

УДК 552.576.1:661.183.03:554.723.2

*В.О. Кучеренко, Ю.В. Тамаркіна, А.В. Редько, В.О. Сабєрова***АДСОРБЕНТИ 4-ХЛОРФЕНОЛУ З ДОВГОПОЛУМЕНЕВОГО ВУГІЛЛЯ,
АКТИВОВАНОГО ГІДРОКСИДОМ КАЛІЮ****Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ, Україна**

Мета роботи полягала у кількісному оцінюванні адсорбційної здатності вуглецевих матеріалів (ВМ) з довгополуменевого вугілля за відношенням до 4-хлорфенолу (ХФ) та вплив на неї температури одержання ВМ при лужній активації з низьким співвідношенням КОН/вугілля (1 г/г). Зразки ВМ одержували нагріванням вугілля з КОН до заданої температури в діапазоні 350–825°C та витриманням 1 год. За ізотермами адсорбції-десорбції азоту визначено питомі поверхні пор ($S_{\text{ДФГ}}$), мікропор (S_{mi}), ультрамікропор (S_{umi}) і супермікропор (S_{smi}). Охарактеризовано кінетику та встановлено ізотерми адсорбції ХФ (при 25°C) та максимальні адсорбційні ємності $A_{\text{ХФ(м)}}$. Показано, що температура є ключовим фактором формування нанопористості ВМ та їх здатності адсорбувати ХФ. Зі зростанням температури величини $S_{\text{ДФГ}}$, S_{mi} і S_{smi} монотонно збільшуються, S_{umi} змінюється екстремально з максимумом при 600°C. Кінетика адсорбції підпорядковується моделі другого порядку; адсорбційна рівновага досягається за 2 год. Близько половини адсорбованого ХФ поглинається за першу хвилину. Швидкість-визначальною стадією є взаємодія молекул ХФ з поверхневими адсорбційними центрами. Ізотерми адсорбції найкраще описуються моделлю Ленгмюра. Знайдено, що ємність $A_{\text{ХФ(м)}}$ збільшується з температурою з 32,3 мг/г до 486 мг/г, тобто в 15 разів, при збільшенні $S_{\text{ДФГ}}$ в 138 разів. Значення $A_{\text{ХФ(м)}}$ формують S-подібну залежність від $S_{\text{ДФГ}}$, S_{mi} і S_{smi} , що свідчить про нерівномірність утворення адсорбційних центрів з розвитком поверхні. Це є результатом реорганізації молекулярної структури ВМ, яка також визначається температурою активації.

Ключові слова: довгополуменева вугілля, лужна активація, вуглецевий матеріал, пориста структура, адсорбція, 4-хлорфенол.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-153-2-47-54

Вступ

Хлорфеноли є потенційними екотоксикантами через їх високу токсичність, канцерогенність і мутагенну активність [1]. Вони потрапляють в навколишнє середовище з нафтохімічних і фармацевтичних підприємств, або утворюються при знезараженні хлором питної води, що містить слідові кількості фенолу [1,2]. Поширеним методом уловлювання хлорфенолів, поряд з іншими органічними забруднювачами, є адсорбція вуглецевими матеріалами (ВМ) з високорозвиненою поверхнею.

Здатність ВМ вловлювати хлорфеноли з вод-

них середовищ найчастіше тестують на прикладі адсорбції 4-хлорфенолу (далі по тексті ХФ) [3–7]. Вивчено різноманітні ВМ, які істотно розрізняються за величинами максимальної адсорбційної ємності ($A_{\text{ХФ(м)}}$) за цією сполукою. За даними роботи [3] величина $A_{\text{ХФ(м)}}$ для ВМ різних типів варіюється від 43 мг/г (нанотрубки) до 323 мг/г (активоване вугілля Prolabo).

Окрему групу складають ВМ, одержані лужною активацією – термолізом органічної сировини з гідроксидом калію в інертному газовому середовищі (N_2 , Ar). Вони характеризуються високою питомою поверхнею ($\geq 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) і значною

© В.О. Кучеренко, Ю.В. Тамаркіна, А.В. Редько, В.О. Сабєрова, 2024



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/>).

Adsorbents of 4-chlorophenol from long-flame coal activated by potassium hydroxide

адсорбційною ємністю за ХФ. Зокрема, зразки ВМ з різних видів біомаси, активованих КОН ($\leq 3,0$ г/г), мають ємності в інтервалі $A_{\text{ХФ(м)}}=72,8-663,5$ мг/г [4,5]. Більш високу ємність ($A_{\text{ХФ(м)}}=610-711$ мг/г) проявляють зразки ВМ, одержані лужною активацією (КОН, 2,5–3,5 г/г, 780°C, 1 год) кукурудзяних качанів, попередньо карбонізованих (290°C, 2 год) в присутності H_2SO_4 (25%) [6]. Найбільше значення ємності ($A_{\text{ХФ(м)}}=723$ мг/г) при початковій концентрації ≤ 84 мг/л ймовірно одержано для ВМ з незгорілого викопного вугілля, активованого КОН (4 г/г, 780°C, 1 год) [7].

Перспективними адсорбентами є ВМ з викопного вугілля, активованого лугом при невеликому ваговому співвідношенні КОН/вугілля (1 г/г). Вони також здатні поглинати органічні сполуки з водних середовищ [8] та можуть бути ефективними адсорбентами в процесах очищення води від екоотоксикантів. Раніше встановлено [9], що в умовах термопрограмованої лужної (КОН) активації викопного вугілля різного ступеня метаморфізму ($C^{\text{daf}}=70-96\%$) саме низькометаморфізоване кам'яне вугілля утворює ВМ (вихід 45–50%) з величиною питомої поверхні $S=1500\pm 100$ м²/г і значною адсорбційною ємністю за фенолом (240 мг/г), барвником метиленовим блакитним (197 мг/г) та елементарним йодом (963 мг/г) [8].

