

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

НАНОПОРИСТІ ВУГЛЕЦЕВІ АДСОРБЕНТИ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка Національної академії наук України
вул. Харківське шосе, 50, Київ, 02155, Україна, E-mail: victoria.bondaletova@gmail.com

Мета роботи – порівняння адсорбції фенолу (Ф) та 4-хлорфенолу (ХФ) зразками активованого вугілля (АВ) з викопного вугілля та напівпродуктів коксування (ПК).

Зразки АВ з питомою поверхнею $S_{ДФТ} = 1009\text{--}1547\text{ м}^2/\text{г}$ отримано лужною активацією при співвідношенні КОН/субстрат – 1 г/г (800 °С, 1 год). Характеристики пористості АВ розраховано за ізотермами (–196 °С) адсорбції – десорбції азоту. Адсорбційну ємність за Ф ($A_{Ф}$) та ХФ ($A_{ХФ}$) виміряно при 25 °С, вмісту АВ – 1 г/л та концентрації 5 ммоль/л. Також визначено питомі адсорбційні ємності ($A_{Ф(S)}$, $A_{ХФ(S)}$) та початкові швидкості адсорбції Ф ($V_{Ф}$) і ХФ ($V_{ХФ}$) за перші 5 хв адсорбції. Встановлено, що тип вугілля та ПК визначає пористість та адсорбційну активність АВ. Кінетика адсорбції підпорядковується моделі псевдо-другого порядку ($R^2 \geq 0.996$). Максимальні ємності складають $A_{Ф(m)} = 1.52\text{--}3.11\text{ ммоль/г}$ та $A_{ХФ(m)} = 1.63\text{--}3.87\text{ ммоль/г}$, початкові швидкості – $V_{Ф} = 0.096\text{--}0.258\text{ ммоль/г}\cdot\text{хв}$ та $V_{ХФ} = 0.107\text{--}0.607\text{ ммоль/г}\cdot\text{хв}$. Зі збільшенням $S_{ДФТ}$ значення $A_{Ф(m)}$ та $A_{ХФ(m)}$ лінійно зростають. Знайдено, що питомі ємності, які пропорційні поверхневій концентрації адсорбційних центрів (АЦ), лінійно знижуються зі зростанням $S_{ДФТ}$ для АВ з вугілля. Для АВ з ПК виявлено зворотну тенденцію. Усі зразки адсорбують ХФ краще, ніж фенол з дотриманням пропорційності $A_{ХФ(S)} = 1.455 \cdot A_{Ф(S)} - 0.456$ ($R^2 = 0.944$). Виявлено, що зростання концентрації АЦ збільшує питому швидкість адсорбції ХФ. Протилежний ефект спостерігається для фенолу – зростання концентрації АЦ знижує швидкість, що імовірно обумовлено зниженням енергії взаємодії Ф з АЦ. Показано, що АВ з низькометаморфізованого вугілля є найбільш активними адсорбентами по відношенню до фенольних сполук. ПК також покращують адсорбційні властивості, що робить їх використання перспективним для отримання АВ.

Ключові слова: вугілля, напівпродукт коксування, активування вугілля, адсорбція, фенол, 4-хлорфенол

ВСТУП

Захист навколишнього середовища від токсичних органічних сполук – одне з ключових завдань техносферної безпеки, яке вирішується уловлюванням екотоксикантів з повітряних та водних технологічних викидів. Широко поширеним методом уловлювання органічних забруднюючих речовин є адсорбція внаслідок відносної простоти процесу. Її ефективність прямо залежить від адсорбційних матеріалів, значну групу яких становлять зразки активованого вугілля (АВ). Їх отримують з різних вуглецевмісних речовин (полімерів, біомаси, карбонізаторів, викопного вугілля) методами фізичної чи хімічної активації. В даний час найбільш поширеним варіантом хімічної активації є лужна активація – термоліз суміші вихідної речовини з КОН при 700–900 °С в інертній атмосфері (N₂, Ar). Це єдиний на сьогодні метод, яким отримують нанопористі АВ з «рекордною» питомою поверхнею,

наприклад, зразки з бурого вугілля ($\leq 3036\text{ м}^2/\text{г}$) [1], кам'яного вугілля ($\leq 2440\text{ м}^2/\text{г}$) [2] та антрацитів ($\leq 3240\text{ м}^2/\text{г}$) [3]. Аналогічні за властивостями АВ утворюються також з лігніну ($\leq 3160\text{ м}^2/\text{г}$) [4], термографеніту ($\leq 3240\text{ м}^2/\text{г}$) [5], кам'яновугільного пеку ($\leq 3145\text{ м}^2/\text{г}$) [6] та бітуму ($\leq 3851\text{ м}^2/\text{г}$) [7]. Найбільше значення питомої поверхні ($S_{ВЕТ} = 4547\text{ м}^2/\text{г}$) повідомлено для АВ з карбамід-формальдегідної смоли [8]. Матеріали з такими характеристиками утворюються при використанні великих вагових співвідношень КОН/вихідна речовина ($R_{КОН}$), які зазвичай варіюються в інтервалі $R_{КОН} = 3\text{--}8\text{ г/г}$. Необхідність використання великих кількостей КОН є головним технологічним і екологічним недоліком лужної активації. Компроміс тут бачимо в отриманні АВ із використанням значно менших, а в перспективі каталітичних кількостей лугу. Але поки що такі дослідження ведуться в обмеженому обсязі внаслідок домінування

тренду на отримання АВ з максимально можливою величиною питомої поверхні.

