

УДК 661.182.2:66.094.3:544.723

*А.В. Редько, Ю.В. Тамаркіна, А.М. Редько, І.Б. Фролова, В.О. Кучеренко***СПРЯМОВАНІСТЬ ЗМІН ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ І АДСОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ПРИ ТОПОХІМІЧНОМУ ОКИСНЕНІ АКТИВОВАНОГО ЛУГОМ ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ****Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ, Україна**

Мета роботи – на прикладі активованого лугом викопного вугілля оцінити вплив топохімічного окиснення (H_2O_2 , HNO_3) на пористу структуру та здатність адсорбувати 4-хлорфенол (ХФ), катіони Pb(II) і йод. Вугілля окиснено при співвідношенні реагент/карбон 1 моль/моль ($25^\circ C$, 24 год). На основі ізотерм адсорбції-десорбції азоту визначено об'єми та питомі поверхні ультрамікропор (S_{umi}), супермікропор (S_{smi}) та інших пор. Охарактеризовано кінетику та ізотерми адсорбції ($25^\circ C$) 4-хлорфенолу і Pb(II); визначено адсорбційні ємності за ХФ, Pb(II) та I_2 . Встановлено, що модифікація H_2O_2 значно збільшує S_{umi} (з 615 до 829 m^2/g), але знижує S_{smi} (з 515 до 494 m^2/g). Азотнокислотна модифікація слабо збільшує S_{umi} (з 615 до 651 m^2/g), не змінює S_{smi} , але утворює мезо- і макропори. Визначено, що кінетика адсорбції ХФ найкраще апроксимується рівнянням другого порядку, а ізотерми адсорбції – рівнянням Ленгмюра. Обробка H_2O_2 збільшує ємність за ХФ (з 314 до 389 mg/g); азотнокислотна модифікація суттєво знижує ємність за ХФ (до 189 mg/g). Модифікації знижують ємність за йодом у 1,11 рази (H_2O_2) та 2,33 рази (HNO_3). Встановлено, що поглинання Pb(II) описується рівнянням кінетики другого порядку, а ізотерми адсорбції – моделями Ленгмюра ($R^2 \geq 0,986$) та Фрейндліха ($R^2 \geq 0,984$). Ємність за Pb(II) слабо збільшується після H_2O_2 -модифікації (з 87 до 95 mg/g), але різко зростає (з 87 до 298 mg/g) після оброблення HNO_3 внаслідок збільшення концентрації ОН-кислотних груп.

Ключові слова: активоване вугілля, топохімічне окиснення, пориста структура, адсорбція, 4-хлорфенол, йод, катіони свинцю.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-147-2-127-136

Вступ

Активоване вугілля (АВ), одержане лужною активацією, є ефективним адсорбентом органічних сполук-екотоксикантів і катіонів важких металів [1]. Воно також перспективне для створення суперконденсаторів [2], акумулювання метану та природного газу [3], уловлювання CO_2 як парникового газу [4]. Адсорбційні властивості АВ визначаються пористою структурою та хімічним складом поверхні, сформованим унаслідок термоініційованих реакцій вихідного субстрату з лугом при температурах активації ($\leq 900^\circ C$). Зміну властивостей поверхні можна досягти топохімічною модифікацією АВ, зокрема обробкою H_2O_2 або HNO_3 . Вони вводять у

структуру АВ функціональні групи, що змінює адсорбційну ємність та селективність за відношенням до адсорбатів різної природи [5]. На цей час опублікований певний обсяг даних з топохімічної модифікації АВ. Однак, тільки на їх основі (без експериментальної перевірки) поки що важко визначити оптимальні умови окисної обробки конкретного виду АВ, оскільки описані в літературі АВ одержані з різних прекурсорів і суттєво відрізняються за властивостями. Особливо це стосується АВ, одержаних лужною активацією, оскільки для них модифікація застосовується рідко і її вплив на адсорбційні властивості вивчений мало. У той же час, така інформація є важливою для створення поліфун-

© А.В. Редько, Ю.В. Тамаркіна, А.М. Редько, І.Б. Фролова, В.О. Кучеренко, 2023

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).*Direction of changes in porous structure and adsorption capacity during topochemical oxidation of coal activated by alkali*

кціональних вуглецевих адсорбентів, здатних поглинати екотоксиканти різної природи однаково ефективно. У цьому контексті практично не досліджено АВ, одержане з викопного вугілля України, хоча воно є практично невичерпним сировинним ресурсом.

Мета даної роботи – оцінити вплив топохімічного окиснення пероксидом водню та азотною кислотою активованого лугом піснувато-спікливого викопного вугілля на спрямованість змін параметрів його пористої структури та адсорбційної здатності по відношенню до 4-хлорфенолу (ХФ), катіонів свинцю і йоду.

Вибір викопного вугілля обумовлений тим, що в умовах лужної (КОН) активації він утворює АВ з розвиненою поверхнею та з високим ($\geq 60\%$) виходом при невеликому ваговому співвідношенні КОН/вугілля. Вибір адсорбатів продиктовано наступним. Хлорфенол і катіони Pb(II) – представники груп адсорбатів, які максимально різняться за своєю природою. Вони є екотоксикантами і вивчення їх адсорбції саме по собі важливо для вирішення екологічних проблем [6,7]. Елементний йод – стандартний адсорбат, що використовується для оцінки якості АВ (визначення йодного числа, ДСТУ 7401:2013).

Методика експерименту

Вихідний АВ – матеріал, одержаний лужною активацією піснувато-спікливого вугілля ПС₂ з наступними характеристиками: вологість 1,6%, зольність $A^d = 1,1\%$, елементний склад органічної вугільної речовини (%): С 90,0; Н 4,4; S 0,9; N 1,6; O 3,1 (за різницею). Синтез АВ виконували за методикою [6]; вихід АВ $61 \pm 1\%$. Елементний склад АВ визначено аналізатором Carlo Erba 1106. Топохімічну модифікацію АВ виконували водними розчинами H₂O₂ (60%) та HNO₃ (50%) за наступною методикою. Наважку АВ сушили ($120 \pm 5^\circ\text{C}$, ≥ 2 год) і змішували з реагентом у співвідношенні реагент/карбон 1,0 моль/моль. Реакційну суміш витримували 24 год, відфільтровували вугільний продукт, поміщали в нагріту до $120 \pm 5^\circ\text{C}$ зону сушильної шафи і витримували до постійної ваги. Зразки позначено як АВ(H₂O₂) та АВ(HNO₃).

