшуються зі зростанням температури лужної активації від $A_m=27$ мг/г для АВ(400) до $A_m=240$ мг/г для АВ(800) (табл. 1). При 850°C утворюється менш активний матеріал АВ(850) з меншою питомою поверхнею $S=1115$ м²/г та зниженою ємністю стосовно фенолу $A_m=228$ мг/г. Це, швидше за все, є наслідком вигорання вуглецю стінок мікропор, що веде до збільшення їх середнього діаметра і загального об'єму пор, але до зменшення питомої поверхні.

В загальному випадку, величина A_m прямопропорційна числу просторово доступних активних центрів (АЦ), які взаємодіють з молекулами фенолу та забезпечують його поглинання з рідкої фази. Судячи з температурної залежності максимальної ємності A_m від t (рис. 4, лінія 1), число АЦ експоненціально збільшується з ростом температури активації згідно з кореляційним рівнянням $A_m=6,038 \cdot \exp(0,0045t)$ ($R^2=0,952$). Залежність « A_m-t » лінеаризується в координатах « $\ln A_m - T^{-1}$ » з коефіцієнтом $R^2=0,971$ (рис. 4, лінія 2).

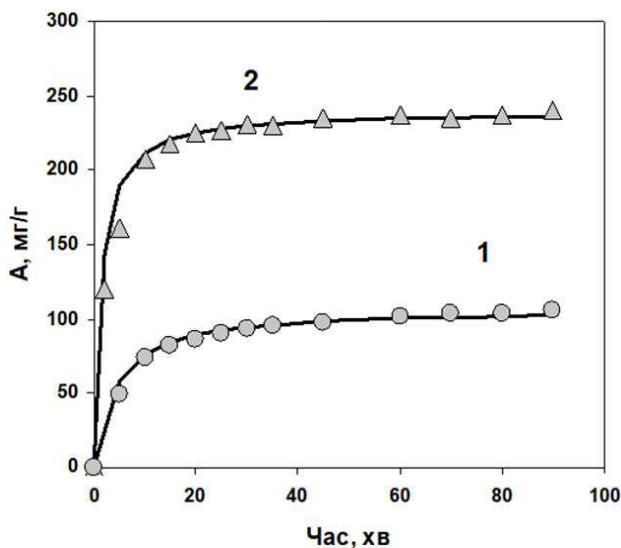


Рис. 2. Кінетика адсорбції фенолу зразками АВ(650) (1) та АВ(800) (2): суцільна лінія – модель другого порядку

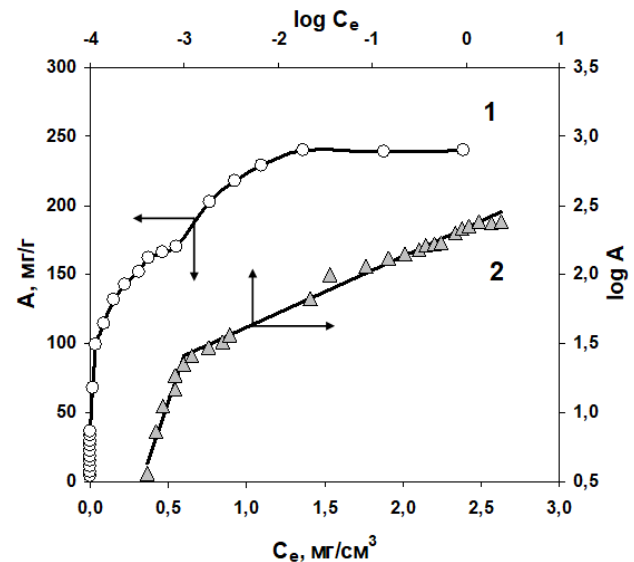


Рис. 3. ІзоТЕРМА адсорбції фенолу на зразку АВ(800) (1) і її лінеаризація згідно з моделлю Фрейндліха (2)

