

Ю.В. Тамаркіна, В.М. Аніщенко, А.М. Редько, В.О. Кучеренко

АКТИВОВАНЕ ЛУГОМ ВИКОПНЕ ВУГІЛЛЯ. МІКРОПОРИСТА СТРУКТУРА ТА ЗДАТНІСТЬ АДСОРБУВАТИ ФЕНОЛЬНІ СПОЛУКИ

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України
Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна, E-mail: Tamarkina@nas.gov.ua

Мета роботи – порівняти характеристики мікропористої структури активованого вугілля (АВ), отриманого з вугілля різного ступеня метаморфізму (СМ) при лужній активації ($R_{\text{KOH}} = 1$ з/з, 800 °С) та визначити здатність АВ адсорбувати фенол і 4-хлорфенол з водних розчинів.

Вихідні речовини – зразки вугілля зі зростаючим вмістом карбону ($C^{\text{daf}} = 80.40\text{--}95.6\%$), який обрано критерієм СМ. АВ отримували в аргоні в три стадії: 1) термопрограмоване нагрівання (4 град/хв) до 800 °С; 2) ізотермічна витримка 1 год; 3) охолодження, відмивка від луку та сушка. За низькотемпературними (77 К) ізотермами адсорбції-десорбції азоту методом 2D-NLDFT-HS розраховано (програма SAIEUS) інтегральні та диференціальні залежності питомої площі поверхні S (m^2/g) та об'єму пор V (cm^3/g) від середнього діаметра пор (D , нм). З них визначено об'єми ультрамікропор (V_{umi}), супермікропор (V_{smi}) та мікропор (V_{mi}). Загальний об'єм пор V_t обчислений за кількістю азоту, адсорбованого при відносному тиску $p/p_0 \sim 1.0$. Аналогічно визначено питомі поверхні ультрамікропор (S_{umi}), супермікропор (S_{smi}) та мікропор (S_{mi}).

Встановлено, що об'єми і питомі поверхні різних категорій пор знижуються зі зростанням СМ вихідного вугілля: об'єм V_t – з 0.59 до 0.23 cm^3/g ; об'єм V_{mi} – з 0.51 до 0.17 cm^3/g ; об'єм ультрамікропор V_{umi} – з 0.31 cm^3/g до нуля у антрацитового АВ. Об'єм супермікропор майже не залежить від СМ та варіюється в широкому інтервалі $V_{\text{smi}} = 0.15\text{--}0.22$ cm^3/g . Питома площа поверхні є максимальною ($S = 1547$ m^2/g) у АВ з вугілля найнижчого СМ та зменшується в ряду метаморфізму до 322 m^2/g . Домінуючий внесок в величину S має поверхня мікропор: її частка становить 94.7–99.4 %. Для усіх АВ досліджено адсорбцію фенолу (Ф) та 4-хлорфенолу (ХФ) з водних розчинів при 25 °С. Кінетика та ізотерми адсорбції найкраще описуються моделлю псевдо-другого порядку та моделлю Ленгмюра ($R^2 \geq 0.998$). З ростом СМ знижуються максимальні адсорбційні ємності за Ф (від 3.113 до 1.498 ммоль/г) та ХФ (від 3.872 до 2.053 ммоль/г), тобто приблизно в ~2 рази при зменшенні питомої поверхні в ~5 разів. Питомі ємності за Ф та ХФ, які характеризують адсорбційну здатність 1 m^2 поверхні, мало змінюються при $C^{\text{daf}} \leq 86\%$, але помітно збільшуються (в 2.3–2.5 рази) для антрацитових АВ. Визначено, що ємності за Ф та ХФ лінійно ($R^2 \geq 0.966$) зростають з підвищенням питомої поверхні АВ. Аналогічні залежності встановлено від параметрів S_{umi} та S_{mi} . Зроблено висновок, що феноли однаково адсорбуються на поверхні пор будь-якого розміру. Для АВ з кам'яного вугілля і антрацитів простежується загальна закономірність з ростом СМ – зниження мікропористості і питомої поверхні, зменшення ємностей за фенольними сполуками, але збільшення питомих ємностей, які пропорційні концентрації поверхневих адсорбційних центрів. Прийнято, що адсорбція Ф або ХФ включає взаємодію π -електронів фенольного кільця і π -електронів графенового шару в АВ, формування комплексів з поверхневими групами та утворення водневих зв'язків ОН-груп. Їхній внесок залежить від природи адсорбата та змінюється з ростом СМ викопного вугілля.

Ключові слова: вугілля, лужна активація, активоване вугілля, адсорбційна ємність за фенолом та 4-хлорфенолом

ВСТУП

Нагрівання вуглецевої речовини з КОН (термолужна конверсія або лужна активація) – поширений метод отримання мікропористого активованого вугілля (АВ). Він придатний для переробки різних видів вихідної сировини: полімерів, біомаси, карбонізаторів, викопного вугілля різного

ступеня метаморфізму (СМ). Метод дозволяє отримувати АВ з високою адсорбційною ємністю по відношенню до речовин різної природи завдяки великому об'єму пор і розвиненій пористій структурі.

Повідомлено про отримання АВ з високою питомою поверхнею ($S_{\text{вет}}$) з бурого вугілля (≤ 3036 m^2/g) [1], кам'яного вугілля

($\leq 2440 \text{ м}^2/\text{г}$) [2] та антрацитів ($\leq 3240 \text{ м}^2/\text{г}$) [3]. Вуглецеві матеріали з аналогічними характеристиками утворюються і в тих процесах, коли лугом активуються інші вихідні речовини: графен ($\leq 3100 \text{ м}^2/\text{г}$) [4], нафтовий кокс ($\leq 3950 \text{ м}^2/\text{г}$) [5], термографеніт ($\leq 3240 \text{ м}^2/\text{г}$) [6], фенольна смола ($\leq 3595 \text{ м}^2/\text{г}$) [7], бітум ($\leq 3851 \text{ м}^2/\text{г}$) [8], кам'яновугільний пек ($\leq 3145 \text{ м}^2/\text{г}$) [9], лігнін ($\leq 3160 \text{ м}^2/\text{г}$) [10]. Найбільше значення питомої поверхні ($S_{\text{ВЕТ}} = 4547 \text{ м}^2/\text{г}$) встановлено для АВ з карбамід-формальдегідної смоли [11].

Суттєвий розвиток поверхні АВ досягається при використанні великих вагових співвідношень КОН/вихідна речовина ($R_{\text{КОН}}$), які зазвичай варіюються в інтервалі $R_{\text{КОН}} = 3\text{--}8 \text{ г/г}$ [1–11]. Саме це є головним технологічним і екологічним недоліком розглянутого методу. Проте, переважно більшість опублікованих робіт орієнтовано на отримання матеріалів з максимально можливою питомою поверхнею за рахунок використання значної кількості лугу, а діапазон низьких співвідношень вивчений дуже мало.

У той же час відомі приклади, коли при менших значеннях $R_{\text{КОН}}$ утворюються АВ з прийнятними для вуглецевих адсорбентів величинами $S_{\text{ВЕТ}}$ питомої поверхні. Зокрема, в однакових умовах лужної активації ($R_{\text{КОН}} = 2 \text{ г/г}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$) утворюються АВ з питомою поверхнею $1330 \text{ м}^2/\text{г}$ (антрацит) [12], $1880 \text{ м}^2/\text{г}$ (кам'яне вугілля) [2], $2292 \text{ м}^2/\text{г}$ (нафтовий пек) [13], $2438 \text{ м}^2/\text{г}$ (вугільний пек) [9]. Очевидно, що це є наслідком відмінностей в структурах вихідних речовин, які зумовлюють їхню підвищену здатність утворювати мікропористі АВ при взаємодії з КОН при температурах активації ($700\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$). Тобто, додатковий розвиток пористої структури АВ можна забезпечити підбором вихідної сировини або її спрямованою структурною реорганізацією. Ще один підхід підвищення питомої поверхні АВ при низьких витратах лугу ($R_{\text{КОН}} = 1 \text{ г/г}$) – заміна термопрограмованого нагрівання на тепловий удар, який дозволяє збільшити питому поверхню в 1.7 рази [14]. Загалом, наші дослідження орієнтовано на розробку підходів до розвитку мікропористої структури АВ в умовах лужної активації вихідного вугілля при невеликих (в

перспективі, каталітичних) кількостях гідроксиду калію.