Характеристики пористості визначено за ізотермами низькотемпературної (77 К) адсорбції-десорбції азоту (прилад Micromeritics ASAP 2020), які виміряні після дегазації зразків (20 год, 200°C). Розраховували інтегральні та диференційні залежності питомої поверхні S (м²/г) та об'єму пор V (см³/г) від середнього діаметра пор (D, нм) методом 2D-NLDFT-HS (2-Dimensional Non-local Density Functional Theory, Heterogeneous Surface) (програма

SAIEUS) [8]. З інтегральних залежностей «V–D» визначали об'єми ультрамікропор (V_{umi}), супермікропор (V_{smi}) та мікропор (V_{mi}); $V_{mi} = V_{umi} + V_{smi}$. Загальний об'єм пор V_t (см³/г) обчислювали за кількістю азоту, адсорбованого при відносному тиску $p/p_0 \sim 1,0$. Об'єм мезо- і макропор розраховували за різницею $V_{me+ma} = V_t - V_{mi}$. З інтегральних залежностей «S–D» визначали загальну питому поверхню (S) та поверхні ультрамікропор (S_{umi}), супермікропор (S_{smi}), мікропор (S_{mi}) та мезо- і макропор (S_{me+ma}). Позначення та діаметри пор прийняті за рекомендацією IUPAC: ультрамікропори (D $\leq 0,7$ нм), супермікропори (D=0,7–2,0 нм), мікропори (D $\leq 2,0$ нм) та мезопори (D=2,0–50,0 нм), які об'єднуються терміном «нанопори», але з межею D ≤ 100 нм [9].

Адсорбційну ємність за ХФ (A_{ХФ}) визначали наступним чином. Наважку АВ (m=0,100 г) поміщали в конічну колбу, вводили розчин ХФ (V=100 мл) заданої початкової концентрації C_{ХФ(0)} ≤ 700 мг/л та струшували при 25°C (200 об./хв, баня-шейкер MAXTURDY-45). У всіх дослідах вміст АВ в розчинах адсорбатів був постійним – 1 г/л. Після закінчення заданого часу суміш фільтрували, вимірювали оптичну густину (A) розчину при 280 нм (спектрофотометр Perkin-Elmer Lambda 20) та визначали концентрацію ХФ за калібрувальним графіком $C_{ХФ} = 86,723A - 0,3721$ ($R^2 = 0,9999$). Ємність розраховували як $A_{ХФ} = (C_{ХФ(0)} - C_{ХФ}) \cdot V/m$. Також визначали питому ємність $A_{ХФ(S)} = A_{ХФ}/S$, яка пропорційна концентрації адсорбційних центрів (АЦ) на поверхні АВ. Ємність за катіонами свинцю (A_{Pb}) визначали як і величину A_{ХФ}. Застосовували нітрат свинцю, C_{Pb(0)} ≤ 1 г/л, ацетатний буфер (рН 5,4), час ≤ 2 год. Концентрацію катіонів Pb(II) визначали титруванням розчином трилону-Б (0,005 М) у присутності ксиленолового оранжевого (0,05%) [10]. Максимальну адсорбційну ємність за йодом (A_{I(m)}, мг/г) та питому ємність A_{I(S)} = A_{I(m)}/S (мг/м²) визначали, як описано в роботі [11].}}

Результати та обговорення

Модифікація АВ супроводжується зменшенням ваги при взаємодії з H₂O₂ та її збільшенням в реакції з HNO₃ (табл. 1); зольність зразків однакова і становить $0,90 \pm 0,03\%$. Елементний склад (табл. 1) змінюється внаслідок окисних реакцій і є типовим для АВ, одержаних лужною активацією. В дужках наведено розрахункові значення вмісту карбону за умови відсутності втрат С-атомів з СО та СО₂ внаслідок окиснення. У цьому випадку виконується умова матеріального балансу по карбону $m \cdot C^{daf}(AB) = m \cdot C^{daf}(AB(R))$, де R=HNO₃ або H₂O₂. Обидві модифікації при-

зводять до втрати карбону, але у реакції з H_2O_2 вона вища (27 мг/г) порівняно з HNO_3 -модифікацією (8 мг/г). Загалом втрати невеликі і в прийнятих умовах ступінь оксидеструкції просторового каркаса АВ низький.

Таблиця 1

Зміни ваги та вмісту елементів активованого вугілля після модифікації в реакціях з HNO_3 та H_2O_2

Зразок	m, г	C, %	H, %	N, %	S+O, %
АВ	1,000	91,3	1,6	1,0	6,1
АВ(H_2O_2)	0,975	90,9 (93,6)	1,5	0,9	6,7
АВ(HNO_3)	1,036	87,4 (88,1)	1,5	1,3	9,8

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту наведено на рис. 1. При низьких значеннях відносних тисків p/p_0 спостерігається різке збільшення кількості адсорбованого азоту, що вже саме по собі вказує на домінування мікропористості. Ізотерми відносяться до типу II з гістерезисом типу H4, що викликано наявністю вузьких щілинноподібних пор та капілярною конденсацією в мезопорах [9]. Судячи з залежностей V від середнього діаметра D (рис. 2), домінуючий внесок вносять пори з $D \leq 5$ нм. Зразок АВ(H_2O_2) також має невелику мезопористість з $D \geq 20$ нм. Розподіли пор за розмірами для різних зразків якісно схожі (рис. 3). Максимуми величини dV/dD спостерігаються в ділянці ультрамікропор та субмікропор.

Обидва способи модифікації збільшують загальний об'єм адсорбуючих пор на 15% (табл. 2). Об'єм ультрамікропор також збільшується, але після обробки азотною кислотою збільшення V_{umi} невелике (~6%), а після реакції з H_2O_2 – суттєве (~33%). Відповідно частка ультрамікропор у зразка АВ(H_2O_2) найбільша ($V_{umi}/V_t=0,41$).

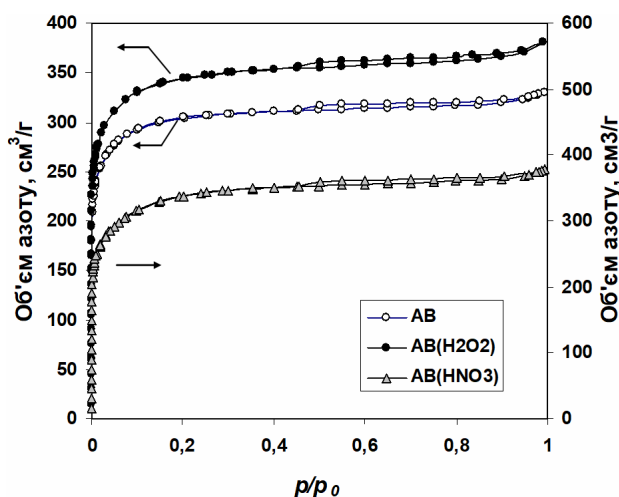


Рис. 1. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту зразками АВ, АВ(H_2O_2) і АВ(HNO_3)