Мета даної роботи полягала у кількісному оцінюванні адсорбційної здатності ВМ з довгополуменевого вугілля за відношенням до 4-хлорфенолу та вплив на неї температури одержання ВМ в умовах активації гідроксидом калію.

Методика експерименту

Дослідження виконано на зразку довгополуменевого вугілля марки Д (геологічний індекс вугільного пласта k_8) з розміром частинок 0,16–0,25 мм, вологістю $W^a=10,9\%$, зольністю $A^d=1,8\%$ та виходом летких продуктів $V^{\text{daf}}=44,8\%$. Елементний склад органічної вугільної речовини (% daf): С 78,6; Н 5,5; N 1,9; S 1,2; О 12,8 (за різницею).

Обробку вугілля гідроксидом калію виконували імпрегуванням в три стадії: 1) змішування висушеного вугілля (10 г) і водного розчину КОН (30%, 33,3 г) для забезпечення вагового співвідношення КОН/вугілля – $R_{\text{КОН}}=1.0$ г/г; 2) витримання 24 год при 20–30°C; 3) видалення водної фази при 90–100°C та залишкової води при 120±10°C (≥ 2 год).

Зразки ВМ одержували в умовах термопрограмованої лужної активації, яка включає нагрівання імпрегнованого вугілля (≈ 40 г) в атмосфері аргону зі швидкістю 4 град/хв до заданої температури t , ізотермічне витримання 1 год при тем-

пературі t та охолодження в потоці аргону до $t\leq 50^\circ\text{C}$. Утворений продукт послідовно відмивали від сполук калію (КОН, KHCO_3 , K_2CO_3) водою, розчином HCl (0,1 М) і знову водою до негативної реакції на іони Cl^- (за AgNO_3), потім сушили (120±5°C) до постійної ваги і визначали вихід Y (%). Похибка визначення виходу ВМ становить $\pm 2\%$. Синтезовані за різних температур зразки позначено ВМ(t), наприклад, ВМ(800) – зразок, одержаний при $t=800^\circ\text{C}$.

Характеристики пористості ВМ визначено за ізотермами низькотемпературної (77 К) адсорбції-десорбції азоту (прилад Sorptomatic 1990, Thermo Finnigan, США), який аналізує пори, починаючи з відносного тиску $p/p_0=10^{-6}-10^{-7}$. Перед вимірюваннями зразки ВМ дегазували 20 год (260°C). Загальний об'єм пор V (см³/г) визначали за кількістю N_2 , адсорбованого при відносному тиску $p/p_0\approx 1.0$. Методом 2D-NLDFT-HS (2-Dimensional Non-local Density Functional Theory, Heterogenous Surface) [10] (програма SAIEUS) розраховували інтегральні та диференційні залежності питомої поверхні S_{DFT} (м²/г) та об'єму пор V (см³/г) від середнього діаметру пор (D , нм). З інтегральних залежностей « $V-D$ » та « $S_{\text{DFT}}-D$ » визначали об'єми ультрамікропор (V_{umi}), супермікропор (V_{smi}) та мікропор (V_{mi}); $V_{\text{mi}}=V_{\text{umi}}+V_{\text{smi}}$. Сумарний об'єм мезо- і макропор розраховували за різницею $V_{\text{me+ma}}=V-V_{\text{mi}}$. Аналогічно визначали питому поверхню ультрамікропор (S_{umi}), супермікропор (S_{smi}), мікропор (S_{mi}) та сумарну поверхню мезо- і макропор ($S_{\text{me+ma}}$). Позначення пор та їх середні діаметри прийняті відповідно до рекомендації IUPAC: ультрамікропори ($D\leq 0,7$ нм), супермікропори ($D=0,7-2,0$ нм) та мікропори ($D\leq 2,0$ нм), які об'єднуються терміном «нанопори» з верхньою межею $D\leq 100$ нм [11]. Також розраховували частки (P_V , %) об'єму різних пор у загальному об'ємі адсорбуючих пор та частки поверхні (P_S , %) різних пор в загальній питомій поверхні (S_{DFT}) зразків ВМ.

Адсорбційну ємність за ХФ ($A_{\text{ХФ}}$, мг/г) визначали наступним чином. Наважку висушеного при 120±10°C зразка ВМ (0,100 г) поміщали в конічну колбу, вводили розчин ХФ (100 мл) заданої початкової концентрації ($C_{\text{ХФ(0)}}\leq 700$ мг/л), та струшували при 25°C (200 об/хв, баня-шейкер MAXTURDY-45, Daihan Scientific Co). У всіх дослідах вміст АВ у розчині ХФ був постійним – 1 г/л. Після закінчення заданого часу суміш фільтрували, вимірювали оптичну густину розчину (спектрофотометр Perkin-Elmer Lambda 20, довжина хвилі 280 нм) та визначали концентрацію ХФ порівнянням з калібрувальним графіком. Кількість адсорбованого ХФ розраховували

за формулою $A_{X\Phi} = (C_{X\Phi(0)} - C_{X\Phi}) \cdot V/m$, де $C_{X\Phi(0)}$ та $C_{X\Phi}$ – початкова і кінцева концентрації ХФ, відповідно; V – об'єм розчину (100 мл); m – наважка ВМ (100 мг). Кінцева концентрація $C_{X\Phi}$ є поточною концентрацією при заданому часі τ (при реєстрації кінетики адсорбції) або рівноважною $C_{X\Phi(e)}$ (при реєстрації ізотерми адсорбції). Питому адсорбційну ємність $A_{X\Phi(s)}$ (мг/м²) визначали як $A_{X\Phi(s)} = A_{X\Phi}/S_{DFT}$. Величина цього параметру пропорційна концентрації адсорбційних центрів (АЦ) на поверхні ВМ. Додатково розраховували ступінь покриття (СП) поверхні ВМ молекулами адсорбата $СП = A_{X\Phi} \cdot 10^{-3} \cdot N_A \cdot S_{X\Phi}$, де N_A – число Авогадро, $S_{X\Phi} = 0,487$ нм² – площа проекції адсорбованої молекули ХФ [6].

