

О.О. Єфремов^{1,2}, В.В. Кустуров³, О.Б. Логінова¹, В.Є. Діюк⁴, С.П. Старик¹

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ, ОДЕРЖАНИХ З РІЗНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

¹ Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля Національної академії наук України
вул. Автозаводська, 2, Київ, 04074, Україна, E-mail: s.starik@ukr.net

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова Національної академії наук України
пр. Науки, 45, Київ, 03028, Україна

³ ТОВ "ТЕХНОАГРОМАРКЕТ"

вул. Костянтинівська, 73, Київ, 04080, Україна

⁴ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

Метою роботи було дослідження можливостей отримання активованих вуглецевих матеріалів (АВ) з керованою нанопористістю в залежності від використаної сировини шляхом залучення інноваційного методу їхнього виробництва та підтвердження ефекта зменшення густини рідини під дією адсорбційного потенціалу стінок пори шляхом моделювання методом трапок Больцмана у рамках двовимірної моделі.

Результати дослідження показали, що в залежності від використаної сировини (щепи різних листяних порід деревини) та способу її первинної обробки (залучення інноваційного методу виробництва, зсувної деформації, зокрема) можна одержати АВ з різним співвідношенням мікро- і мезопор, від майже повністю мікропористих зразків до зразків з розвинутою мезопористістю. Показано, що під час карбонізації органічна речовина, яка блокувала пори трубчастій структури, видаляється, утворюючи відкриті отвори. Дані інфрачервоної (ІЧ) Фур'є спектроскопії підтверджують, що сформована поверхня мікро-мезопористого сорбента повинна активно взаємодіяти з полярними та неполярними адсорбатами за допомогою поверхневих функціональних груп, що відповідає отриманим в роботі результатам структурно-сорбційних параметрів АВ.

Шляхом моделювання методом трапок Больцмана розраховано розподіл густини рідини вздовж осі пори мезопористої матриці в залежності від вихідного кута змочування та розміру капіляра. Показано, що в нанопорах малого розміру (10 нм) густина рідкої фази поступово спадає та на деякій глибині пори настає її стрибкоподібне падіння, що відображає наявність фазового переходу до інтенсивного пароутворення. Отже, підтверджено механізм очистки водних розчинів від шкідливих домішок нанорозмірними порами завдяки ефекту зменшення густини рідини під дією адсорбційного потенціалу стінок пори.

Отримані в роботі мікро-мезопористі АВ можуть бути використані для виробництва широкого спектра матричних та композиційних матеріалів з керованою нанопористістю. Вони є перспективними сорбційними матеріалами, оскільки характеризуються меншими дифузійними ускладненнями при адсорбції. А ефект зменшення густини рідини під дією адсорбційного потенціалу стінок пори добре пояснює можливий механізм очищення забруднених водних рідин з допомогою мезопористої матриці.

Ключові слова: активоване вугілля, мезопористе середовище, ізотерма адсорбції-десорбції, гістерезис, розподілення пор за розмірами, трапковий метод Больцмана, моделювання

ВСТУП

Одною з найбільш гострих та глобальних проблем сьогодення є сучасні масштаби забруднення навколишнього середовища внаслідок нераціонального використання водних ресурсів із порушенням екологічних вимог, скидання у водні об'єкти неочищених та недостатньо очищених промислових та комунальних стічних вод, надмірного використання пестицидів і гербіцидів. У зв'язку з цим проблеми підвищення якості

питної води і харчової сировини потребує пошуку ефективних способів їхнього очищення. На сьогоднішній день найбільш поширеним методом для їхнього очищення є сорбція [1, 2]. До переваг методу належать можливість видалення забруднень практично до будь-якої залишкової концентрації, відсутність вторинних забруднень, керованість процесу.

Найбільш перспективними сорбентами для процесу сорбції води та різноманітних

харчових продуктів є пористі матричні матеріали, очевидними перевагами яких є наявність розвиненої пористої структури та ефективних сорбційних властивостей [3, 4]. Змінюючи характер сировини та умови отримання активованих вуглецевих матеріалів (АВ), можна змінювати властивості одержуваного вугілля [5]. Одночасно, ряд авторів з'ясували, що сорбенти на основі активованого вугілля, виробленого з деревини, мають більш високу ефективність адсорбції через наявність невеликої кількості мезопор, ніж аналогічні активовані сорбенти на основі вугілля, кокосу та торфу [6]. Перевагою мезопористих матричних матеріалів є покращені кінетичні параметри сорбції і менші дифузійні ускладнення, що збільшує доступність всієї поруватої структури для адсорбції речовин різної природи [7]. Тому значний науковий і прикладний інтереси являє можливість створення матриць з різним співвідношенням мікро- і мезопор, від майже повністю мікропористих зразків до зразків з розвиненою мезопористістю в залежності від використаної сировини та залучення зсувної деформації в процесі отримання вихідної сировини контрольованого розміру.

