

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

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ, АКТИВОВАНОГО ГІДРОКСИДОМ КАЛІЮ. ВПЛИВ СТУПЕНЯ МЕТАМОРФІЗМУ

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 – встановити вплив ступеня метаморфізму (СМ) викопного вугілля на характеристики поруватої структури та адсорбційні властивості активованого вугілля (АВ), отриманого активацією гідроксидом калію при однаковому співвідношенні КОН/вугілля (1.0 з/з). Вугілля – зразки зі зростаючим вмістом вуглецю ($C^{daf}=70.4-95.6\%$), який обрано за критерій 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. На основі низькотемпературних (77 К) ізотерм адсорбції-десорбції азоту (Microteritics ASAP 2020) визначено характеристики поруватої структури АВ: загальний питомий об'єм (V_t , см³/г) і поверхня (S , м²/г) адсорбуючих пор, сумарний об'єм мезо- і макропор V_{me+ma} , об'єми мікропор (V_{mi}) та мікропор з діаметром $D \leq 1$ нм (V_{1nm}). Для усіх АВ отримано адсорбційні ємності за метиленовим блакитним (МБ) та йодом при 25 °С. Для АВ з бурого та довгополум'яного вугілля вивчено кінетику та ізотерми адсорбції МБ. Кінетичні залежності апроксимовано моделями внутрішньочастинкової дифузії, псевдо-першого та псевдо-другого порядків. Ізотерми адсорбції розраховано моделями Ленгмюра, Фрейндліха, Тома та Редліха–Петерсона. Встановлено, що з ростом C^{daf} величини V_t та S змінюються екстремально з максимумами для АВ з вугілля з $C^{daf} = 80.0-86.4\%$. Домінуючий внесок в величину S вносить поверхня мікропор S_{mi} : її частка S_{mi}/S варіюється в діапазоні 94.7–99.4%. Внесок поверхні мезо- і макропор є малим ($\leq 5.3\%$); таким чином, адсорбційні властивості АВ визначаються їхньою мікропоруватою структурою. Зі зростанням C^{daf} в діапазоні 70.4–95.6% максимальна адсорбційна ємність за МБ (A_m) збільшується від 197 до максимальної 241 мг/г (АВ з газового вугілля з $C^{daf} = 81.0\%$) і знижується для антрацитів до 113 мг/г. За аналогічною кривою з максимумом змінюється адсорбційна ємність за йодом (A_I): збільшується від 963 до 1175 мг/г, потім зменшується до 502 мг/г. Визначено, що швидкість поглинання МБ лімітується дифузією в мікропорах. Кінетика адсорбції краще за все описується моделлю псевдо-першого порядку ($k_1=0.029-0.030$ хв⁻¹, $R^2 \geq 0.976$); ізотерми адсорбції – моделлю Тома ($R^2 \geq 0.991$). Застосування інших моделей дає значні (до 86%) відхилення від експериментальних даних. Показано, що збільшення поверхні АВ збільшує значення A_m та A_I , але знижує питомі ємності, виражені в мг/м², які пропорційні концентрації поверхневих адсорбційних центрів (АЦ). Для АВ з кам'яного вугілля та антрацитів знайдено загальну закономірність – збільшення СМ зменшує поруватість та поверхню АВ, знижує ємності за МБ та йодом, але збільшує питомі ємності (тобто концентрації поверхневих АЦ) при переході до АВ з антрациту.

Ключові слова: вугілля, ступінь метаморфізму, лужна активація, активоване вугілля, адсорбційна ємність за йодом і метиленовим блакитним

ВСТУП

Лужна активація – поширений метод отримання активованого вугілля (АВ) з розвиненою мікропоруватою структурою, який застосовується для термохімічної переробки біомаси, викопного вугілля та різноманітних твердих вуглецевих матеріалів: полімерів, пеку, коксу та інших [1]. Такі АВ характеризуються значною питомою поверхнею ($S \geq 1000$ м²/г) і високою адсорбційною ємністю по відношенню до екотоксикантів різної природи (барвники,

пестициди, іони важких металів), що робить перспективним їх використання для очищення води і вирішення екологічних задач в харчовій, фармацевтичній і хімічній промисловості [2].

Викопне вугілля є значним сировинним ресурсом для виробництва мікропоруватих вуглецевих адсорбентів. Лужну активацію застосовують для вугілля різного ступеня метаморфізму (СМ): лігнітів, бурого і кам'яного вугілля, антрацитів. За великих масових співвідношень КОН/вугілля $R_{\text{KON}} = 3-5$ г/г вони конвертуються в АВ з

$S \geq 2000 \text{ м}^2/\text{г}$ в умовах термопрограмованого нагрівання (4–5 град/хв до $800 \pm 100 \text{ }^\circ\text{C}$) та ізотермічної витримки ≥ 1 ч. Наприклад, з бурого вугілля утворюється АВ з $S = 3036 \text{ м}^2/\text{г}$ при $R_{\text{КОН}} = 4 \text{ г/г}$ [3], з вугілля середнього СМ ($C^{\text{daf}} = 84.5 \%$) – АВ з $S = 2600 \text{ м}^2/\text{г}$ при $R_{\text{КОН}} = 4 \text{ г/г}$ [4], з антрацитів – матеріали з $S = 2550\text{--}2900 \text{ м}^2/\text{г}$ при $R_{\text{КОН}} = 5\text{--}7 \text{ г/г}$ [5]. Подібні характеристики поруватої структури АВ також досягаються при лужній активації коксу ($S = 2875\text{--}3950 \text{ м}^2/\text{г}$ [6]), біомаси ($S = 1500\text{--}3560 \text{ м}^2/\text{г}$ [7]), полімерів ($4547 \text{ м}^2/\text{г}$) [8], графену ($S = 3100 \text{ м}^2/\text{г}$) [9]. Такі «рекордні» характеристики поруватої структури АВ можна вважати граничним ступенем лужної активації вихідної речовини. За цих умов виходи АВ є малими ($\leq 10 \%$) і відмінності у вихідних матеріалах нівелюються, що практично унеможливує кількісну оцінку впливу їхньої структури на властивості адсорбентів, що утворюються. Крім того, використання більших початкових значень $R_{\text{КОН}} \geq 4 \text{ г/г}$ утворює кінцеві суміші з масовими співвідношеннями активант/АВ, які сягають 40 г/г , що суттєво ускладнює наступне виділення АВ. Дана робота є частиною досліджень термолужної конверсії вихідного вугілля в нанопорувате АВ при відносно невеликих співвідношеннях КОН/вугілля ($R_{\text{КОН}} \leq 1 \text{ г/г}$), що може частково компенсувати головний технологічний недолік «класичної» лужної активації – необхідність використання значної кількості КОН.

Адсорбційні властивості отриманих АВ оцінено за двома адсорбатами: елементним йодом і катіонним барвником метиленовим блакитним (МБ). Адсорбцію йоду використовують для порівняльної оцінки адсорбційних властивостей АВ з вихідних речовин різної природи [2], а також для експрес-оцінки величини питомої поверхні адсорбентів [10]. Адсорбцію МБ застосовують для тестування здатності АВ вловлювати органічні забруднювачі та забарвлюючі сполуки з водних середовищ. Максимальна адсорбційна ємність за МБ (A_m , мг/г) різних речовин і матеріалів різниться мінімум на 2 порядки і для АВ з вихідного вугілля варіюється в інтервалі $A_m = 9.8\text{--}980 \text{ мг/г}$, для адсорбентів з промислових відходів та біомаси –

$A_m = 0.84\text{--}486 \text{ мг/г}$, для шаруватих мінералів $A_m = 2.24\text{--}300 \text{ мг/г}$ [11]. Тобто, величина A_m є дуже чутливою до змін адсорбційних властивостей досліджуваного матеріалу і характеризує так звану «освітлюючу» здатність АВ – здатність очищувати рідкі середовища від забарвлюючих домішок.