Результати та обговорення

Зі зростанням температури від 350°C до 825°C вихід ВМ знижується з 70,2% до 45,3% за 825°C (табл. 1) майже лінійно ($R^2=0,979$) внаслідок термодеструкції органічної вугільної речовини та термоініційованих реакцій вугілля з КОН [12].

Зразок ВМ(350) характеризується низькими значеннями V і S_{DFT} , але з підвищенням температури пориста структура розвивається значною мірою, що веде до збільшення загального об'єму пор у 6,2 разів, а питомої поверхні – у ≈ 140 разів. Найбільш суттєво зростає об'єм мікропор: його частка (V_{mi}/V) підвищується від нуля до 56%. Частка питомої поверхні мікропор складає 93,4–97,0% для зразків ВМ(450)–ВМ(825), тобто загальна площа поверхні більшості зразків ВМ є практично поверхнею мікропор. Саме це є відмінною рисою лужної активації – термолізу імпрегнованого лугом вугілля та є наслідком реакцій КОН зі структурними фрагментами

вугільного каркаса, зокрема, деалкілювання поліаренів і гетеролізу С–О та С–С зв'язків [12].

Виявлено особливість змін пористості довгополуменового вугілля зі зростанням температури активації: питома поверхня ультрамікропор S_{umi} змінюється з температурою екстремально з максимумом у зразка ВМ(600) (табл. 1). Зниження величини S_{umi} після максимуму компенсується збільшенням питомої поверхні супермікропор, тому поверхня мікропор монотонно зростає. Ефект зміни розподілу пор за розмірами у мікропористому діапазоні (≤ 2 нм) зі зростанням температури лужної активації в літературі нами не знайдений.

На рис. 1 показано кінетику адсорбції ХФ зразками ВМ(600), ВМ(700) та ВМ(800) при $C_{X\Phi(0)}=600$ мг/г.

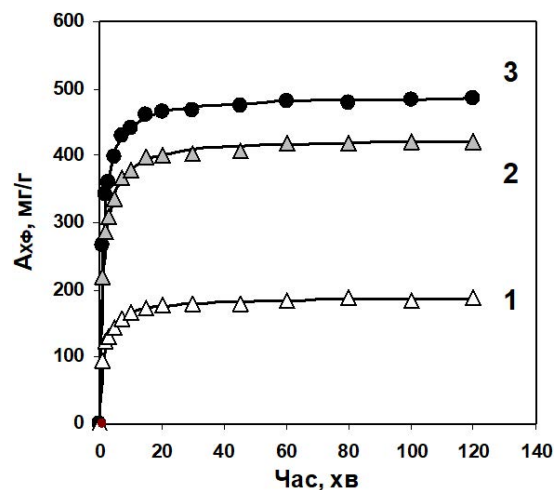


Рис. 1. Кінетика адсорбції 4-хлорфенолу зразками ВМ(600) (1), ВМ(700) (2) та ВМ(800) (3); суцільні лінії – модель другого порядку

Таблиця 1

Об'єм і питома поверхня різних видів пор в зразках ВМ, одержаних за різних температур лужної активації ($R_{KOH}=1,0$ г/г)

Зразок	Y, %	Об'єм пор, см ³ /г					Питома поверхня пор, м ² /г				
		V	V_{umi}	V_{smi}	V_{mi}	V_{me+ma}	S_{DFT}	S_{umi}	S_{smi}	S_{mi}	S_{me+ma}
ВМ(350)	70,2	0,175	0	0	0	0,175	11,1	0	0	0	11,1
ВМ(400)	68,8	0,378	0,025	0,070	0,095	0,283	250	91	108	199	51
ВМ(450)	66,5	0,486	0,096	0,096	0,192	0,294	589	315	235	550	39
ВМ(500)	65,1	0,532	0,126	0,111	0,237	0,295	725	408	285	693	32
ВМ(550)	61,5	0,602	0,141	0,160	0,301	0,301	894	447	413	860	34
ВМ(600)	58,8	0,691	0,165	0,180	0,345	0,346	1021	526	464	990	31
ВМ(650)	56,5	0,750	0,151	0,266	0,417	0,333	1176	481	660	1141	35
ВМ(700)	49,3	0,837	0,144	0,327	0,471	0,366	1318	447	821	1268	50
ВМ(750)	47,7	0,913	0,149	0,368	0,517	0,396	1426	428	937	1365	61
ВМ(785)	45,9	1,047	0,145	0,445	0,590	0,457	1522	458	985	1443	79
ВМ(800)	45,5	1,074	0,142	0,454	0,596	0,478	1530	440	977	1417	113
ВМ(825)	45,3	1,091	0,128	0,481	0,609	0,482	1514	405	1010	1415	99

