

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.4.11>

УДК
552.576.1:
661.183.03:
554.723.2

САБЄРОВА В. О., ТАМАРКІНА Ю. В.,
РЕДЬКО А. В., КУЧЕРЕНКО В. О.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ, ОТРИМАНИХ ЛУЖНОЮ АКТИВАЦІЄЮ З ТЕПЛОВИМ УДАРОМ

Мета. Дослідження адсорбційної активності нанопористих вуглецевих матеріалів (НВМ), отриманих лужною активацією з тепловим ударом.

Методика. Характеристики пористості НВМ розраховано за ізотермами низькотемпературної (77 К) адсорбції – десорбції азоту (метод 2D-NLDFT-HS). Адсорбційні вимірювання виконано при 25°C та постійному вмісті НВМ (1 г/л) у водних розчинах. Дані з кінетики адсорбції розраховано моделями I-го і II-го другого порядку та внутрішньочасткової дифузії. Ізотерми адсорбції апроксимовано моделями Ленгмюра та Фрейндліха.

Результати. Досліджено кінетику адсорбції фенолу (Ф), 4-хлорфенолу (ХФ), барвника метиленового блакитного (МБ) та катіонів свинцю зразками НВМ, які утворюються з бурого вугілля (НВМ(Б)) та довгополуменевого вугілля (НВМ(Д)) у новому процесі – лужній активації з тепловим ударом. Кінетичні дані отримано при однаковій початковій концентрації адсорбатів 5,0 ммоль/л. Встановлено, що адсорбційна рівновага досягається за 2-4 години залежно від адсорбату. Кінетика адсорбції підпорядковується рівнянню II-го порядку, а розраховані з нього максимальні адсорбційні ємності збільшуються в ряду $Pb(II) < МБ < Ф < ХФ$ і знаходяться в межах 0,736–3,350 ммоль/г для НВМ(Б) та 1,097–4,359 ммоль/г для НВМ(Д). Швидкість адсорбції лімітується взаємодією молекул з поверхневими адсорбційними центрами, є найбільшою при адсорбції ХФ ($\geq 1,672$ ммоль/г·хв) та найменшою – при адсорбції МБ ($\leq 0,075$ ммоль/г·хв). За першу хвилину поглинається близько половини від максимальної адсорбованої кількості ХФ. Введення теплового удару формує НВМ із більш розвиненою пористою структурою без використання додаткових кількостей активанта (КОН). Застосування отриманих НВМ є найефективнішим в процесах адсорбційного очищення водних середовищ від фенольних сполук.

Наукова новизна. Вперше досліджено адсорбцію фенолу, 4-хлорфенолу, барвника метиленового блакитного та катіонів свинцю з водних розчинів (25°C) зразками НВМ, які утворюються з бурого та довгополуменевого вугілля у новому процесі – лужній активації з тепловим ударом.

Практична значимість. Результати дослідження сорбції дозволяють визначити напрями практичного використання НВМ як адсорбентів екоотоксикантів різної природи.

Ключові слова: нанопористі вуглецеві матеріали; адсорбція; фенольні сполуки; метиленовий блакитний; катіони свинцю.

Вступ. Термопрограмована лужна активація або термоліз вуглецевмісних речовин з КОН при 700-900°C є доволі поширеним методом отримання активованого вугілля з високою питомою поверхнею (≥ 1000 м²/г) та розвиненою пористою структурою. Такі матеріали застосовуються в суперконденсаторах [1], при зберіганні природного газу [2] та водню [3], уловлюванні СО₂ як парникового газу [4], очищенні повітряних та водних середовищ від екоотоксикантів [5]. Цей напрямок розвивається шляхом вивчення нових видів сировини та активаторів (в основному, сполук калію [6]), умов нагрівання та попередньої хімічної обробки речовин-прекурсорів. Варіювання параметрів процесу суттєво змінює пористу структуру та адсорбційні властивості кінцевих вуглецевих матеріалів, що робить їх вивчення актуальним та практично важливим завданням.

Раніше запропоновано новий метод лужної активації [7], у якому повільне (≤ 10 град/хв) термопрограмоване нагрівання замінено тепловим ударом – швидким введенням суміші вугілля-КОН у попередньо нагріту до температури активації (700 – 850°C) зону реактора. Цей метод, який отримав назву лужна активація з тепловим ударом, застосовується для конверсії

вугілля різного ступеня метаморфізму (від бурого вугілля до антрацитів), але є найефективнішим для переробки низькометаморфізованого вугілля з вмістом вуглецю в інтервалі 70–82% [8]. Важливою технологічною та екологічною перевагою є те, що ця активація найефективніша при малому співвідношенні КОН/вугілля ($R_{\text{KOH}} = 1,0$ г/г) і призводить до утворення нанопористих вуглецевих матеріалів (НВМ) зі збільшеною площею питомої поверхні ($\leq 1,8$ разів) і розвиненішою нанопористістю. Такі НВМ також характеризуються підвищеним об'ємом субнанопор – пор з діаметром ($D \leq 1$ нм), які визначають аномально велику електричну ємність суперконденсаторів [9, 10], високу адсорбційну ємність за CO_2 [11], формування шарів адсорбованого H_2 з щільністю рідкого або твердого водню [3], можливість поділу катіонів за розмірами в процесі циклічного заряду/розряду при електросорбції [12].

Результати дослідження пористої структури НВМ з викопного вугілля наведено в роботі [13]. Адсорбційні властивості НВМ поки що не відомі, хоча їх вивчення є актуальним завданням з огляду на потенційне практичне застосування НВМ, зокрема, для очищення водних та повітряних середовищ від екотоксикантів.

Постановка завдання. Зразки АВ, отримані термопрограмованою активацією при великих співвідношеннях КОН ($R_{\text{KOH}} = 3\text{--}4$ г/г), виявляють високу адсорбційну ємність по відношенню до адсорбатів різної природи [14–17]. Вуглецеві матеріали, отримані з викопного вугілля при $R_{\text{KOH}} = 1,0$ г/г, також характеризуються великою адсорбційною ємністю за фенольними сполуками, органічними барвниками, елементним йодом [18, 19].

Можна припустити, що і нові НВМ, які отримано з використанням теплового удару, також будуть виявляти більш високу адсорбційну активність за рахунок розвиненішої нанопористості. Проте, така інформація в літературі відсутня, хоча характеристики пористої структури цих матеріалів роблять їх перспективними для використання в адсорбційних процесах уловлювання екотоксикантів.

Мета роботи – дослідження адсорбційної активності НВМ щодо фенолу, 4-хлорфенолу, метиленового блакитного та катіонів свинцю, як до представників органічних екотоксикантів, катіонів важких металів та барвників-забруднювачів.

Результати дослідження. Для дослідження обрано два зразки НВМ, які синтезовано з бурого вугілля (Б) та довгополуменевого вугілля (Д) лужною активацією з тепловим ударом при 800°C і $R_{\text{KOH}} = 1,0$ г/г [13]. Їх позначено як НВМ(Б) та НВМ(Д); відповідні виходи складають 22,7% та 43,4%. Саме ці зразки демонструють найбільший позитивний вплив теплового удару на пористу структуру, який проявляється у підвищенні питомої поверхні в 1,8 рази для вугілля Б та в 1,3 рази для вугілля Д [8].