Мета даної роботи – дослідження впливу ступеня метаморфізму вихідного вугілля на характеристики поруватої структури та адсорбційні властивості АВ, отриманих термопрограмованою активацією гідроксидом калію.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В роботі використано викопне вугілля, яке охоплює ряд зразків зі зростаючим вмістом вуглецю на суху беззолну масу – C^{daf} (daf – dry ash-free basis) в діапазоні $C^{\text{daf}} = 70.4\text{--}95.6 \%$; докладну характеристику наведено в роботі [12]. Параметр C^{daf} обрано за критерієм СМ; індекси вугільних зразків та значення C^{daf} наведено в табл. 1.

Отримання АВ здійснювали в умовах термопрограмованої лужної активації, яка включає наступні стадії: 1) імпрегнування сухого вугілля водним розчином КОН ($R_{\text{КОН}} = 1.0 \text{ г/г}$) з наступною сушкою ($120 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, ≥ 2 ч), 2) термопрограмоване (4 град/мин) 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 [13]. Отримані зразки позначено як АВ(X), де X – індекс вугілля (табл. 1). Вихід АВ позначено як $Y_{\text{АВ}}$. В ідентичних умовах виконували термоліз вугілля без луку, при якому утворюється твердий продукт термолізу (ТПТ) з виходом $Y_{\text{ТПТ}} (\%)$.

Характеристики поруватої структури АВ визначено на основі ізотерм низькотемпературної (77 К) адсорбції – десорбції азоту (прилад Micromeritics ASAP 2020). Перед вимірюванням зразки АВ дегазували 20 год при $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Загальний об'єм пор V_t ($\text{см}^3/\text{г}$) визначали за кількістю N_2 , адсорбованого при відносному тиску $p/p_0 \sim 1.0$. Величину питомої поверхні S ($\text{м}^2/\text{г}$), об'єм мікропор (V_{mi} , $\text{см}^3/\text{г}$) і об'єм мікропор з $D \leq 1 \text{ нм}$ ($V_{1\text{nm}}$, $\text{см}^3/\text{г}$), а також розподіл пор за розмірами визначали, використовуючи інтегральні та диференціальні залежності наведених характеристик від середнього діаметра пор (D , нм), які

отримано методом 2D-NLDFT [14]. Сумарний об'єм мезо- і макропор розраховували за різницею $V_{me+ma}=V_t - V_{mi}$. Мікропори з $D \leq 1$ нм умовно названо субнанопорами, маючи на увазі, що їхній середній діаметр нижче нанорозмірного діапазону. Аналогічно вираховували питому поверхню субнанопор (S_{1nm}), мікропор (S_{mi}) та сумарну поверхню мезо- і макропор (S_{me+ma}).

Адсорбційну ємність за МБ (A , мг/г) визначали аналогічно методиці, описаній в роботі [15]. Наважку висушеного при 120 ± 10 °С зразка АВ (0.100 г) поміщали в конічну колбу, вводили розчин МБ (100 см^3) заданої початкової концентрації ($C_0 = 100\text{--}2000$ мг/дм³) та струшували при 25 °С. Після закінчення заданого часу суміш фільтрували та вимірювали оптичну густину розчину за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 20 при довжині хвилі 665 нм. Концентрацію МБ визначали порівнянням з калібрувальним графіком. Кількість адсорбованого МБ визначали за формулою $A = (C_0 - C) \times V/m$, де C_0 і C – початкова і кінцева концентрації МБ, V – об'єм розчину (100 см^3), m – наважка АВ (100 мг). Кінцева концентрація C є поточною концентрацією C_τ при заданому часі τ (хв) або рівноважною C_e (при реєстрації ізотерм адсорбції). Питому адсорбційну ємність A_S (мг/м²) визначали як $A_S = A/S$.

Для розрахунку кінетики та ізотерм адсорбції МБ використовували математичні моделі, які найчастіше використовуються для опису процесів поглинання цього барвника з водних розчинів різними вуглецевими адсорбентами [15–21].

Дані з кінетики адсорбції МБ апроксимували з використанням моделей псевдо-першого (1) та псевдо-другого (2) порядків [22], а також рівняння (3) внутрішньочастинкової дифузії [23].

$$A = A_e [1 - \exp(-k_1 \tau)] \quad (1)$$

$$A = k_2 A_e^2 \tau / (1 + k_2 A_e \tau) \quad (2)$$

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

де k_1 , k_2 , k_d – константи псевдо-першого порядку, псевдо-другого порядку та внутрішньочастинкової дифузії, відповідно; C – відсічений відрізок вісі Y .

Для розрахунку ізотерм адсорбції використовували двопараметрові моделі Ленгмюра (4) і Фрейндліха (5), а також трипараметрові моделі Тота (6) і Редліха–Петерсона (7) [15, 18].

$$A_e = A_m k_L C_e / (1 + k_L C_e) \quad (4)$$

$$A_e = k_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (5)$$

$$A_e = A_m b_T C_e / [1 + (b_T C_e)^{1/n_T}]^T \quad (6)$$

$$A_e = A_{RP} C_e / (1 + B_{RP} C_e^g), \quad (7)$$

де A_m – максимальна адсорбційна ємність, k_L – константа Ленгмюра, k_F та n_F – константи Фрейндліха, b_T та n_T – константи Тота, A_{RP} , B_{RP} та g – константи Редліха–Петерсона.

Для всіх моделей апроксимацію виконано мінімізацією середньо-квадратичного відхилення (максимізація коефіцієнта кореляції R^2). Адсорбцію йоду зразками АВ проводили з 0.1N водного розчину, який містить I_2 (12.7 г/дм³) та KI (25 г/дм³). Наважку висушеного АВ (500 мг) розміщували в конічній колбі (250 см^3), вводили 100 см^3 розчину йоду, струшували 1 год і залишали на 24 год при кімнатній температурі (25 ± 1 °С). Далі відбирали 20 см^3 розчину та титрували розчином (0.1N) тіосульфату натрію з використанням водного розчину крохмалю (0.5 %) як індикатора. Розраховували адсорбційну ємність за йодом (A_I , мг/г) та питому ємність $A_{I(S)} = A_I/S$ (мг/м²).

Параметри A_S та $A_{I(S)}$ є непрямою характеристикою концентрації адсорбційних центрів (АЦ) на поверхні АВ. Додатково розраховували поверхні моношарів МБ (S_{MB}) та йоду (S_I), які можуть утворювати кількості адсорбатів, які відповідають величинам A_I та A , а також визначали ступінь заповнення поверхні АВ адсорбатами: S_{MB}/S і S_I/S . Для цих випадків постульовано, що молекули адсорбата вкладаються щільно одна до одної та є паралельними поверхні АВ. Площа молекули йоду становить 0.32 нм^2 [10]. Молекула МБ має розміри $1.7 \text{ нм} \times 0.76 \text{ нм} \times 0.33 \text{ нм}$ [24], відповідно, площа дорівнює 1.29 нм^2 . За іншими даними довжина молекули МБ становить 1.447 нм [25] при ширині 0.95 нм [26], площа – 1.37 нм^2 . В цій роботі прийнято середню площу молекули МБ – $1.33 \pm 0.04 \text{ нм}^2$. Таким

чином, площа поверхні моношару I_2 становить $192.7 \text{ м}^2/\text{ммоль}$, моношару МБ – $801.1 \text{ м}^2/\text{ммоль}$.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

В прийнятих умовах лужної активації вихід АВ залежить від СМ вихідного вугілля (табл. 1), збільшується при переході від бурого вугілля до антрацитів та описується кореляційним рівнянням $Y_{AB} = 2.00 \cdot C^{daf} - 112.3$ ($R^2 = 0.975$). Вихід твердих продуктів термолізу ($Y_{ТПТ}$, %) вугілля без КОН вище і

залежність $Y_{ТПТ}$ від вмісту вуглецю також є лінійною: $Y_{ТПТ} = 2.04 \cdot C^{daf} - 100.9$ ($R^2 = 0.987$). Дія луку на вугілля при 800°C викликає додаткове утворення летких органічних продуктів, яке визначається різницею виходів $Y_{ТПТ} - Y_{AB}$ (табл. 1). Їхня кількість варіюється в інтервалі 11.2–19.8 % залежно від СМ і є наслідком термоініційованих реакцій КОН зі структурними фрагментами вугільного каркаса, зокрема, деалкілювання поліаренів і гетеролізу С-О та С-С зв'язків [27].