Для апроксимації кінетичних залежностей застосовано рівняння першого і другого порядків, а також модель внутрішньочастинкової дифузії. Рівняння першого порядку виявилось непридатним для опису кінетичних кривих (коефіцієнти детермінації $R^2 \leq 0,736-0,862$). Для зразків ВМ з довгополуменевого вугілля добре виконується модель другого порядку $A_{\text{ХФ}} = k_2 \cdot A_{\text{ХФ}(m)}^2 \cdot \tau / (1 + k_2 \cdot A_{\text{ХФ}(m)} \cdot \tau)$, яка постулює, що швидкість адсорбції визначається взаємодією адсорбату з АЦ на поверхні ВМ [13], а не дифузією у пористій структурі. Лінеаризацією рівняння в координатах « $(\tau/A_{\text{ХФ}}) - \tau$ » розраховано константи k_2 (г/мг·хв): $3,78 \cdot 10^{-3}$ для ВМ(600), $1,93 \cdot 10^{-3}$ для ВМ(700) і $1,96 \cdot 10^{-3}$ для ВМ(800). Ці значення є звичайними для адсорбції ХФ, наприклад, для ВМ з близькою величиною питомої поверхні ($1677 \text{ м}^2/\text{г}$) отримано величини $k_2 = (0,9-3,7) \cdot 10^{-3} \text{ г/мг·хв}$ для $C_{\text{ХФ}(0)} = 50-250 \text{ мг/л}$ [4].

Переважає кількість ХФ адсорбується в початковий період процесу. Для характеристики цієї властивості використовують параметр $A_{\text{ХФ}(1)}$ – кількість ХФ, адсорбованого за першу хвилину процесу. Він введений в роботу [6] для порівняльної оцінки інтенсивності масоперенесення в системах «АВ–ХФ–Н₂О» та за величиною близький до початкової швидкості адсорбції ХФ.

Для досліджених зразків значення $A_{\text{ХФ}(1)}$ досить великі і збільшуються зі зростанням температури одержання ВМ. Експериментально визначено (з 8 вимірів) такі величини $A_{\text{ХФ}(1)}$: $93 \pm 5 \text{ мг/г}$ для ВМ(600), $222 \pm 8 \text{ мг/г}$ для ВМ(700) та $266 \pm 12 \text{ мг/г}$ для ВМ(800). Отже за першу хвилину процесу поглинається близько половини (точніше $49,5-54,7\%$) максимальної кількості адсорбованого ХФ, яке досягається протягом 2 год. Кінетичні дані для різних зразків ВМ показують, що 2 год – це достатній час для досягнення адсорбційної рівноваги при 25°C , і він прийнятий постійним у наступних адсорбційних вимірах.

На рис. 2 наведено апроксимацію кінетичних кривих моделлю внутрішньочастинкової дифузії $A_{\text{ХФ}} = k_d \cdot \tau^{0,5} + C_d$, де k_d – константа дифузії, C_d – відрізок, що відтинається на осі Y [3,4]. Ця модель передбачає наступне. Якщо дифузія в пористу структуру ВМ є швидкістю-визначальною стадією, то залежність адсорбційної ємності $A_{\text{ХФ}}$ від $\tau^{0,5}$ відбивається прямою лінією, що проходить скрізь початок координат. Наявність декількох лінійних ділянок свідчить про те, що швидкість адсорбції в різні періоди процесу контролюється різними факторами [3,4]. Кінетичні криві на рис. 1 можуть бути приблизно апрокси-

мовані трьома лінійними ділянками, як показано на рис. 2.

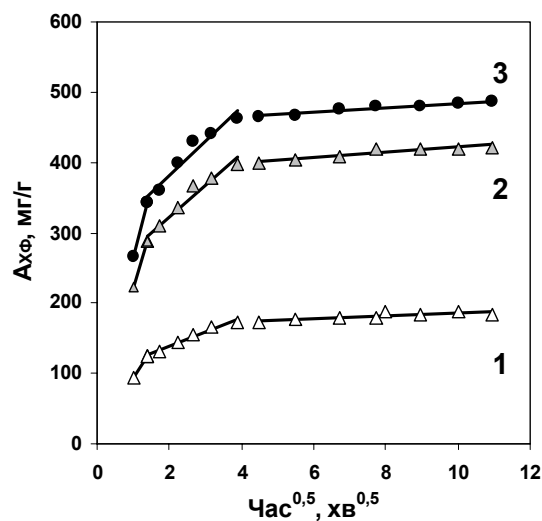


Рис. 2. Застосування моделі внутрішньочастинкової дифузії для кінетики адсорбції ХФ зразками ВМ(600) (1), ВМ(700) (2) та ВМ(800) (3)

Перші ділянки сформовані за двома точками (1 та 2 хв) і характеризуються коефіцієнтами $C_d = 18,2-80,1 \text{ мг/г}$. Другі ділянки (2–15 хв) передаються кореляційними рівняннями $A_{\text{ХФ}} = 20,8\tau^{0,5} + 96,5$ ($R^2 = 0,963$) для ВМ(600), $A_{\text{ХФ}} = 45,7\tau^{0,5} + 231$ ($R^2 = 0,955$) для ВМ(700) та $A_{\text{ХФ}} = 49,9\tau^{0,5} + 281$ ($R^2 = 0,945$) для ВМ(800). Значення $A_{\text{ХФ}}$ на третій ділянках, що відповідають періоду часу 20–120 хв, змінюються мало. Прямі, що відповідають всім ділянкам, не проходять крізь початок координат (значення всіх коефіцієнтів $C_d \geq 18,2 \text{ мг/г}$), тобто і ця модель підтверджує, що швидкість адсорбції ХФ визначається його взаємодією з поверхневими АЦ.