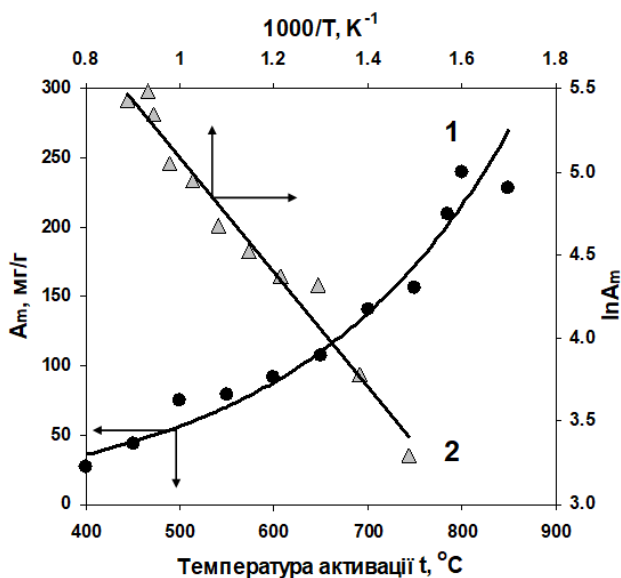


Рис. 4. Температурні залежності ємності активованого вугілля за фенолом: 1 – максимальна ємність A_m ; 2 – лінеаризація в координатах « $\ln A_m - T^{-1}$ »

Зміни величин A_m є симбатні змінам питомої поверхні АВ: залежність « $A_m - S$ » лінійна (рис. 5, лінія 1) і підпорядковується наступному кореляційному рівнянню $A_m = 0,184S + 18,616$ ($R^2 = 0,986$). Саме по собі лінійне збільшення адсорбційної ємності з ростом питомої поверхні матеріалу є добре відомим фактом, але тут є одна істотна відмінність. У нашому випадку лінійність *a priori* була зовсім не очевидною, оскільки збільшення питомої поверхні викликано зростаючою температурою активації, яка в свою чергу змінює хімічну структуру потенційних АЦ за рахунок термоініційованих реакцій з КОН [13]. Зміни структури АЦ могли істотно вплинути на їх адсорбційну активність за відношенням до фенолу і змінити величину A_m , хоча експериментально це не підтвердилося.

Залежності ємності A_m від питомої поверхні мікропор S_{mi} і субнанопор S_{1nm} також лінійні і передаються рівняннями $A_m = 0,186S_{mi} + 22,957$ ($R^2 = 0,991$) та $A_m = 0,190S_{1nm} + 27,374$ ($R^2 = 0,975$). Близькість значень коефіцієнтів всіх трьох кореляційних залежностей дозволяє зробити висновки, що адсорбційна активність 1 м^2 поверхні не залежить від того, до яких пор вона належить.

Питома адсорбційна ємність A_s показує зовсім іншу картину (рис. 5, лінія 2). Спостерігається різке зменшення показника від $A_s = 2,11 \text{ мг/м}^2$ до $A_s = 0,21 \text{ мг/м}^2$ при збільшенні температури активації з 400°C до 550°C (що відповідає зростанню питомої поверхні з $12,8 \text{ м}^2/\text{г}$ до

$370 \text{ м}^2/\text{г}$) та незалежність A_s від S в інтервалі температур $550 - 850^\circ\text{C}$ ($S = 370 - 1142 \text{ м}^2/\text{г}$) (табл. 1). Ступінь покриття (СП) поверхні фенолом (за умови плоского розташування молекул) становить $СП = 3,29$ для зразка АВ(400), тобто формально формується більше трьох адсорбційних шарів. Для АВ(450) цей показник істотно нижчий ($СП = 0,94$), для інших АВ він ще нижчий і практично однаковий ($СП = 0,31 - 0,33$). Тут необхідно зазначити наступне.

Проведення процесу активації при 400°C не приводить до формування тривимірної просторової структури адсорбенту і зберігає термічно стабільні структурні фрагменти вихідного бурого вугілля, наприклад, хіноїдні і ОН-групи та гетероцикли, які містять О-атомі. Додатково до цього луг розщеплює С-О зв'язки вугільного каркаса з утворенням кисеньвмісних функціональних груп [13]. В силу цього зразок АВ(400) ще містить велику кількість реакційних центрів, що можуть взаємодіяти з фенолом з утворенням комплексів або навіть нових хімічних сполук. Для зразка АВ(400) внесок хімічного реагування в поглинання фенолу є домінуючим, що зовні виглядає як багат шарова адсорбція ($СП = 3,29$). З ростом температури одержання АВ від 400°C до 550°C внесок хімічного реагування знижується і це проявляється в різкому 10-кратному зниженні питомої ємності (рис. 5) і ступеня покриття поверхні.