Мета роботи – порівняти характеристики мікропористої структури АВ, отриманих з вугілля різного СМ при лужній активації ($R_{\text{КОН}} = 1 \text{ г/г}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$) та визначити здатність АВ адсорбувати фенол і 4-хлорфенол з водних розчинів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В роботі використано зразки кам'яного вугілля та антрацитів, які охоплюють ряд метаморфізму в діапазоні вмісту карбону $C^{\text{daf}} = 80.0\text{--}95.6 \%$ (daf – dry ash-free basis), який обрано критерієм СМ. Технічний і елементний аналізи вугільних зразків наведено в роботі [15]; розмір частинок становив $0.16\text{--}0.25 \text{ мм}$. Позначення вугільних зразків та їх C^{daf} наведено в Таблиці 1.

Отримання АВ здійснювали в умовах термопрограмованої лужної активації, яка включає: 1) імпрегнування сухого вугілля водним розчином КОН ($R_{\text{КОН}} = 1.0 \text{ г/г}$) з наступною сушкою ($120 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, $\geq 2 \text{ год}$), 2) термопрограмоване (4 град/хв) нагрівання зразка ($\sim 40 \text{ г}$) в атмосфері аргону до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ та витримка 1 год, 3) охолодження, відмивка від КОН, сушка, визначення виходу АВ – $Y_{\text{АВ}}$ (похибка $\pm 1 \%$) [16]. Отримане АВ з вугілля різного СМ позначено як АВ(X), де X – позначення вугілля (Таблиця 1).

Розподіл частинок АВ за розмірами виміряно з використанням приладу Jinan Winner 2000 Lazer Particle Size Analyzer (Jinan Winner Instrument Co., Ltd). Порошок АВ диспергували у воді під дією ультразвуку. Отримували інтегральні (P, %) і диференціальні (ΔP , %) залежності вмісту частинок в порошок від їхнього діаметра d (мкм), усереднені діаметри частинок $d_{\text{ср}}$, відношення площі зовнішньої поверхні частинок до їхнього об'єму П/О ($\text{см}^2/\text{см}^3$), а також процентилі (d_{10} , d_{50} , d_{90} , d_{99}), що відповідають часткам 10, 50, 90 і 99 %, відповідно.

Характеристики пористості АВ визначено за ізотермами низькотемпературної (77 К) адсорбції – десорбції азоту (прилад Micromeritics ASAP 2020), які виміряно після дегазації зразків (20 год, $200 \text{ }^\circ\text{C}$). За ізотермами розраховували інтегральні та диференціальні залежності питомої поверхні S ($\text{м}^2/\text{г}$) та об'єму пор V ($\text{см}^3/\text{г}$) від середнього

діаметра пор (D , нм) методом 2D-NLDFT-HS (2-Dimensional Non-local Density Functional Theory, Heterogenous Surface) [17, 18]) (програма SAIEUS). З інтегральних залежностей « $V-D$ » та « $S-D$ » 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 $p/p_0 \sim 1.0$. Сумарний об'єм мезо- і макропор розраховували за різницею

$V_{me+ma} = V_t - V_{mi}$. Аналогічно визначали питому поверхню ультрамікропор (S_{umi}), супермікропор (S_{smi}), мікропор (S_{mi}) та сумарну поверхню мезо- і макропор (S_{me+ma}). Позначення пор та їхні середні діаметри прийняті відповідно до рекомендації IUPAC [19]: ультрамікропори ($D \leq 0.7$ нм), супермікропори ($D = 0.7-2.0$ нм), мікропори ($D \leq 2.0$ нм). Зазначені вище категорії пор об'єднуються терміном «нанопори», але з верхньою межею $D \leq 100$ нм [19].

Таблиця 1. Позначення зразків викопного вугілля, вміст карбону і кисню та вихід АВ

Марка вугілля	Позначення	C ^{daf} , %	O ^{daf} , %	Y _{AB} , %
Довгополумене	Д	80.0	11.8	49.8
Газове	Г ₁	81.0	8.6	49.5
	Г ₂	83.5	8.7	54.6
Жирне	Ж	85.0	7.2	55.1
Коксівне	К ₁	86.4	6.6	60.2
	К ₂	88.6	4.8	60.8
Піснувато-спікливе	ПС ₁	89.4	3.0	65.5
	ПС ₃	90.8	2.8	70.3
Пісне	П	91.2	1.5	74.4
Антрацит	А	93.3	1.3	74.5
	А ₅	95.6	0.7	82.8

Адсорбційну ємність за фенолом (A_{Φ} , ммоль/г) або 4-хлорфенолом ($A_{X\Phi}$, ммоль/г) визначали аналогічно методиці [20]. Наважку висушеного при 120 ± 10 °С зразка АВ (0.100 г) поміщали в колбу Ерленмейера, вводили розчин адсорбата (100 см³) заданої початкової концентрації ($C_{\Phi(0)}$ або $C_{X\Phi(0)}$, ммоль/л) та струшували при 25 °С (200 об/хв, баня-шейкер MAXTURDY-45, Daihan Scientific Co). У всіх дослідах вміст АВ в розчині адсорбата був постійним – 1 г/л. Після закінчення заданого часу суміш фільтрували та вимірювали оптичну густину розчину за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 20 при довжині хвилі 270 нм (фенол) або 280 нм (4-хлорфенол). Концентрацію адсорбата у водному розчині визначали порівнянням з калібрувальним графіком.

Кількість адсорбованої фенольної сполуки A_{AD} (ммоль/г) розраховували за формулою $A_{AD} = (C_{AD(0)} - C_{AD}) \times V/m$, де АД – фенол (Ф) або 4-хлорфенол (ХФ); $C_{AD(0)}$ та C_{AD} – початкова і кінцева концентрації адсорбата, ммоль/л; V – об'єм розчину (0.1 л),

m – наважка АВ (100 мг). Величина C_{AD} є поточною концентрацією при заданому часі τ (хв) або рівноважною $C_{AD(e)}$ (при реєстрації ізотерм адсорбції). Також визначали максимально досягнутої адсорбційну ємність $A_{AD(m)}$ за час 3 год при початкових концентраціях $C_{\Phi(0)} = 26$ ммоль/л та $C_{X\Phi(0)} = 5$ ммоль/л, які встановлено з ізотерм адсорбції. Питому адсорбційну ємність $A_{AD(S)}$ (ммоль/м²) визначали як $A_{AD(S)} = 1000 \times A_{AD(m)} / S$. Величини цих параметрів пропорційні концентрації адсорбційних центрів (АЦ) на поверхні АВ. Додатково розраховували ступінь покриття (СП) поверхні АВ молекулами адсорбата $СП = (A_{AD(S)} \cdot 10^{-3}) \times N_A \times (S_{AD} \cdot 10^{-18})$, де N_A – число Авогадро, S_{AD} – площа молекули адсорбата ($S_{\Phi} = 0.245$ нм² відповідно до розмірів 0.57 нм \times 0.43 нм [20], $S_{X\Phi} = 0.487$ нм² [21]).

Кінетичні дані та ізотерми адсорбції апроксимували моделями, використаними для розрахунків адсорбції барвника метиленового блакитного зразками АВ з викопного вугілля [22]. Дані із кінетики

адсорбції фенольних сполук апроксимували моделями псевдо-першого порядку $A_{Ад} = A_{Ад(е)} [1 - \exp(-k_1 \tau)]$ та псевдо-другого порядку $A_{Ад} = k_2 A_{Ад(е)}^2 \tau / (1 + k_2 A_{Ад(е)} \tau)$, де $A_{Ад}$ та $A_{Ад(е)}$ – поточна і рівноважна адсорбційна ємність, k_1 та k_2 – константи псевдо-першого і псевдо-другого порядку, τ – час адсорбції. Для розрахунку ізотерм адсорбції використовували двопараметрові моделі Ленгмюра і Фрейндліха, а також трипараметрові моделі Тота і Редліха–Петерсона [22]. Для всіх моделей апроксимацію виконано мінімізацією середньоквадратичного відхилення, що дає максимальний коефіцієнт детермінації R^2 .