Загально відомо, що в досить тонких капілярах крім капілярної конденсації можуть виникати інші молекулярні ефекти [7, 8], пов'язані зі зміною термодинамічних властивостей рідини під впливом поверхневого натягу та кривизни поверхні. Зокрема, у капілярах діаметром близьких до 10 нм температура кипіння води може знизитись до кімнатної температури та нижче. Це явище має назву капілярне кипіння, або кипіння Кнудсена. Авторами [7, 8] експериментально досліджено залежності інтенсивності капілярного кипіння у штучних горизонтальних нано-каналах прямокутного перерізу від різних параметрів – температури, вологості та висоти (діаметра) каналу, а також вплив саме розмірного ефекту на ультрашвидке випаровування в нано-каналах і нано-порах. З цих робіт випливає, що в капілярах, діаметром близьких до 10 нм, потік випаровування зростає на порядок, проти прогнозами макроскопічної теорії Герца-Кнудсена. Це може пояснити унікальні адсорбційні властивості мезопористих матеріалів із розміром пор, близьким до 10 нм.

Прикладом може слугувати використання в процесах очищення харчових продуктів і питної води природних сорбентів [9, 10]. Встановлено, що шунгіт ефективно адсорбує шкідливі для здоров'я людини домішки, значно зменшуючи у водно-спиртовому розчині вміст *n*-пропанолу, *i*-пропанолу та альдегідів. Шунгітові сорбенти здатні видаляти зі стічних вод целюлозно-паперових виробництв фенол, олеїнову кислоту, аміловий спирт, водорозчинні смоли, та очищати виробничі стоки від нафтопродуктів. Очищення води шунгітом виявилось більш ефективним, ніж обробка хлором, коагуляція й електрохімічна обробка.

Для перевірки даного припущення нами проведено моделювання методом ґраткових рівнянь Больцмана (Lattice Boltzmann method, LBM) еволюції шару рідини на модельній поверхні, з 1) змінним кутом змочування і з 2) радіусом пор, що зменшується.

Мета роботи

– дослідження можливості отримання активованих вуглецевих матеріалів для виробництва широкого спектру матричних та композиційних матеріалів з керованою нанопористістю (з різним співвідношенням мікро- і мезопори) в залежності від використаної сировини (щепи листяних порід деревини) та залучення інноваційного методу його виробництва,

– методом ґраток Больцмана у рамках двовимірної моделі підтвердити існування ефекту зменшення густини рідини під дією адсорбційного потенціалу стінок пори в наноканалах шляхом моделювання розподілу густини рідини вздовж осі пори мезопористої матриці в залежності від вихідного кута змочування та розміру капіляра.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами дослідження були зразки активованого вугілля (АВ), одержані із щепи різних листяних порід деревини. Методом піролізу при температурі 810 °С з подальшою активацією водяним паром отримано зразки АВ з берези (БАВ-1), грабу (ГАВ-2) та сосни (САВ-5) розміром гранул 5–12 мм. Порівняння адсорбційної здатності отриманих зразків проводили зі стандартним зразком активованого вугілля, отриманого зі шкарлупи кокосового горіху Hydrosorb 1000 (КАВ-3).

При отриманні зразків САВ-5 з деревного борошна сосни перед піролізом було задіяно

інноваційний метод первинної обробки. Метод передбачає заміну традиційних етапів первинної обробки (подрібнення та сушіння) на одночасне механічне видалення рідини та подрібнення деревної маси (віджимання) під дією зсувної деформації. Екструзійне віджимання сировини (подрібнення деревної маси до заданого розміру частинок та видалення рідини до вологості ~ 12 %) здійснюється у спеціально розробленому пресі екструдері. На цьому етапі рідина з деревної маси без попередньої теплової обробки сировини видалялася методом багаторазового стиснення та подрібнення під впливом зсувних деформаційних напруг з двоступеневим віджиманням рідини в камерах. Подальше видалення рідини з деревної маси до вологості ~ 5–8 % і її охолодження здійснюється в камері, де підтримується тиск пароповітряної суміші нижче атмосферного. Залишкова вода, потрапляючи в зону зниженого тиску, миттєво закипає, що призводить до об'ємного парового вибуху, та до додаткового ефективного подрібнення волокнистої структури деревної маси. Така гідротермальна обробка здатна збільшити ступінь неоднорідності сировини, що в подальшому полегшить газифікацію і видалення твердої речовини та формування мезопор.