Ймовірно, у зразка АВ(550) практично відсутні реакційні центри хімічного зв'язування фенолу, а його поглинання визначається виключно адсорбцією. З ростом температури від 550°C до 850°C утворюються АВ зі зростаючою

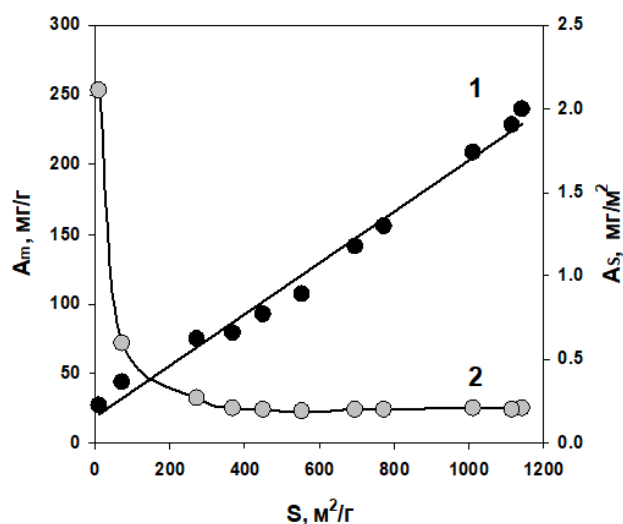


Рис. 5. Залежності ємності за фенолом A_m (1) і питомої ємності за фенолом A_s (2) від питомої поверхні АВ

питомою поверхнею і однаковою поверхневою концентрацією адсорбційних центрів, що приводить до однакових значень питомої ємності $A_s=0,20\pm 0,01$ мг/м² і ступеня заповнення поверхні ($0,32\pm 0,01$).

При розгляді механізму адсорбції фенолу на вуглецевих матеріалах вважають основними три процеси: π - π дисперсійну взаємодію, формування електронно-донорно-акцепторних (ЕДА) комплексів і утворення водневих зв'язків [1,3,8]. Перший визначається взаємодією π -електронів фенольного кільця та π -електронів графенового шару в АВ, яка посилюється при адсорбції в субнанопорах за рахунок підвищеного адсорбційного потенціалу сусідніх графенових стінок. Другий процес – це утворення ЕДА-комплексів між поверхневими електронодонорними групами (наприклад, карбонілами) і ароматичним кільцем фенолу, яке діє як електроноакцептор [8]. Формування ЕДА-комплексів вимагає певного «стеричного» простору і реалізується в мікропорах і мезопорах. Третій процес обумовлений утворенням водневих зв'язків гідроксильних груп фенолу з поверхневими функціональними групами. Можна вважати, що адсорбція фенолу на АВ, отриманому в даній роботі, включає всі перераховані вище процеси. Для зразків з низькою питомою поверхнею і великим вмістом функціональних груп, наприклад, АВ(400) перший процес – π - π взаємодія, ймовірно, не значущий через малі розміри графенових структурних фрагментів. Але саме він стає домінуючим при адсорбції фенолу на високотемпературних зразках АВ, оскільки їх просторові пористі каркаси складено з графенів, які знаходяться на субнанометрових відстанях один від одного і пов'язані одинарними аріленовими $C_{ar}-C_{ar}$ зв'язками [10].

Розглядаючи результати роботи в цілому, ми вважаємо що хемосорбція переважає на початковій стадії процесу, коли хемосорбційні активні центри поверхні ще вільні (не зайняті фенолом). Після їх дезактивації внаслідок захоплення молекули фенолу процес протікає як фізична адсорбція.

Висновки

1. Температура активації бурого вугілля, імпрегнованого КОН (1 г/г), є вирішальним фактором формування мікропористої структури активованого вугілля і його здатності адсорбувати фенол з водних середовищ.

2. З ростом температури активації з 400°C до 850°C максимальна адсорбційна ємність АВ за фенолом зростає експоненційно (з $A_m=27$ мг/г

до $A_m=240$ мг/г) відповідно до кореляційного рівняння $A_m=6,038\cdot\exp(0,0045t)$ ($R^2=0,952$).

3. Кінетика адсорбції фенолу при 25°C підпорядковується моделі другого порядку ($R^2\geq 0,982$) з константами 0,0023 г/мг·хв та 0,0040 г/мг·хв для зразків АВ, одержаних при 650°C і 800°C, відповідно.

4. Ізотерма адсорбції, яку отримано для АВ(800) в інтервалі рівноважних концентрацій $C_e=0,001-2,5$ мг/см³, задовільно описується моделлю Фрейндліха ($R^2=0,988$) з фактором неоднорідності $n_F=3,23$, що вказує на фізичну адсорбцію. Застосування цієї моделі для області $C_e\leq 0,001$ мг/см³ ($R^2=0,951$) дає $n_F=0,52$, що дозволяє припустити хімічну адсорбцію.