Додатково виконано зіставлення значень $A_{\text{ХФ}(m)}$ та $A_{\text{ХФ}(1)}$ з аналогічними характеристиками для адсорбції фенолу $A_{\text{Ф}(m)}$ та $A_{\text{Ф}(1)}$, який має менші молекулярні розміри. Ідея зіставлення наступна: якщо швидкість адсорбції визначає дифузія, то поглинання фенолу буде швидшим, оскільки розміри його молекули менше і дифузія фенолу в одну і ту саму пористу систему буде менш ускладненою. При кінетичних вимірах, виконаних за однакових умов ($C_{\text{ХФ}(0)} = C_{\text{Ф}(0)} = 4,67 \text{ ммоль/л}$, вміст АВ 1 г/л , 25°C , час 120 хв) встановлено наступне (табл. 2): 1) більша (в $1,21-1,40$ рази) кількість адсорбованого ХФ в порівнянні з фенолом; 2) вища (в $1,60-2,41$ разів) швидкість поглинання ХФ за першу хвилину процесу. Отже за однакових умов ХФ адсорбується краще, ніж фенол. Можна прийняти, що для одержаних в

Таблиця 2

Порівняння адсорбції фенолу та хлорофенолу зразками ВМ

Зразок	$A_{\Phi(m)}$, ммоль/г	$A_{\text{ХФ}(m)}$, ммоль/г	$A_{\Phi(1)}$, ммоль/г	$A_{\text{ХФ}(1)}$, ммоль/г	$A_{\text{ХФ}(m)}/A_{\Phi(m)}$	$A_{\text{ХФ}(1)}/A_{\Phi(1)}$
ВМ(600)	1,21	1,46	$0,45 \pm 0,05$	$0,72 \pm 0,04$	1,21	1,60
ВМ(700)	2,47	3,28	$0,82 \pm 0,07$	$1,73 \pm 0,07$	1,33	2,11
ВМ(800)	2,70	3,78	$0,86 \pm 0,08$	$2,07 \pm 0,09$	1,40	2,41

даній роботі зразків ВМ швидкість-визначальною стадією є взаємодія молекул адсорбата з поверхневими АЦ, тобто фізична сорбція та хемосорбція.

Приклади ізотерм адсорбції ХФ наведено на рис. 3 для зразків ВМ(600) та ВМ(800). Для їх апроксимації використано моделі Ленгмюра та Фрейндліха, які найчастіше підходять для опису адсорбції ХФ. Модель Фрейндліха погано описує отримані результати ($R^2=0,873$ і $0,917$). Прийнятною виявилася модель Ленгмюра $A_{\text{ХФ}(e)} = A_{\text{ХФ}(L)} \cdot k_L \cdot C_{\text{ХФ}(e)} / (1 + k_{\text{ХФ}(L)} \cdot C_{\text{ХФ}(e)})$, де $A_{\text{ХФ}(L)}$ – адсорбційна ємність насиченого моношару адсорбата; $k_{\text{ХФ}(L)}$ – константа Ленгмюра. Для зразків ВМ(800) та ВМ(600) вона відповідає суцільним лініям на рис. 3. Автори робіт [3,5–7] також дійшли висновку, що саме ця модель найбільш підходить для апроксимації ізотерм адсорбції ХФ вуглецевими адсорбентами інших типів.

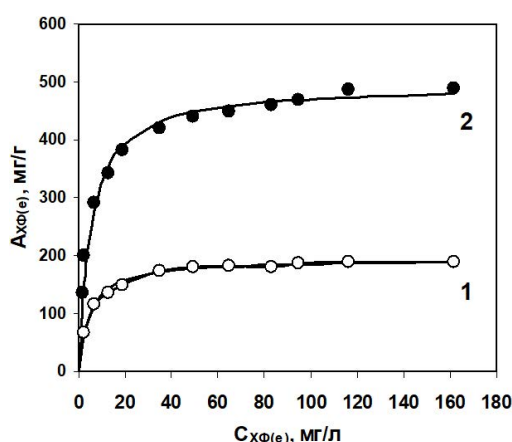


Рис. 3. Ізотерми адсорбції ХФ зразками ВМ(600) (1) та ВМ(800); суцільні лінії – модель Ленгмюра

Лінеаризацією ізотерм адсорбції в координатах « $(C_{\text{ХФ}(e)}/A_{\text{ХФ}(e)}) - C_{\text{ХФ}(e)}$ » розраховано коефіцієнти рівняння Ленгмюра. Для ВМ(600) отримано $A_{\text{ХФ}(L)}=194,2$ мг/г і $k_{\text{ХФ}(L)}=0,210$ л/мг; для зразка ВМ(800) – $A_{\text{ХФ}(L)}=495,3$ мг/г і $k_{\text{ХФ}(L)}=0,194$ л/мг. Константи Ленгмюра близькі, хоча питома поверхня зразків ВМ відрізняється у $\approx 1,5$ рази (табл. 1). Величини $k_{\text{ХФ}(L)}$ зразків ВМ з довгополуменового вугілля мають той же порядок, як і наведені у літературі. Наприклад, різні ВМ з питомою поверхнею 560–1968 м²/г пока-

зують $k_{\text{ХФ}(L)}=0,0282-0,338$ л/мг [6]. Два матеріали ВМ (950 м²/г та 1832 м²/г) з одного зразка біомаси, активованої КОН, показали однакові константи $k_{\text{ХФ}(L)}=0,0115$ л/мг [5], що спостерігається і для наших зразків ВМ(600) та ВМ(800). Можна вважати, що величина $k_{\text{ХФ}(L)}$ вельми чутлива до способу одержання ВМ, але від величини питомої поверхні безпосередньо не залежить.

Для інших ВМ виміряні величини максимальної ємності $A_{\text{ХФ}(m)}$ за наступних умов: $C_{\text{ХФ}(0)}=600$ мг/г, вміст АВ 1 г/л, 25°C, час 2 год. Величини $A_{\text{ХФ}(m)}$ збільшуються (табл. 3) зі зростанням температури з 32,3 мг/г у ВМ(350) до 486 мг/г у ВМ(800), тобто в 15 разів, хоча питома поверхня зростає в 138 разів (табл. 1).