Раніше ми отримали дві серії зразків АВ методом лужної активації при невеликому співвідношенні $R_{\text{кон}} = 1$ г/г.

Перша – АВ з викопного вугілля широкого інтервалу ступеня метаморфізму (СМ) (від низькометаморфізованого марки Д до пісного вугілля марки П), сформованих з одного і того ж палеорослинного матеріалу (пласт з геологічним індексом I_4) [9]. Головна мета – оцінити вплив СМ вугілля на характеристики одержуваних нанопористих матеріалів. Друга серія АВ отримана із сумішей вугілля Д та відходів і напівпродуктів коксування (ПК) [10], утворених у межах одного технологічного циклу переробки вугільної шихти. Дослідження цих зразків орієнтовано на рішення одночасно двох завдань – отримання адсорбентів і утилізація вугільних відходів.

Мета даної роботи – порівняння адсорбційної активності по відношенню до фенолу та 4-хлорфенолу зразків активованого вугілля, отриманих з викопного вугілля та напівпродуктів коксування методом лужної активації при невеликому співвідношенні КОН/субстрат.

Додатковим адсорбатом обрано 4-хлорфенол (ХФ), який частіше ніж фенол використовують при вивченні адсорбційної активності нанопористих матеріалів. Підвищена увага до адсорбції ХФ обумовлена тим, що він є більш шкідливим забруднювачем навколишнього середовища внаслідок високої токсичності, канцерогенності і мутагенної активності [11, 12, 13]. Основні джерела его виділення – нафтохімічні заводи, фармацевтичні підприємства, установки газифікації вугілля і інсінерації побутових відходів [14]. ХФ також може утворюватися при знезараженні хлором питної води, що містить слідові кількості фенолу [15]. Максимально допустима концентрація хлорфенолів в воді господарсько-побутового призначення – 0.5 мг/л [12], а їхній вміст у питній воді при концентраціях ≥ 0.1 мг/л робить її органолептично непридатною [15]. Отже, уловлювання хлорфенолів також важливе для захисту навколишнього середовища.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для отримання АВ з викопного вугілля (серія АВ(В)) використані наступні зразки:

довгополуменеве марки Д, газове Γ_1 і Γ_2 , жирне Ж, коксівне K_1 і K_2 , піснувато–спікливе PC_1 і PC_3 , пісне (П), які охоплюють інтервал вмісту карбону органічної вугільної речовини $C^{\text{daf}} = 80.0\text{--}91.2\%$ (daf – dry ash-free basis) [9]. Зразки позначено як АВ(В)(Х), де В – вугілля, Х – марка вугілля, наприклад, АВ(В)(Ж) – активоване вугілля, отримане з викопного вугілля марки Ж.

Другий ряд зразків АВ отримано з карбонізацій сумішей довгополуменевого вугілля Д (85 %) та ПК (15 %) [10]. Використано фуси (Ф), кислу смолку (КС) сульфатного відділення, полімери (П) бензолного відділення, кубовий залишок (КЗ) та кам'яновугільну смолу (С), а відповідні зразки АВ позначено як АВ(ПК)(Ф), АВ(ПК)(КС), АВ(ПК)(П), АВ(ПК)(КЗ), АВ(ПК)(С). Зразок АВ, отриманий з карбонізацій довгополуменевого вугілля Д, позначено АВ(ПК)(Д). Характеристики ПК та методику отримання АВ наведено раніше [16].

Усі зразки отримано в уніфікованих умовах термопрограмованої лужної активації: вагове співвідношення $R_{\text{кон}} = 1$ г/г, швидкість підйому температури 4 град/хв до температури активації 800 °С, ізотермічна витримка 1 год, газове середовище – аргон (99.996 %).

Характеристики пористої структури АВ визначено за ізотермами низькотемпературної (–196 °С) адсорбції – десорбції азоту (прилад Micromeritics ASAP 2020), які виміряно після дегазації зразків (8 год, 200 °С). За ізотермами розраховані інтегральні та диференційні залежності питомої поверхні S_{DFT} (m^2/g) та об'єму пор V (cm^3/g) 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 « $S_{\text{DFT}}-D$ » визначали об'єми ультрамікропор (V_{umi}), супермікропор (V_{smi}) та мікропор (V_{mi}); $V_{\text{mi}} = V_{\text{umi}} + V_{\text{smi}}$. Загальний об'єм пор V_t (cm^3/g) обчислювали за кількістю азоту, адсорбованого при відносному тиску $p/p_0 \sim 1.0$. 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}), 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.