Характеристики пористості НВМ визначено за ізотермами низькотемпературної (77 К) адсорбції – десорбції азоту (прилад Micromeritics ASAP 2020). Загальний об'єм пор V_t ($\text{cm}^3/\text{г}$) визначали за кількістю N_2 , адсорбованого при відносному тиску $p/p_0 \sim 1,0$. Методом 2D-NLDFT-HS (2-Dimensional Non-local Density Functional Theory, Heterogenous Surface) [20] (програма SAIEUS) розраховували інтегральні та диференційні залежності питомої поверхні S_{DFT} ($\text{m}^2/\text{г}$) та об'єму пор V ($\text{cm}^3/\text{г}$) 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}), субнанопор ($V_{1\text{nm}}$) та мікропор (V_{mi}); $V_{\text{mi}} = V_{\text{umi}} + V_{\text{smi}}$. Сумарний об'єм мезо- і макропор розраховували за різницею $V_{\text{me+ma}} = V_t - V_{\text{mi}}$. Аналогічно визначали питому поверхню ультрамікропор (S_{umi}), супермікропор (S_{smi}), субнанопор ($S_{1\text{nm}}$) та мікропор (S_{mi}) та сумарну поверхню мезо- і макропор ($S_{\text{me+ma}}$). Позначення пор та їхні середні діаметри прийнято відповідно до рекомендації IUPAC [21]: ультрамікropори ($D \leq 0,7$ нм), супермікropори ($D = 0,7\text{--}2,0$ нм), мікropори ($D \leq 2,0$ нм). Зазначені вище категорії пор об'єднуються терміном «нанопори» з верхньою межею $D \leq 100$ нм [21].

Адсорбційну ємність за обраними адсорбатами A_{AD} (ммоль/г), де АД – фенол (Ф), 4-хлорфенол (ХФ), метиленовий блакитний (МБ) або катіони свинцю (П) в розчині $Pb(NO_3)_2$ визначали наступним чином. Наважку ($m = 0,100$ г) висушеного при $120 \pm 10^\circ C$ зразка НВМ поміщали в колбу Ерленмейєра, вводили об'єм ($V = 100$ см³) водного розчину адсорбату заданої початкової концентрації ($C_{AD(0)}$, ммоль/л) та струшували при $25 \pm 0,5^\circ C$ (200 об/хв, баня-шейкер MAXTURDY-45, Daihan Scientific Co). У всіх дослідах вміст НВМ в розчині адсорбату був постійним – 1 г/л. Після закінчення заданого часу суміш фільтрували та вимірювали поточну концентрацію C_{AD} (при вимірі кінетики адсорбції) або рівноважну концентрацію $C_{AD(e)}$ (при реестрації ізотерм адсорбції). Концентрацію фенолу, 4-хлорфенолу та МБ визначали порівнянням з калібрувальними графіками оптичної щільності розчину, вимірюючи спектрофотометром Perkin-Elmer Lambda 20 при довжинах хвиль 270 нм, 280 нм та 665 нм, відповідно [18, 19]. Концентрацію катіонів $Pb(II)$ визначали титруванням розчином трилону-Б (0,005 М) у присутності ксиленолового оранжевого (0,05%) [22].

Адсорбційну ємність A_{AD} розраховували за формулою $A_{AD} = (C_{AD(0)} - C_{AD}) \times V/m$. Також визначали максимально досяжну адсорбційну ємність $A_{AD(m)}$ та питому адсорбційну ємність $A_{AD(S)} = 1000 \times A_{AD(m)} / S_{DFT}$ (мкмоль/м²), яка пропорційна поверхневій концентрації адсорбційних центрів вуглецевого матеріалу.

Дані по кінетиці адсорбції апроксимували моделями I-го першого порядку (1), II-го другого порядку (2) та внутрішньочасткової дифузії (3) [23, 24]:

$$A_{AD} = A_{AD(m)} [1 - \exp(-k_1 \tau)] \quad (1)$$

$$A_{AD} = k_2 A_{AD(m)}^2 \tau / (1 + k_2 A_{AD(m)} \tau) \quad (2)$$

$$A = k_d \tau^{0.5} + C \quad (3)$$

де $A_{AD(m)}$ – максимальна адсорбційна ємність;

k_1, k_2, k_d – константи I-го порядку, II-го порядку та внутрішньочасткової дифузії, відповідно;

τ – час адсорбції;

C – відсіченій відрізок вісі Y .

Для розрахунку ізотерм адсорбції використовували двопараметрові моделі Ленгмюра (4) і Фрейндліха (5) [25]

$$A_{AD(e)} = A_{AD(L)} k_{AD(L)} C_{AD(e)} / (1 + k_{AD(L)} C_{AD(e)}) \quad (4)$$

$$A_{AD(e)} = k_{AD(F)} \cdot C_{AD(e)}^{1/n} \quad (5)$$

де $A_{AD(L)}$ – адсорбційна ємність, яка відповідає насиченому моношару адсорбату; $k_{AD(L)}$ – константа рівняння Ленгмюра, $k_{AD(F)}$ та n – константи рівняння Фрейндліха.

Пориста структура НВМ. Об'єми та питомі поверхні різних пор зразків НВМ(Б) та НВМ(Д) наведено в табл. 1 та 2.

Таблиця 1

Об'єми різних пор зразків НВМ(Б) та НВМ(Д)

Зразок	$V_t, \text{см}^3/\Gamma$	$V_{umi}, \text{см}^3/\Gamma$	$V_{smi}, \text{см}^3/\Gamma$	$V_{1nm}, \text{см}^3/\Gamma$	$V_{mi}, \text{см}^3/\Gamma$	$V_{me+ma}, \text{см}^3/\Gamma$
НВМ(Б)	1,08	0,33	0,36	0,54	0,69	0,39
НВМ(Д)	0,77	0,41	0,20	0,54	0,61	0,16

Таблиця 2

Питомі поверхні пор зразків НВМ(Б) та НВМ(Д)

Зразок	$S_{DFT}, M^2/Г$	$S_{umi}, M^2/Г$	$S_{smi}, M^2/Г$	$S_{lmm}, M^2/Г$	$S_{mi}, M^2/Г$	$S_{me+ma}, M^2/Г$
НВМ(Б)	2012	1153	753	1688	1906	205
НВМ(Д)	1950	1470	433	1807	1903	47

Зіставлення характеристик зразків показує наступне. Загальний об'єм пор буровугільного НВМ(Б) значно (на $0,31 \text{ см}^3/\text{г}$) більший ніж величина V_t у зразка НВМ(Д) за рахунок більшого об'єму мезо- і макропор (на $0,23 \text{ см}^3/\text{г}$) та мікропор (на $0,08 \text{ см}^3/\text{г}$). Це зумовлено вищим виходом летких продуктів з бурого вугілля при його термохемолізі з КОН, що веде до меншого виходу НВМ та утворення великих пор у його просторовому каркасі. Об'єми субнанопор обох зразків однакові, але їх частки в загальному об'ємі пор істотно відрізняються і становлять $\sim 50\%$ у НВМ(Б) і $\sim 70\%$ у НВМ(Д). Зразок НВМ(Д) також характеризується домінуванням ультрамікропор у мікропористому діапазоні: співвідношення V_{umi}/V_{smi} становить ~ 2 , тоді як у зразка НВМ(Б) – $0,9$. Це відображається і на величинах питомої поверхні різних пор (табл. 2). Питома поверхня ультрамікропор S_{umi} зразка НВМ(Д) приблизно в 1,3 рази більша, хоча поверхня мікропор S_{mi} обох матеріалів однакова. Майже однакова і загальна питома поверхня S_{DFT} . Тобто, при активації довгополуменевого вугілля утворюється НВМ з більш розвинутою субнанопористістю за рахунок домінуючого утворення ультрамікропор ($D \leq 0,7 \text{ нм}$).