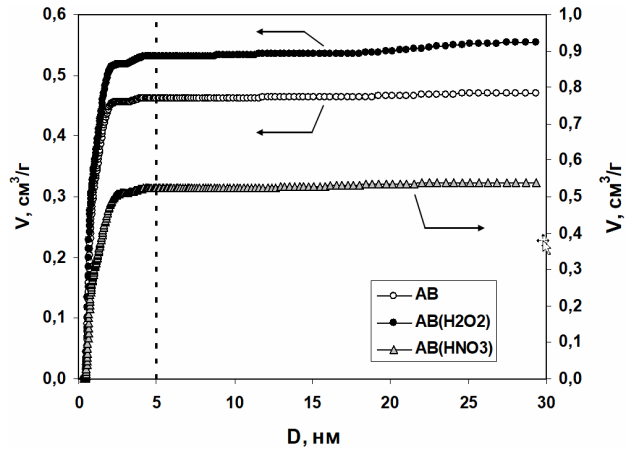


Рис. 2. Інтегральні залежності об'єму пор від їхнього середнього діаметру для зразків АВ, АВ(H_2O_2) і АВ(HNO_3)

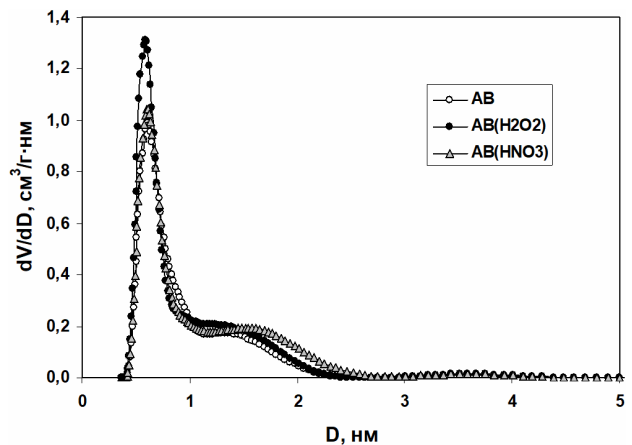


Рис. 3. Розподіл пор за розмірами для зразків АВ, АВ(H_2O_2) і АВ(HNO_3)

Об'єм супермікропор зростає тільки у АВ(HNO_3) і несуттєво (7,5%). Загалом об'єм мікропор після обох модифікацій збільшується, але частка мікропор знижується і є найбільш помітною після азотнокислотної модифікації (з 88% до 81%) (табл. 2).

Можна зробити висновок, що обидва реагенти викликають оксидеструкцію стінок мікропор, ймовірно, за рахунок видалення поверхневих С-атомів у вигляді оксидів карбону. Це трансформує мікропори в мезо- і макропори, що збільшує сумарний об'єм V_{me+ma} у 1,29 разів для АВ(H_2O_2) і в 1,76 разів для АВ(HNO_3) (табл. 2).

Обидва реагенти збільшують питому поверхню (табл. 3), але HNO_3 – на 8%, а H_2O_2 – на 13%. Отримані методом DFT значення S близькі до величин S_{BET} : 1173 m^2/g для АВ, 1328 m^2/g для АВ(H_2O_2) і 1268 m^2/g для АВ(HNO_3). Модифікація HNO_3 збільшує поверхню ультрамікропор, не змінює величину S_{smi} (поверхня супермікро-

Таблиця 2

Об'єми пор різних розмірів для зразків АВ, АВ(Н₂О₂) і АВ(ННО₃)

Зразок	Об'єми пор, см ³ /г					Частка об'єму пор, %			
	V _t	V _{umi}	V _{smi}	V _{mi}	V _{me+ma}	V _{umi} /V _t	V _{smi} /V _t	V _{mi} /V _t	V _{me+ma} /V _t
АВ	0,511	0,181	0,267	0,448	0,063	35	53	88	12
АВ(Н ₂ О ₂)	0,589	0,240	0,268	0,508	0,081	41	45	86	14
АВ(ННО ₃)	0,589	0,191	0,287	0,478	0,111	32	49	81	19

Таблиця 3

Питома поверхня пор різних розмірів для зразків АВ, АВ(Н₂О₂) і АВ(ННО₃)

Зразок	Питома поверхня пор, м ² /г					Частки питомої поверхні, %			
	S	S _{umi}	S _{smi}	S _{mi}	S _{me+ma}	S _{umi} /S	S _{smi} /S	S _{mi} /S	S _{me+ma} /S
АВ	1142	615	515	1130	12	54	45	99	1
АВ(Н ₂ О ₂)	1341	829	494	1323	18	62	37	99	1
АВ(ННО ₃)	1206	651	517	1168	38	54	43	97	3

пор) і збільшує поверхню мезо- і макропор. Пероксид водню діє інакше (табл. 3): найсуттєвіше (на 35%) збільшується поверхня ультрамікропор. Зміни пористої структури впливають на адсорбційні властивості АВ, що розглянемо далі на прикладі трьох адсорбтивів.

Хлорфенол

Адсорбційна ємність за ХФ з плином часу збільшується (рис. 4) і протягом приблизно 2 год сягає максимальних величин при концентрації С_{ХФ(0)}=600 мг/л. За той же період часу досягається адсорбційна рівновага і для АВ з інших вихідних речовин [6]. Залежності на рис. 4 погано апроксимуються рівнянням першого порядку (коефіцієнт детермінації R²≤0,8), але добре

апроксимуються моделлю другого порядку $A_{ХФ} = k_2 \cdot A_{ХФ(m)}^2 \cdot \tau / (1 + k_2 \cdot A_{ХФ(m)} \cdot \tau)$, де k₂ – константа, A_{ХФ(m)} – максимальна ємність. Ця модель заснована на припущенні, що швидкість адсорбції лімітується взаємодією молекул адсорбату з АЦ на поверхні вуглецевого матеріалу, а не дифузійною всередину частинок адсорбенту [12]. Рівняння лінеаризується в координатах (τ/A_{ХФ})–τ (рис. 5), що дозволяє визначити константи k₂ та величини A_{ХФ(m)} (табл. 4). Для одержаних зразків значення k₂ наступні (г/мг·хв): 1,32·10⁻³ (АВ), 1,49·10⁻³ (АВ(Н₂О₂)), 2,66·10⁻³ (АВ(ННО₃)).