Адсорбційну ємність за фенолом (A_{Φ}) або 4-хлорфенолом ($A_{X\Phi}$) визначали аналогічно методиці [20]. Наважку висушеного при 120 ± 10 °С зразка АВ (0.100 г) переносили в колбу Ерленмейєра, вводили розчин адсорбату (100 см^3) заданої початкової концентрації ($C_{\Phi(0)}$ або $C_{X\Phi(0)}$, ммоль/л) та струшували при 25 °С (200 об/хв, баняшейкер MAXTURDY-45, Daihan Scientific Co). У всіх дослідах вміст АВ в розчині адсорбату був постійним – 1 г/л. Після закінчення заданого часу τ суміш фільтрували та вимірювали оптичну щільність розчину за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 20 при довжині хвилі 270 нм (фенол) або 280 нм (4-хлорфенол). Концентрацію адсорбату 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 Ad – фенол (Φ) або 4-хлорфенол (X Φ); $C_{Ad(0)}$ та C_{Ad} – початкова і кінцева концентрації адсорбату, 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 досягну адсорбційну ємність

$A_{Ad(m)}$ за час $\tau = 3$ год при початкових концентраціях $C_{\Phi(0)} = C_{X\Phi(0)} = 5$ ммоль/л. Питому адсорбційну ємність $A_{Ad(s)}$ (мкмоль/м²) визначали як $A_{Ad(s)} = 1000 \times A_{Ad(m)} / S_{DFT}$. Величина $A_{Ad(s)}$ пропорційна концентрації поверхневих адсорбційних центрів (АЦ), активних по відношенню до обраного адсорбату.

Початкову швидкість адсорбції Φ (V_{Φ} , ммоль/г·хв) або X Φ ($V_{X\Phi}$, ммоль/г·хв) визначали експериментально як середню швидкість за перші 5 хв адсорбції. Питомі початкові швидкості (в мкмоль/м²·хв) розраховували за формулами $V_{\Phi(s)} = 1000 \cdot V_{\Phi} / S_{DFT}$ та $V_{X\Phi(s)} = 1000 \cdot V_{X\Phi} / S_{DFT}$. Дані по кінетиці адсорбції фенольних сполук апроксимували моделями псевдо-першого порядку та псевдо-другого порядку. Апроксимації виконано мінімізацією середньоквадратичного відхилення, що дає максимальний коефіцієнт детермінації R^2 .

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Параметри пористої структури АВ суттєво залежать від СМ вихідного вугілля (табл. 1). Зразки АВ з вугілля першої половини ряду метаморфізму, а саме АВ(Д) – АВ(К₁) мають відносно близькі характеристики пористості. Подальше збільшення СМ суттєво знижує величини усіх параметрів, що відповідає зменшенню хімічної активності вугілля по відношенню до КОН. Найбільш інертні вихідні речовини – антрацити утворюють АВ з слабо розвинутою пористістю ($S_{DFT} \leq 680$ м²/г). Більш детально вплив СМ на властивості цих зразків АВ розглянуто в роботі [9].

Таблиця 1. Параметри пористої структури зразків АВ з вкопного вугілля

Зразок АВ	Об'єми пор, см ³ /г				Питома поверхня пор, м ² /г			
	V_t	V_{umi}	V_{smi}	V_{mi}	S_{DFT}	S_{umi}	S_{smi}	S_{mi}
АВ(В)(Д)	0.593	0.310	0.200	0.510	1547	1116	419	1535
АВ(В)(Г ₁)	0.566	0.305	0.176	0.481	1488	1073	395	1468
АВ(В)(Г ₂)	0.520	0.272	0.158	0.430	1345	977	346	1323
АВ(В)(Ж)	0.564	0.270	0.219	0.489	1486	1008	463	1471
АВ(В)(К ₁)	0.519	0.251	0.207	0.457	1354	889	454	1343
АВ(В)(К ₂)	0.495	0.228	0.199	0.427	1142	777	355	1132
АВ(В)(ПС ₁)	0.484	0.203	0.213	0.416	1196	775	413	1188
АВ(В)(ПС ₃)	0.448	0.199	0.194	0.393	1009	706	295	1001
АВ(В)(П)	0.393	0.173	0.182	0.355	1083	767	309	1076

Таблиця 2. Параметри пористої структури зразків АВ з суміші вугілля Д та ПК

Зразок АВ	Об'єми пор, см ³ /г				Питома поверхня пор, м ² /г			
	V_t	V_{umi}	V_{smi}	V_{mi}	S_{DFT}	S_{umi}	S_{smi}	S_{mi}
АВ(ПК)(Д)	0.381	0.191	0.155	0.346	1041	677	353	1030
АВ(ПК)(Ф)	0.434	0.220	0.180	0.400	1198	779	405	1184
АВ(ПК)(КС)	0.445	0.226	0.183	0.409	1227	803	411	1214
АВ(ПК)(П)	0.493	0.249	0.221	0.470	1389	882	494	1376
АВ(ПК)(КЗ)	0.499	0.240	0.220	0.460	1358	847	496	1343
АВ(ПК)(С)	0.483	0.244	0.200	0.444	1331	866	450	1316

Зразки АВ(ПК), отримані з використанням напівпродуктів коксування, мають досить розвинену питому поверхню (табл. 2), яку можна порівняти з величинами S_{DFT} для АВ з викопного вугілля. Вона представлена переважно поверхнею мікропор, частка якої не менше $0.98S_{DFT}$. Частка поверхні ультрамікропор варіюється в межах $(0.62-0.65)S_{DFT}$.

Кінетика адсорбції ілюструється прикладами на рис. 1 для зразків з двох серій АВ, а саме АВ(В)(Д) та АВ(ПК)(П), які мають найбільшу питому поверхню. Зі збільшенням часу значення адсорбційних ємностей A_{Φ} та $A_{X\Phi}$ збільшуються і протягом приблизно 3 год сягають максимальних величин. За той же період часу досягається адсорбційна рівновага і для АВ з інших вихідних речовин, наприклад, вивчених в роботах [21, 22].