Таблиця 1. Об'єми і питома поверхня різних видів пор зразків АВ з вугілля різного ступеня метаморфізму

Індекс	Вихідне вугілля			Активоване вугілля (АВ)							
	C^{daf} , %	$Y_{ТПТ}$, %	Y_{AB} , %	Об'єми пор, $\text{см}^3/\text{г}$				Питома поверхня пор, $\text{м}^2/\text{г}$			
				V_t	V_{1nm}	V_{mi}	V_{me+ma}	S	S_{1nm}	S_{mi}	S_{me+ma}
БВ	70.4	44.2	29.5	0.49	0.32	0.37	0.12	1142	1050	1120	22
Д	80.0	62.4	49.8	0.59	0.42	0.51	0.08	1547	1401	1535	22
Г ₁	81.0	63.3	49.5	0.57	0.42	0.48	0.09	1488	1362	1468	20
Г ₂	83.5	69.1	54.6	0.52	0.38	0.43	0.09	1345	1255	1323	22
Ж	85.0	69.7	55.1	0.56	0.40	0.48	0.08	1486	1366	1471	15
К ₁	86.4	73.5	60.2	0.52	0.39	0.46	0.06	1354	1238	1343	11
К ₂	88.6	79.9	60.8	0.50	0.38	0.43	0.07	1142	1054	1132	10
ОС ₁	89.4	80.9	65.5	0.48	0.36	0.41	0.07	1196	1095	1188	8
ОС ₃	90.8	82.8	70.3	0.45	0.34	0.39	0.06	1009	910	1001	8
Т	91.2	85.6	74.4	0.39	0.31	0.35	0.04	1083	1013	1076	7
А	93.3	91.0	74.5	0.31	0.18	0.25	0.06	681	511	659	22
А ₅	95.6	95.6	82.8	0.23	0.04	0.17	0.06	322	77	305	17

Ступінь метаморфізму викопного вугілля суттєво впливає на характеристики поруватості структури АВ (табл. 1). Зі збільшенням значень C^{daf} загальний об'єм адсорбуючих пор V_t збільшується при переході від АВ(БВ) до АВ(Д), а потім зменшується до мінімальної величини у антрацитового АВ. Аналогічна тенденція прослідковується і для об'єма мікропор V_{mi} : зразки АВ з найбільшою мікропоруватістю утворюють вугілля з $C^{daf} = 80.0\text{--}86.4\%$. В ряду АВ з вугілля різного СМ частка мікропор V_{mi}/V_t збільшується майже лінійно з 75.4 у АВ(БВ) до 90.3 % у АВ(Т), а при переході до антрацитового АВ знижується до 74.8 %, але залишається домінуючою. Пори з $D \leq 1 \text{ нм}$ присутні у всіх АВ, але в антрацитових АВ їх об'єм є мінімальним. Частка цих пор в загальному об'ємі пор АВ(А₅) становить 15.7 %, у АВ(А) – 57.3 %, тоді як у інших АВ варіюється в інтервалі 65.9–79.4 %. Сумарний об'єм мезо- і макропор V_{me+ma} з ростом C^{daf} проявляє тенденцію до лінійного зниження,

але коефіцієнт кореляції є невеликим ($R^2 = 0.812$).

Питома поверхня S є максимальною у зразків АВ, отриманих з кам'яного вугілля з $C^{daf} = 80.0\text{--}86.4\%$. Значення S зменшуються при переході до буровугільних та антрацитових АВ (табл. 1). Домінуючий внесок в величину S зразків АВ вносить поверхня мікропор S_{mi} : її частка S_{mi}/S варіюється в діапазоні 94.7–99.4 %. Для АВ з бурого та кам'яного вугілля є також високою частка мікропор з $D \leq 1 \text{ нм}$, яка становить 90.2–93.5 %, але знижується до 23.9 % у АВ(А₅). Поверхня мезо- і макропор є малою (табл. 1), отже, адсорбційні властивості отриманих АВ будуть визначатися властивостями їх мікропоруватості структури.

Для АВ з найменш метаморфізованого вугілля – АВ(БВ) та АВ(Д) вивчено кінетику та ізотерми адсорбції МБ (рис. 1, 2). Зі збільшенням часу адсорбційна ємність за МБ збільшується (рис. 1) і протягом ~3 год сягає максимальних значень: $A_m = 197 \text{ мг/г}$ для

АВ(БВ) та $A_m = 224$ мг/г для АВ(Д). Кінетичні дані апроксимовано двома різними моделями, параметри яких наведено в табл. 2.

Кінетика адсорбції МБ зразками АВ краще описується моделлю псевдо-першого порядку: коефіцієнти кореляції $R^2 \geq 0.976$; експериментальні значення максимальних величин A_m (197 мг/г для АВ(БВ) і 224 мг/г для АВ(Д)) майже співпадають з розрахунковими (196.00 для АВ(БВ) та

223.06 мг/г для АВ(Д)). Модель псевдо-другого порядку описує кінетичні дані гірше; розрахункові значення A_m нижчі за експериментальні на 7.3–7.7 % (табл. 2). Для досліджених АВ значення констант k_1 приблизно однакові, але для зразка АВ(Д) початкові швидкості h_0 адсорбції МБ вищі (табл. 2). Це спостерігається і для моделі псевдо-другого порядку.

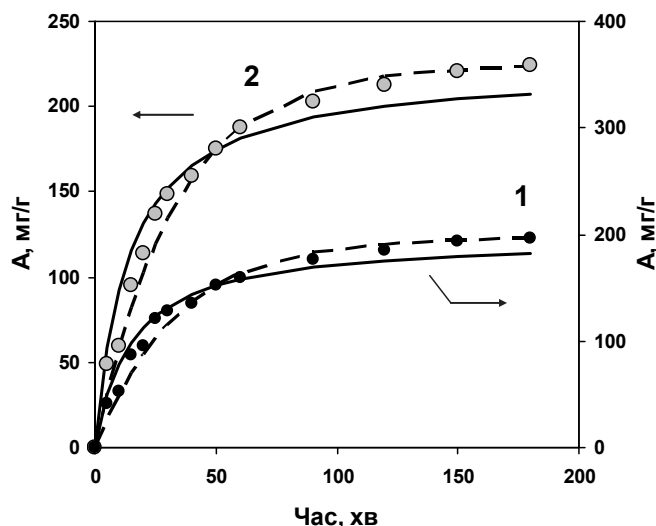


Рис. 1. Кінетика адсорбції МБ зразками АВ(БВ) (1) та АВ(Д) (2): пунктирна лінія – модель псевдо-першого порядку, суцільна лінія – модель псевдо-другого порядку

Таблиця 2. Параметри кінетичних моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядку для адсорбції МБ зразками АВ з вугілля БВ і Д

Кінетична модель	Параметр	АВ з вугілля	
		БВ	Д
I-порядок	A_m , мг/г	196.00	223.06
	k_1 , хв ⁻¹	0.029	0.030
	h_0 , мг·г ⁻¹ ·хв ⁻¹	5.79	6.81
	R^2	0.976	0.981
II-порядок	A_m , мг/г	181.89	207.71
	k_2 , г·мг ⁻¹ ·хв ⁻¹	0.00034	0.00032
	h_0 , мг·г ⁻¹ ·хв ⁻¹	13.20	15.95
	R^2	0.960	0.956