Обробка Н₂О₂ збільшує ємність A_{ХФ(m)} у 1,24 рази та константу k₂ у 1,13 рази, тобто ефект не сильний. Модифікація ННО₃ істотно знижує

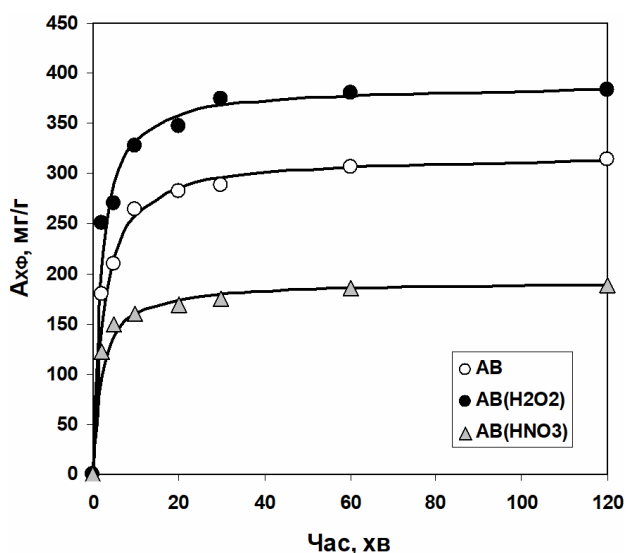


Рис. 4. Кінетика адсорбції 4-хлорфенолу зразками АВ, АВ(Н₂О₂) і АВ(ННО₃); суцільна лінія – модель другого порядку

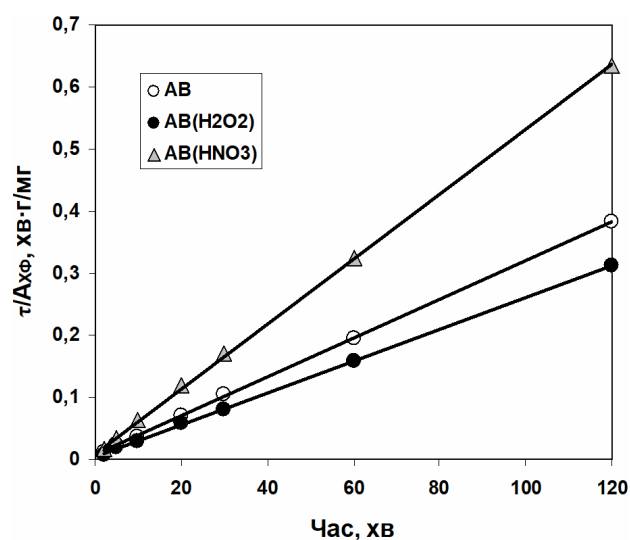


Рис. 5. Здійсненність моделі другого порядку для кінетики адсорбції 4-хлорфенолу зразками АВ, АВ(Н₂О₂) і АВ(ННО₃)

Таблиця 4

Максимальні адсорбційні ємності за хлорфенолом, йодом та катіонами Pb(II) зразків АВ, АВ(Н₂О₂) та АВ(ННО₃)

Зразок	A _{ХФ(м)} (4-хлорфенол)		A _{I(м)} (йод)		A _{Pb(м)} (катіони Pb(II))	
	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г
АВ	319	2,44	1153	4,54	87	0,42
АВ(Н ₂ О ₂)	389	3,02	1038	4,09	95	0,46
АВ(ННО ₃)	192	1,47	495	1,95	298	1,44

величину A_{ХФ(м)} (у 1,66 рази), але збільшує (у ~2 рази) значення k₂. З точки зору впливу на адсорбцію ХФ, дія обраних реагентів діаметрально протилежна: Н₂О₂ збільшує адсорбцію, а ННО₃ знижує.

Для апроксимації ізотерм адсорбції ХФ (рис. 6) використано моделі Ленгмюра, Фрейндліха, Тота і Редліха-Петерсона, як в роботі стосовно адсорбції барвника метиленового блакитного на АВ з викопного вугілля [11]. Прийнятною виявилася лише модель Ленгмюра $A_{ХФ(е)} = A_{ХФ(Л)} \cdot k_L \cdot C_{ХФ(е)} / (1 + k_{ХФ(Л)} \cdot C_{ХФ(е)})$, де A_{ХФ(Л)} – адсорбційна ємність, яка відповідає насиченому моношару адсорбата; k_{ХФ(Л)} – константа Ленгмюра. Саме ця модель найбільше підходить для опису поглинання ХФ адсорбентами інших типів [6]. В координатах C_{ХФ(е)}/A_{ХФ(е)} – C_{ХФ(е)}} ізотерми адсорбції лінеаризуються (рис. 7), що дозволяє розрахувати значення коефіцієнтів рівняння Ленгмюра.}}

Для АВ отримано A_{ХФ(Л)}}=347,83 мг/г і k_{ХФ(Л)}}=0,0346 л/мг; для зразка АВ(Н₂О₂) – A_{ХФ(Л)}}=432,71 мг/г і k_{ХФ(Л)}}=0,0379 л/мг, для зраз-

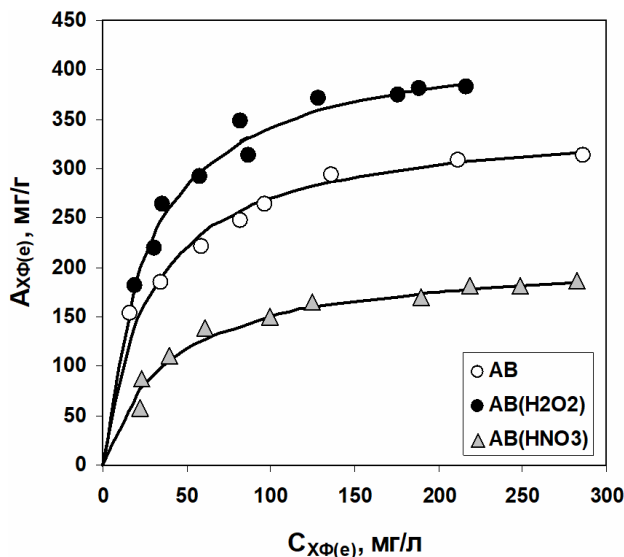


Рис. 6. Ізотерми адсорбції ХФ зразками АВ, АВ(Н₂О₂) і АВ(ННО₃); суцільні лінії – модель Ленгмюра