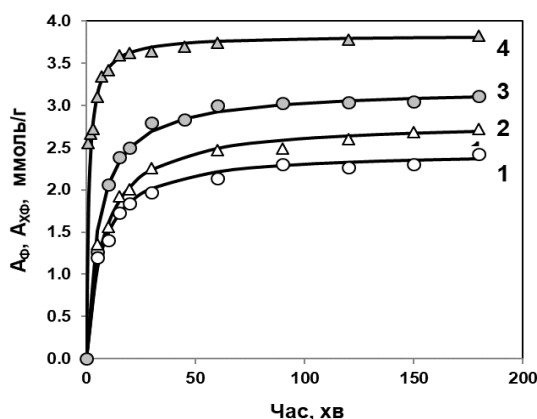


Рис. 1. Кінетика адсорбції фенолу (1, 3) та 4-хлорфенолу (2, 4) зразками АВ(ПК)(П) (1, 2) та АВ(В)(Д) (3, 4)

Модель псевдо-першого порядку погано апроксимує кінетичні криві ($R^2 = 0.68-0.91$). Для кінетики поглинання обраних адсорбатів підходить модель псевдо-другого порядку, за якої розраховано суцільні лінії на рис. 1. Ця модель постулює, що швидкість адсорбції лімітується взаємодією молекул адсорбату з АЦ на поверхні вуглецевого матеріалу [23], а не дифузією в порах. В координатах « $(t/A_{\Phi}) - t$ » та « $(t/A_{X\Phi}) - t$ » кінетичні залежності лінеаризуються ($R^2 \geq 0.996$), що дозволяє визначити величини максимальної ємності $A_{\Phi(m)}$ і $A_{X\Phi(m)}$, а також константи псевдо-другого порядку $k_{2(\Phi)}$ та $k_{2(X\Phi)}$. Для адсорбції зразком АВ(В)(Д) отримано

значення $A_{\Phi(m)} = 3.19$ ммоль/г і $k_{2(\Phi)} = 5.69 \cdot 10^{-2}$ г/ммоль·хв та $A_{X\Phi(m)} = 3.83$ ммоль/г і $k_{2(X\Phi)} = 23.1 \cdot 10^{-2}$ г/ммоль·хв. Зразок АВ(ПК)(П) характеризується наступними величинами: $A_{\Phi(m)} = 2.46$ ммоль/г, $k_{2(\Phi)} = 6.24 \cdot 10^{-2}$ г/ммоль·хв, $A_{X\Phi(m)} = 2.80$ ммоль/г, $k_{2(X\Phi)} = 4.68 \cdot 10^{-2}$ г/ммоль·хв.

Величини адсорбційних та питомих ємностей для обох серій АВ, а також початкові швидкості адсорбції наведено в табл. 3. Для всіх АВ виконується умова $A_{\Phi(m)} < A_{X\Phi(m)}$. Адсорбційна ємність за фенолом зразків АВ(В) знаходиться у досить вузькому інтервалі ($A_{\Phi(m)} = 2.50-3.11$ ммоль/г) і вище інтервалу ємностей для АВ(ПК) ($A_{\Phi(m)} = 1.52-2.46$ ммоль/г). Це ж

спостєрїгаєтьсє ї у адсорбції ХФ (табл. 3). Найбїльш активний стосовно фенольних сполук зразок це АВ(В)(Д). Він показує найбїльшї адсорбційні ємностї $A_{\Phi(m)} = 3.11$ ммоль/г і $A_{X\Phi(m)} = 3.87$ ммоль/г, що вїдповїдає ступеням вилучення адсорбатїв 62.2 та 77.4 %, вїдповїдно. Початкова швидкїсть адсорбції фенолу цим зразком

також є найбїльшою. ($V_{\Phi} = 0.258$ ммоль/г·хв), а швидкїсть адсорбції ХФ близька до максимальної (табл. 3). З серїї зразкїв АВ(ПК) найбїльш активний стосовно фенолу зразок АВ(ПК)(П), стосовно ХФ – зразок АВ(ПК)(КЗ), отриманий з використанням кубового залишку.

Таблиця 3. Адсорбційні властивостї АВ з викопого вугїлля та напївпродуктїв коксування

Зразок АВ	Адсорбція фенолу			Адсорбція 4-хлорфенолу		
	$A_{\Phi(m)}$, ммоль/г	$A_{\Phi(s)}$, мкмоль/м ²	V_{Φ} , ммоль/г·хв	$A_{X\Phi(m)}$, ммоль/г	$A_{X\Phi(s)}$, мкмоль/м ²	$V_{X\Phi}$, ммоль/г·хв
АВ(В)(Д)	3.11	2.01	0.258	3.87	2.50	0.582
АВ(В)(Г ₁)	3.07	2.06	0.226	3.77	2.54	0.607
АВ(В)(Г ₂)	2.85	2.19	0.196	3.73	2.77	0.582
АВ(В)(Ж)	2.94	1.99	0.230	3.61	2.43	0.545
АВ(В)(К ₁)	2.77	2.05	0.194	3.57	2.64	0.555
АВ(В)(К ₂)	2.55	2.23	0.150	3.36	2.94	0.502
АВ(В)(ПС ₁)	2.76	2.31	0.136	3.26	2.72	0.475
АВ(В)(ПС ₃)	2.50	2.48	0.096	3.24	3.21	0.457
АВ(В)(П)	2.58	2.38	0.102	3.19	2.88	0.449
АВ(ПК)(Д)	1.52	1.46	0.111	1.81	1.74	0.183
АВ(ПК)(Ф)	1.88	1.57	0.132	2.19	1.83	0.238
АВ(ПК)(КС)	1.58	1.29	0.151	1.63	1.33	0.107
АВ(ПК)(П)	2.46	1.77	0.119	2.80	2.02	0.272
АВ(ПК)(КЗ)	2.31	1.70	0.121	3.07	2.26	0.334
АВ(ПК)(С)	2.30	1.73	0.132	2.47	1.86	0.204