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Вихід АВ майже лінійно збільшується з ростом вмісту карбону вихідного вугілля (табл. 1) та описується кореляційним рівнянням $Y_{AB} = 2.15 \cdot C^{daf} - 125.2$ ($R^2 = 0.953$). Відповідно ступінь вигорання вугілля, який визначається величиною $100 - Y_{AB}$,

знижується також лінійно, що узгоджується з добре відомим фактом зниження реакційної здатності вугілля зі зростанням СМ.

Розподіл частинок АВ за розмірами визначено для шести зразків, які відповідають обраному діапазону значень $C^{daf} = 80.0 - 95.6$ % (рис. 1).

Найбільш широкий розподіл зареєстровано для зразка з довгополуменевого вугілля АВ(Д), тобто цей матеріал містить більші частинки, ніж інші АВ. Найбільш вузький розподіл показує зразок АВ з пісного вугілля АВ(П). Решта АВ за цим показником займають проміжне положення (рис. 1). Параметри розподілу частинок АВ за розмірами зведено в Таблиці 2. Розкид їхніх чисельних значень досить великий, що не дозволяє говорити про якісь залежності від вмісту вуглецю C^{daf} , але зі збільшенням СМ викопного вугілля, тобто в ряду зразків від АВ(Д) до АВ(А₅), проявляється чітка тенденція зниження величин зазначених параметрів.

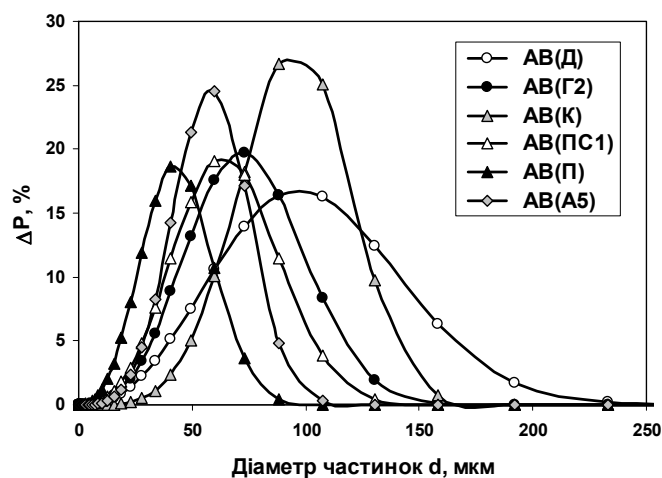


Рис. 1. Розподіл частинок АВ за розмірами

Таблиця 2. Параметри розподілу часток АВ за розмірами

Зразок	d10, мкм	d50, мкм	d90, мкм	d99, мкм	d _{ср} , мкм	П/О, см ² /см ³
АВ(Д)	34.3	76.1	127	176	78.68	1042
АВ(Г ₂)	29.3	57.8	89.3	120	58.82	1275
АВ(К)	50.0	80.0	108	130	79.64	838
АВ(ПС ₁)	25.5	51.1	80.7	105	51.94	1455
АВ(П)	16.5	33.8	54.1	70.9	34.48	2228
АВ(А ₅)	28.1	48.1	69.2	86.1	48.20	1431
АВ [23]	21.10	57.58	115.58		Дані відсутні	

Для порівняння наведено значення d_{10} , d_{50} та d_{90} для зразка АВ, отриманого з біомаси (плоди лоха сріблястого) в тих самих умовах лужної активації [23]. Бачимо, що ці параметри аналогічні таким для зразків АВ з викопного вугілля. Таким чином, можна припустити, що такий розподіл є звичайним для лужної активації.

Пористість. Характеристики пористої структури АВ (Таблиця 3) суттєво залежать від СМ вихідного вугілля. Зі збільшенням значень C^{daf} загальний об'єм пор V_t зменшується до мінімальної величини у антрацитового АВ(A_5). Об'єм мікропор V_{mi} мало залежить від СМ для вугілля з $C^{daf} = 80.0-86.4\%$, але суттєво знижується в ряду зразків від АВ(K_1) до АВ(A_5) (рис. 2).

Таблиця 3. Об'єми і питома поверхня різних видів пор зразків АВ з вугілля різного ступеня метаморфізму

Позначення	Об'єми пор, cm^3/g					Питома поверхня пор, m^2/g			
	V_t	V_{umi}	V_{smi}	V_{mi}	V_{me+ma}	S	S_{umi}	S_{smi}	S_{mi}
АВ(Д)	0.59	0.31	0.20	0.51	0.08	1547	1116	419	1535
АВ(Г ₁)	0.57	0.31	0.18	0.48	0.06	1488	1073	395	1468
АВ(Г ₂)	0.52	0.27	0.16	0.43	0.09	1345	977	346	1323
АВ(Ж)	0.56	0.27	0.22	0.49	0.06	1486	1008	463	1471
АВ(К ₁)	0.52	0.25	0.21	0.46	0.06	1354	889	454	1343
АВ(К ₂)	0.50	0.23	0.20	0.43	0.07	1142	777	355	1132
АВ(ПС ₁)	0.48	0.20	0.21	0.42	0.07	1196	775	413	1188
АВ(ПС ₃)	0.45	0.30	0.19	0.39	0.06	1009	706	295	1001
АВ(П)	0.39	0.17	0.18	0.36	0.04	1083	767	309	1076
АВ(А)	0.31	0.10	0.15	0.25	0.06	681	298	361	659
АВ(А ₅)	0.23	0	0.17	0.17	0.06	322	0	305	305

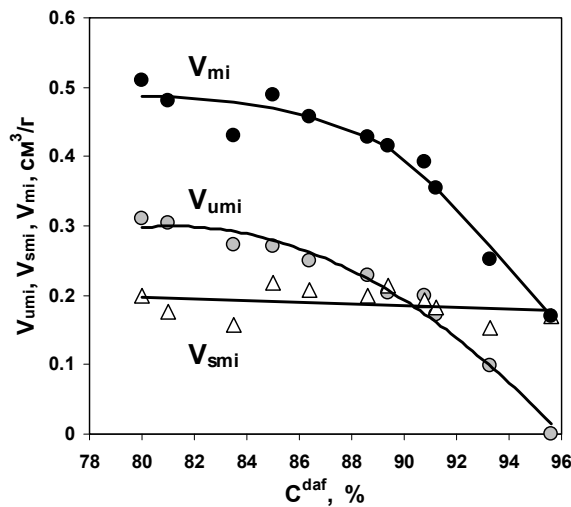


Рис. 2. Об'єми мікропор, ультрамікропор та супермікропор як функції вмісту карбону в викопному вугіллі

Аналогічно змінюється об'єм ультрамікропор, причому з ростом C^{daf} значення V_{umi} прямують до нуля. Об'єм супермікропор V_{smi} майже не залежить від СМ (рис. 2) і у зразка АВ(A_5) дорівнює об'єму мікропор. В ряду АВ частка мікропор V_{mi}/V_t є домінуючою та практично постійною для зразків з кам'яного вугілля різного СМ (рис. 3, лінія 1), але знижується при переході до антрацитових АВ. Частка ультрамікропор

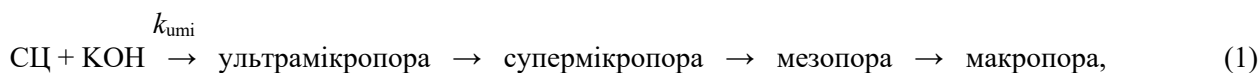
V_{umi}/V_t (рис. 3, лінія 2) повільно знижується в діапазоні $C^{daf} = 80.0-91.2\%$ та різко зменшується для АВ(А) та АВ(A_5). Частка супермікропор V_{smi}/V_t (рис. 3, лінія 3) змінюється антибатно залежності параметра V_{umi}/V_t від C^{daf} .