Кінетика адсорбції. Наведені на рис. 1 та 2 кінетичні криві адсорбції зареєстровані при однаковій початковій концентрації обраних речовин $C_{AD(0)} = 5 \text{ ммоль/л}$ та показують, що адсорбційні рівноваги досягаються за 2–4 год залежно від природи адсорбату. Кінетичні дані апроксимовано моделями I-го порядку, II-го порядку та внутрішньочасткової дифузії. Кінетика адсорбції обраних сполук зразками НВМ(Б) та НВМ(Д) погано апроксимується моделлю першого порядку: коефіцієнти детермінації варіюються в межах $R^2 = 0,723\text{--}0,942$.

Для опису поглинання адсорбатів краще підходить кінетична модель другого порядку, за якою розраховано суцільні лінії на рис. 1 і 2. Ця модель стверджує, що швидкість адсорбції лімітується взаємодією адсорбату з поверхневими адсорбційними центрами [23], а не дифузією в пористу систему НВМ. Лінеаризацією в координатах « $(t/A_{AD}) - t$ » розраховано величини максимальної ємності $A_{AD(m)}$ та константи k_2 , які наведено в табл. 3.

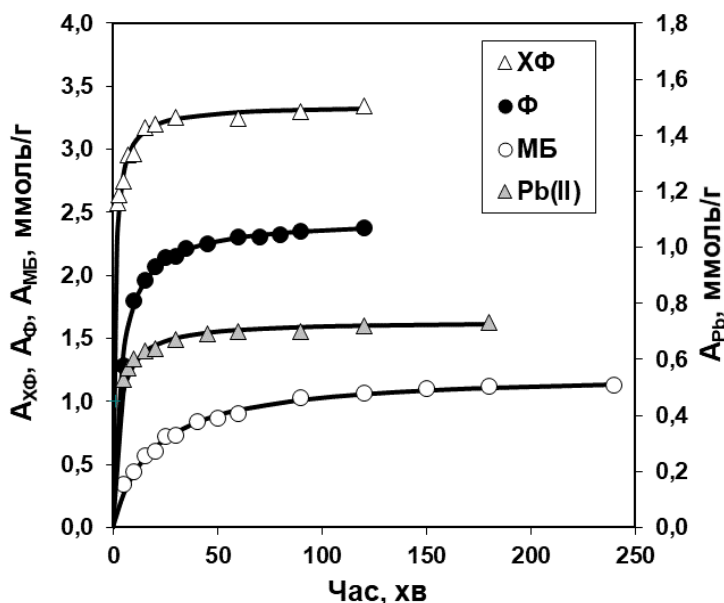


Рис. 1. Кінетика адсорбції зразком НВМ(Б)

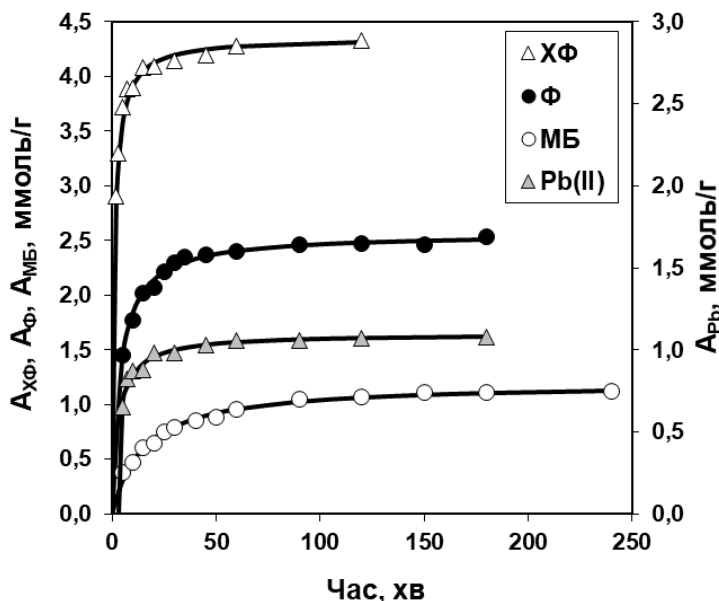


Рис. 2. Кінетика адсорбції зразком НВМ(Д)

Таблиця 3

Параметри кінетичної моделі першого порядку адсорбції зразками НВМ(Б) та НВМ(Д)

Зразок	Параметр	Адсорбат			
		Ф	ХФ	МБ	Рb(II)
НВМ(Б)	$A_{Ад(m)}$, ммоль/г	2,451	3,350	1,219	0,736
	$k_2 \times 10^2$, г/ммоль·хв	10,3	29,7	4,36	50,2
	$A_{Ад(1)}$, ммоль/г	0,495	1,672	0,062	0,199
	$A_{Ад(1)}/A_{Ад(m)}$, %	20,2	49,9	7,5	27,0
	$A_{Ад(s)}$, мкмоль/м ²	1,22	1,67	0,56	0,36
	R^2	0,998	0,999	0,998	0,999
НВМ(Д)	$A_{Ад(m)}$, ммоль/г	2,561	4,359	1,200	1,097
	$k_2 \times 10^2$, г/ммоль·хв	9,81	20,31	5,56	30,97
	$A_{Ад(1)}$, ммоль/г	0,514	2,050	0,075	0,278
	$A_{Ад(1)}/A_{Ад(m)}$, %	20,1	47,0	6,3	25,3
	$A_{Ад(s)}$, мкмоль/м ²	1,31	2,22	0,62	0,56
	R^2	0,997	0,999	0,998	0,993

Аналіз значень коефіцієнтів рівняння II-го порядку показує наступне. Найбільші адсорбційні ємності НВМ виявляються при поглинанні ХФ, найменші – при адсорбції катіонів свинцю. Величини $A_{Ад(m)}$ розрізняються для різних речовин у 4,0–4,6 рази та для обох зразків НВМ зростають у ряді адсорбатів $Pb(II) < МБ < Ф < ХФ$. Значення констант k_2 відповідають іншому ряду $МБ < Ф < ХФ < Рb(II)$, а величини k_2 для різних адсорбатів відрізняються в 11,5 рази для НВМ(Б) та в 5,6 рази для НВМ(Д). Порівняння отриманих (табл. 3) та даних літератури [15, 16, 26-28] показує, що зразки НВМ(Б) та НВМ(Д) характеризуються досить високими адсорбційними ємностями за всіма адсорбатами. Більшою мірою це стосується поглинання фенольних сполук: адсорбційні ємності за фенолом та ХФ знаходяться у верхній межі інтервалу опублікованих значень [19, 26].

Уявлення про швидкість адсорбції зразками НВМ дає співставлення величин $A_{Ад(1)}$ (табл. 3), які розраховано з рівняння другого порядку при часі адсорбції $\tau = 1$ хв. Цей параметр вперше запропоновано в роботі [29] з метою оцінки швидкості поглинання в початковий період адсорбції. Судячи з величин $A_{Ад(1)}$, найбільша початкова швидкість спостерігається при адсорбції ХФ, найменша – при адсорбції МБ. Відмінність у чисельних значеннях швидкостей

для різних адсорбатів значна – у 27 разів для обох зразків НВМ. Відповідно, співвідношення $A_{Ад(1)}/A_{Ад(m)}$ показує ефективність поглинання адсорбатів зразками НВМ у початковий період. З даних табл. 3 видно, що мінімальну ефективність зразки НВМ показують при адсорбції МБ (6,3–7,5% від величини $A_{МБ(m)}$), а максимальну – при адсорбції ХФ: за першу хвилину процесу поглинається близько половини від максимальної кількості адсорбованої сполуки.