Зазвичай, зї збїльшенням питомої поверхнї АВ зростає їхня адсорбційна ємнїсть. Це також встановлено і для АВ з викопоного вугїлля (рис. 2): зї зростанням значень S_{DFT} реєструєтьсє близьке до лїнійного зростання величин $A_{\Phi(m)}$ та $A_{X\Phi(m)}$ вїдповїдно до рївнянь $A_{\Phi(m)} = 0.0011 \cdot S_{DFT} + 1.373$ ($R^2 = 0.925$) та $A_{X\Phi(m)} = 0.0012 \cdot S_{DFT} + 1.943$ ($R^2 = 0.857$). Але пропорційнїсть змїн поверхнї та ємностей не дотримуєтьсє: при збїльшеннї S_{DFT} в 1.43 рази ємнїсть за фенолом збїльшуєтьсє в 1.24 рази, а по ХФ – в 1.21 рази. Схожа картина спостєрїгаєтьсє і для серїї АВ(ПК) (рис. 2), але через великий розкид даних можна констатувати лише тенденції змїни ємностей. Особливо випадає їз ряду зразок АВ(ПК)(КС) (вїдзначений на рис. 2), який показує сутєво меншї значення $A_{\Phi(m)}$ та $A_{X\Phi(m)}$, хоча величина його питомої поверхнї знаходиться в серединї їнтервалу значень S_{DFT} для отриманих АВ (табл. 1). Цей зразок виявляє найменшу активнїсть у

процєсї адсорбції фенольних сполук. Якщо цей зразок виключити з розгляду, то для їнших п'яти зразкїв АВ(ПК) залежностї $A_{\Phi(m)}$ та $A_{X\Phi(m)}$ вїд S_{DFT} апроксимуютьсє лїнійними кореляційними рївняннями $A_{\Phi(m)} = 0.0027 \cdot S_{DFT} - 1.284$ ($R^2 = 0.992$) та $A_{X\Phi(m)} = 0.0032 \cdot S_{DFT} - 0.849$ ($R^2 = 0.851$), що передаєтьсє пунктирними лїніями на рис. 2.

Питомї ємностї $A_{\Phi(s)}$ та $A_{X\Phi(s)}$, якї пропорційнї поверхневїй концентрації адсорбційних центрїв (АЦ), їнакше змїнюютьсє їз зростанням S_{DFT} (рис. 3). Якщо прийняти, що один АЦ адсорбує одну молекулу адсорбату, то в серїї АВ(В) збїльшення питомої поверхнї супроводжуєтьсє зниженням концентрації АЦ, тобто з розвитком поверхнї при лужному термолїзї деяка кїлькїсть АЦ дезактивуєтьсє. У зразках АВ(ПК), їмовїрно, спостєрїгаєтьсє зворотна тенденція – формування поверхнї супроводжуєтьсє додатковим утворенням АЦ, активних по вїдношенню до фенольних

сполук. Порівняння питомих ємностей (табл. 3) показує, що зразки адсорбують ХФ краще, ніж фенол. При цьому дотримується пропорційність (рис. 4) відповідно до кореляційного рівняння $A_{ХФ(S)} = 1.455 \cdot A_{Ф(S)} - 0.456$ ($R^2 = 0.944$). Очевидно, що воно

справедливе тільки для дослідженого інтервалу питомих ємностей, оскільки негативне значення відрізка, що відсікається, позбавляє фізичного сенсу екстраполяцію на область малих величин $A_{Ф(S)} \leq 0.314$ ммоль/м².

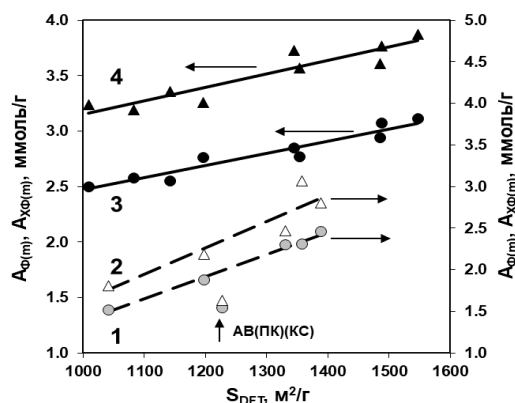


Рис. 2. Адсорбційні ємності за фенолом та 4-хлорфенолом як функції питомої поверхні: 1 – АВ(ПК), Ф, 2 – АВ(ПК), ХФ, 3 – АВ(В), Ф, 4 – АВ(В), ХФ

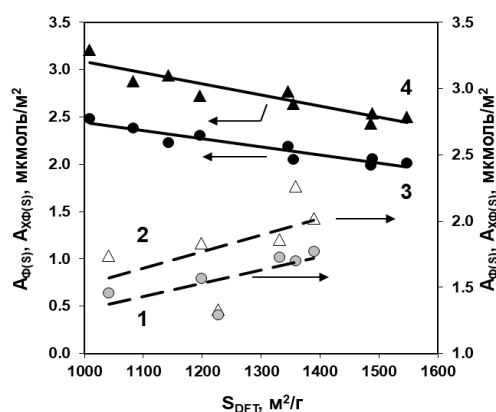


Рис. 3. Питомі ємності за фенолом та 4-хлорфенолом як функції питомої поверхні: 1 – АВ(ПК), Ф, 2 – АВ(ПК), ХФ, 3 – АВ(В), Ф, 4 – АВ(В), ХФ