Отримані в даній роботі значення k_1 та k_2 знаходяться в інтервалах, наведених в літературі для адсорбції МБ на АВ, отриманих з однаковим активатором (КОН), але з різних за природою вихідних речовин. Для інтервала початкових концентрацій МБ $C_0=100-1000$ мг/дм³ наведено наступні значення: $k_1 = 0.0013-0.0037$ хв⁻¹, $k_2 = (3.2-48) \times 10^{-5}$ г·мг⁻¹·хв⁻¹ (для АВ з $S = 1896$ м²/г)

[16]; $k_1 = 0.016-0.029$ хв⁻¹, $k_2 = 0.010-0.231$ г·мг⁻¹·хв⁻¹ (для АВ з $S = 1223$ м²/г) [19]; $k_1 = 0.36-1.11$ хв⁻¹, $k_2 = 0.0009-0.0177$ г·мг⁻¹·хв⁻¹ (для АВ з $S = 1534$ м²/г) [15]; $k_1 = 0.43-0.50$ хв⁻¹, $k_2 = 0.00092-0.00104$ г·мг⁻¹·хв⁻¹ (для АВ з $S = 2825$ м²/г) [18]. Для адсорбції МБ зразками АВ ($S = 1300-1500$ м²/г), отриманими з іншим активатором (ZnCl₂), значення k_1 та k_2 також знаходяться в

широких інтервалах: $k_1 = 0.0033\text{--}0.59 \text{ хв}^{-1}$, $k_2 = 0.0016\text{--}0.133 \text{ г}\cdot\text{мг}^{-1}\cdot\text{хв}^{-1}$ [17, 20, 21]. З огляду на надзвичайно високу чутливість величин k_1 та k_2 до властивостей АВ, ці константи можна розглядати як індивідуальні характеристики АВ, але їхні залежності від властивостей адсорбентів досі не встановлено.

Наведені кінетичні моделі не дозволяють оцінити внесок дифузії в механізм адсорбції МБ зразками АВ(БВ) та АВ(Д). Для ідентифікації транспортних ефектів

застосовано дифузійну модель в графічному варіанті, використаному в роботі [18]. У випадку визначальної ролі дифузії МБ залежність адсорбційної ємності A від $\tau^{1/2}$ передається прямою лінією, яка проходить крізь початок координат, якщо дифузія всередину часток АВ є швидкістю-визначальною стадією. Наявність декількох лінійних ділянок свідчить про присутність різних механізмів адсорбції [17]. В нашому випадку, залежності $A_{\text{МБ}}$ від $\tau^{1/2}$ показують дві лінійних ділянки (рис. 2).

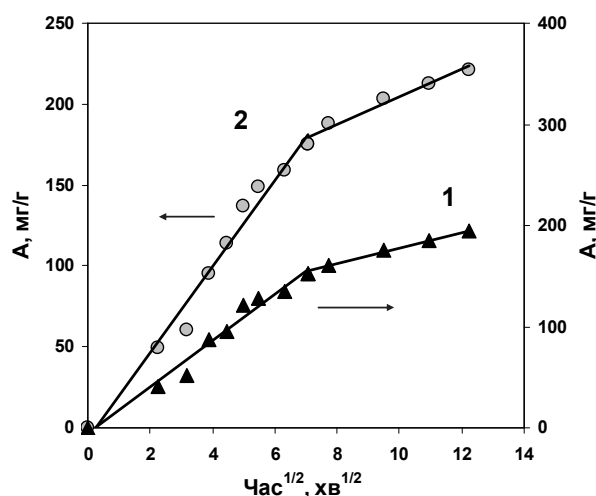


Рис. 2. Модель дифузії МБ в частки АВ(БВ) (1) та АВ(Д) (2)

Першу (0–50 хв) можна віднести до дифузії МБ в макропори та мезопори більшого діаметра з константою k_{d1} . Для обох зразків АВ лінії перших ділянок залежностей A від $\tau^{1/2}$ практично проходять скрізь початок координат (рис. 2), величини відрізків C_{d1} , що відсікаються є малими (табл. 3) і можна вважати, що швидкість адсорбції лімітується

дифузією МБ в порувату систему АВ. Інші лінійні ділянки можна віднести до дифузії в пори меншого діаметра та, можливо, мікропори. Тут константи дифузії є приблизно в три рази нижчими (табл. 3), лінії не проходять через початок координат, отже в цій області дифузія – не єдиний фактор лімітування адсорбції МБ.

Таблиця 3. Параметри моделі внутрішньочастинкової дифузії при адсорбції МБ зразками АВ з вугілля БВ і Д

Зразок	Параметри					
	k_{d1} , мг·г ⁻¹ ·хв ^{-0.5}	k_{d2} , мг·г ⁻¹ ·хв ^{-0.5}	C_{d1} , мг·г ⁻¹	C_{d2} , мг·г ⁻¹	R^2_{d1}	R^2_{d2}
АВ(БВ)	22.9	7.86	-5.57	98.9	0.974	0.991
АВ(Д)	26.5	8.49	-6.49	119.3	0.977	0.969

Ізотерми адсорбції МБ зразками АВ(БВ) та АВ(Д) наведено на рис. 3. Модель Ленгмюра постулює, що поверхня АВ є хімічно однорідною і максимальна адсорбційна ємність відповідає насиченому

моношару адсорбата. Для багатьох АВ вона найбільш підходить для опису поглинання МБ [16, 18–21], але в нашому випадку придатна погано: $R^2 \leq 0.88$, розрахункові величини максимальних A_m суттєво (на

~16 %) нижчі за експериментальні (табл. 4). Модель Фрейндліха передбачає багатшарову адсорбцію на хімічно неоднорідній поверхні АВ, яка містить різні за активністю адсорбційні центри (АЦ). Фактор неоднорідності n_F указує на хімічну ($n_F < 1$)

або фізичну ($n_F > 1$) адсорбцію [18]. Ця модель задовільно описує ізотерми адсорбції МБ зразками АВ(БВ) та АВ(Д), а значення $n_F = 1.56-1.58$ (табл. 4) вказують на фізичну адсорбцію барвника.

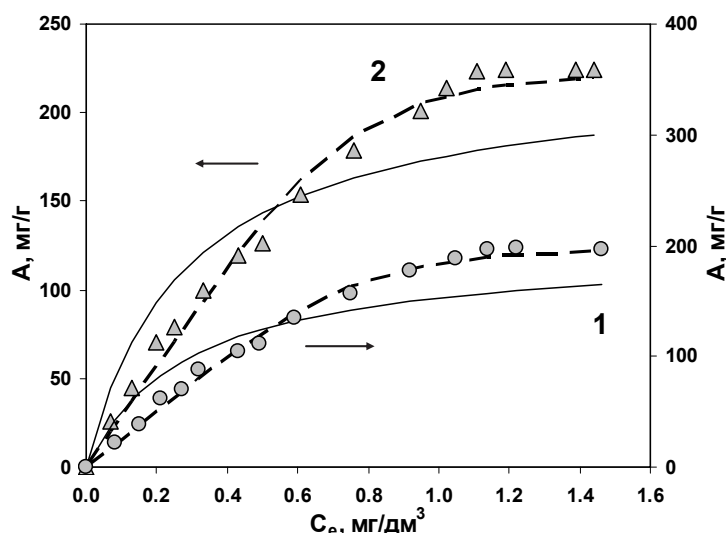


Рис. 3. Ізотерми адсорбції МБ зразками АВ(БВ) (1) та АВ(Д) (2): пунктирна лінія – модель Тота, суцільна лінія – модель Ленгмюра