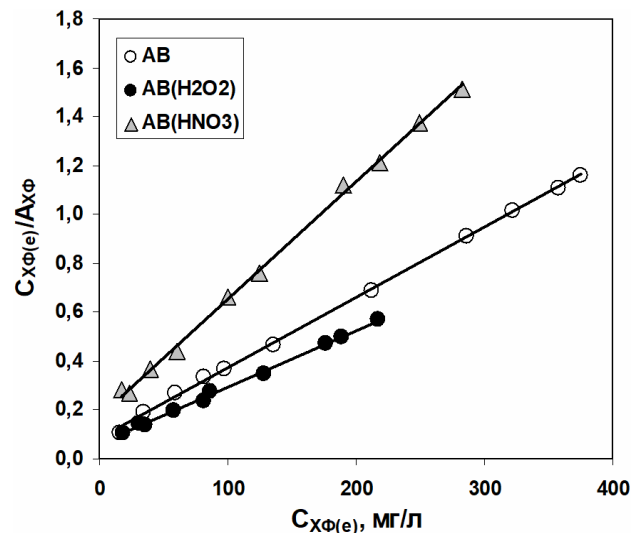


Рис. 7. Здійсненність моделі Ленгмюра для ізотерм адсорбції 4-хлорфенолу зразками АВ, АВ(Н₂О₂) і АВ(ННО₃)

ка АВ(ННО₃) – A_{ХФ(Л)}}=209,64 мг/г і k_{ХФ(Л)}}=0,0255 л/мг. Наведені в літературі значення k_{ХФ(Л)}} знаходяться в досить широких межах. Для різних за своєю природою АВ з питомою поверхнею в інтервалі S=560–1968 м²/г величини k_{ХФ(Л)}} відрізняються в 12 разів і знаходяться в межах k_{ХФ(Л)}}=0,0282–0,338 л/мг [6]. Константа k_{ХФ(Л)}} вельми чутлива до способу отримання АВ, але, ймовірно, не залежить прямо від величини питомої поверхні.

З підвищенням початкової концентрації ХФ адсорбційна рівновага зсувається у бік вищих значень ємності A_{ХФ}. При цьому ступінь вилучення (СВ, %) адсорбату знижується (рис. 8), що зумовлено кінцевим числом АЦ на поверхні АВ.

У прийнятному діапазоні концентрацій C_{ХФ(0)}} ≤ 700 мг/л зниження СВ задовільно апроксимується наступними залежностями: СВ=102,83–0,0824·C_{ХФ(0)}} (R²=0,997) для АВ, СВ=106,03–0,0672·C_{ХФ(0)}} (R²=0,956) для АВ(Н₂О₂) та СВ=86,891–0,0998·C_{ХФ(0)}} (R²=0,977) для

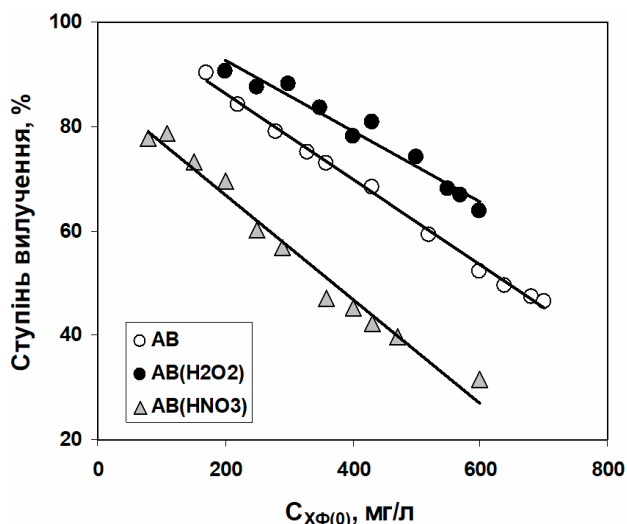


Рис. 8. Залежності ступеня вилучення хлорфенолу зразками АВ, АВ(Н₂О₂) і АВ(ННО₃) від початкової концентрації ХФ

АВ(ННО₃). Виходячи з них 100%-ве вилучення ХФ буде досягнуто зразком АВ при $C_{ХФ(0)} \leq 34,3$ мг/л, зразком АВ(Н₂О₂) – при $C_{ХФ(0)} \leq 89,7$ мг/л, а зразок АВ(ННО₃) повністю хлорфенол не поглине. В цілому, модифікація Н₂О₂ збільшує ступінь вилучення ХФ, а модифікація ННО₃ погіршує цю властивість адсорбенту.

Елементний йод

Адсорбційна ємність за йодом $A_{I(m)}$ зразка АВ є значною (табл. 4) і характерна для матеріалів, одержаних лужною активацією [11]. Обидві модифікації знижують величину $A_{I(m)}$, але у разі Н₂О₂ не сильно (на 11%), а при використанні ННО₃ – суттєво (у 2,33 рази). Ємність за ХФ також знижується сильно – в 1,66 рази. Це свідчить про реструктурування поверхневих АЦ або руйнацію саме тих АЦ, які активні за відношенням до хлорфенолу та йоду. Питома ємність за йодом $A_{I(S)}$ для всіх зразків вище значень $A_{ХФ(S)}$,

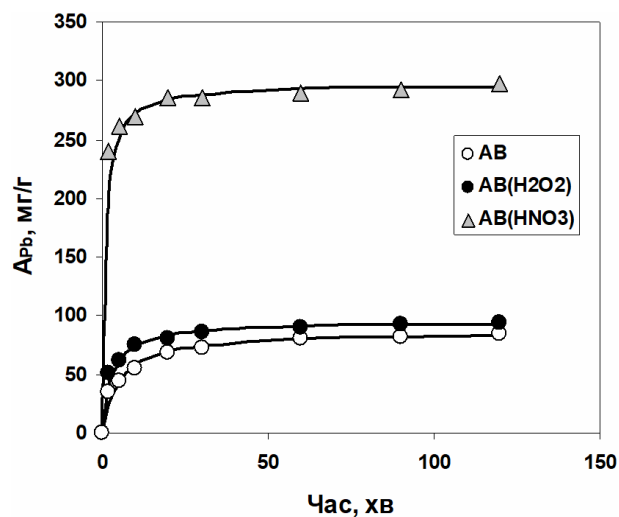


Рис. 9. Кінетика адсорбції катіонів Pb(II) зразками АВ, АВ(Н₂О₂) і АВ(ННО₃); $C_{Pb(0)}=1$ г/л; суцільні лінії – модель другого порядку

що вказує на більш високу поверхневу концентрацію АЦ, активних до йоду. Але тенденція до зниження після модифікації зберігається й у питомих ємностей.