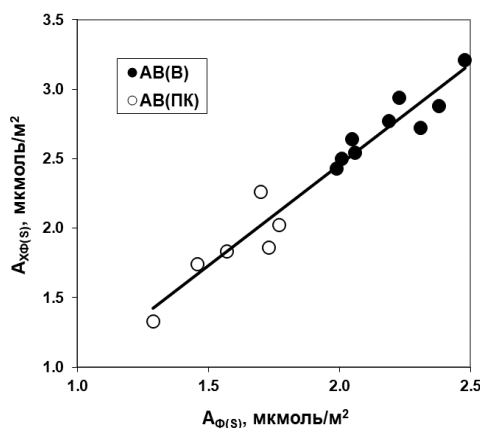


Рис. 4. Питома ємність за 4-хлорфенолом як функція питомої ємності за фенолом

Важливою характеристикою є швидкість поглинання адсорбату, яка спільно з ємністю визначає загальну ефективність застосування адсорбуючого матеріалу. Для двох серій АВ отримано суттєво різні результати. Швидкість адсорбції фенолу зразками серії АВ(В) лінійно ($R^2 = 0.972$) збільшується із зростанням питомої поверхні (рис. 5, лінія 1). Аналогічна тенденція спостерігається і для адсорбції ХФ (рис. 5, лінія 2), але розкид значень $V_{ХФ}$ більше ($R^2 = 0.809$). Для серії АВ(ПК) будь-які залежності $V_{Ф}$ та $V_{ХФ}$ від величини $S_{ДФТ}$ не виявилися внаслідок значного розкиду величин для процесу адсорбції фенолу (рис. 5, лінія 3) і особливо адсорбції ХФ, що показано білими трикутниками на рис. 5. Бачимо, що значення $V_{Ф}$ та $V_{ХФ}$ дуже чутливі до складу ПК, використаних для отримання зразків АВ(ПК).

Але поки що важко сказати, які саме характеристики ПК мають визначальний вплив на початкову швидкість адсорбції фенольних сполук.

Зіставлення величин питомих ємностей ($A_{Ф(S)}$ та $A_{ХФ(S)}$) з питомими швидкостями ($V_{Ф(S)}$ та $V_{ХФ(S)}$) адсорбції фенолу та ХФ виявило цікаві закономірності (рис. 6). Зростання значень $A_{ХФ(S)}$, тобто зростання поверхневої концентрації АЦ збільшує питому швидкість адсорбції ХФ. Відповідні кореляційні рівняння наступні: $V_{ХФ(S)} = 0.102 \cdot A_{ХФ(S)} + 0.133$ ($R^2 = 0.784$) для серії АВ(В) та $V_{ХФ(S)} = 0.162 \cdot A_{ХФ(S)} - 0.122$ ($R^2 = 0.882$) для серії АВ(ПК). Це очікуваний результат – чим більше стартове число вільних АЦ, то вище початкова швидкість адсорбції.

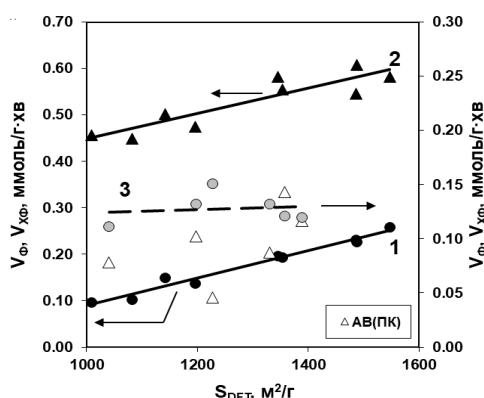


Рис. 5. Початкові швидкості адсорбції фенолу та 4-хлорфенолу як функції питомої поверхні: 1 – АВ(ПК), Ф, 2 – АВ(ПК), ХФ, 3 – АВ(В), Ф

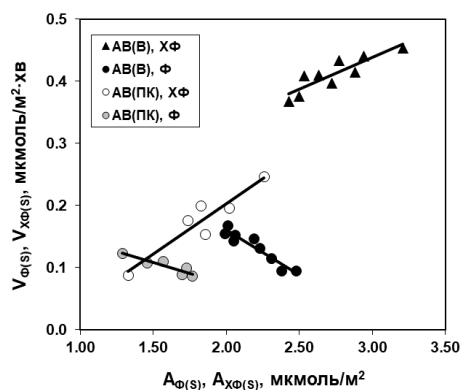


Рис. 6. Питомі швидкості адсорбції фенолу та хлорфенолу як функції питомих ємностей

Для фенолу виявлено протилежний ефект – зі зростанням поверхневої концентрації АЦ питома швидкість адсорбції знижується

практично лінійно відповідно до рівнянь: $V_{Ф(S)} = -0.144 \cdot A_{Ф(S)} + 0.447$ ($R^2 = 0.902$) для серії АВ(В) та $V_{Ф(S)} = -0.069 \cdot A_{Ф(S)} + 0.212$

($R^2 = 0.848$) для серії АВ(ПК). Можна припустити, що швидкість адсорбції фенолу визначається не кількістю АЦ, а енергією взаємодії молекул з АЦ, яка знижується антибатно концентрації адсорбційних центрів на поверхні АВ. Але це потребує додаткових експериментальних обґрунтувань.