Питома поверхня S є максимальною у зразків АВ, отриманих з кам'яного вугілля низького СМ, та зменшується майже в 5 разів при переході до АВ(A_5) (табл. 3).

Домінуючий внесок в поверхню АВ має поверхня мікропор S_{mi} : її частка S_{mi}/S для більшості зразків варіюється в діапазоні 98.4–99.4 % і тільки у антрацитових АВ вона нижче: 96.8 % у АВ(А) та 94.7 % у АВ(А₅).

Логічно вважати, що під час активаційного процесу пориста структура

формується внаслідок хімічної взаємодії структурних центрів (СЦ) вугільного каркасу і КОН з послідовним утворенням пор зі зростаючим діаметром D , що передається наступною схемою:



де k_{umi} – ефективна константа утворення ультрамікропор.

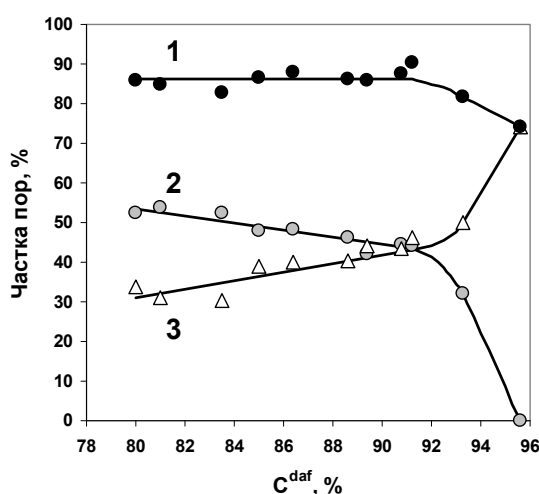


Рис. 3. Частки об'ємів мікропор (1), ультрамікропор (2) та супермікропор (3) як функції вмісту карбону ископного вугілля

Оскільки СЦ вугільного каркаса є різними за хімічною активністю, константи k_{umi} істотно відрізнятимуться і реалізація пороутворення за схемою (1) буде займати різний час для різних за структурою СЦ. Паралельний перебіг безлічі реакцій пороутворення за схемою (1) призведе до того, що в твердому продукті активації будуть присутні всі категорії пор, що і спостерігається експериментально для більшості АВ (Таблиця 3). З ростом СМ, особливо при переході від кам'яного вугілля до антрацитів, діапазон хімічної активності різних СЦ у вихідному вугіллі, ймовірно, звужується. Відповідно, значення k_{umi} і загальний час реалізації схеми (1) при трансформації антрациту в АВ стають близькими. У підсумку, за прийнятний час ізотермічної витримки (1 год) ультрамікропори повністю трансформуються в супермікропори і в зразку АВ(А₅) не

рееструються (Таблиця 3). Тобто, розподіл пор за розмірами в АВ з конкретного зразка вугілля визначається кількісним співвідношенням числа структурних центрів, що мають різну хімічну активність по відношенню до КОН.

Відзначимо, що основний об'єм пор отриманих зразків АВ припадає на мікропори, що майже завжди спостерігається для твердих продуктів лужної активації. Частка сумарного об'єму мезо- і макропор в загальному об'ємі пор займає від 9.7 % у АВ(П) до 25.8 % у АВ(А₅). Ці ж зразки показують граничні значення частки питомої поверхні мезо- і макропор S_{me+ma}/S , які складають 0.6 % у АВ(П) та 5.3 % у АВ(А₅). Для більшості зразків АВ з кам'яного вугілля (без антрацитів) значення S_{me+ma}/S дуже малі, варіюються в межах 0.6–1.6 % і підвищуються у антрацитових АВ до 3.2 % у АВ(А) та 5.3 % у АВ(А₅). Можна

постулювати, що поверхня мезо- і макропор матиме незначний, а поверхня мікропор – визначальний вплив на адсорбційну здатність АВ.

Адсорбційні властивості. Для зразка АВ(Д), який має найбільшу питому поверхню, вивчено кінетику поглинання фенольних сполук (рис. 4). З плином часу значення адсорбційних ємностей A_{Φ} та $A_{\text{ХФ}}$ збільшуються і протягом 2–3 год сягають максимальних величин. За той же період часу досягається адсорбційна рівновага і для АВ з інших вихідних речовин, наприклад, вивчених в роботах [24–26]. Кінетичні дані погано апроксимуються рівнянням псевдопершого порядку: для фенолу коефіцієнт детермінації становить $R^2 \leq 0.907$, для ХФ він значно нижчий – $R^2 \leq 0.683$. Для кінетики поглинання фенолу та 4-хлорфенолу зразком АВ(Д) добре застосовна модель псевдодругого порядку, за якою розраховано

суцільні лінії на рис. 4. Цю модель засновано на припущенні, що швидкість адсорбції лімітується хімічною взаємодією молекул адсорбата з АЦ на поверхні вуглецевого матеріалу [27], а не дифузією в пористу структуру АВ. Відповідне рівняння може бути представлено у вигляді $(\tau/A) = (1/k_2 \cdot A_e^2) + \tau/A_e$ і в координатах « $(\tau/A) - \tau$ » кінетичні залежності лінеаризуються ($R^2 \geq 0.999$), що дозволяє визначити розрахункові величини максимальної ємності $A_{\Phi(m)p}$ і $A_{\text{ХФ}(m)p}$, а також константи k_2 . Для адсорбції фенолу зразком АВ(Д) отримано значення $A_{\Phi(m)p} = 3.2$ ммоль/г і $k_2 = 5.44 \cdot 10^{-2}$ г/ммоль·хв для початкової концентрації $C_{\Phi(0)} = 26$ ммоль/л [24] та $A_{\Phi(m)p} = 1.6$ ммоль/г і $k_2 = 11.3 \cdot 10^{-2}$ г/ммоль·хв для початкової концентрації $C_{\Phi(0)} = 5$ ммоль/л; для поглинання ХФ – $A_{\text{ХФ}(m)p} = 3.8$ ммоль/г та $k_2 = 23.1 \cdot 10^{-2}$ г/ммоль·хв при $C_{\text{ХФ}(0)} = 5$ ммоль/л.

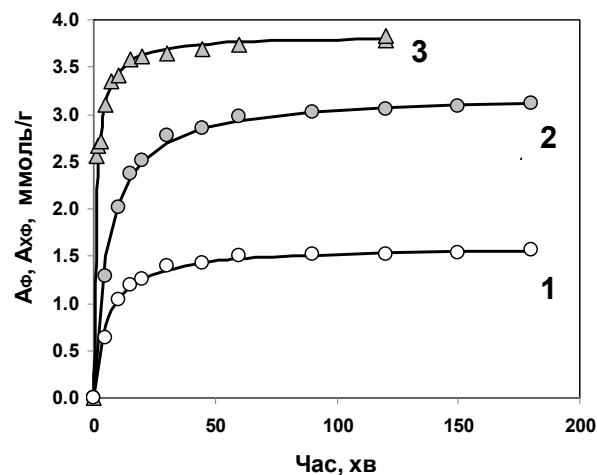


Рис. 4. Кінетика адсорбції фенолу (1, 2) та 4-хлорфенолу (3) зразком АВ(Д): 1 – $C_{\Phi(0)} = 5.00 \pm 0.02$ ммоль/л; 2 – $C_{\Phi(0)} = 26.0 \pm 0.1$ ммоль/л [24]; 3 – $C_{\text{ХФ}(0)} = 5.00 \pm 0.02$ ммоль/л; суцільні лінії – модель псевдодругого порядку

Треба підкреслити наступне. Один і той же зразок АВ(Д) поглинає ХФ в більшій кількості, ніж фенол (рис. 4). Константа k_2 при адсорбції ХФ в 4.2 рази вища. Основна кількість ХФ адсорбується в короткий початковий період процесу (рис. 4). Для характеристики цієї властивості в роботі [26] запропоновано параметр $A_{\text{ХФ}(1)}$, який визначає кількість ХФ, адсорбованого за першу хвилину процесу. Визначити параметри $A_{\Phi(1)}$ та $A_{\text{ХФ}(1)}$ експериментально досить складно, тому величини $A_{\Phi(1)}$ і $A_{\text{ХФ}(1)}$ розраховано з

рівняння псевдо-другого порядку при часі адсорбції $\tau = 1$ хв. Для поглинання ХФ зразком АВ(Д) значення цього параметра досить велике: $A_{\text{ХФ}(1)} = 1.8$ ммоль/г або 36.0 % від $C_{\text{ХФ}(0)} = 5$ ммоль/л. Адсорбція фенолу відбувається значно повільніше: $A_{\Phi(1)} = 0.3$ ммоль/г або 4.92 % від $C_{\Phi(0)} = 5$ ммоль/л та $A_{\Phi(1)} = 0.5$ ммоль/г або 1.83 % від $C_{\Phi(0)} = 26$ ммоль/л.