Таблиця 4. Параметри моделей ізотерм адсорбції МБ зразками АВ з вугілля БВ і Д

Зразок	Модель ізотерми адсорбції							
	Ленгмюра		Фрейндліха		Тота		Редліха-Петерсона	
АВ(БВ)	$A_m, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$	164.6	$k_F, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$	174.9	$A_m, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$	194.5	$A_{RP}, (\text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1})^g$	350.6
	$k_L, \text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1}$	3.42	n_F	1.58	b_T	1.26	$B_{RP}, \text{дм}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.967
	R^2	0.862	R^2	0.977	n_T	0.230	g	1
АВ(Д)	$A_m, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$	187.4	$k_F, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$	201.2	$A_m, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$	220.1	$A_{RP}, (\text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1})^g$	398.7
	$k_L, \text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1}$	3.55	n_F	1.56	b_T	1.27	$B_{RP}, \text{дм}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.954
	R^2	0.880	R^2	0.987	n_T	0.236	g	1
					R^2	0.991	R^2	0.995

Модель Тота – модифікація моделі Ленгмюра з метою зменшення розходження між експериментальними і розрахунковими величинами адсорбційної ємності A за високих рівноважних концентрацій МБ. Параметр n_T характеризує неоднорідність адсорбційної системи: при $n_T = 1$ модель Тота трансформується в модель Ленгмюра. При значних відхиленнях від одиниці ($n_T \ll 1$) вважають [18], що поверхня суттєво неоднорідна, що й спостерігається для

отриманих в роботі зразків АВ(БВ) та АВ(Д): $n_T = 0.230-0.236$ (табл. 4). В цілому, модель Тота добре описує адсорбцію МБ ($R^2 \geq 0.991$) і дає розрахункові значення A_{MB} , близькі до експериментальних.

Для опису ізотерм адсорбції МБ в деяких випадках [105] найбільш придатною є модель Редліха-Петерсона, застосування якої до зразків АВ(БВ) и АВ(Д) дає високі коефіцієнти кореляції (табл. 4). Отримана величина коефіцієнта $g = 1$ вказує на те, що

для опису експериментальних ізотерм адсорбції МБ (рис. 3) переважною є модель Ленгмюра, але при цьому виходять дуже завищені (в 1.84–1.86 рази) розрахункові значення максимальної адсорбційної ємності A_m : 362.5 мг/г для АВ(БВ) та 418.0 мг/г для АВ(Д).

З цих причин, для опису ізотерм адсорбції МБ зразками АВ(БВ) та АВ(Д) найбільш придатною є модель Тота. В цілому, отримані дані свідчать про структурну неоднорідність поверхні отриманих АВ, а швидкість адсорбції лімітується дифузією МБ скрізь мікропорувату систему вуглецевого тіла й

підпорядковується рівнянню псевдо-першого порядку.

Для інших АВ отримано максимальні адсорбційні ємності за МБ (A_m) та йодом (A_I) (табл. 5). З ростом СМ вихідного вугілля значення A_I збільшуються до максимального $A_I = 1175$ мг/г у АВ(Γ_1), а потім знижуються до антрацитів (рис. 4, лінія 1). Питома ємність $A_{I(S)}$, яка характеризує адсорбційну здатність 1 м^2 поверхні АВ, мало змінюється зі збільшенням C^{daf} , варіюється в діапазоні $A_{I(S)} = 0.72\text{--}0.93$ мг/м² і помітно збільшується при переході до антрацитових АВ (рис. 4, лінія 2).

Таблиця 5. Адсорбційні властивості АВ з вугілля різного ступеня метаморфізму

Індекс вугілля	Адсорбція йоду			Адсорбція метиленового блакитного		
	A_I , мг/г	$A_{I(S)}$, мг/м ²	S_I/S	A_m , мг/г	A_S , мг/м ²	S_{MB}/S
БУ	963	0.84	0.64	197	0.17	0.43
Д	1119	0.72	0.55	224	0.14	0.36
Γ_1	1175	0.79	0.60	241	0.16	0.41
Γ_2	1114	0.83	0.63	228	0.17	0.43
Ж	1069	0.72	0.55	227	0.15	0.38
K_1	1055	0.78	0.59	206	0.15	0.38
K_2	997	0.87	0.66	222	0.19	0.49
ОС ₁	948	0.79	0.60	231	0.19	0.50
ОС ₃	934	0.93	0.70	209	0.21	0.52
Т	883	0.82	0.62	228	0.21	0.53
А	696	1.02	0.78	167	0.25	0.61
А ₅	502	1.56	1.18	113	0.35	0.88

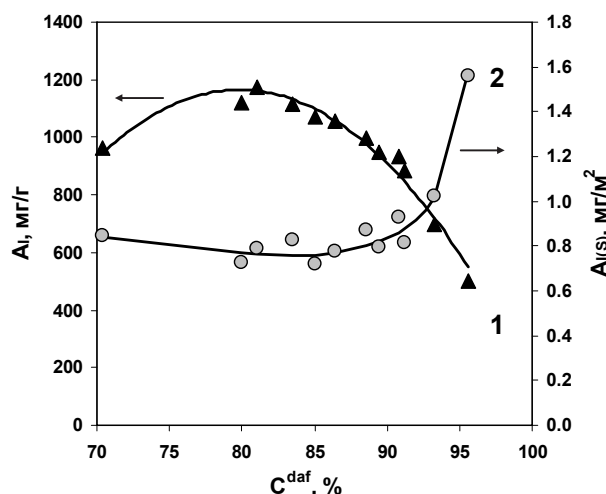


Рис. 4. Залежності адсорбційної ємності за йодом A_I (1) і $A_{I(S)}$ (2) активованого вугілля від вмісту вуглецю вихідного вугілля

При адсорбції МБ спостерігається дещо інша картина (рис. 5). В широкому інтервалі $C^{\text{daf}} = 70.4\text{--}91.2\%$ (буре та все кам'яне вугілля) адсорбційна ємність A_m зразків АВ

виявляє слабку тенденцію до зростання, проте різко знижується (в ~ 2 рази) зі збільшенням вмісту вуглецю в інтервалі $C^{\text{daf}} = 91.2\text{--}95.6\%$ (рис. 5, лінія 1). Залежність

питомої ємності A_S від C^{daf} якісно схожа на аналогічну залежність для $A_{I(S)}$, але демонструє більш помітне зростання в інтервалі $C^{daf} = 85-95.6\%$ (рис. 5, лінія 2).

Бачимо, що в прийнятих умовах лужної активації група кам'яного вугілля утворює АВ з достатньо близькими характеристиками поруватої структури (табл. 1) та адсорбційними властивостями (табл. 5). Найбільш метаморфізоване вугілля – антрацит A_5 трансформується в АВ з меншою (в 3–5 рази) питомою поверхнею і, як наслідок, мінімальною ємністю за МБ та йодом. В цей самий час, судячи з більш високих величин питомої ємності $A_{I(S)}$ та A_S (табл. 5), число АЦ на поверхні

антрацитового АВ в 1.5–2.0 рази вище, ніж у інших зразків. Це забезпечує вищий ступінь заповнення поверхні при адсорбції МБ ($S_{MB}/S = 0.88$) і формування другого адсорбційного шару при поглинанні йоду ($S_I/S = 1.18$). Оскільки каркас антрациту складається з просторово агрегованих поліаренових структур (графенових фрагментів), можна припустити, що антрацитове АВ успадковує цю властивість вихідного матеріалу. В цьому випадку можлива сильніша електрондонорно-акцепторна взаємодія I_2 та катіона МБ з π -системою графену [28], що й обумовлює підвищені значення питомої адсорбційної ємності $A_{I(S)}$ та A_S .