Умови отримання АВ відрізняються лише типом вуглецевого матеріалу – викопного вугілля або ПК. Очевидно, що саме хімічний склад вихідної речовини визначає сукупність термоініційованих реакцій, які призводять до формування просторового каркаса АВ з наведеними характеристиками пористої структури та адсорбційних властивостей. Стосовно адсорбції фенольних сполук, більш активні матеріали формуються з низькометаморфізованого вугілля. Всі напівпродукти коксування (окрім кислоти смолки) також сприяють утворенню АВ з більш високою ємністю, що робить їхнє використання перспективним для покращення адсорбційних характеристик активованого вугілля.

ВИСНОВКИ

Ступінь метаморфізму викопного вугілля та тип напівпродукту коксування є ключові фактори впливу на пористість та адсорбційну активність за фенолом та 4-хлорфенолом активованого вугілля, що утворюється при лужній активації (800 °С) з невисоким ваговим співвідношенням КОН/субстрат (1 г/г).

Для всіх зразків кінетика адсорбції (25 °С) підпорядковується моделі псевдо-другого порядку ($R^2 \geq 0.996$). Отримані з неї величини максимальної ємності за фенолом складають $A_{\Phi(m)} = 1.52\text{--}3.11$ ммоль/г, за 4-хлорфенолом – $A_{\text{ХФ}(m)} = 1.63\text{--}3.87$ ммоль/г.

Початкові швидкості поглинання фенолу варіюються в межах 0.096–0.258 ммоль/г·хв, 4-хлорфенолу – в інтервалі 0.107–0.607 ммоль/г·хв. Зі збільшенням питомої поверхні $S_{\text{ДФТ}}$ значення $A_{\Phi(m)}$ та $A_{\text{ХФ}(m)}$ лінійно зростають.

Для АВ з викопного вугілля, питомі ємності $A_{\Phi(S)}$ і $A_{\text{ХФ}(S)}$, які пропорційні поверхневій концентрації адсорбційних центрів (АЦ), лінійно знижуються зі зростанням $S_{\text{ДФТ}}$. Для АВ з ПК спостерігається зворотна тенденція – збільшення поверхні супроводжується додатковим утворенням АЦ, активних по відношенню до фенольних сполук. Всі зразки адсорбують ХФ краще, ніж фенол з дотриманням пропорційності відповідно кореляційному рівнянню $A_{\text{ХФ}(S)} = 1.455 \cdot A_{\Phi(S)} - 0.456$ ($R^2 = 0.944$).

Порівняння величин $A_{\Phi(S)}$ та $A_{\text{ХФ}(S)}$ з питомими швидкостями ($V_{\Phi(S)}$ та $V_{\text{ХФ}(S)}$) адсорбції виявило, що зростання поверхневої концентрації АЦ збільшує питому швидкість адсорбції ХФ. При адсорбції фенолу проявляється протилежний ефект – зі зростанням концентрації АЦ швидкість адсорбції знижується, що, ймовірно, обумовлено зниженням енергії взаємодії молекул з АЦ.

В однакових умовах лужної активації хімічний склад викопного вугілля та ПК визначає набір термоініційованих реакцій, які формують просторовий каркас АВ. Адсорбент з низькометаморфізованого вугілля Д є найбільш активним по відношенню до фенольних сполук та найбільш ефективним для очищення води. Напівпродукти коксування (окрім кислоти смолки) також покращують адсорбційні властивості, що робить їхнє використання для отримання АВ перспективним.

Nanoporous carbon adsorbents for water purification from phenol compounds

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

*L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
Department of Coal Chemistry
50 Kharkivske shose Str., Kyiv, 02155, Ukraine, victoria.bondaletova@gmail.com*

The purpose of the work is to compare the adsorption of phenol (P) and 4-chlorophenol (CP) by activated carbons (ACs) from coals and coking semi-products (CSPs).

The ACs with specific surface $S_{DFT} = 1009\text{--}1547\text{ m}^2/\text{g}$ were prepared by alkaline activation at a KOH/substrate ratio of 1 g/g (800 °C, 1 h). The characteristics of ACs porosity were calculated by nitrogen adsorption – desorption isotherms (–196 °C). The adsorption capacities for P (A_P) and CP (A_{CP}) were measured at 25 °C, AC dosage – 1 g/l and concentration 5 mmol/l. The specific adsorption capacities ($A_{P(S)}$, $A_{CP(S)}$) and the initial adsorption rates of P (V_P) and CP (V_{CP}) for the first 5 minutes of adsorption were also determined. The coal and CSP type were established to determine the porosity and adsorption activity of ACs. Adsorption kinetics obeys the pseudo-second order model ($R^2 \leq 0.996$). The maximum capacities are $A_{P(m)} = 1.52\text{--}3.11\text{ mmol/g}$ and $A_{CP(m)} = 1.63\text{--}3.87\text{ mmol/g}$. Initial rates are $V_P = 0.096\text{--}0.258\text{ mmol/g}\cdot\text{min}$ and $V_{CP} = 0.107\text{--}0.607\text{ mmol/g}\cdot\text{min}$. With an S_{DFT} increase, the values of $A_{P(m)}$ and $A_{CP(m)}$ increase linearly. It was found that the specific capacities, which are proportional to the surface concentration of adsorption centers (AdCs), decrease linearly with the S_{DFT} growth for ACs from coals. The opposite trend was found for ACs from CSPs. All samples adsorb CP better than phenol in proportion of $A_{CP(S)} = 1.455 \cdot A_{P(S)} - 0.456$ ($R^2 = 0.944$). The AdCs concentration increase was found to increase the CP specific adsorption rate. The opposite effect is observed for phenol – an AdCs concentration increase decreases the rate probably due to decreasing the energy of the interaction of P with AdCs. The ACs from low-rank coals were shown to be the most active adsorbents. The SPCs also improve adsorption properties, which makes promising their use for ACs preparation.