Обидва зразки НВМ адсорбують ХФ у більшій кількості та з більшою швидкістю ніж фенол. Подібний ефект виявлено при адсорбції фенольних сполук зразками НВМ, отриманих термопрограмованою активацією викопного вугілля [19]. Якщо швидкість адсорбції визначається дифузією, можна було очікувати меншу швидкість поглинання ХФ, оскільки розміри молекули ХФ більші і їхній транспорт до мікропористої структури більш ускладнений. Отримані дані (табл. 3) свідчать про протилежне: адсорбція ХФ обома зразками перебігає значно швидше – в 3,4–4,0 рази, судячи з порівняння величин $A_{Ф(1)}$ та $A_{ХФ(1)}$. Це є додатковим підтвердженням того, що швидкість адсорбції зразками НВМ(Б) та НВМ(Д) лімітується взаємодією з поверхневими адсорбційними центрами, тобто фізичною сорбцією та хемосорбцією.

Зазвичай кінетичні дані додатково апроксимують моделлю внутрішньочасткової дифузії (3) для виявлення процесів, які лімітують швидкість адсорбції. Як приклад на рис. 3 показано застосування цієї моделі для зразка НВМ(Д). Буровугільний зразок – НВМ(Б) показує дуже схожу картину; відмінності полягають лише в чисельних значеннях коефіцієнтів, які зведено в табл. 4. Ця модель передбачає наступне: 1) якщо дифузія всередину часток НВМ є визначальною стадією, то залежність адсорбційної ємності $A_{Ад}$ від $\tau^{0,5}$ проходить через початок координат і величина $C_{d1} = 0$; 2) наявність декількох лінійних ділянок свідчить про присутність різних механізмів адсорбції [24]. Для зразків НВМ(Б) та НВМ(Д) залежності $A_{Ад}$ від $\tau^{0,5}$ показують дві лінійні ділянки, а перші з них не проходять через початок координат ($C_{d1} > 0$), що додатково підтверджує відсутність дифузійних обмежень у початковий період адсорбції.

Звернемо увагу, що адсорбція МБ характеризується малими величинами C_{d1} , особливо $C_{d1} = 0,06$ ммоль/г для НВМ(Б), отже швидкість поглинання цього адсорбату може лімітуватися дифузією. До того ж, порівняно з іншими адсорбатами молекули МБ мають значно більші розміри, що ускладнює їх транспортування до мікропористої структури НВМ. Для інших адсорбатів такі транспортні обмеження відсутні.

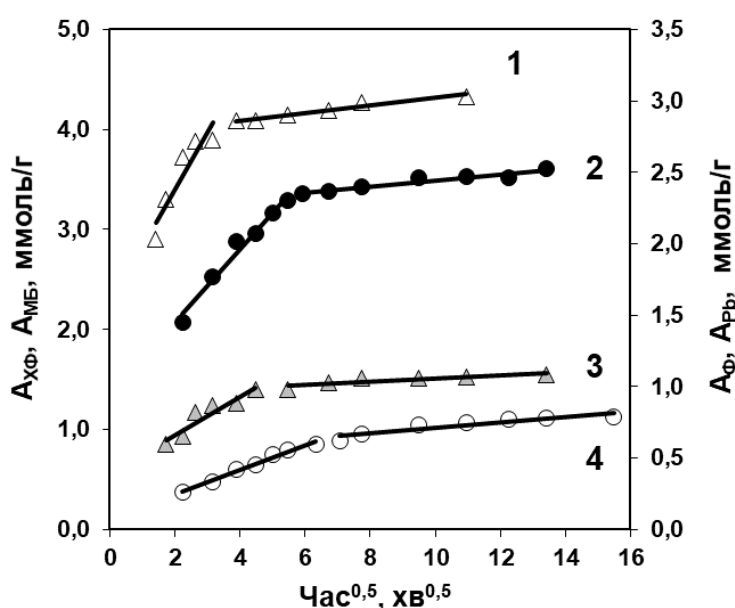


Рис. 3. Застосування моделі внутрішньочасткової дифузії для адсорбції зразком НВМ(Д): 1 – ХФ, 2 – Ф, 3 – Рb(II), 4 – МБ

Таблиця 4

Параметри моделі внутрішньочасткової дифузії

Зразок	Адсорбат	Параметри					
		k_{d1} , ммоль/Г·хв ^{0,5}	k_{d2} , ммоль/Г·хв ^{0,5}	C_{d1} , ммоль/Г	C_{d2} , ммоль/Г	R^2_{d1}	R^2_{d2}
НВМ(Б)	Ф	0,300	0,039	0,726	1,974	0,914	0,922
	ХФ	0,244	0,019	2,230	3,120	0,965	0,89
	МБ	0,127	0,034	0,060	0,651	0,976	0,901
	Pb(II)	0,060	0,009	0,406	0,618	0,964	0,869
НВМ(Д)	Ф	0,256	0,021	0,937	2,232	0,973	0,916
	ХФ	0,570	0,038	2,265	3,941	0,857	0,945
	МБ	0,123	0,027	0,107	0,751	0,985	0,818
	Pb(II)	0,134	0,011	0,395	0,952	0,891	0,721

Ізотерми адсорбції зразками НВМ(Б) та НВМ(Д) наведено на рис. 4 і 5. Для їх апроксимації застосовано моделі Ленгмюра (4) і Фрейндліха (5), які найчастіше використовуються для процесів поглинання обраних адсорбатів з водних середовищ. З лінеаризованих форм цих моделей розраховано значення коефіцієнтів рівняння Ленгмюра (в координатах « $(C_{AD(e)} / A_{AD(e)} - C_{AD(e)})$ ») та Фрейндліха (в координатах « $(\ln A_{AD(e)} - \ln C_{AD(e)})$ »), які наведено в табл. 5.

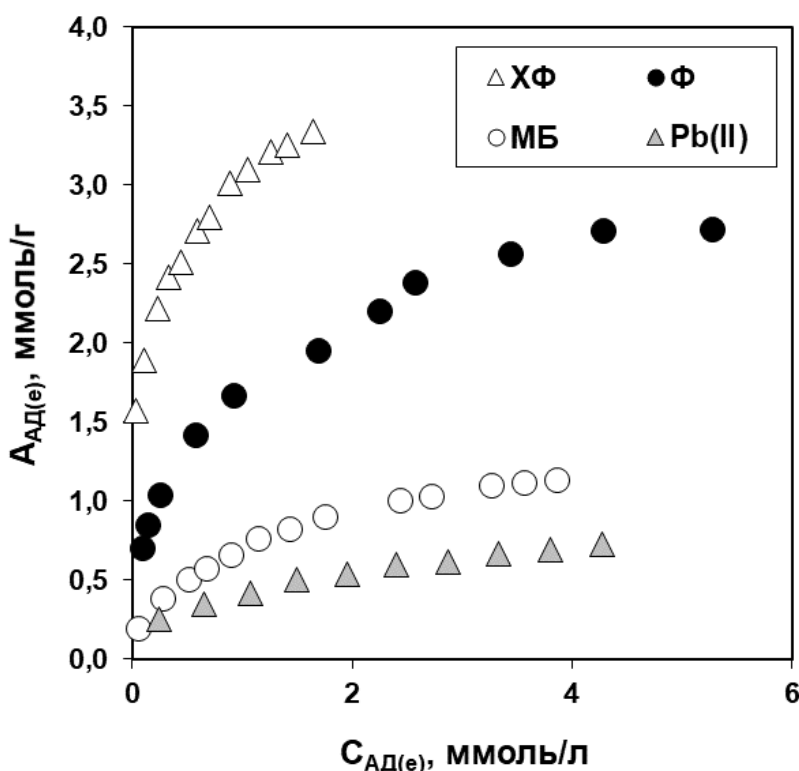


Рис. 4. Ізотерми адсорбції зразком НВМ(Б)