Ізотерми адсорбції фенолу і 4-хлорфенолу зразком АВ(Д) наведено на рис. 5. З чотирьох застосованих моделей прийнятною виявилася

лише модель Ленгмюра $A_{\text{Ад(е)}} = A_{\text{Ад(Л)}} \cdot k_L \cdot C_{\text{Ад(е)}} / (1 + k_{\text{Ад(Л)}} \cdot C_{\text{Ад(е)}})$, де $A_{\text{Ад(Л)}}$ – максимальна адсорбційна ємність, яка відповідає насиченому моношару адсорбата; $k_{\text{Ад(Л)}}$ – константа Ленгмюра, Ад=Ф або ХФ. Треба зазначити, що саме ця модель найбільш придатна для опису поглинання ХФ адсорбентами інших типів [20, 26, 28].

З лінеаризованих форм ізотерм адсорбції в координатах « $(C_{\text{Ад(е)}} / A_{\text{Ад(е)}}) - C_{\text{Ад(е)}}$ »

розраховані значення коефіцієнтів рівняння Ленгмюра. Для адсорбції фенолу вони складають $A_{\text{Ф(Л)}} = 3.8$ ммоль/г та $k_{\text{Ф(Л)}} = 0.211$ л/ммоль ($R^2 = 0.998$), для поглинання 4-хлорфенолу – $A_{\text{ХФ(Л)}} = 4.0$ ммоль/г та $k_{\text{ХФ(Л)}} = 21.45$ л/ммоль ($R^2 = 0.998$). Виявилось, що константи Ленгмюра для двох адсорбатів відрізняються на 2 порядки, хоча значення $A_{\text{Ф(Л)}}$ та $A_{\text{ХФ(Л)}}$ досить близькі.

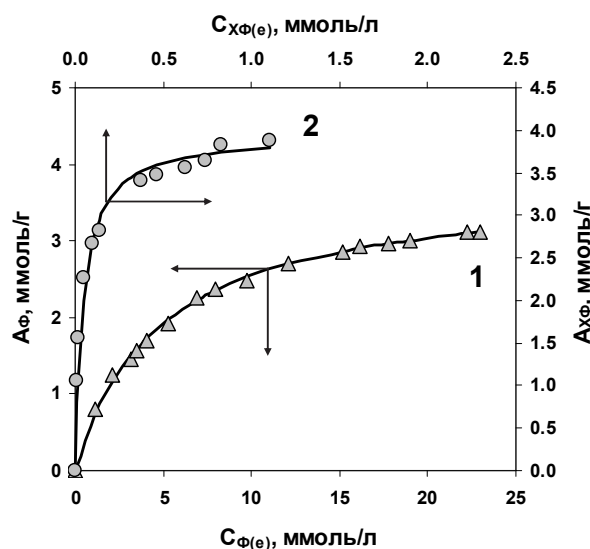


Рис. 5. Ізотерми адсорбції фенолу (1) та 4-хлорфенолу (2) зразком АВ(Д); суцільні лінії – модель Ленгмюра

Вищенаведені дані дозволяють сформулювати наступне. У порівнянні з фенолом, розміри молекули ХФ істотно більші і їх транспорт в мікропористу структуру *a priori* більш утруднений, таким чином, за умови контролювання адсорбції внутрішньочастковою дифузією, швидкість поглинання ХФ була б менша. В нашому випадку швидкість адсорбції ХФ значно більша – в 7.2 рази судячи з величин $A_{\text{Ф(1)}}$ та $A_{\text{ХФ(1)}}$. Можна прийняти, що швидкість визначальною стадією є взаємодія молекул адсорбата з поверхневими адсорбційними центрами (АЦ), а не дифузія фенольних сполук до адсорбційних центрів. Більша кількість адсорбованого 4-хлорфенолу порівняно з фенолом дозволяє припускати наявність додаткових маршрутів поглинання ХФ (ймовірно, за рахунок присутності поверхневих АЦ, які активні тільки відносно ХФ) та більш сильну взаємодію ХФ з поверхнею АВ, яка зміщує адсорбційну рівновагу.

Для АВ з інших марок викопного вугілля отримано максимальні та питомі адсорбційні ємності (Таблиця 4) за фенольними сполуками, які досягаються при початкових концентраціях $C_{\text{Ф(0)}} = 26$ ммоль/л (фенол) та $C_{\text{ХФ(0)}} = 5$ ммоль/л (4-хлорфенол). При збільшенні величин $C_{\text{Ф(0)}}$ та $C_{\text{ХФ(0)}}$ ємності не збільшуються, тобто АВ повністю насичене адсорбатом і значення ємностей визначаються виключно структурою АВ. Решта умов адсорбції однакова: вміст АВ в розчині адсорбата – 1 г/л, 25 °С, час – 3 год.

Зі зростанням СМ вихідного вугілля ємності $A_{\text{Ф(м)}}$ та $A_{\text{ХФ(м)}}$ знижуються, особливо для антрацитових АВ (рис. 6). Питомі ємності $A_{\text{Ф(с)}}$ та $A_{\text{ХФ(с)}}$, які характеризують адсорбційну здатність 1 м² поверхні, мало змінюються зі збільшенням вмісту карбону при $C^{\text{daf}} \leq 86$ %, але помітно збільшуються в ряду зразків від АВ(К₁) до АВ(А₅) (рис. 6, лінії 3 і 4).

Бачимо, що в умовах лужної активації при низькому співвідношенні КОН/вугілля

утворюються АВ з досить високою адсорбційною здатністю відносно фенольних сполук (Таблиця 4), причому ємності АВ з вугілля найнижчої та найвищої СМ відрізняються лише в ~2 рази, хоча питома поверхня – в ~5 разів. Найменш реакційно здатне вугілля – антрацит А₅ трансформується в АВ з погано розвинутою

пористою структурою і, як наслідок, мінімальною ємністю за фенольними сполуками. Але, судячи з більш високих величин питомої ємності (Таблиця 4), число АЦ на поверхні антрацитових АВ в 1.5–2.0 рази вище, ніж у інших зразків. Це забезпечує вищий ступінь заповнення поверхні молекулами фенолу (СП_ф = 68.4 %).