Keywords: coal, semi-product of coking, activated carbon, adsorption, phenol, 4-chlorophenol

ЛІТЕРАТУРА

1. Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J., Chen Z.-F., Zhang C.-X., Huang G.-X., Yu J.-L. 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., 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. – 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 // SibFU Journal (Chemistry). – 2014. – V. 7, N 1. – P. 42–53.
4. 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. – P. 110.
5. Ganesan A., Shaijumon M.M. Activated graphene-derived porous carbon with exceptional gas adsorption properties // Microporous Mesoporous Mater. – 2016. – V. 220. – P. 21–27.
6. 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 Mater. – 2019. – V. 34, N 2. – P. 132–139.
7. 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. – V. 140. – P. 441–448.
8. 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.
9. 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.

10. Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Мысык Р.Д. Свойства адсорбентов, полученных щелочной активацией длиннопламенного угля со вторичными продуктами коксования // Углекимический журнал. – 2016. – Т. 6. – С. 35–42.
11. Czaplicka M. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment // Sci. Total Environ. – 2004. – V. 322, N 1–3. – P. 21–39.
12. 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.
13. 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.
14. Peng Y., Chen J., Lu S., Huang J., Zhang M., Buekens A., Yan J. Chlorophenols in municipal solid waste incineration: a review // Chem. Eng. J. – 2016. – V. 292. – P. 398–414.
15. Ding H., Li X., Wang J., Zhang X., Chen C. Adsorption of chlorophenols from aqueous solutions by pristine and surface functionalized single-walled carbon nanotubes // J. Environ. Sci. – 2016. – V. 43. – P. 187–198.
16. Кучеренко В.О., Тамко В.О., Шендрюк Т.Г., Шевкопляс В.М. Процес і продукти термолізу довгополум'яного вугілля с відходами коксохімічних заводів // Питання хімії та хімічної технології. – 2017. – Т. 4, № 111. – С. 56–63.
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. Technol. – 2018. – V. 181. – P. 53–60.
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. – 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. 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 Chem. – 2021. – V. 55, N 3. – P. 133–141.
22. 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. Manag. – 2011. – V. 92, N 3. – P. 708–713.
23. Ho Y., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // Process Biochem. – 1999. – V. 34, N 5. – P. 451–465.

REFERENCES

1. Xing B.-L., Go H., Chen L.-J., Chen Z.-F., Zhang C.-X., Huang G.-X., 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. *SibFU Journal (Chemistry)*. 2014. **7**(1): 42.
4. 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**: 110.
5. Ganesan A., Shaijumon M.M. Activated graphene-derived porous carbon with exceptional gas adsorption properties. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. **220**: 21.
6. 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 Mater.* 2019. **34**(2): 132.
7. 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.
8. 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.

9. Tamarkina Yu.V., Anishchenko V.M., Red'ko A.M., Kucherenko V.O. Alkali activated coals. Microporous structure and capability to adsorb phenol compounds. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2022. **13**(1): 111. [in Ukrainian].
10. Kucherenko V.A., Tamarkina Yu.V., Mysyk R.D. Properties of adsorbents, obtained by alkaline acyivation of long-flame coal with secondary coking products. *Ughlekhymycheskyj Zhurnal*. 2016. **6**: 35. [in Russian].
11. Czaplicka M. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. *Sci. Total Environ*. 2004. **322**(1–3): 21.
12. 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. **100**: 253.
13. Chen C., Geng X., Huang W. Adsorption of 4-chlorophenol and aniline by nanosized activated carbons. *Chem. Eng. J*. 2017. **327**: 941.
14. Peng Y., Chen J., Lu S., Huang J., Zhang M., Buekens A., Yan J. Chlorophenols in municipal solid waste incineration: a review. *Chem. Eng. J*. 2016. **292**: 398.
15. Ding H., Li X., Wang J., Zhang X., Chen C. Adsorption of chlorophenols from aqueous solutions by pristine and surface functionalized single-walled carbon nanotubes. *J. Environ. Sci*. 2016. **43**: 187.
16. Kucherenko V.O., Tamko V.O., Shendrik T.G., Shevkoplias V.M. Thermolysis of long-flame coal with wastes of coke chemical plants: process and its producats. *Voprosy Khimii Khim. Tekhnol*. 2017. **4**(111): 56. [in Ukrainian].
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. Technol*. 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. 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 Chem*. 2021. **55**(3): 133.
22. 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. Manag*. 2011. **92**(3): 708.
23. Ho Y., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*. 1999. **34**(5): 451.

Надійшла 13.05.2024, прийнята 05.03.2025