Модель Ленгмюра стверджує, що поверхня НВМ є хімічно однорідною і максимальна адсорбційна ємність відповідає насиченому моношару адсорбату $A_{AD(L)}$. Модель Фрейндліха передбачає багатозарову адсорбцію на хімічно неоднорідній поверхні, яка містить різні за активністю адсорбційні центри. Коефіцієнт $1/n$ враховує неоднорідність поверхні, що виражається у різних величинах енергії взаємодії адсорбційних центрів та молекул адсорбату. За умови $0 < 1/n < 1$ адсорбція сприятлива, при $1/n > 1$ процес адсорбції не вигідний [25].

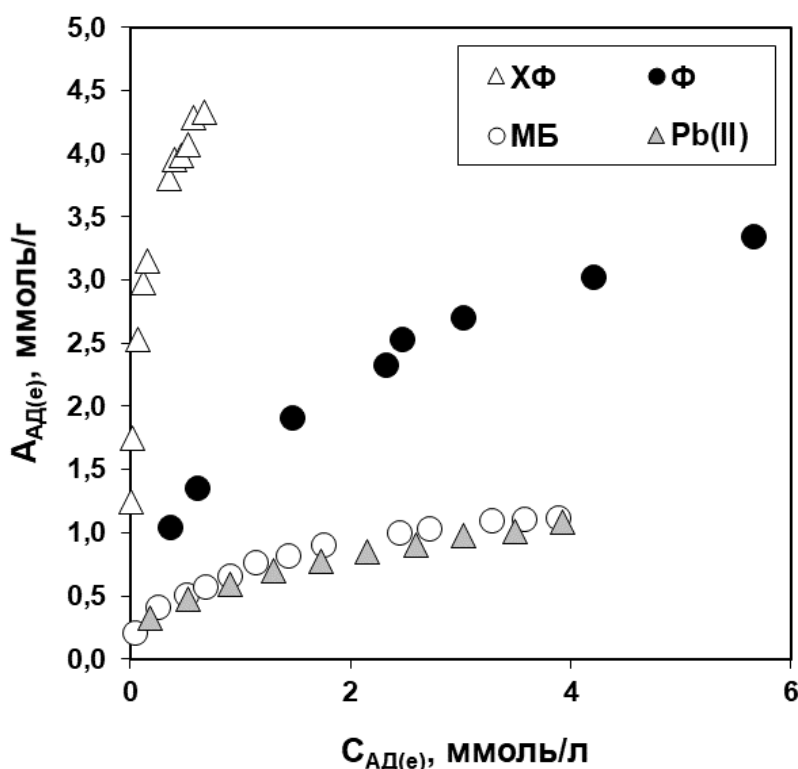


Рис. 5. Ізотерми адсорбції зразком НВМ(Д)

Таблиця 5

Параметри моделей ізотерм адсорбції зразками НВМ(Б) та НВМ(Д)

Зразок	Модель	Параметр	Адсорбат			
			Ф	ХФ	МБ	Рb(II)
НВМ(Б)	Ленгмюра	$A_{Ад(L)}$, ммоль/г	2,965	3,514	1,337	0,933
		$k_{Ад(L)}$, л/ммоль	1,76	7,67	1,28	0,82
		R^2	0,990	0,994	0,987	0,993
	Фрейндліха	$k_{Ад(F)}$, $(ммоль/г)(л/ммоль)^{1/n}$	1,65	3,03	0,67	0,42
		$1/n$	0,348	0,207	0,435	0,353
		R^2	0,994	0,998	0,995	0,986
НВМ(Д)	Ленгмюра	$A_{Ад(L)}$, ммоль/г	4,187	4,484	1,296	1,458
		$k_{Ад(L)}$, л/ммоль	0,66	22,30	1,45	0,76
		R^2	0,987	0,994	0,981	0,988
	Фрейндліха	$k_{Ад(F)}$, $(ммоль/г)(л/ммоль)^{1/n}$	1,64	4,94	0,69	0,62
		$1/n$	0,423	0,255	0,381	0,378
		R^2	0,995	0,997	0,995	0,993

Обидві моделі описують ізотерми з близькими похибками, але модель Фрейндліха апроксимує з більшими коефіцієнтами детермінації. Це є наслідком того, що досліджені зразки НВМ мають неодноріднішу поверхню внаслідок імпульсного («вибухоподібного») утворення летких продуктів при тепловому ударі.

Величини $A_{Ад(L)}$, які відповідають насиченому шару адсорбата, розрізняються для різних речовин у 4,0–4,5 рази і для обох зразків НВМ зростають у тому ж ряду адсорбатів, що і значення $A_{Ад(m)}$: Рb(II) < МБ < Ф < ХФ. Такий самий ряд виконується для констант $k_{Ад(L)}$ зразка НВМ(Б). Для зразка НВМ(Д) зареєстровано іншу послідовність величин $k_{Ад(L)}$

($\Phi < \text{Pb(II)} < \text{МБ} < \text{ХФ}$) з найменшою константою для фенолу ($k_{\text{Ф(L)}} = 0,66$ л/ммоль). Константи для НВМ(Б) відрізняються для різних адсорбатів у 9,4 рази, для НВМ(Д) – у 33,8 рази, тобто адсорбційна активність НВМ з довгополуменевого вугілля більш чутлива до природи адсорбату.

Порівняння параметрів адсорбції для двох зразків НВМ показує наступне.

Ємності за фенолом та МБ практично однакові; константи k_2 близькі. Зразок НВМ(Д) адсорбує більшу кількість ХФ (в 1,3 рази); константа k_2 – в 1,5 рази більша. Цей самий зразок поглинає більше катіонів свинцю (в 1,2 рази), хоча константа k_2 менша (в 1,6 рази). Для всіх адсорбатів питомі адсорбційні ємності $A_{\text{Ад(S)}}$ зразка НВМ(Д) більші, ніж у НВМ(Б). Для Φ та МБ таке перевищення невелике, а для ХФ і Pb(II) більше і складає 1,33 (ХФ) та 1,55 (Pb). Більша поверхнева концентрація адсорбованих речовин ХФ та Pb(II) у зразка НВМ(Д) свідчить про наявність додаткових маршрутів їх взаємодії, яка зміщує адсорбційну рівновагу. Також ймовірно, що НВМ(Д) має додаткову кількість адсорбційних центрів, які активні тільки по відношенню до ХФ та Pb(II) . Це може бути наслідком структурних відмінностей двох НВМ, зокрема різної кількості функціональних груп (іонний обмін з катіонами свинцю) та графенових фрагментів просторової структури НВМ (π -сорбція Pb(II) та ХФ) [16, 30]. Судячи з величин $A_{\text{Ад(1)}}$, швидкість адсорбції фенолу обома матеріалами приблизно однакова (табл. 3). Інші адсорбати поглинаються зразком НВМ(Д) швидше: ХФ у 1,22 рази; МБ у 1,21 рази; катіони Pb(II) у 1,40 рази. До того ж, у нього розвиненіша субнанопориста поверхня (табл. 2) і приблизно в 2 рази більший вихід. Отже, при однаковій загальній площі поверхні, зразок НВМ(Д) як адсорбент є ефективнішим ніж матеріал НВМ(Б) з бурого вугілля.