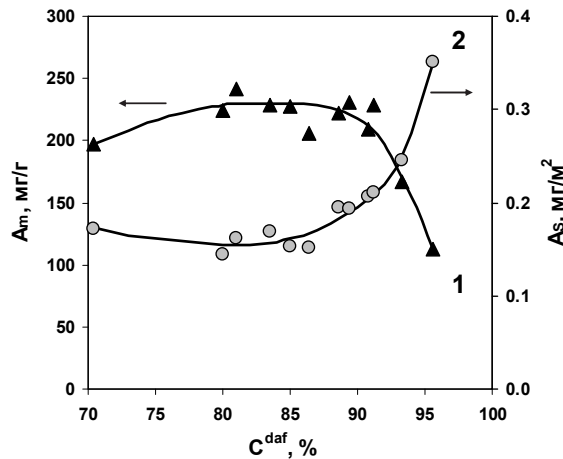


Рис. 5. Залежності адсорбційної ємності за метиленовим блакитним A_m (1) і A_S (2) активованого вугілля від вмісту вуглецю вихідного вугілля

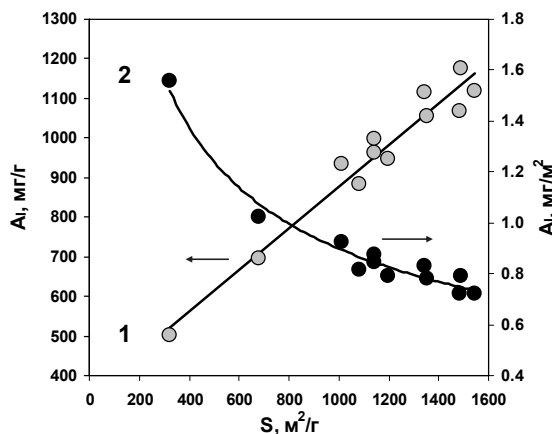


Рис. 6. Залежності адсорбційної ємності за йодом A_1 (1) та $A_{I(S)}$ (2) від величини питомої поверхні АВ

Якщо абстрагуватись від СМ вихідного вугілля і взяти до уваги тільки величину питомої поверхні АВ, то виявиться наступне. З ростом S значення A_1 та A_m проявляють

тенденцію до збільшення (рис. 6 и 7). Для адсорбції йоду залежність A_1 від S апроксимується лінійним рівнянням $A_1 = 0.5247 \cdot S + 351.38$ ($R^2 = 0.953$) (рис. 6,

лінія 1). В тому ж ряду питома ємність $A_{I(S)}$ знижується (рис. 3, лінія 2) і задовільно апроксимується ступеневою залежністю $A_{I(S)} = 22.202 \cdot S^{-0.4643}$ ($R^2 = 0.961$).

Аналогічні дані для МБ (рис. 7) показують приблизно таку саму картину:

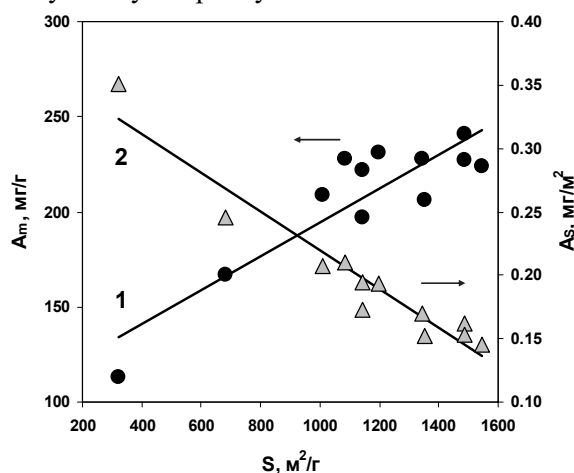


Рис. 7. Залежності адсорбційної ємності за метиленовим блакитним A_m (1) A_s (2) від величини питомої поверхні АВ

Залежності параметрів A_1 , $A_{I(S)}$, A_m та A_s від питомої поверхні мікропор S_{mi} та субнанопор S_{1nm} ідентичні наведеним на рис. 6 и 7. Для залежностей параметра A_m від S_{mi} та S_{1nm} лінійні кореляції погані ($R^2 = 0.793-0.848$); для залежностей параметра A_s від S_{mi} та S_{1nm} лінійність виконується краще ($R^2 = 0.923-0.942$). Для іншого адсорбата, йоду, ситуація інша. Лінійність задовільно виконується для залежностей A_1 від S_{mi} та S_{1nm} ($R^2 = 0.951-0.959$) і погано виконується для аналогічних залежностей питомої ємності $A_{I(S)}$ ($R^2 = 0.833-0.877$). Для параметра $A_{I(S)}$ краще виконуються ступеневі залежності від S_{mi} та S_{1nm} ($R^2 = 0.949-0.962$), аналогічні наведені на рис. 6 (лінія 2). Молекули йоду малі і для них є досяжною будь-яка поверхня, в тому числі поверхня найменших пор з діаметром $D \leq 1$ нм. За умов фізичної адсорбції I_2 можна було очікувати суто лінійну кореляційну залежність « $A_1 - S$ », що експериментально не спостерігається (рис. 6). Можна вважати, що причиною відхилень є різна природа вихідного матеріалу – викопного вугілля різного СМ. Вона ж відповідає за різне число поверхневих АЦ, яке знижується з ростом вмісту вуглецю вихідного вугілля.

Порівняно з йодом, розміри молекули МБ значно більші і поверхня деяких пор

збільшення значень A_m зі збільшенням поверхні АВ і зниження питомої ємності A_s , але з суттєво нижчими коефіцієнтами кореляції: $R^2 = 0.793$ для параметра A_m та $R^2 = 0.924$ для A_s .

діаметром $D \leq 1$ нм може бути недосяжна. Тоді реальний ступінь заповнення поверхні, який визначається параметром S_{MB}/S , може значно перевищувати розрахунковий (табл. 5), аж до формування декількох адсорбційних шарів барвника. Це можна прийняти для всіх випадків експериментально спостережених високих значень A_m . Наприклад, повідомлена в роботі [21] величина $A_m = 751$ мг/г для АВ з $S = 1369$ м²/г (активація з $ZnCl_2$) еквівалентна ступеню заповнення поверхні $(S_{MB}/S) = 1.37$. Величина $A_m = 704$ мг/г для АВ з $S = 1534$ м²/г (активація з KOH) еквівалентна ступеню заповнення поверхні $(S_{MB}/S) = 1.15$ [15]. Для АВ з більш високою питомою поверхнею ($S \geq 1800$ м²/г) зазвичай виконується умова $(S_{MB}/S) < 1$, наприклад, $(S_{MB}/S) = 0.56$ для АВ з $S = 1940$ м²/г (активація з KOH) та $(S_{MB}/S) = 0.80$ для АВ з $S = 2885$ м²/г (активація з $NaOH$) [18]. При наявності в АВ щілиноподібних пор можна припустити розміщення в них молекул МБ по типу «сендвічевих» структур з сильною донорно-акцепторною взаємодією з π -системою поліаренових (графенових) фрагментів просторового каркаса АВ.

Також необхідно відмітити наступне. Досліджене в даній роботі буре вугілля відрізняється від іншого вугілля генетично,

оскільки сформовано з іншого палеорослинного матеріалу. Якщо зразок АВ(БВ) виключити з розгляду, то для АВ з кам'яного вугілля прослідковується загальна закономірність – збільшення СМ зменшує поруватість та питому поверхню АВ, знижує ємності за МБ та йодом, але збільшує їхні питомі ємності (тобто концентрації поверхневих АЦ) при переході до АВ з антрациту.

ВИСНОВКИ

1. Ступінь метаморфізму (СМ) викопного вугілля, яка визначається вмістом вуглецю (C^{daf}), суттєво впливає на характеристики поруватості структури та адсорбційні властивості активованого вугілля (АВ), отриманого термолізом з КОН (800 °С) при невисокому співвідношенні КОН/вугілля (1 г/г).

2. З ростом C^{daf} в діапазоні 70.4–95.6 % максимальна адсорбційна ємність за метиленовим блакитним (МБ) збільшується від 197 до максимальної 241 мг/г (АВ з газового вугілля з $C^{daf} = 81.0$ %) і знижується для антрацитів до 113 мг/г. За аналогічною кривою з максимумом змінюється адсорбційна ємність за йодом: збільшується від 963 до 1175 мг/г, потім зменшується до 502 мг/г.