5. Питома адсорбційна ємність A_s показує різке зменшення від 2,11 мг/м² до 0,21 мг/м² при збільшенні температури отримання АВ від 400°C до 550°C і сталість значень $0,20\pm 0,01$ мг/м² в інтервалі 550–850°C. Однаковість A_s і ступеня заповнення поверхні ($0,32\pm 0,01$) свідчить про однакову поверхневу концентрацію адсорбційних центрів зразків АВ, отриманих при температурах ≥ 550 °C.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Lin S.-H., Juang R.-S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review // *J. Environ. Manage.* – 2009. – Vol.90. – No. 3. – P.1336-1349.
2. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water / Tran V.S., Ngo H.H., Guo W., Zhang J., Liang S., Ton-That C., Zhang X. // *Bioresour. Technol.* – 2015. – Vol.182. – P.353-363.
3. Bansal R.C., Goyal M. Activated carbon adsorption. – Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005. – 472 p.
4. Hameed B.H., Rahman A.A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol.160. – No. 2-3. – P.576-581.
5. Adsorption characteristics of phenol on novel corn grain-based activated carbons / Park K.-H., Balathanigaimani M.S., Shim W.-G., Lee J.-W., Moon H. // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2010. – Vol.127. – No. 1-2. – P.1-8.
6. Facile, low-cost, and sustainable preparation of hierarchical porous carbons from ion exchange resin: An improved potassium activation strategy / Wang B., Zhu C., Zhang Z., Zhang W., Chen X., Sun N., Wei W., Sun Y., Ji H. // *Fuel.* – 2016. – Vol.179. – No. 9. – P.274-280.
7. Super-sieving effect in phenol adsorption from aqueous solutions on nanoporous carbon beads / Kowalczyk P., Deditius A., Ela W.P., Wisniewski M., Gauden P.A., Terzyk A.P., Furmaniak S.,

Wloch J., Kaneko K., Neimark A.V. // *Carbon*. – 2018. – Vol.135. – P.12-20.

8. Lorenc-Grabowska E., Rutkowski P. High basicity adsorbents from solid residue of cellulose and synthetic polymer co-pyrolysis for phenol removal: kinetics and mechanism // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – Vol.316. – P.435-442.

9. Fedorova N.I., Manina T.S., Ismagilov Z.R. Adsorption of phenol by carbon sorbents based on oxidized coals // *Solid Fuel Chem.* – 2015. – Vol.49. – No. 1. – P.30-35.

10. Сабєрова В.О., Тамаркіна Ю.В., Кучеренко В.О. Ефективність теплового удару при лужній активації бурого вугілля // *Питання хімії та хімічної технології*. – 2020. – № 3. – P.162-169.

11. Адсорбційні властивості викопного вугілля, активованого гідроксидом калію. Вплив ступеня метаморфізму / Тамаркіна Ю.В., Аніщенко В.М., Редько А.М., Кучеренко В.О. // *Хімія, фізика і технологія поверхні*. – 2020. – Т.11. – № 2. – С.175-189.

12. Jagiello J., Olivier J.P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation // *Carbon*. – 2013. – Vol.55. – P.70-80.

13. Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Alkaline activation of coals and carbon-base materials // *Solid Fuel Chem.* – 2014. – Vol.48. – No. 4. – P.251-259.

Надійшла до редакції 08.09.2020

INFLUENCE OF ALKALINE ACTIVATION TEMPERATURE ON THE POROUS STRUCTURE OF THE ACTIVATED BROWN COAL AND ITS CAPACITY TO ADSORB PHENOL

Yu.V. Tamarkina*, V.O. Kucherenko, O.O. Velychko
L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, Kyiv, Ukraine

* e-mail: Tamarkina@nas.gov.ua

The purpose of this work was to evaluate the influence of alkaline activation temperature (t) on the pore structure of activated carbons produced from brown coal (ACs) and their adsorption capacity towards the sorption of phenol from aqueous solutions. The ACs were prepared by heating (t=400–850°C, 1 hr) of brown coal impregnated with KOH; the prepared samples were designated as AC(t). Based on the nitrogen adsorption-desorption isotherms (77 K), the total volume and surface (S) of all pores and separately micro- and subnanopores were determined. Maximum phenol adsorption capacities of ACs (A_m) were registered at the temperature of 25°C. The activation temperature was stated to be the most significant factor influencing the ACs capacity to adsorb phenol. The growth of temperature from 400°C to 850°C in the case of AC(800) results in an exponential increase in the value of A_m from 27 mg g⁻¹ to 240 mg g⁻¹ (a maximal value) according to the following equation: $A_m = 6.038 \cdot \exp(0.0045t)$ ($R^2 = 0.952$). The kinetics of phenol adsorption obeys the second order model ($R^2 \geq 0.982$). The AC(800) adsorption isotherm is described by the Freundlich equation ($R^2 = 0.988$) within the equilibrium concentrations $C_e = 0.001 - 2.5$ mg cm⁻³ with the heterogeneity factor $n_F = 3.23$ indicating physical adsorption. The same model