Висновки.

1. Вперше досліджено адсорбцію фенолу (Φ), 4-хлорфенолу (ХФ), барвника метиленового блакитного (МБ) та катіонів свинцю з водних розчинів (25°C) нанопористими вуглецевими матеріалами (НВМ), які утворюються з бурого вугілля (НВМ(Б)) та довгополуменевого вугілля (НВМ(Д)) у новому процесі – лужній активації з тепловим ударом.

2. Адсорбційна рівновага досягається за 2 – 4 години залежно від адсорбату. Кінетика адсорбції підпорядковується рівнянню II-го порядку, а розраховані з нього максимальні адсорбційні ємності збільшуються в ряду $\text{Pb(II)} < \text{МБ} < \Phi < \text{ХФ}$ і знаходяться в межах 0,736–3,350 ммоль/г для НВМ(Б) та 1,097–4,359 ммоль/г для НВМ(Д).

3. Початкова швидкість поглинання є найбільшою при адсорбції ХФ (1,672 та 2,050 ммоль/г·хв), найменша – при адсорбції МБ (0,062 та 0,075 ммоль/г·хв). Швидкість адсорбції лімітується взаємодією молекул з поверхневими адсорбційними центрами, а не дифузією до пористої структури НВМ.

4. Ізотерми адсорбції апроксимуються моделями Ленгмюра ($R^2 = 0,981\text{--}0,994$) та Фрейндліха ($R^2 = 0,986\text{--}0,998$) з близькою похибкою. Розраховані з моделі Ленгмюра ємності насичених шарів адсорбатів збільшуються в ряді $\text{Pb(II)} < \text{МБ} < \Phi < \text{ХФ}$. Модель Фрейндліха, яка передбачає хімічно неоднорідну поверхню адсорбенту, застосовується краще. Це, ймовірно, є наслідком того, що хімічна будова адсорбційних центрів НВМ є більш різноманітною через «вибухоподібне» утворення летких продуктів при тепловому ударі.

5. Введення теплового удару формує НВМ з більш розвиненою пористою структурою без використання додаткових кількостей активанту (КОН). Застосування отриманих НВМ найбільш ефективно в процесах адсорбційного очищення водних середовищ від фенольних сполук.

Подальші дослідження, пов'язані з НВМ на основі викопного вугілля, будуть спрямовані на дослідження інших практичних застосувань, зокрема, як електродних матеріалів для суперконденсаторів-іоністорів, адсорбентів для зберігання природного газу та водню, а також для уловлювання діоксиду вуглецю як парникового газу.

References

1. Bora, M., Bhattacharjya, D., Saikia, B. K. (2021). Coal-derived activated carbon for electrochemical energy storage: status on supercapacitor, Li-Ion battery, and Li-S battery applications. *Energy Fuels*, Vol. 35, Iss. 22, P. 18285–18307. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02518>.
2. Kumar, K. V., Preuss, K., Titirici, M.-M., Rodríguez-Reinoso, F. (2017). Nanoporous materials for the onboard storage of natural gas. *Chem. Rev.*, Vol. 117, Iss. 3, P. 1796–1825. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00505>.
3. So, S. H., Lee, S., Mun, J., Rho, J., Park, C. R. (2023). What induces the dense storage of hydrogen of liquid- or solid-like density levels in carbon nanopores with sub-1 nm diameters? *Carbon*, Vol. 204, P. 594–600. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.12.057>.
4. Malini, K., Selvakumar, D., Kumar, N. S. (2023). Activated carbon from biomass: Preparation, factors improving basicity and surface properties for enhanced CO₂ capture capacity – A review. *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 67, Art. 102318. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102318>.
5. Zhao, C., Ge, L., Mai, L., Li, X., Chen, S., Li, Q., Li, S., Yao, L., Wang, Y., Xu, C. (2023). Review on coal-based activated carbon: preparation, modification, application, regeneration, and perspectives. *Energy Fuels*, Vol. 37, Iss. 16, P. 11622–11642. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c01866>.
6. Singh, G., Ruban, A. M., Geng, X., Vinu, A. (2023). Recognizing the potential of K-salts, apart from KOH, for generating porous carbons using chemical activation. *Chem. Eng. J.*, Vol. 451, Iss. 4, Art. 139045. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139045>.
7. Kucherenko, V. O., Tamarkina, Yu. V., Popov, A. F. (2016). Luzhna actyvatsiya z teplovym udarom – novyi sposib otrymannya nanoporuvatyh vygletsevyh materialiv [Thermal-shock alkali activation as a new method of the preparation of nanoporous carbon adsorbents]. *Dopovidi Natsional'noi Akademii Nauk Ukrainy = Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 12, 74–81. DOI: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.12.074> [in Ukrainian].
8. Sabierova, V. A., Tamarkina, Yu. V., Kucherenko, V. A. (2021). Efficiency of thermal shock in the thermal alkaline conversion of fossil coals into nanoporous materials. *Solid Fuel Chemistry*, Vol. 55, No. 2, P. 110–116. DOI: <https://doi.org/10.3103/S0361521921020075>.

Література

1. Bora M., Bhattacharjya D., Saikia B. K. Coal-derived activated carbon for electrochemical energy storage: status on supercapacitor, Li-Ion battery, and Li-S battery applications. *Energy Fuels*. 2021. Vol. 35. Iss. 22. P. 18285–18307. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02518>.
2. Kumar K. V., Preuss K., Titirici M.-M., Rodríguez-Reinoso F. Nanoporous materials for the onboard storage of natural gas. *Chem. Rev.* 2017. Vol. 117. Iss. 3. P. 1796–1825. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00505>.
3. So S. H., Lee S., Mun J., Rho J., Park C. R. What induces the dense storage of hydrogen of liquid- or solid-like density levels in carbon nanopores with sub-1 nm diameters? *Carbon*. 2023. Vol. 204. P. 594–600. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.12.057>.
4. Malini K., Selvakumar D., Kumar N. S. Activated carbon from biomass: Preparation, factors improving basicity and surface properties for enhanced CO₂ capture capacity – A review. *Journal of CO₂ Utilization*. 2023. Vol. 67. Art. 102318. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102318>.
5. Zhao C., Ge L., Mai L., Li X., Chen S., Li Q., Li S., Yao L., Wang Y., Xu C. Review on coal-based activated carbon: preparation, modification, application, regeneration, and perspectives. *Energy Fuels*. 2023. Vol. 37. Iss. 16. P. 11622–11642. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c01866>.
6. Singh G., Ruban A.M., Geng X., Vinu A. Recognizing the potential of K-salts, apart from KOH, for generating porous carbons using chemical activation. *Chem. Eng. J.* 2023. Vol. 451, Iss. 4. Art. 139045. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139045>.
7. Кучеренко В. О., Тамаркіна Ю. В., Попов А. Ф. Лужна активація з тепловим ударом – новий спосіб отримання нанопоруватих вуглецевих адсорбентів. *Доповіді НАН України*. 2016. № 12. С. 74–81. DOI: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.12.074>.
8. 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 Chemistry*. 2021. Vol. 55, No. 2. P. 110–116.

9. Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Portet, C., Simon, P., Taberna, P. L. (2006). Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science*, Vol. 313, Iss. 5794, P. 1760–1763. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1132195>.
10. Jiang, Y., Chen, J., Zeng, Q., Zou, Z., Li, J., Zeng, L., Sun, W., Li, C. M. (2022). Facile method to produce sub-1 nm pore-rich carbon from biomass wastes for high performance supercapacitors. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 612, P. 213–222. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.144>.
11. Guerrero, J. V., Burrow, J. N., Eichler, J. E., Rahman, M. Z., Namireddy, M. V., Friedman, K. A., Coffman, S. S., Calabro, D. C., Mullins, C. B. (2020). Evaluation of two potassium-based activation agents for the production of oxygen- and nitrogen-doped porous carbons. *Energy Fuels*, Vol. 34, Iss. 5, P. 6101–6112. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00427>.
12. Zhang, Y., Peng, J., Feng, G., Presser, V. (2021). Hydration shell energy barrier differences of sub-nanometer carbon pores enable ion sieving and selective ion removal. *Chem. Eng. J.*, Vol. 419, Art. 129438. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129438>.
13. Kucherenko, V. A., Tamarkina, Yu. V., Sabierova, V. A. (2020). Formation of the Porous Structure of Fossil Coals upon Alkaline Activation with Thermal Shock. *Solid Fuel Chemistry*, Vol. 54, Iss. 2, P. 79–86. DOI: <https://doi.org/10.3103/S0361521920020068>.
14. Kowalczyk, P., Deditius, A., Ela W. P., Wiśniewski, M., Gauden, P. A., Terzyk, A. P., Furmaniak, S., Włoch, J., Kaneko, K., Neimark, A. V. (2018). Super-sieving effect in phenol adsorption from aqueous solutions on nanoporous carbon beads. *Carbon*, Vol. 135, P. 12–20. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.063>.
15. Chen, C., Geng, X., Huang, W. (2017). Adsorption of 4-chlorophenol and aniline by nanosized activated carbons. *Chem. Eng. J.*, Vol. 327, P. 941–952. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.183>.
16. Jasri, K., Abdulhameed, A. S., Jawad, A. H., Al Othman, Z. A., Yousef, T. A., Duaij, O. K. (2023). Mesoporous activated carbon produced from mixed wastes of oil palm frond and palm kernel shell using microwave radiation-assisted K₂CO₃ activation for methylene blue dye
- DOI: <https://doi.org/10.3103/S0361521921020075>.
9. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science*. 2006. Vol. 313, Iss. 5794. P. 1760–1763. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1132195>.
10. Jiang Y., Chen J., Zeng Q., Zou Z., Li J., Zeng L., Sun W., Li C. M. Facile method to produce sub-1 nm pore-rich carbon from biomass wastes for high performance supercapacitors. *J. Colloid Interface Sci.* 2022. Vol. 612. P. 213–222. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.144>.
11. Guerrero J. V., Burrow J. N., Eichler J. E., Rahman M. Z., Namireddy M. V., Friedman K. A., Coffman S. S., Calabro D. C., Mullins C. B. Evaluation of two potassium-based activation agents for the production of oxygen- and nitrogen-doped porous carbons. *Energy Fuels*. 2020. Vol. 34, Iss. 5. P. 6101–6112. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00427>.
12. Zhang Y., Peng J., Feng G., Presser V. Hydration shell energy barrier differences of sub-nanometer carbon pores enable ion sieving and selective ion removal. *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 419. Art. 129438. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129438>.
13. Kucherenko V. A., Tamarkina Yu. V., Sabierova V. A. Formation of the porous structure of fossil coals upon alkaline activation with thermal shock. *Solid Fuel Chemistry*. 2020. Vol. 54, Iss. 2. P. 79–86. DOI: <https://doi.org/10.3103/S0361521920020068>.
14. Kowalczyk P., Deditius A., Ela W. P., Wiśniewski M., Gauden P.A., Terzyk A. P., Furmaniak S., Włoch J., Kaneko K., Neimark A. V. Super-sieving effect in phenol adsorption from aqueous solutions on nanoporous carbon beads. *Carbon*. 2018. Vol. 135. P. 12–20. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.063>.
15. 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.183>.
16. Jasri K., Abdulhameed A. S., Jawad A. H., Al Othman Z. A., Yousef T. A., Duaij O. K. Mesoporous activated carbon produced from mixed wastes of oil palm frond and palm kernel shell using microwave radiation-assisted

- removal: Optimization by response surface methodology. *Diamond and Related Materials*, Vol. 131, Art. 109581. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109581>.
17. Ghorbani, M., Seyedin, O., Aghamohammadhassan, M. (2020). Adsorptive removal of lead (II) ion from water and wastewater media using carbon-based nanomaterials as unique sorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, Vol. 254, Art. 109814. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109814>.
18. Tamarkina, Yu. V., Anishchenko, V. M., Redko, A. M., Kucherenko, V. O. (2020). 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 = Chemistry, physics and surface technology*, Vol. 11, Iss. 2, P. 175–189. DOI: <https://doi.org/10.15407/hftp11.02.175> [in Ukrainian].
19. Tamarkina, Yu. V., Anishchenko, V. M., Redko, A. M., Kucherenko, V. O. (2022). Aktyvovane luhom vykopne vugillya. Mikroporysta struktura ta zdatnist adsorbuvaty fenolni spoluky [Alkali activated coals. Microporous structure and capability to adsorb phenol compounds]. *Khimiya, Phisyka i Tekhnologiya Poverkhni = Chemistry, physics and surface technology*, Vol. 13, Iss. 1, P. 111–124. DOI: <https://doi.org/10.15407/hftp13.01.111> [in Ukrainian].
20. Jagiello, J., Olivier J.P. (2013). 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon*, Vol. 55, P. 70–80. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.011>.
21. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, Vol. 87, Iss. 9–10, P. 1051–1069. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
22. Redko, A. V., Tamarkina, Yu. V., Redko, A. M., Frolova, I. B., Kucherenko, V. O. (2023). Spriamovanist zmin porystoi struktury i adsorbtsiinoi zdatnosti pry topokhimichnomu okysneni aktyvovanoho luhom vykopnogo vugillya [Direction of changes in porous structure and adsorption capacity during topochemical oxidation of alkali-activated fossil coal]. *Pytannya Khimii Khim. Tekhnol. = Questions of chemistry and chemical technology*, No. 2, P. 127–136 [in Ukrainian].
- K₂CO₃ activation for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology. *Diamond and Related Materials*. 2023. Vol. 131. Art. 109581. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109581>.
17. 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. *Journal of Environmental Management*. 2020. Vol. 254. Art. 109814. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109814>.
18. 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. DOI: <https://doi.org/10.15407/hftp11.02.175>.
19. Тамаркіна Ю. В., Аніщенко В. М., Редько А. М., Кучеренко В. О. Активоване лугом викопне вугілля. Мікропориста структура та здатність адсорбувати фенольні сполуки. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2022. Т. 13, № 1. С. 111–124. DOI: <https://doi.org/10.15407/hftp13.01.111>.
20. 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.011>.
21. 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. Vol. 87. Iss. 9–10. P. 1051–1069. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
22. Редько А. В., Тамаркіна Ю. В., Редько А. М., Фролова І. Б., Кучеренко В. О. Спрямованість змін пористої структури і адсорбційної здатності при топохімічному окисненні активованого лугом викопного вугілля. *Питання хімії та хімічної технології*. 2023. № 2. Р. 127–136.

23. Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, Vol. 1, Art. 100032. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>.
24. Wang, J., Guo, X. (2022). Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. *Chemosphere*, Vol. 309, Art. 136732. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136732>.
25. Al-Ghouti, M. A., Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 393, Art. 122383. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
26. Ahmed, M. J., Theydan, S. K. (2013). Adsorption of p-chlorophenol onto microporous activated carbon from Albizia lebbeck seed pods by one-step microwave assisted activation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 100, P. 253–260. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.008>.
27. Mbarki, F., Selmi, T., Kesraoui, A., Seffen, M. (2022). Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H₃PO₄, ZnCl₂ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. *Industrial Crops and Products*, Vol. 178, Art. 114546. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114546>.
28. Ghorbani, M., Seyedin, O., Aghamohammadhassan, M. (2020). Adsorptive removal of lead (II) ion from water and wastewater media using carbon-based nanomaterials as unique sorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, Vol. 254, Art. 109814. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109814>.
29. Wu, F.-C., Wu, P.-H., Tseng, R.-L., Juang, R.-S. (2011). Preparation of novel activated carbons from H₂SO₄-pretreated corncob hulls with KOH activation for quick adsorption of dye and 4-chlorophenol. *J. Environ. Manage.*, Vol. 92, Iss. 3, P. 708–713. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.003>.
30. Mahadevi, A. S., Sastry, G. N. (2013). Cation- π Interaction: Its Role and Relevance in Chemistry, Biology, and Material Science. *Chem. Rev.*, Vol. 113, Iss. 3, P. 2100–2138. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr300222d>.
23. Revellame E. D., Fortela D. L., Sharp W., Zappi M. E. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*. 2020. Vol. 1. Art.100032. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>.
24. Wang J., Guo X. Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. *Chemosphere*. 2022. Vol. 309. Art. 136732. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136732>.
25. Al-Ghouti M. A., Da'ana D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 393. Art. 122383. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
26. Ahmed M. J., Theydan S. K. Adsorption of p-chlorophenol onto microporous activated carbon =from Albizia lebbeck seed pods by one-step microwave assisted activation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2013. Vol. 100. P. 253–260. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.008>.
27. Mbarki F., Selmi T., Kesraoui A., Seffen M. Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H₃PO₄, ZnCl₂ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. *Industrial Crops and Products*. 2022. Vol. 178. Art. 114546. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114546>.
28. 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. *Journal of Environmental Management*. 2020. Vol. 254. Art. 109814. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109814>.
29. 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. Vol. 92, Iss. 3. P. 708–713. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.003>.
30. Mahadevi A. S., Sastry G. N. Cation- π Interaction: Its Role and Relevance in Chemistry, Biology, and Material Science. *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113, Iss. 3. P. 2100–2138. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr300222d>.

SABIEROVA VIKTORIIA

PhD, Junior Researcher,
Department of Coal Chemistry,
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and
Coal Chemistry of the National Academy
of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-3780-1405>
Scopus Author ID: 57195471876
Researcher ID: AAF-1472-2020
E-mail: victoria.bondaletova@gmail.com

REDKO ANASTASIIA

Leading engineer,
Department of Coal Chemistry,
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and
Coal Chemistry of the National Academy
of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0001-9768-4020>
Scopus Author ID: 58503199300
Researcher ID: AEC-1721-2022
E-mail: redkoav0@gmail.com

TAMARKINA YULIIA

PhD, Senior Researcher,
Department of Investigation of Nucleophilic Reactions,
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and
Coal Chemistry of the National Academy
of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0002-8747-4481>
Scopus Author ID: 6507643028
Researcher ID: AAF-1498-2020
E-mail: ytamarkina@gmail.com

KUCHERENKO VOLODYMYR

Head of the Department of Coal Chemistry, PhD Hab,
Leading Researcher, Department of Coal Chemistry,
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and
Coal Chemistry of the National Academy
of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0001-7234-947X>
Scopus Author ID: 7005252259
Researcher ID: AAE-1193-2020
E-mail: V.O.Kucherenko@nas.gov.ua

SABIEROVA V. O., TAMARKINA Yu. V., REDKO A. V., KUCHERENKO V. O.

L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

**ADSORPTION PROPERTIES OF NANOPOROUS CARBON MATERIALS OBTAINED
BY ALKALINE ACTIVATION WITH THERMAL SHOCK**

Purpose. Investigation of the adsorption activity of nanoporous carbon materials (NCMs) prepared by alkali activation with thermal shock.

Methodology. The porosity characteristics of NCMs were calculated according to isotherms of low-temperature (77 K) adsorption and desorption of nitrogen (2D-NLDFT-HS method). Adsorption measurements were performed at 25°C and a constant content of NCM (1 g/l) in aqueous solutions. Adsorption kinetics data were calculated by the 1st and 2nd order models and intraparticle diffusion. Adsorption isotherms are approximated by Langmuir and Freundlich models.

Findings. It was studied the adsorption kinetics of phenol (Ph), 4-chlorophenol (CPh), methylene blue (MB) and lead cations by NCMs formed from brown coal (NCM(B)) and long-flame coal (NCM(D)) in a new process – alkaline activation with thermal shock. Kinetic data were obtained at the same initial concentration of adsorbates (5.0 mmol/l). The adsorption equilibrium was found to achieve for 2-4 hours depending on the adsorbate. The kinetics of adsorption obeys the second-order equation, and the maximum adsorption capacities increase in the series $Pb(II) < MB < \Phi < X\Phi$ and are in the range of 0.736–3.350 mmol/g for NCM(B) and 1.097–4.359 mmol/g for NCM(D). The adsorption rate is limited by the interaction of molecules with surface adsorption centers, and not by diffusion into the NCM nanoporous structure. The initial adsorption rate is highest for the adsorption of CPh (1.672 and 2.050 mmol/g·min), the lowest for the adsorption of MB (0.062 and 0.075 mmol/g·min). During the first minute, about half of the maximum amount of CPh is adsorbed. Adsorption isotherms were found to be approximated by the Langmuir ($R^2 = 0.981-0.994$) and Freundlich ($R^2 = 0.986-0.998$) models with a close errors. The capacities of saturated layers of adsorbates calculated from the Langmuir model increase in the same order as the maximum adsorption capacities. The Freundlich model, which assumes a chemically inhomogeneous adsorbent surface, is better applicable. This is probably a consequence of the fact that the chemical structure of NCM adsorption centers is more diverse due to the «explosive» formation of volatile products during thermal shock. A comparison of the adsorption parameters of the obtained NCMs with literature data allows us to evaluate the synthesized materials as effective adsorbents for purifying aqueous media from pollutants and toxic compounds.

Originality. For the first time, the adsorption of phenol, 4-chlorophenol, methylene blue dye and lead cations by NCMs samples formed from brown and long-flame coals under alkaline activation with thermal shock.

Practical value. The obtained results make it possible to evaluate the practical prospects of NCMs as adsorption materials for the purification of aquatic environments from ecotoxicants.

Keywords: nanoporous carbon materials; adsorption; phenolic compounds; methylene blue; lead cations.