3. Кінетика адсорбції МБ при 25 °С підпорядковується моделі псевдо-першого

порядку ($R^2 \geq 0.976$) з константами $k_1 = 0.029\text{--}0.30$ min^{-1} . Модель псевдо-другого порядку застосовна гірше ($R^2 \leq 0.960$). Швидкість адсорбції лімітується дифузією МБ через мікропорувату систему АВ. Ізотерми адсорбції МБ добре описуються моделями Тога ($R^2 = 0.991\text{--}0.994$) і Фрейндліха ($R^2 = 0.977\text{--}0.987$). Застосування інших моделей (Ленгмюра і Редліха-Петерсона) дає значні (до 86 %) відхилення від експериментальних даних.

4. З ростом питомої поверхні АВ значення адсорбційної ємності за МБ та йодом виявляють тенденцію до збільшення. При цьому знижуються значення питомої ємності, вираженої в mg/m^2 та пропорційної концентрації поверхневих адсорбційних центрів (АЦ). Для адсорбції йоду вони задовільно апроксимуються ступеневою залежністю ($R^2 = 0.961$); для МБ – лінійною ($R^2 = 0.924$).

5. Для АВ з кам'яного вугілля і антрацитів прослідковується загальна закономірність з ростом СМ – зниження поруватості та питомої поверхні АВ, зменшення величин адсорбційних ємностей за МБ та йодом, але збільшення питомої ємності за цими адсорбатами (тобто концентрації поверхневих АЦ) при переході до антрацитових адсорбентів.

Adsorption properties of coals activated with potassium hydroxide. Influence of coal rank

Yu.V. Tamarkina, V.M. Anishchenko, A.M. Red'ko, V.A. 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 current work is to establish the effect of coal rank (CR) on the porous structure characteristics and adsorption properties of activated carbons (ACs) prepared by potassium hydroxide activation at the same KOH/coal ratio (1.0 g/g). Coals are samples with an increasing carbon content ($C^{daf} = 70.4\text{--}95.6$ %), which is selected as the CR criterion. ACs were obtained in argon in three stages: 1) thermoprogrammed heating (4 degree/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 (Micromeritics ASAP 2020), characteristics of ACs pore structures were determined: total specific volume (V_t , cm^3/g) and surface (S , m^2/g) of adsorbing pores, total volume of meso- and macropores V_{me+ma} , volumes of micropores (V_{mi}) and micropores with diameter $D \leq 1$ nm (V_{1nm}). For all ACs, adsorption capacities for methylene blue (MB) and iodine at 25 °C were obtained. For ACs from brown and long-flame coals, the kinetics and isotherms of MB adsorption were studied. The kinetic curves were approximated by models of intraparticle diffusion, pseudo-first and pseudo-second orders. Adsorption isotherms were calculated by Langmuir, Freundlich, Toth and Redlich – Peterson models. With increasing C^{daf} , the V_t and S values were found to

vary extremely with maxima for ACs from coals with $C^{daf} = 80.0\text{--}86.4\%$. The dominant contribution to the S value is made by the micropore surface S_{mi} : its fraction S_{mi}/S varies in the range of 94.7–99.4 %. The contribution of meso- and macropores surface is small ($\leq 5.3\%$), so that the adsorption properties of ACs are determined by their microporous structure. With an C^{daf} increasing in the range of 70.4–95.6 %, the maximum adsorption capacity of MB (A_m) increases from 197 to a maximum of 241 mg/g (AC from coal with $C^{daf}=81.0\%$) and then decreases to 113 mg/g for anthracite. The iodine adsorption capacity (A_i) changes according to a similar curve with a maximum, increases from 963 to 1175 mg/g, then decreases to 502 mg/g. The MB absorption rate was determined to be limited by diffusion in micropores. The adsorption kinetics is best described by the pseudo-first order model ($k_1 = 0.029\text{--}0.030\text{ min}^{-1}$, $R^2 \geq 0.976$); adsorption isotherms - by the Toth model ($R^2 \geq 0.991$). The use of other models gives significant (up to 86 %) deviations from experimental data. It was shown that the increase of ACs surface increases the A_m and A_i values but reduces the specific capacitances expressed in mg/m^2 and proportional to the concentration of surface adsorption centers (SACs). A general pattern was found for ACs from hard coal and anthracite - an increase in CR reduces the porosity and surface of ACs, decreases MB and iodine capacities but increases specific capacities (i.e., concentration of SACs) when going to AC from anthracite.

Keywords: coal, rank, alkali activation, activated carbon, methylene blue and iodine adsorption capacity

Адсорбционные свойства ископаемых углей, активированных гидроксидом калия. Влияние степени метаморфизма

Ю.В. Тамаркина, В.Н. Анищенко, А.Н. Редько, В.А. Кучеренко

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной академии наук Украины
Харьковское шоссе, 50, Киев, 02160, Украина, Tamarkina@nas.gov.ua

Цель работы – установить влияние степени метаморфизма (СМ) ископаемого угля на характеристики пористой структуры и адсорбционные свойства активированных углей (АВ), полученных активацией гидроксидом калия при одинаковом соотношении КОН/уголь (1.0 г/г). Угли – образцы с возрастающим содержанием углерода ($C^{daf} = 70.4\text{--}95.6\%$), которое выбрано критерием СМ. АВ получали в аргоне в три стадии: 1) термопрограммируемое нагревание (4 град/мин) до 800 °С; 2) изотермическая выдержка 1 ч; 3) охлаждение, отмывка от щелочи и сушка. На основании низкотемпературных (77 К) изотерм адсорбции-десорбции азота (Micromeritics ASAP 2020) определены характеристики пористой структуры АВ: общий удельный объем (V_t , cm^3/g) и поверхность (S , m^2/g) адсорбирующих пор, суммарный объем мезо- и макропор V_{me+ma} , объемы микропор (V_{mi}) и микропор с диаметром $D \leq 1$ нм (V_{1nm}). Для всех АВ получены адсорбционные емкости по метиленовому голубому (МБ) и иоду при 25 °С. Для АВ из бурого и длиннопламенного углей изучены кинетика и изотермы адсорбции МБ. Кинетические зависимости аппроксимированы моделями внутричастичной диффузии, псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Изотермы адсорбции рассчитаны моделями Ленгмюра, Фрейндлиха, Тома и Редлиха–Петерсона. Установлено, что с ростом C^{daf} величины V_t и S меняются экстремально с максимумами для АВ из углей с $C^{daf} = 80.0\text{--}86.4\%$. Доминирующий вклад в величину S вносит поверхность микропор S_{mi} : ее доля S_{mi}/S варьируется в диапазоне 94.7–99.4 %. Вклад поверхности мезо- и макропор мал ($\leq 5.3\%$), так что адсорбционные свойства АВ определяются их микропористой структурой. С ростом C^{daf} в диапазоне 70.4–95.6 % максимальная адсорбционная емкость по МБ (A_m) увеличивается от 197 до максимальной 241 мг/г (АВ из газового угля с $C^{daf} = 81.0\%$) и снижается к антрацитам до 113 мг/г. По аналогичной кривой с максимумом изменяется адсорбционная емкость по иоду (A_i): возрастает от 963 до 1175 мг/г, затем уменьшается до 502 мг/г. Определено, что скорость поглощения МБ лимитируется диффузией в микропорах. Кинетика адсорбции лучше всего описывается моделью псевдо-первого порядка ($k_1 = 0.029\text{--}0.030\text{ min}^{-1}$, $R^2 \geq 0.976$); изотермы адсорбции – моделью Тома ($R^2 \geq 0.991$). Применение других моделей дает значительные (до 86 %) отклонения от экспериментальных данных. Показано, что увеличение поверхности АВ увеличивает значения A_m и A_i , но снижает удельные емкости, выраженные в mg/m^2 и пропорциональные концентрации поверхностных адсорбционных центров (АЦ). Для АВ из каменных углей и антрацитов найдена общая закономерность – увеличение СМ уменьшает пористость и поверхность АВ, снижает емкости по МБ и иоду, но увеличивает удельные емкости (то есть концентрации поверхностных АЦ) при переходе к АВ из антрацита.