Таблиця 4. Адсорбційні властивості АВ з вугілля різного ступеня метаморфізму

Позначення зразка	Адсорбція фенолу			Адсорбція 4-хлорфенолу		
	$A_{Ф(м)}$, ммоль/г	$A_{Ф(с)}$, мкмоль/м ²	СП _ф , %	$A_{ХФ(м)}$, ммоль/г	$A_{ХФ(с)}$, мкмоль/м ²	СП _{ХФ} , %
АВ(Д)	3.1	2.0	29.6	3.9	2.5	73.4
АВ(Г ₁)	3.1	2.1	30.3	3.8	2.5	74.5
АВ(Г ₂)	2.9	2.1	31.2	3.7	2.8	81.2
АВ(Ж)	3.0	2.0	29.1	3.6	2.4	71.2
АВ(К ₁)	2.8	2.1	30.2	3.6	2.6	77.3
АВ(К ₂)	2.6	2.2	32.8	3.4	2.9	86.2
АВ(ПС ₁)	2.8	2.3	34.1	3.3	2.7	79.9
АВ(ПС ₃)	2.5	2.5	36.4	3.2	3.2	94.2
АВ(П)	2.6	2.4	35.1	3.1	2.9	84.4
АВ(А)	2.2	3.2	46.7	2.7	3.9	113.5
АВ(А ₅)	1.5	4.7	68.5	2.1	6.4	186.9

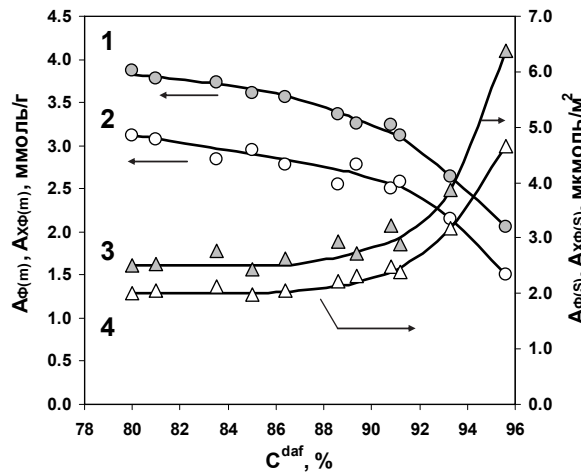


Рис. 6. Залежності ємностей АВ за фенолом та 4-хлорфенолом від вмісту карбону вихідного вугілля: 1 – ємність $A_{ХФ(м)}$; 2 – ємність $A_{Ф(м)}$; 3 – питома ємність $A_{ХФ(с)}$; 4 – питома ємність $A_{Ф(с)}$

Для адсорбції хлорфенолу антрацитовими АВ формально спостерігається ступінь покриття понад 100 % (Таблиця 4), що свідчить про формування другого адсорбційного шару або про об'ємне заповнення супермікропор, оскільки ультрамікропори в АВ(А₅) відсутні (рис. 2). Оскільки каркас вихідного антрациту складається з просторово агрегованих поліаренових структур (графенових

фрагментів), можна припустити, що антрацитовий АВ успадковує цю властивість вихідного матеріалу. У цьому випадку можлива сильніша електрондонорно-акцепторна взаємодія фенольного кільця з π -системою графену [29], що може бути причиною підвищених значень питомої адсорбційної ємності АВ(А) та АВ(А₅).

Якщо ємності за фенолом та 4-хлорфенолом представити як залежності від

питомої поверхні АВ, то виявляється наступне. Зі зростанням S значення $A_{\Phi(m)}$ та $A_{X\Phi(m)}$ лінійно зростають (рис. 7, лінії 1 і 2) та апроксимуються кореляційними рівняннями $A_{\Phi(m)} = 0.00122 \cdot S + 1.2136$ ($R^2 = 0.972$) та $A_{X\Phi(m)} = 0.00142 \cdot S + 1.6532$ ($R^2 = 0.966$). У тому ж ряду зразків питома ємність зменшуються (рис. 7, лінії 3 і 4) і апроксимуються ступеневими залежностями $A_{\Phi(S)} = 113.38 \cdot S^{-0.5522}$ ($R^2 = 0.992$) та $A_{X\Phi(S)} = 200.21 \cdot S^{-0.6005}$ ($R^2 = 0.988$).

Характер залежностей параметрів $A_{\Phi(m)}$ і $A_{X\Phi(m)}$ та $A_{\Phi(S)}$ і $A_{X\Phi(S)}$ від питомої поверхні мікропор S_{mi} та ультрамікропор S_{umi} аналогічний наведеним на рис. 7. Відмінності є тільки в коефіцієнтах кореляційних рівнянь

і значеннях R^2 : для параметрів $A_{\Phi(m)}$ та $A_{X\Phi(m)}$ вони варіюються в інтервалі $R^2 = 0.965-0.977$, для питомої ємності складають $R^2 = 0.992$ ($A_{\Phi(S)}$) та $R^2 = 0.989$ ($A_{X\Phi(S)}$). Що стосується супермікропор, то будь-які залежності від їх питомої поверхні не проявилися. Судячи з близькості коефіцієнтів залежностей A_m от S , S_{mi} і S_{1nm} та їхньої лінійності, фенольні сполуки однаково адсорбуються на поверхні пор будь-якого діаметра. Простежується загальна закономірність: збільшення СМ вихідного вугілля зменшує пористість і питому поверхню, знижує максимальні ємності за фенолом та 4-хлорфенолом, але збільшує концентрацію поверхневих АЦ, що обумовлює зростання питомих ємностей АВ.

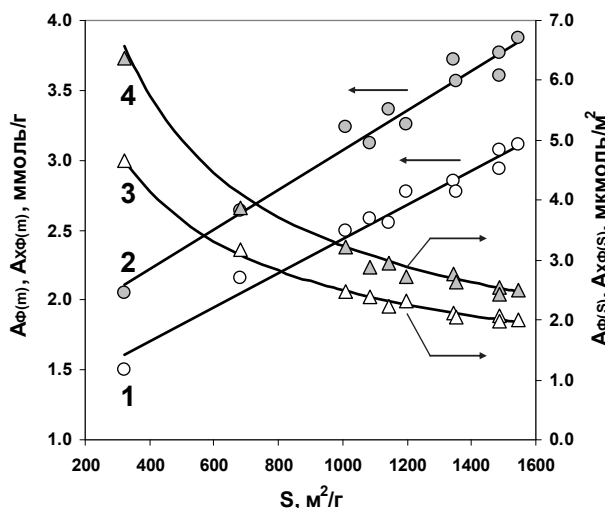


Рис. 7. Залежності ємностей за фенолом та 4-хлорфенолом від питомої поверхні АВ: 1 – ємність $A_{\Phi(m)}$; 2 – ємність $A_{X\Phi(m)}$; 3 – питома ємність $A_{\Phi(S)}$; 4 – питома ємність $A_{X\Phi(S)}$

Для адсорбції фенольних сполук на поверхні АВ основними вважають такі три процеси [20, 30]: 1) взаємодія π -електронів фенольного кільця і π -електронів графенового шару в АВ, яка посилюється в ультрамікропорах за рахунок збільшеного адсорбційного потенціалу сусідніх поліаренових стінок; 2) формування комплексів електродонорних груп (наприклад, карбонілів) з електроноакцептором – фенольним кільцем; 3) утворення водневих зв'язків ОН-груп Ф або ХФ з поверхневими групами. Можна прийняти, що адсорбція на отриманих АВ включає всі перераховані вище процеси, але їхній внесок залежить від природи адсорбата та змінюється з ростом ступеня метаморфізму вихідного вугілля.

ВИСНОВКИ

1. Ступінь метаморфізму (СМ) вихідного вугілля, що визначається вмістом вуглецю (C^{daf}), істотно впливає на мікропористість та адсорбційні властивості активованого вугілля (АВ), яке утворюється при лужній активації (800 °С) при невисокому співвідношенні КОН/вугілля (1 г/г).
2. Загальний об'єм пор і об'єм мікропор АВ мало залежить від СМ для вугілля з $C^{daf} = 80.0-86.4$ %, але суттєво зменшуються у антрацитових АВ. Об'єм ультрамікропор з ростом C^{daf} прагне до нуля, а об'єм супермікропор майже не залежить від СМ.
3. Питома поверхня є максимальною (1547 m^2/g) у АВ(Д) з довгополуменевого вугілля ($C^{daf} = 80.0$ %) та зменшується в

~5 разів із ростом СМ. Домінуючий внесок в загальну поверхню АВ має поверхня мікропор: її частка варіюється в діапазоні 98.4–99.4 % і тільки у антрацитових АВ вона нижча (94.7–96.8 %).