for $C_e \leq 0.001$ mg cm⁻³ ($R^2 = 0.951$) gives $n_F = 0.52$, which suggests chemical adsorption. The specific adsorptive capacity $A_s = A_m/S$ sharply decreases from 2.11 mg m⁻² to 0.21 mg m⁻² with increasing the temperature from 400°C to 550°C and remains constant (0.20 ± 0.01 mg m⁻²) for ACs prepared at higher temperatures. The invariability of A_s indicates the temperature independence of adsorption centers concentrations of ACs prepared within 550–850°C.

Keywords: brown coal; alkaline activation; activated carbon; porosity; adsorption; phenol.

REFERENCES

1. Lin SH, Juang RS. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review. *J Environ Manage.* 2009; 90: 1336-1349. doi: 10.1016/j.jenvman.2008.09.003.

2. Tran VS, Ngo HH, Guo W, Zhang J, Liang S, Ton-That C, et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresour Technol.* 2015; 182: 353-363. doi: 10.1016/j.biortech.2015.02.003.

3. Bansal RC, Goyal M. *Activated carbon adsorption*. Boca Raton: Taylor & Francis Group; 2005. 472 p.

4. Hameed BH, Rahman AA. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *J Hazard Mater.* 2008; 160: 576-581. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.028.

5. Park KH, Balathanigaimani MS, Shim WG, Lee JW, Moon H. Adsorption characteristics of phenol on novel corn grain-based activated carbons. *Microporous Mesoporous Mater.* 2010; 127: 1-8. doi: 10.1016/j.micromeso.2009.06.032.

6. Wang B, Zhu C, Zhang Z, Zhang W, Chen X, Sun N, et al. Facile, low-cost, and sustainable preparation of hierarchical porous carbons from ion exchange resin: an improved potassium activation strategy. *Fuel.* 2016; 179: 274-280. doi: 10.1016/j.fuel.2016.03.088.

7. Kowalczyk P, Deditius A, Ela WP, Wisniewski M, Gauden PA, Terzyk AP, et al. Super-sieving effect in phenol adsorption from aqueous solutions on nanoporous carbon beads. *Carbon.* 2018; 135: 12-20. doi: 10.1016/j.carbon.2018.03.063.

8. Lorenc-Grabowska E, Rutkowski P. High basicity adsorbents from solid residue of cellulose and synthetic polymer co-pyrolysis for phenol removal: kinetics and mechanism. *Appl Surf Sci.* 2014; 316: 435-442. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.08.024.

9. Fedorova NI, Manina TS, Ismagilov ZR. Adsorption of phenol by carbon sorbents based on oxidized coals. *Solid Fuel Chem.* 2015; 49: 30-35. doi: 10.3103/S0361521915010048.

10. Sabierova VO, Tamarkina YV, Kucherenko VO. Effectivnist' teplovogo udaru pry luznii aktyvatsii burogo vugill'ya [The efficiency of heat shock during alkaline activation of brown coal]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2020; (3): 162-169. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2020-130-3-162-169.

11. Tamarkina YV, Anishchenko VM, Red'ko AM, Kucherenko VO. Adsorbtsiini vlastyvoli vykopnogo vugill'ya, actyvanovano gidroksydom kaliyu. Vplyv stupenya metamorfizmu [Adsorption properties of coals activated with potassium hydroxide. Influence of coal rank]. *Khimiya, Phisyka i Tekhnologiya Poverkhni.* 2020; 11(2): 175-189. (in Ukrainian). doi: 10.15407/hftp11.02.175.

12. Jagiello J, Olivier JP. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon.* 2013; 55: 70-80. doi: 10.1016/j.carbon.2012.12.011.

13. Tamarkina YV, Kucherenko VA, Shendrik TG. Alkaline activation of coals and carbon-base materials. *Solid Fuel Chem.* 2014; 48: 251-259. doi: 10.3103/S0361521914040119.