Ключевые слова: уголь, степень метаморфизма, щелочная активация, активированный уголь, адсорбционная емкость по иоду и метиленовому голубому

ЛІТЕРАТУРА

1. *Tascon J.M.D.* Novel Carbon Adsorbents. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – 686 p.
2. *Bansal R.C., Goyal M.* Activated carbon adsorption. – Tyler&Francis Group: Boca Raton, 2005. – 472 p.
3. *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.
4. *Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y. et al.* XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank // *Fuel.* – 2002. – V. 81, N 13. – P. 1717–1722.
5. *Mikova N.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N.* Study of high porous carbons prepared by the alkaline activation of anthracites // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* – 2009. – V. 2, N 1. – P. 3–10.
6. *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.
7. *Wei L., Yushin G.* Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors // *Nano Energy.* – 2012. – V. 1, N 4. – P. 552–565.
8. *Tiwari D., Bhunia H., Bajpai P.K.* Development of chemically activated N-enriched carbon adsorbents from urea-formaldehyde resin for CO₂ adsorption: Kinetics, isotherm, and thermodynamics // *J. Environ. Manage.* – 2018. – V. 218. – P. 579–592.
9. *Zhu Y., Murali S., Stoller M.D. et al.* Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene // *Science.* – 2011. – V. 332, N 6037. – P. 1537–1541.
10. *Marsh H., Yan D.S., O'Grady T.M., Wennerberg A.* Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide // *Carbon.* – 1984. – V. 22, N 6. – P. 603–611.
11. *Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A.* Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – V. 177, N 1–3. – P. 70–80.
12. *Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Фролова И.Б. и др.* Реорганизация структуры каменных углей при импрегнировании гидроксидом калия // *Углекислотный журнал.* – 2017. – № 1–2. – С. 10–17.
13. *Кучеренко В.А., Тамаркина 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.
14. *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.
15. *Bedin K.C., Martins A.C., Cazetta A.L. et al.* KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal // *Chem. Eng. J.* – 2016. – V. 286. – P. 476–484.
16. *Hameed B.H., Din A.T.M., Ahmad A.L.* Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – V. 141, N 3. – P. 819–825.
17. *Dural M.U., Cavas L., Papageorgiou S.K., Katsaros F.K.* Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies // *Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 168, N 1. – P. 77–85.
18. *Cazetta A.L., Vargas A.M.M., Nogami E.M. et al.* NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption // *Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 174, N 1. – P. 117–125.
19. *Foo K.Y., Hameed B.H.* Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue // *Fuel Process. Technol.* – 2012. – V. 99. – P. 103–109.
20. *Cherifi H., Fatiha B., Salah H.* Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 282. – P. 52–59.
21. *Karaçetin G., Sivrikaya S., Imamoğlu M.* Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2014. – V. 110. – P. 270–276.
22. *Han R., Zhang J., Han P. et al.* Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite // *Chem. Eng. J.* – 2009. – V. 145, N 3. – P. 496–504.
23. *Royer B., Cardoso N.F., Lima E.C. et al.* Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions – kinetic and equilibrium study // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 164, N 2–3. – P. 1213–1222.
24. *Arias M., López E., Nuñez A. et al.* Adsorption of methylene blue by red mud, an oxide-rich byproduct of bauxite refining // *Effect of mineral-organic-microorganism interactions on soil and freshwater environments.* – Boston: Springer, 1999. – P. 361–365.

25. Dotto G.L., Santos J.M.N., Rodrigues I.L. et al. Adsorption of methylene blue by ultrasonic surface modified chitin // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – V. 446. – P. 133–140.
26. Jia P., Tan H., Liu K., Gao W. Removal of methylene blue from aqueous solution by bone char // *Appl. Sci.* – 2018. – V. 8, N 10. – P. 1903–1913.
27. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. Щелочная активация углей и углеродных материалов // *Химия тверд. топлива.* – 2014. – № 4. – С. 40–48.
28. 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.

REFERENCES

1. Tascon J.M.D. *Novel Carbon Adsorbents.* (Amsterdam: Elsevier, 2012).
2. Bansal R.C., Goyal M. *Activated carbon adsorption.* (Tyler&Francis Group: Boca Raton, 2005).
3. 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.
4. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Ishikawa E., Kobayashi M., Toda Y., Shiraishi M. XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank. *Fuel.* 2002. **81**(13): 1717.
5. Mikova N.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Study of high porous carbons prepared by the alkaline activation of anthracites. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* 2009. **2**(1): 3.
6. 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.
7. Wei L., Yushin G. Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors. *Nano Energy.* 2012. **1**(4): 552.
8. Tiwari D., Bhunia H., Bajpai P.K. Development of chemically activated N-enriched carbon adsorbents from urea-formaldehyde resin for CO₂ adsorption: Kinetics, isotherm, and thermodynamics. *J. Environ. Manage.* 2018. **218**: 579.
9. Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Ganesh K.J., Cai W., Ferreira P.J., Pirkle A., Wallace R.M., Cychosz K.A., Thommes M., Su D., Stach E.A., Ruoff R.S. Carbon-based supercapacitors produced by activation of grapheme. *Science.* 2011. **332**(6037): 1537.
10. Marsh H., Yan D.S., O'Grady T.M., Wennerberg A. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide. *Carbon.* **22**(6): 603.
11. Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.* 2010. **177**(1–3): 70.
12. 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. *Uglekhimicheskii Jurnal.* 2017. **19**(1–2): 10. [in Russian].
13. 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].
14. 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.
15. Bedin K.C., Martins A.C., Cazetta A.L., Pezoti O., Almeida V.C. KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal. *Chem. Eng. J.* 2016. **286**: 476.
16. Hameed B.H., Din A.T.M., Ahmad A.L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 2007. **141**(3): 819.
17. Dural M.U., Cavas L., Papageorgiou S.K., Katsaros F.K. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chem. Eng. J.* 2011. **168**(1): 77.
18. Cazetta A.L., Vargas A.M.M., Nogami E.M., Kunita M.H., Guilherme M.R., Martins A.C., Silva T.L., Moraes J.C.G., Almeida V.C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* 2011. **174**(1): 117.
19. Foo K.Y., Hameed B.H. Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue. *Fuel Process. Technol.* 2012. **99**: 103.

20. Cherifi H., Fatiha B., Salah H. Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. *Appl. Surf. Sci.* 2013. **282**: 52.
21. Karaçetin G., Sivrikaya S., Imamoğlu M. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2014. **110**: 270.
22. Han R., Zhang J., Han P., Wang Y., Zhao Z., Tang M. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chem. Eng. J.* 2009. **145**(3): 496.
23. Royer B., Cardoso N.F., Lima E.C., Vaghetti J.C.P., Simon N.M., Calvete T., Veses R.C. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions – kinetic and equilibrium study. *J. Hazard. Mater.* 2009. **164**(2–3): 1213.
24. Arias M., López E., Nuñez A., Rubino D., Soto B., Barral M.T., Díaz-Fierros F. Adsorption of methylene blue by red mud, an oxide-rich byproduct of bauxite refining. In: *Effect of mineral-organic-microorganism interactions on soil and freshwater environments.* (Boston: Springer, 1999).
25. Dotto G.L., Santos J.M.N., Rodrigues I.L., Rosa R., Pavan F.A., Lima E.C. Adsorption of methylene blue by ultrasonic surface modified chitin. *J. Colloid Interface Sci.* 2015. **446**: 133.
26. Jia P., Tan H., Liu K., Gao W. Removal of methylene blue from aqueous solution by bone char. *Appl. Sci.* 2018. **8**(10): 1903.
27. Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Alkaline activation of coals and carbon-base materials. *Solid Fuel Chemistry.* 2014. **48**: 251.
28. 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.

Надійшла 30.07.2019, прийнята 25.05.2020