Катіони свинцю

Зі збільшенням часу адсорбційні ємності за катіонами Pb(II) зростають (рис. 9) і протягом ~2 год прямують до максимальних значень $A_{Pb(m)}$. Зазвичай цей період часу є достатнім для досягнення адсорбційної рівноваги при температурах 20–30°C, але в деяких роботах прийнято значно більший час адсорбції (≤ 24 год) [7]. Кінетика адсорбції добре описується моделлю другого порядку (рис. 9). В табл. 5 наведено значення ємностей $A_{Pb(m)}$ та констант k_2 , які визначено графічно тим же методом, що і для хлорфенолу (рис. 5). Найкращу застосовність моделі другого порядку встановлено в більшості робіт з адсорбції катіонів Pb(II) [7]. Опубліковані зна-

Таблиця 5

Параметри моделі другого порядку та моделей Ленгмюра і Фрейндліха для адсорбції катіонів Pb(II) зразками АВ, АВ(Н₂О₂) і АВ(ННО₃)

Модель	Параметр	Зразок		
		АВ	АВ(Н ₂ О ₂)	АВ(ННО ₃)
Модель другого порядку	$A_{Pb(m)}$, мг/г	86,98	95,03	297,8
	$k_2 \cdot 10^3$, г/мг·хв	2,27	3,68	3,53
Модель Ленгмюра	$A_{Pb(L)}$, мг/г	129,85	134,76	319,46
	$K_{Pb(L)} \cdot 10^3$, л/мг	1,75	2,20	11,0
	R^2	0,986	0,987	0,986
Модель Фрейндліха	N	1,57	1,70	3,22
	$K_{Pb(F)}$, (мг/г)·(л/мг) ^{1/n}	1,11	1,76	38,42
	R^2	0,985	0,984	0,992

чення k_2 починаються з $4 \cdot 10^{-4}$ г/мг·хв [13], так що отримані величини k_2 для наших зразків (табл. 5) не є великими.

Для апроксимації ізотерм адсорбції (рис. 10) застосовано моделі Ленгмюра і Фрейндліха, які відповідно до більшості опублікованих робіт є найпридатнішими для опису ізотерм адсорбції Pb(II) [7]. Модель Ленгмюра постулює, що адсорбція відбувається на незалежних активних центрах поверхні АВ і максимальна адсорбційна ємність $A_{Pb(L)}$ відповідає моношару катіонів, тобто повній дезактивації АЦ. Константа K_L (константа адсорбційної рівноваги) характеризує енергію взаємодії Pb(II) з адсорбентом і збільшується з її зростанням. Величини $A_{Pb(L)}$ та K_L (табл. 5) розраховано графічним методом як для ХФ на рис. 7.

Значення $A_{Pb(L)}$ вище за величини $A_{Pb(max)}$, які отримано з кінетичних даних при застосуванні моделі другого порядку. Це перевищення зменшується при модифікації з 1,49 разів (зразок АВ) до 1,07 для АВ(HNO₃). Наведені в літературі значення $K_{Pb(L)}$ варіюються в широких межах: від $12,1 \cdot 10^{-3}$ л/мг [13] до 12,07 л/мг [14]. Отримані величини $K_{Pb(L)}$ ближче до мінімальних значень, що свідчить про слабку взаємодію Pb(II) з поверхнею. На користь цього свідчать і низькі значення констант швидкості адсорбції.

Двопараметрова модель Фрейндліха передбачає адсорбцію на хімічно неоднорідній поверхні АВ, яка містить різні за активністю АЦ. Вона також добре апроксимує ізотерми (рис. 10).

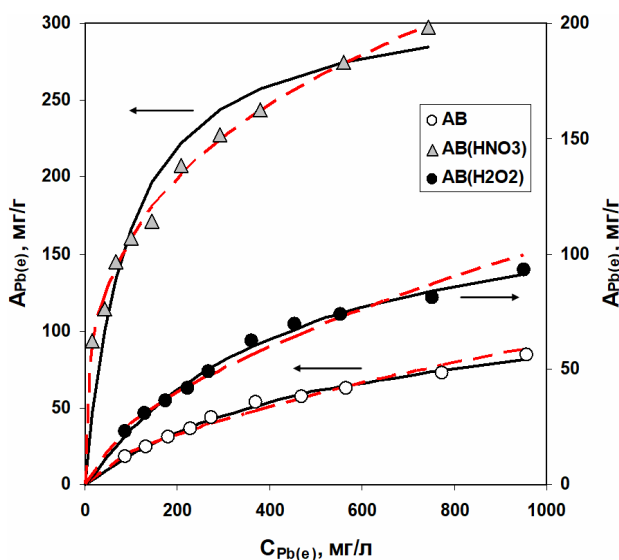


Рис. 10. Ізотерми адсорбції катіонів Pb(II) зразками АВ, АВ(H₂O₂) і АВ(HNO₃); суцільні лінії – модель Ленгмюра, пунктирні лінії – модель Фрейндліха

Для зразків АВ та АВ(H₂O₂) коефіцієнти R² майже однакові для обох моделей, а ізотерму АВ(HNO₃) модель Фрейндліха описує навіть краще.

Ступінь вилучення катіонів Pb(II) (рис. 11) зразками АВ та АВ(H₂O₂) низький та приблизно однаковий і варіюється в межах 8–21%. Зразок АВ(HNO₃) демонструє значно вищу ефективність вилучення, яка збільшується зі зменшенням початкової концентрації та досягає 86% при $C_{Pb(0)} = 100$ мг/г.

Оскільки при обох модифікаціях змінюється питома поверхня, доцільно порівняти питомі ємності з різних адсорбатів (табл. 6), які є кількісною мірою поверхневої концентрації АЦ. За умови, що один АЦ поглинає одну молекулу (або іон) адсорбату, у вихідного АВ поверхнева концентрація АЦ різна для різних адсорбатів. Вона максимальна при адсорбції йоду і сильно знижена (в 11 разів) для Pb(II). Дія реагентів-модифікаторів змінює величини питомих ємностей. Питома ємність за ХФ після модифікації H₂O₂ змінюється мало, а після азотнокислотної модифікації зменшується в 1,84 рази. Подібна картина спостерігається при адсорбції йоду: обробка H₂O₂ знижує питому ємність $A_{I(S)}$ в 1,30 рази, а HNO₃ – в 2,58 рази. Пероксидна модифікація мало впливає на адсорбцію Pb(II), а модифікація HNO₃ значно підвищує здатність АВ поглинати катіони Pb(II).