Значення ємностей $A_{\text{ХФ}(m)}$ формують S-подібну залежність від температури термолізу (рис. 4). Для інтервалу 350–700°C залежність « $A_{\text{ХФ}(m)}-t$ » апроксимується кореляційним рівнянням $A_{\text{ХФ}(m)}=2,485 \cdot \exp(0,0073t)$ ($R^2=0,984$), яке передається суцільною лінією та лінеаризується в координатах « $\ln A_{\text{ХФ}(m)}-T^{-1}$ » з коефіцієнтом $R^2=0,952$. В цих умовах концентрація АЦ, активних по відношенню до ХФ, експоненціально зростає з підвищенням температури утворення ВМ. Ємності для зразків ВМ, одержаних при $t=750-825^\circ\text{C}$, різко випадають із цієї залежності і зі зростанням температури прямують до величини $A_{\text{ХФ}(m)}=486$ мг/г. Це обумовлено слабким розвитком питомої поверхні у вказаному діапазоні температур (табл. 1).

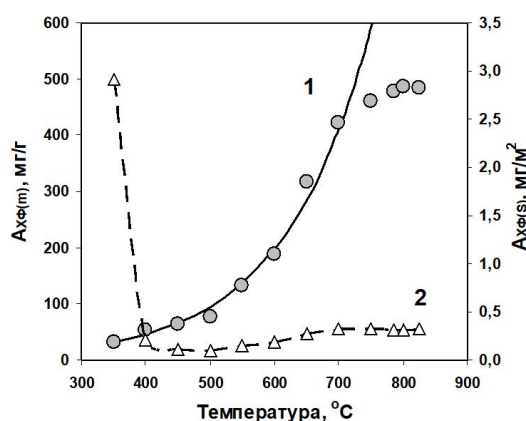


Рис. 4. Ємності $A_{\text{ХФ}(m)}$ (1) та $A_{\text{ХФ}(s)}$ (2) зразків ВМ, одержаних за різних температур лужної активації

Таблиця 3

Адсорбційні властивості ВМ з довгополуменевого вугілля

Параметр	Температура одержання ВМ, °С											
	350	400	450	500	550	600	650	700	750	785	800	825
$A_{X\Phi(m)}$, мг/г	32,3	54,1	64,6	76,23	133	188	318	422	461	477	486	485
$A_{X\Phi(S)}$, мг/м ²	2,91	0,22	0,11	0,10	0,15	0,18	0,27	0,31	0,32	0,31	0,32	0,32
СП	6,63	0,49	0,25	0,24	0,34	0,42	0,62	0,72	0,74	0,72	0,74	0,73

Температурна залежність питомої ємності передається пунктирною лінією 2 на рис. 4. При переході від зразка ВМ(350) до ВМ(400) параметр $A_{X\Phi(S)}$ різко зменшується (в 13 разів) (табл. 3). Мінімальне значення $A_{X\Phi(S)}=0,10$ мг/м² спостерігається для ВМ(500), а найбільші величини показують зразки, одержані при 700–825°С. Для всіх зразків, крім ВМ(350), значення питомої ємності знаходяться в інтервалі $A_{X\Phi(S)}=0,10-0,32$ мг/м² (табл. 3) та близькі до наведених в літературі $A_{X\Phi(S)}=0,227-0,347$ мг/м² [3].

Зі зростанням питомої поверхні ВМ ємність $A_{X\Phi(m)}$ збільшується (рис. 5), але нерівномірно для різних інтервалів S_{DFT} , що можна визначити коефіцієнтом приросту $k_S=\Delta A_{X\Phi}/\Delta S_{DFT}$. Умовно виділяються три таких інтервали, які позначені пунктирними лініями на рис. 5.

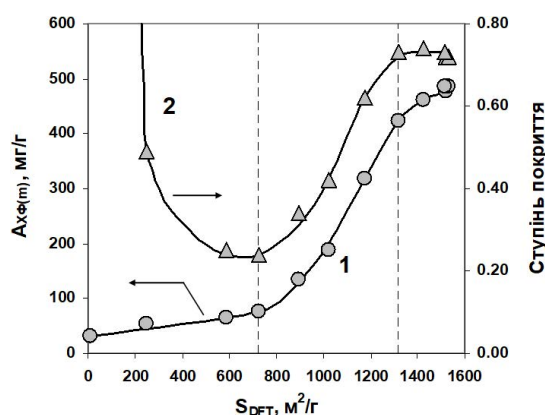


Рис. 5. Залежності максимальної ємності $A_{X\Phi(m)}$ (1) і СП (2) від питомої поверхні ВМ

Перший інтервал ($S_{DFT} \leq 725$ м²/г) характеризується невеликим приростом адсорбційної ємності ($k_S=0,061$ мг/г·м²), але значним зниженням (у ≈ 28 разів) ступеня покриття поверхні (табл. 3) (значення СП для зразка ВМ(350) на рис. 5 не наведено). У другому інтервалі ($S_{DFT}=725-1318$ м²/г) спостерігаються на порядок більший приріст ємності ($k_S=0,583$ мг/г·м²) та підвищення СП (з 0,24 до 0,74), і це реалізується при підвищенні температури одержання ВМ з 500°С до 750°С. Третій інтервал ($S_{DFT} \geq 770$ м²/г) показує помірний приріст ємності $k_S=0,302$ мг/г·м², але величина СП не змінюється. Відзначимо, що саме такі зна-

чення СП є звичайними для адсорбції ХФ пористими вуглецевими матеріалами, одержаними з використанням різних активаторів (NaOH, KOH, H₂O, CO₂) [6]. Зміни $A_{X\Phi(m)}$ зі зростанням питомої поверхні мікропор S_{mi} мають якісно такий же S-подібний характер, як і залежність $A_{X\Phi(m)}$ від S_{DFT} (рис. 5), тобто адсорбційна ємність не залежить від співвідношення величин питомої поверхні ультрамікро- та супермікропор у мікропористому діапазоні діаметрів $D \leq 2$ нм. Принаймні, екстремальний характер зміни S_{umi} з температурою (табл. 1) не відбивається на залежності ємності $A_{X\Phi(m)}$ від загальної питомої поверхні S_{DFT} .