4. Максимальні ємності за фенолом (3.1 ммоль/г) та 4-хлорфенолом (3.9 ммоль/г) має АВ(Д) і з ростом C^{daf} ємності знижуються в ~2 рази. Кінетика адсорбції фенольних сполук при 25 °С підпорядковується моделі псевдо-другого порядку; ізотерми адсорбції

найкращим чином описуються моделлю Ленгмюра ($R^2 \geq 0.998$).

5. Для АВ з кам'яного вугілля і антрацитів простежується загальна закономірність з ростом СМ – зниження мікропористості і питомої поверхні, зменшення ємностей за фенольними сполуками, але збільшення питомих ємностей, які пропорційні концентрації поверхневих адсорбційних центрів.

Alkali activated coals. Microporous structure and capability to adsorb phenol compounds

Yu.V. Tamarkina, V.M. Anishchenko, A.M. Red'ko, V.O. Kucherenko

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
50 Kharkivske shose Str., Kyiv, 02160, Ukraine, Tamarkina@nas.gov.ua

The aim of the work is to compare the microporous structure characteristics of activated carbons (ACs) prepared from coals of different coals rank (CR) by alkaline activation ($R_{KOH} = 1$ g/g, 800 °C) and to determine the ACs capability to adsorb phenol and 4-chlorophenol from aqueous solutions.

Starting materials are coals with increasing carbon content ($C^{daf} = 80.0$ – 95.6 %) selected as a CR criterion. ACs were obtained in argon in three stages: 1) thermoprogrammed heating (4 grad/min) to 800 °C; 2) isothermal exposure 1 h; 3) cooling, washing from alkali and drying. Based on low-temperature (77 K) nitrogen adsorption-desorption isotherms, integral and differential dependences of the specific surface area S (m^2/g) and pore volume V (cm^3/g) on the average pore diameter (D , nm) were calculated. They were used to define volumes of ultramicropores (V_{umi}), supermicropores (V_{smi}) and micropores (V_{mi}). The total pore volume V_t was calculated from the nitrogen amount adsorbed at a relative pressure $p/p_0 \sim 1.0$. The S values of ultramicropores (S_{umi}), supermicropores (S_{smi}) and micropores (S_{mi}) were similarly determined.

The volumes and specific surfaces of different categories of pores were found to decrease with CR increase: volume V_t – from 0.59 to 0.23 cm^3/g ; V_{mi} – from 0.51 to 0.17 cm^3/g ; the ultramicropores volume – from 0.31 cm^3/g to zero in anthracite AC. The supermicropores volume is almost independent on CR and varies in the wide range $V_{smi} = 0.15$ – 0.22 cm^3/g . The specific surface area is the maximum ($S = 1547$ m^2/g) in AC from the coal of the lowest CR and decreases with coal metamorphism up to 322 m^2/g . The micropores surfaces make dominant contributions to the S values: its portion is 94.7–99.4 %. For all ACs, the adsorption of phenol (Ph) and 4-chlorophenol (CPh) from aqueous solutions at 25 °C was studied. Adsorption kinetics and isotherms are best described by the pseudo-second order model and the Langmuir model ($R^2 \geq 0.998$). With increasing CR, the maximum adsorption capacities decrease from 3.113 to 1.498 mmol/g (Ph) and from 3.9 to 2.1 mmol/g (CPh), that is approximately ~2 times when the specific surface area decreases by ~5 times. The Ph and CPh specific capacities, characterizing the adsorption capacity of 1 m^2 of surface, change little at $C^{daf} \leq 86$ %, but markedly increase (2.3–2.5 times) for anthracite ACs. The Ph and CPh capacitances were determined to increase linearly ($R^2 \geq 0.966$) with increasing ACs specific surface area. Similar dependences were found on the S_{umi} and S_{mi} parameters. The phenols were concluded to be equally adsorbed on the surface of pores of any size. A general trend was found for ACs from hard coals and anthracite: an increase in CR reduces the ACs microporosity and surface, decreases Ph and CPh capacities but increases specific capacities, i.e. concentrations of surface adsorption centers. The Ph and CPh adsorption was accepted to include the interaction of π -electrons of phenolic rings and π -electrons of graphene layers in ACs, the formation of complexes with surface groups and forming hydrogen bonds with OH-groups. Their contributions depend on adsorbate nature and change with the growth of fossil coals CR.

Keywords: coal, alkali activation, activated carbon, phenol and 4-chlorophenol adsorption capacity

ЛІТЕРАТУРА

1. *Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J. et al.* Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors // *Fuel Process. Technol.* – 2015. – V. 138. – P. 734–742.
2. *Zhao X.-Y., Huang S.-S., Cao J.-P. et al.* KOH activation of a HyperCoal to develop activated carbons for electric double-layer capacitors // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2014. – V. 105. – P. 116–121.
3. *Chesnokov N.V., Mikova N.M., Ivanov I.P., Kuznetsov B.N.* Synthesis of carbon sorbents by chemical modification of fossil coals and plant biomass // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* – 2014. – V. 7, N 1. – P. 42–53.
4. *Murali S., Potts J.R., Stoller S. et al.* Preparation of activated graphene and effect of activation parameters on electrochemical capacitance // *Carbon.* – 2012. – V. 50, N 10. – P. 3482–3485.
5. *Mochizuki T., Kubota M., Matsuda H., D'Elia Camacho L.F.* Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation // *Fuel Process. Technol.* – 2016. – V. 144. – P. 164–169.
6. *Ganesan A., Shaijumon M.M.* Activated graphene-derived porous carbon with exceptional gas adsorption properties // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2016. – V. 220. – P. 21–27.
7. *Heimböckel R., Kraas S., Hoffmann F., Fröba M.* Increase of porosity by combining semi-carbonization and KOH activation of formaldehyde resins to prepare high surface area carbons for supercapacitor applications // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 427, Part A. – P. 1055–1064.
8. *Javed H., Luong D.X., Lee C.-G. et al.* Efficient removal of bisphenol-A by ultra-high surface area porous activated carbon derived from asphalt // *Carbon.* – 2018. – V. 140. – P. 441–448.
9. *Wei F., Zhang H., He X.* Synthesis of porous carbons from coal tar pitch for high-performance supercapacitors // *New Carbon Materials.* – 2019. – V. 34, N 2. – P. 132–139.
10. *Chen W., Luo M., Yang K., Zhou X.* Microwave-assisted KOH activation from lignin into hierarchically porous carbon with super high specific surface area by utilizing the dual roles of inorganic salts: Microwave absorber and porogen // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2020. – V. 300. – Article 110178.
11. *Tiwari D., Bhunia H., Bajpai P.K.* Adsorption of CO₂ on KOH activated, N-enriched carbon derived from urea formaldehyde resin: kinetics, isotherm and thermodynamic studies // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 439. – P. 760–771.
12. *Jordá-Beneyto M., Suárez-García F., Lozano-Castelló D. et al.* Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures // *Carbon.* – 2007. – V. 45, N 2. – P. 293–303.
13. *Vilaplana-Ortego E., Lillo-Ródenas M.A., Alcañiz-Monge J. et al.* Isotropic petroleum pitch as a carbon precursor for the preparation of activated carbons by KOH activation // *Carbon.* – 2009. – V. 47, N 8. – P. 2141–2142.
14. *Кучеренко В.О., Тамаркіна Ю.В., Попов А.Ф.* Лужна активація з тепловим ударом – новий спосіб отримання нанопоруватих вуглецевих адсорбентів // *Доп. НАН України.* – 2016. – № 12. – С. 74–81.
15. *Кучеренко В.А., Тамаркіна Ю.В., Фролова И.Б. и др.* Реорганизация структуры каменных углей при импрегнировании гидроксидом калия // *Углекимический журнал.* – 2017. – № 1–2. – С. 10–17.
16. *Кучеренко В.А., Тамаркіна Ю.В., Раенко Г.Ф.* Влияние гидроксида калия на структуру и развитие поверхности бурого угля при щелочной активации // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2017. – Т. 8, № 2. – С. 133–142.
17. *Jagiello J., Olivier J.P.* 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation // *Carbon.* – 2013. – V. 55. – P. 70–80.
18. *Wu J., Montes V., Virila L.D., Hill J.M.* Impacts of amount of chemical agent and addition of steam for activation of petroleum coke with KOH or NaOH // *Fuel Process. Technology.* – 2018. – V. 181. – P. 53–60.
19. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. 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. V. 87, N 9–10. – P. 1051–1069.
20. *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. – V. 316. – P. 435–442.
21. *Wu F.-C., Wu P.-H., Tseng R.-L., Juang R.-S.* 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. – V. 92, N 3. – P. 708–713.
22. *Тамаркіна Ю.В., Аніщенко В.М., Редько А.М., Кучеренко В.О.* Адсорбційні властивості викопного вугілля, активованого гідроксидом калію. Вплив ступеня метаморфізму // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2020. – Т. 11, № 2. – С. 175–189.