Все це наочно видно при порівнянні коефіцієнтів $K_{ХФ}$, K_L та K_{Pb} , що виражають зміни питомих ємностей порівняно з ємністю АВ, що

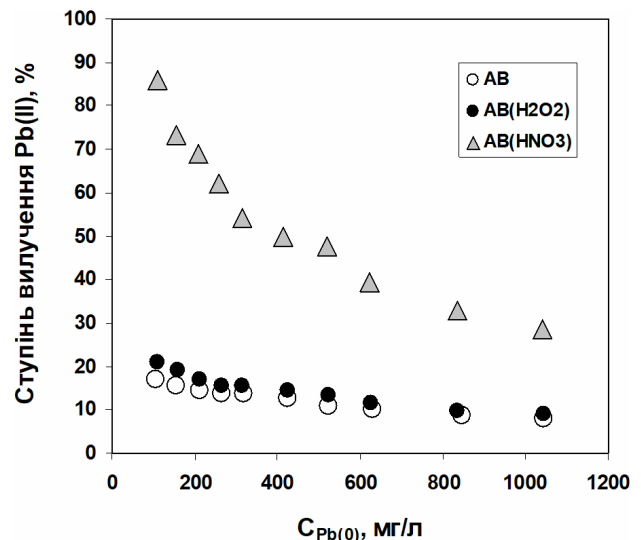


Рис. 11. Залежності ступеня вилучення катіонів Pb(II) зразками АВ, АВ(H₂O₂) і АВ(HNO₃) від початкової концентрації

Таблиця 6

Питомі ємності за хлорфенолом, йодом та катіонами свинцю зразків АВ, АВ(Н₂О₂) і АВ(ННО₃)

Зразок	$A_{\text{ХФ(С)}}, \text{мкмоль/м}^2$	$K_{\text{ХФ}}$	$A_{\text{I(С)}}, \text{мкмоль/м}^2$	K_{I}	$A_{\text{Pb(С)}}, \text{мкмоль/м}^2$	K_{Pb}
АВ	2,13	1,00	3,98	1,00	0,37	1,00
АВ(Н ₂ О ₂)	2,25	1,06	3,05	0,77	0,34	0,92
АВ(ННО ₃)	1,16	0,54	1,54	0,39	1,19	3,22

прийнято за одиницю (табл. 6). Н₂О₂ знижує питому ємність за йодом, а на адсорбцію ХФ і Рb(II) впливає мало; ННО₃ істотно погіршує адсорбцію ХФ та йоду, але значно (в 3,22 рази) збільшує ємність за Рb(II). Формально це виглядає як заміна одного типу АЦ (активних по відношенню до ХФ та I₂) на інший тип АЦ (активних по відношенню до Рb(II)). Але при цьому еквівалентність не дотримується: зниження $A_{\text{ХФ(С)}}$ на 0,97 мкмоль/м² або зниження $A_{\text{I(С)}}$ на 2,44 мкмоль/м² не компенсує підвищення $A_{\text{Pb(С)}}$ на 0,82 мкмоль/м². Це викликано, швидше за все, окиснювальною реструктуризацією АЦ та появою нових функціональних груп, наприклад, карбоксильних, які завжди утворюються при взаємодії вуглецевого матеріалу з ННО₃ [5]. Збільшення вмісту СООН-груп лінійно збільшує адсорбційну ємність за катіонами Рb(II) [15]. Це додає активованому вугіллю загальної кислотності та підвищує його здатність до іонного обміну з катіонами водного середовища.

Висновки

1. Для активованого КОН піснувато-спікливого вугілля (АВ, питома поверхня $S=1142 \text{ м}^2/\text{г}$) встановлено спрямованість змін пористої структури та адсорбційних властивостей внаслідок топохімічної модифікації пероксидом водню та азотною кислотою без руйнування просторового каркасу АВ.

2. Обидва реагенти збільшують значення S до $1206 \text{ м}^2/\text{г}$ (ННО₃) і $1341 \text{ м}^2/\text{г}$ (Н₂О₂). Модифікація Н₂О₂ значно збільшує питому поверхню ультрамікропор (з 615 до 829 м²/г), але знижує поверхню супермікропор (з 515 до 494 м²/г). Азотнокислотна модифікація слабо збільшує S_{umi} (з 615 до 651 м²/г), не змінює S_{smi} , але збільшує об'єм (в 1,8 рази) та поверхню (в 3,2 рази) мезо-і макропор.

3. Кінетика адсорбції ХФ найкраще апроксимується рівнянням другого порядку, а ізотерми адсорбції – рівнянням Ленгмюра. Обробка Н₂О₂ збільшує ємність за ХФ в 1,24 рази (з 314 до 389 мг/г) та константу k_2 (в 1,13 рази). Модифікація ННО₃ також збільшує k_2 (у ~2 рази), але суттєво знижує ємність (в 1,66 рази – з 314 до 189 мг/г). Обидві модифікації знижують ємність

за йодом в 1,11 рази (Н₂О₂) та 2,33 рази (ННО₃).

4. Кінетика адсорбції катіонів Рb(II) підпорядковується рівнянню кінетики другого порядку. Ізотерми адсорбції задовільно описуються моделями Ленгмюра ($R^2=0,986-0,987$) та Фрейндліха ($R^2=0,984-0,992$). Адсорбційна ємність за катіонами Рb(II) слабо збільшується після пероксидної модифікації (з 87 до 95 мг/г), але різко зростає (з 87 до 298 мг/г) після обробки ННО₃, що пояснюється значним приростом поверхневих ОН-кислотних груп.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Bansal R.C. Goyal M. Activated carbon adsorption. – Boca Raton: Taylor & Francis Group. 2005. – 472 p.
2. Coal-derived activated carbon for electrochemical energy storage: status on supercapacitor, Li-ion battery and Li-S battery applications / Bora M., Bhattacharjya D., Saikia B.K. // Energy Fuels. – 2021. – Vol.35. – No. 22. – P.18285-18307.
3. Nanoporous materials for the onboard storage of natural gas / Kumar K.V., Preuss K., Titirici M.-M., Rodriguez-Reinoso F. // Chem. Rev. – 2017. – Vol.117. – No. 3. – P.1796-1825.
4. Effects of activation temperature on densities and volumetric CO₂ adsorption performance of alkali-activated carbons / Li D., Zhou J., Wang Y., Tian Y., Wei L., Zhang Z., Qiao Y., Li J. // Fuel. – 2019. – Vol.238. – P.232-239.
5. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review / Yang X., Wan Y., Zheng Y., He F., Yu Z., Huang J., Wang H., Ok Y.S., Jiang Y., Gao B. // Chem. Eng. J. – 2019. – Vol.366. – P.608-621.
6. Tamarkina Yu.V., Frolova I.B., Kucherenko V.O. Adsorption of 4-chlorophenol by brown coal activated by potassium hydroxide // Water Water Purif. Technol. Sci. Techn. News. – 2021. – Vol.29. – No. 1. – P.36-48.
7. Ghorbani M., Seyedin O., Aghamohammadhassan M. Adsorptive removal of lead (II) ion from water and wastewater media using carbon-based nanomaterials as unique sorbents: a review // J. Environ. Manage. – 2020. – Vol.254. – Art. No. 109814.
8. Impacts of amount of chemical agent and addition of steam for activation of petroleum coke with KOH or NaOH / Wu J., Montes V., Virla L.D., Hill J.M. // Fuel Process. Technol. – 2018. – Vol.181. – P.53-60.

9. *Physisorption* of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S. // *Pure Appl. Chem.* – 2015. – Vol.87. – No. 9-10. – P.1051-1069.