При низькому співвідношенні KOH/вугілля температура є головним фактором, який визначає властивості пористої структури ВМ та їх адсорбційну ємність за ХФ. Низькотемпературна (350°С) лужна активація не руйнує термічно стабільні структурні фрагменти вугілля, наприклад, хіноїдні і фенольні групи та гетероцикли, що містять О-атомі. Більш того, додаткова кількість кисень-вмісних функціональних груп утворюється при лужному розщепленні С-С та С-О зв'язків вугільного каркасу [12]. Унаслідок цього зразок ВМ(350) містить досить велику кількість реакційних центрів, що можуть утворювати комплекси з ХФ. Крім того, просторовий каркас ВМ(350) не є жорстким тривимірною зшитим, має стеричну рухливість своїх структурних фрагментів та може поглинати ХФ за рахунок абсорбції – дифузії ХФ всередину каркасу ВМ, якій набухає. Для зразка ВМ(350) внесок саме такого реагування в поглинання ХФ є, ймовірно, домінуючим, що виглядає як багатошарова адсорбція (СП=6,63; табл. 3). З ростом температури від 400°С до 700°С внесок будь-якого хімічного реагування ХФ з ВМ знижується, а внесок власне адсорбції зростає за рахунок експоненційного зростання концентрації поверхневих АЦ. Це приводить до підвищення питомої ємності до $A_{X\Phi(S)}=0,31$ мг/м² і ступеня покриття поверхні до СП=0,72. Подальше підвищення температури додатково розвиває поверхню ВМ, але поверхнева концентрація АЦ не змінюється і, відповідно, не змінюються величини $A_{X\Phi(S)}$ та СП. Очевидно, що термоініційоване утворення адсорбційних центрів, які взаємодіють

з молекулами 4-хлорфенолу, не є строго пропорційним збільшенню питомої поверхні. Безсумнівно, що за це відповідає молекулярна структура ВМ, яка також визначається температурою лужної активації.

Висновки

1. При низькому співвідношенні КОН/догopolуменеве вугілля температура лужної активації є ключовим фактором формування нанопористої структури матеріалу, що утворюється, та його здатності адсорбувати 4-хлорфенол з водних середовищ при 25°C.

2. Кінетика адсорбції 4-хлорфенолу при 25°C підпорядковується моделі другого порядку ($R^2 \geq 0,998$), адсорбційна рівновага досягається за 2 години. Близько половини (49,5–54,7%) максимальної кількості адсорбованого ХФ поглинається за першу хвилину. Швидкість-визначальною стадією є взаємодія молекул адсорбата з поверхневими адсорбційними центрами (АЦ), тобто фізична сорбція і хемосорбція.

3. Ізотерми адсорбції найкраще описуються моделлю Ленгмюра. Для зразків ВМ, отриманих при 600°C та 800°C, константи Ленгмюра є близькими (0,210 л/мг та 0,194 л/мг), хоча питома поверхня відрізняється в $\approx 1,5$ рази.

4. Для зразків ВМ, одержаних в діапазоні 350–825°C, максимальна ємність за 4-хлорфенолом пропорційна поверхневій концентрації АЦ та збільшується з ростом температури з 32,3 мг/г до 486 мг/г, тобто в 15 разів при збільшенні питомої поверхні в 138 разів. В інтервалі 350–700°C значення $A_{\text{ХФ(м)}}$ зростають експоненційно ($R^2=0,984$), тобто концентрація АЦ, активних за відношенням до ХФ, експоненційно зростає з підвищенням температури утворення ВМ.

5. Значення максимальних ємностей формують S-подібну залежність від загальної питомої поверхні, що показує нерівномірність утворення АЦ з розвитком поверхні. Зміни $A_{\text{ХФ(м)}}$ зі зростанням питомої поверхні мікропор S_{mi} мають якісно такий же S-подібний характер, тобто адсорбційна ємність не залежить від співвідношення величин питомої поверхні ультрамікро- та супермікропор у діапазоні діаметрів $D \leq 2$ нм. Знайдений у роботі екстремальний характер зміни S_{umi} з температурою не відбивається на залежності $A_{\text{ХФ(м)}}$ від $S_{\text{ДФТ}}$.

2. *Adsorption of chlorophenols from aqueous solutions by pristine and surface functionalized single-walled carbon nanotubes* / Ding H., Li X., Wang J., Zhang X., Chen C. // *J. Environ. Sci.* – 2016. – Vol.43. – P.187-198.

3. *Chen C., Geng X., Huang W.* Adsorption of 4-chlorophenol and aniline by nanosized activated carbons // *Chem. Eng. J.* – 2017. – Vol.327. – P.941-952.

4. *Ahmed M.J., Theydan S.K.* Adsorption of p-chlorophenol onto microporous activated carbon from Albizia lebeck seed pods by one-step microwave assisted activation // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2013. – Vol.100. – P.253-260.

5. *Monsalvo V.M., Mohedano A.F., Rodriguez J.J.* Activated carbons from sewage sludge: Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol // *Desalination.* – 2011. – Vol.277. – No. 1-3. – P.377-382.