23. Yagmur E., Gokce Y., Tekin S. et al. Characteristics and comparison of activated carbons prepared from oleaster (*Elaeagnus angustifolia* L.) fruit using KOH and ZnCl₂ // *Fuel*. – 2020. – V. 267. – Article 117232.
24. Tamarkina Yu.V., Anishchenko V.M., Redko A.M., Kucherenko V.A. Adsorption of phenol by activated carbons based on fossil coals of various degrees of metamorphism // *Solid Fuel Chemistry*. – 2021. – V. 55, N 3. – P. 133–141.
25. Ahmed M.J., Theydan S.K. Adsorption of p-chlorophenol onto microporous activated carbon from *Albizia lebbek* seed pods by one-step microwave assisted activation // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2013. – V. 100. – P. 253–260.
26. Wu F.-C., Wu P.-H., Tseng R.-L., Juang R.-S. 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. – V. 92, N 3. – P. 708–713.
27. Ho Y., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // *Process Biochem.* – 1999. – V. 34, N 5. – P. 451–465.
28. Chen C., Geng X., Huang W. Adsorption of 4-chlorophenol and aniline by nanosized activated carbons // *Chem. Eng. J.* – 2017. – V. 327. – P. 941–952.
29. Mahadevi A.S., Sastry G.N. Cation- π Interaction: Its Role and Relevance in Chemistry, Biology, and Material Science // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113, N 3. – P. 2100–2138.
30. 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. – V. 90, N 3. – P. 1336–1349.

REFERENCES

1. Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J., Chen Z.-F., Zhang C.-X., Huang G.-X., Xie W., Yu J.-L. Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors. *Fuel Process. Technol.* 2015. **138**: 734.
2. Zhao X.-Y., Huang S.-S., Cao J.-P., Xi S.-C., Wei X.-Y., Kamamoto J., Takarada T. KOH activation of a HyperCoal to develop activated carbons for electric double-layer capacitors. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2014. **105**: 116.
3. Chesnokov N.V., Mikova N.M., Ivanov I.P., Kuznetsov B.N. Synthesis of carbon sorbents by chemical modification of fossil coals and plant biomass. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2014. **7**(1): 42.
4. Murali S., Potts J.R., Stoller S., Park J., Stoller M.D., Zhang L., Zhu Y., Ruoff R.S. Preparation of activated graphene and effect of activation parameters on electrochemical capacitance. *Carbon*. 2012. **50**(10): 3482.
5. Mochizuki T., Kubota M., Matsuda H., D'Elia Camacho L.F. Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation. *Fuel Process. Technol.* 2016. **144**: 164.
6. Ganesan A., Shaijumon M.M. Activated graphene-derived porous carbon with exceptional gas adsorption properties. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. **220**: 21.
7. Heimböckel R., Kraas S., Hoffmann F., Fröba M. Increase of porosity by combining semi-carbonization and KOH activation of formaldehyde resins to prepare high surface area carbons for supercapacitor applications. *Appl. Surf. Sci.* 2018. **427**: 1055.
8. Javed H., Luong D.X., Lee C.-G., Zhang D., Tour J.M., Alvarez P.J.J. Efficient removal of bisphenol-A by ultra-high surface area porous activated carbon derived from asphalt. *Carbon*. 2018. **140**: 441.
9. Wei F., Zhang H., He X., Ma H., Dong S., Xie X. Synthesis of porous carbons from coal tar pitch for high-performance supercapacitors. *New Carbon Materials*. 2019. **34**(2): 132.
10. Chen W., Luo M., Yang K., Zhou X. Microwave-assisted KOH activation from lignin into hierarchically porous carbon with super high specific surface area by utilizing the dual roles of inorganic salts: Microwave absorber and porogen. *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. **300**: Article 110178.
11. Tiwari D., Bhunia H., Bajpai P.K. Adsorption of CO₂ on KOH activated, N-enriched carbon derived from urea formaldehyde resin: kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Appl. Surf. Sci.* 2018. **439**: 760.
12. Jordá-Beneyto M., Suárez-García F., Lozano-Castelló D., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures. *Carbon*. 2007. **45**(2): 293.
13. Vilaplana-Ortego E., Lillo-Ródenas M.A., Alcañiz-Monge J., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Isotropic petroleum pitch as a carbon precursor for the preparation of activated carbons by KOH activation. *Carbon*. 2009. **47**(8): 2141.

14. Kucherenko V.O., Tamarkina Yu.V., Popov A.F. Thermal shock alkali activation – a new method of preparation nanoporous carbon adsorbents. *Dopovidi NAN Ukrainy*. 2016. **12**: 74. [in Ukrainian].
15. Kucherenko V.A., Tamarkina Yu.V., Frolova I.B., Chernyschova M.I., Saberova V.A. Reorganization of black coals structure during the impregnation by potassium hydroxide. *Coal Chemistry Journal*. 2017. **19**(1–2): 10. [in Russian].
16. Kucherenko V.A., Tamarkina Yu.V., Rayenko G.F. Potassium hydroxide influence on the structure and surface area development of brown coal under alkali activation. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2017. **8**(2): 133. [in Russian].
17. Jagiello J., Olivier J.P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon*. 2013. **55**: 70.
18. Wu J., Montes V., Virla L.D., Hill J.M. Impacts of amount of chemical agent and addition of steam for activation of petroleum coke with KOH or NaOH. *Fuel Process. Technology*. 2018. **181**: 53.
19. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. 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.
20. 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.
21. Wu F.-C., Wu P.-H., Tseng R.-L., Juang R.-S. 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**(3): 708.
22. Tamarkina Yu.V., Anishchenko V.M., Redko A.M., Kucherenko V.O. Adsorption properties of coals activated with potassium hydroxide. Influence of coal rank. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2020. **11**(2): 175. [in Ukrainian].
23. Yagmur E., Gokce Y., Tekin S., Semerci N.I., Aktas Z. Characteristics and comparison of activated carbons prepared from oleaster (*Elaeagnus angustifolia* L.) fruit using KOH and ZnCl₂. *Fuel*. 2020. **267**: Article 117232.
24. Tamarkina Yu.V., Anishchenko V.M., Redko A.M., Kucherenko V.A. Adsorption of phenol by activated carbons based on fossil coals of various degrees of metamorphism. *Solid Fuel Chemistry*. 2021. **55**(3): 133.
25. Ahmed M.J., Theydan S.K. Adsorption of p-chlorophenol onto microporous activated carbon from Albizia lebbek seed pods by one-step microwave assisted activation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2013. **100**: 253.
26. Wu F.-C., Wu P.-H., Tseng R.-L., Juang R.-S. 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**(3): 708.
27. Ho Y., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*. 1999. **34**(5): 451.
28. Chen C., Geng X., Huang W. Adsorption of 4-chlorophenol and aniline by nanosized activated carbons. *Chem. Eng. J*. 2017. **327**: 941.
29. Mahadevi A.S., Sastry G.N. Cation- π Interaction: Its Role and Relevance in Chemistry, Biology, and Material Science. *Chem. Rev*. 2013. **113**(3): 2100.
30. 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. **90**(3): 1336.

Надійшла 22.09.2021, прийнята 03.03.2022