10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. Пер. с нем. – М.: Химия, 1970. – 360 с.

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

12. Simonin J.-P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol.300. – P.254-263.

13. *Green* preparation of magnetic biochar for the effective accumulation of Pb(II): Performance and mechanism / Zhao Y., Zhang R., Liu H., Li M., Chen T., Chen D., Zou X., Frost R.L. // *Chem. Eng. J.* – 2019. – Vol.375. – Art. No. 122011.

14. *Novel* recyclable adsorbent for the removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution / Niu Y., Li K., Ying D., Wang Y., Jia J. // *Bioresour. Technol.* – 2017. – Vol.229. – P.63-68.

15. *A lignin-biochar* with high oxygen-containing groups for adsorbing lead ion prepared by simultaneous oxidization and carbonization / Li Y., Wang F., Miao Y., Mai Y., Li H., Chen X., Chen J. // *Bioresour. Technol.* – 2020. – Vol.307. – Art. No. 123165.

Надійшла до редакції 15.10.2022

DIRECTION OF CHANGES IN POROUS STRUCTURE AND ADSORPTION CAPACITY DURING TOPOCHEMICAL OXIDATION OF COAL ACTIVATED BY ALKALI

A.V. Redko, Yu.V. Tamarkina*, A.M. Redko, I.B. Frolova, V.A. Kucherenko

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, Kyiv, Ukraine

* e-mail: ytamarkina@gmail.com

The purpose of the work is to evaluate the influence of topochemical oxidation (H_2O_2 , HNO_3) of carbon prepared by alkali activation of coal on porosity and ability to adsorb 4-chlorophenol (CPh), Pb(II) cations and iodine. Carbons were oxidized at the reactant/carbon ratio of 1:1 (mol/mol, 25°C, 24 h). Based on nitrogen adsorption-desorption isotherms, the volumes and specific surfaces of ultramicro- (S_{umi}), supermicro- (S_{smi}) and other pores were evaluated. Kinetics and adsorption isotherms (25°C) of CPh and Pb(II) were characterized; adsorption capacities of CPh, Pb(II) and I_2 were determined. The H_2O_2 -assisted modification was found to significantly increase S_{umi} (from 615 to 829 m^2/g), but decrease S_{smi} (from 515 to 494 m^2/g). The HNO_3 -assisted modification slightly increases S_{umi} (from 615 to 651 m^2/g), does not change S_{smi} , but forms mesopores. The CPh adsorption is best approximated by the second-order kinetics, and isotherms

are well fitted with the use of the Langmuir model. The H_2O_2 treatment increases the CPh capacity from 314 to 389 mg/g ; and the HNO_3 modification significantly decreases the CPh capacity (to 189 mg/g). Modifications reduce the iodine capacity by 1.11 times (H_2O_2) and 2.33 times (HNO_3). The Pb(II) adsorption was established to describe by the second-order kinetics equation; the adsorption isotherms obey Langmuir ($R^2 \geq 0.986$) and Freundlich ($R^2 \geq 0.984$) models. The Pb(II) capacity slightly increases after H_2O_2 -assisted modification (from 87 to 95 mg/g), but increases sharply (from 87 to 298 mg/g) after HNO_3 -assisted treatment because of significant increasing OH-acidic groups concentration.

Keywords: activated carbon; topochemical oxidation; porous structure; adsorption; 4-chlorophenol; iodine; lead cations.

REFERENCES

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

2. Bora M, Bhattacharjya D, Saikia BK. Coal-derived activated carbon for electrochemical energy storage: status on supercapacitor, Li-ion battery, and Li-S battery applications. *Energy Fuels*. 2021; 35(22): 18285-18307. doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c02518.

3. Kumar KV, Preuss K, Titirici MM, Rodriguez-Reinoso F. Nanoporous materials for the onboard storage of natural gas. *Chem Rev*. 2017; 117(3): 1796-1825. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00505.

4. Li D, Zhou J, Wang Y, Tian Y, Wei L, Zhang Z, et al. Effects of activation temperature on densities and volumetric CO_2 adsorption performance of alkali-activated carbons. *Fuel*. 2019; 238: 232-239. doi: 10.1016/j.fuel.2018.10.122.

5. Yang X, Wan Y, Zheng Y, He F, Yu Z, Huang J, et al. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review. *Chem Eng J*. 2019; 366: 608-621. doi: 10.1016/j.ccej.2019.02.119.

6. Tamarkina Y, Kucherenko V, Frolova I. Adsorption of 4-chlorophenol by brown coal activated by potassium hydroxide. *Water Water Purif Technol Sci Techn News*. 2021; 29(1): 36-48. doi: 10.20535/2218-930012021233672.

7. Ghorbani M, Seyedin O, Aghamohammadhassan M. Adsorptive removal of lead (II) ion from water and wastewater media using carbon-based nanomaterials as unique sorbents: a review. *J Environ Manage*. 2020; 254: 109814. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109814.

8. Wu J, Montes V, Virla LD, Hill JM. Impacts of amount of chemical agent and addition of steam for activation of petroleum coke with KOH or NaOH. *Fuel Process Technol*. 2018; 181: 53-60. doi: 10.1016/j.fuproc.2018.09.018.

9. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure Appl Chem*. 2015; 87(9-10): 1051-1069. doi: 10.1515/pac-2014-1117.

10. Schwarzenbach G, Flaschka H. *Kompleksonometricheskoye titrovaniye* [Complexometrical titration]. Moscow: Khimiya; 1970. 360 p. (in Russian).

11. Tamarkina YV, Anishchenko VM, Red'ko AM, Kucherenko VO. Adsorbtsiini vlastyvoli vykopnogo vugill'ya, aktyvovanogo 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. Simonin JP. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chem Eng J*. 2016; 300: 254-263. doi: 10.1016/j.cej.2016.04.079.

13. Zhao Y, Zhang R, Liu H, Li M, Chen T, Chen D, et al. Green preparation of magnetic biochar for the effective accumulation of Pb(II): performance and mechanism. *Chem Eng J*. 2019; 375: 122011. doi: 10.1016/j.cej.2019.122011.

14. Niu Y, Li K, Ying D, Wang Y, Jia J. Novel recyclable adsorbent for the removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution. *Bioresour Technol*. 2017; 229: 63-68. doi: 10.1016/j.biortech.2017.01.007.

15. Li Y, Wang F, Miao Y, Mai Y, Li H, Chen X, et al. A lignin-biochar with high oxygen-containing groups for adsorbing lead ion prepared by simultaneous oxidization and carbonization. *Bioresour Technol*. 2020; 307: 123165. doi: 10.1016/j.biortech.2020.123165.