6. *Preparation of novel activated carbons from H₂SO₄-pretreated corncob hulls with KOH activation for quick adsorption of dye and 4-chlorophenol* / Wu F.-C., Wu P.-H., Tseng R.-L., Juang R.-S. // *J. Environ. Manage.* – 2011. – Vol.92. – No. 3. – P.708-713.

7. *Preparation of activated carbons from unburnt coal in bottom ash with KOH activation for liquid-phase adsorption* / Wu F.-C., Wu P.-H., Tseng R.-L., Juang R.-S. // *J. Environ. Manage.* – 2010. – Vol.91. – No. 5. – P.1097-1102.

8. *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.

9. *Sabierova V.A., Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A.* Efficiency of thermal shock in the thermal alkaline conversion of fossil coals into nanoporous materials // *Solid Fuel Chem.* – 2021. – Vol.55. – No. 2. – P.110-116.

10. *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.

11. *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., et al. // *Pure Appl. Chem.* – 2015. – Vol.87. – No. 9-10. – P.1051-1069.

12. *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.

13. *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.

Надійшла до редакції 01.11.2023

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Czaplicka M.* Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment // *Sci. Total Environ.* – 2004. – Vol.322. – No. 1-3. – P.21-39.

ADSORBENTS OF 4-CHLOROPHENOL FROM LONG-FLAME COAL ACTIVATED BY POTASSIUM HYDROXIDE

V.O. Kucherenko, Yu.V. Tamarkina*, A.V. Redko, V.O. Sabierova

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

* e-mail: ytamarkina@gmail.com

The purpose of the work was to evaluate the adsorption capacities of carbon materials (CMs) from long-flame coal with respect to 4-chlorophenol (CPh) and the influence of CMs preparation temperature under alkali activation at a low KOH/coal ratio (1 g/g). The CMs were obtained by heating coal with KOH to specific temperatures ranging from 350 to 825°C with a 1-hour holding time. Specific surfaces of all pores (S_{DFT}), micropores (S_{mi}), ultramicropores (S_{umi}), and supermicropores (S_{smi}) were determined using nitrogen adsorption-desorption isotherms. The kinetics and isotherms of CPh adsorption as well as the maximum capacities ($A_{CPh(m)}$) were measured at 25°C. Temperature was found to be a key factor in the formation of CMs nanoporosity and their ability to adsorb CPh. As the temperature increases, the S_{DFT} , S_{mi} , and S_{smi} values increase monotonically, while S_{umi} exhibits an extreme change with a peak at 600°C. The adsorption kinetics followed the second-order model, reaching equilibrium within 2 hours. About half of CPh was adsorbed in the first minute. The rate-determining step was identified as the interaction of CPh with the adsorption centers. The adsorption isotherms were best described by the Langmuir model. The $A_{CPh(m)}$ capacity was found to increase with temperature from 32.3 mg/g to 486 mg/g, a 15-fold increase, corresponding to an S_{DFT} increase by 138 times. The $A_{CPh(m)}$ values exhibited an S-shaped dependence on S_{DFT} , S_{mi} , and S_{smi} , indicating the non-uniform formation of adsorption centers with surface development. This was attributed to the molecular structure reorganization of CMs, which is also influenced by the activation temperature.

Keywords: long-flame coal; alkaline activation; carbon material; porous structure; adsorption; 4-chlorophenol.

REFERENCES

1. Czaplicka M. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. *Sci Total Environ*. 2004; 322: 21-39. doi: 10.1016/j.scitotenv.2003.09.015.
2. Ding H, Li X, Wang J, Zhang X, Chen C. Adsorption of chlorophenols from aqueous solutions by pristine and surface functionalized single-walled carbon nanotubes. *J Environ Sci*. 2016; 43: 187-198. doi: 10.1016/j.jes.2015.09.004.
3. Chen C, Geng X, Huang W. Adsorption of 4-chlorophenol and aniline by nanosized activated carbons. *Chem Eng J*. 2017; 327: 941-952. doi: 10.1016/j.cej.2017.06.183.
4. Ahmed MJ, Theydan SK. Adsorption of p-chlorophenol onto microporous activated carbon from Albizia lebeck seed pods by one-step microwave assisted activation. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2013; 100: 253-260. doi: 10.1016/j.jaap.2013.01.008.
5. Monsalvo VM, Mohedano AF, Rodriguez JJ. Activated carbons from sewage sludge: application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. *Desalination*. 2011; 277: 377-382. doi: 10.1016/j.desal.2011.04.059.
6. Wu FC, Wu PH, Tseng RL, Juang RS. Preparation of novel activated carbons from H₂SO₄-pretreated corncob hulls with KOH activation for quick adsorption of dye and 4-chlorophenol. *J Environ Manage*. 2011; 92: 708-713. doi: 10.1016/j.jenvman.2010.10.003.
7. Wu FC, Wu PH, Tseng RL, Juang RS. Preparation of activated carbons from unburnt coal in bottom ash with KOH activation for liquid-phase adsorption. *J Environ Manage*. 2010; 91: 1097-1102. doi: 10.1016/j.jenvman.2009.12.011.
8. Tamarkina YuV, Anishchenko VM, Red'ko AM, Kucherenko VA. Adsorbtsiini vlastyvoli vykopnogo vygillya, aktyvovanogo gidroksydom kaliyu. Vplyv stupenya metamorfizma [Adsorption properties of coals activated with potassium hydroxide. Influence of coal rank]. *Chem Phys Technol Surf*. 2020; 11(2): 175-189. (in Ukrainian). doi: 10.15407/hftp11.02.175.
9. Sabierova VA, Tamarkina YV, Kucherenko VA. Efficiency of thermal shock in the thermal alkaline conversion of fossil coals into nanoporous materials. *Solid Fuel Chem*. 2021; 55: 110-116. doi: 10.3103/S0361521921020075.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.