Стан вихідної поверхні щепи та деревного борошна сосни, отриманого інноваційним методом її первинної обробки та АВ, вивчали за допомогою оптичного мікроскопа Axioscope 5 (ZEISS, Німеччина).

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для зразків АВ вимірювали при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ на установці Quantachrome NovaWin ("Quantachrome", USA). Усі зразки АВ перед дослідженням дегазували при $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ у вакуумі протягом 20 год. Питому поверхню розраховували за допомогою рівняння Брунауера–Еммета–Теллера (BET) багатоточковим методом. Загальний об'єм пор (V_{tot}) визначали з величини адсорбції за відносного тиску $p/p_0 = 0.99$. Площа поверхні мікропор (S_{micro}) і мезопор (S_{meso}) та об'єм мікропор (V_{micro}) були знайдені методом t -plot. Об'єм мезопор (V_{meso}) знаходили за співвідношенням: $V_{\text{meso}} = V_{\text{tot}} - V_{\text{micro}}$. Параметри рівняння Дубініна–Радушкевича (DR): граничний об'єм мікропор (V_{DR}) та характеристичну енергію адсорбції у

мікропорах (E_{DR}) знаходили з даних для початкової ділянки ізотерми. Для розрахунків кривих розподілу пор за розмірами (PSD) адсорбційну гілку ізотерм аналізували за допомогою програми SAIEUS (<http://www.nldft.com>). Було використано модель 2D-NLDFT для пористих вуглецевих матеріалів з неоднорідною поверхнею [11, 12].

Визначення поверхневих функціональних груп активованого вугілля проводили методом інфрачервоної (ІЧ) Фур'є спектроскопії. ІЧ спектри поглинання реєструвалися на спектрометрі Nicolet 6700 (Thermo Scientific, США) в діапазоні хвильових чисел $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ з роздільною здатністю 4 cm^{-1} з 64 скануваннями на зразок. Для приготування зразків проби АВ його подрібнювали до порошку в агатовій ступці, а потім змішували з KBr у масовому співвідношенні 1:500. Для пресування отриманих сумішей в таблетки діаметром 8 мм використовували ручний прес.

Визначення адсорбційної активності адсорбентів за метиленовим синім проводилося відповідно до ДСТУ 2336-93, йодного числа - ДСТУ 4569:2006.

Моделювання еволюції шару рідини на модельній поверхні, з змінним кутом змочування і з радіусом пор, що зменшується, реалізовано полегшеним варіантом LBM. Метод детально описано в роботі [13].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведено зображення поверхні вихідного зразку щепи, деревного борошна сосни та АВ, одержаного з різної рослинної сировини. Як видно з рис. 1 *а, б*, первинна обробка деревини шляхом дії зсувної деформації та об'ємного парового вибуху суттєво змінює структуру зразка деревини – відбувається розпушення на окремі волокна, матеріал АВ набуває форми вати. Схожу волокнисту структуру має і активоване вугілля САВ-5 (рис. 1 *е*), отримане із такої розпушеної деревини з діаметром волокон близько 100 мкм. АВ із нерозпушеної деревини БАВ-1, ГАВ-2 і КАВ-3 має форму міцних частинок (рис. 1 *в–д*) розмірами декілька міліметрів з чіткими гранями і схоже на кам'яне вугілля. Таким чином, активоване вугілля, одержане із деревини без первинної обробки, суттєво відрізняється щільністю та морфологією поверхні.

При більш високому збільшенні можна бачити морфологію поверхні окремого волокна САВ-5 (рис. 1 *e*), включаючи його пористу структуру. Поверхня волокна містить велику кількість добре розвинених макропор складної структури з різноманітними геометричними формами та розмірами в діапазоні 5–15 мкм. Товщини стінок макропор складають менше 5 мкм. Ці макропори утворюються як результат хімічних та фізичних змін, що відбуваються під час процесу активації вугілля та відіграють важливу роль у здатності активованого вугілля до адсорбції різних речовин, оскільки

вони забезпечують швидкий транспорт молекул і більш ефективне використання поруватої структури АВ.

За допомогою скануючого електронного мікроскопа аналогічну морфологію поверхні АВ, виготовленого за допомогою активації паром при 700 °С з евкаліптової деревної стружки, спостерігали в роботі [14]. SEM-зображення отриманого в роботі АВ свідчить про те, що його поверхня складається з трубчастих структур, які є залишками капілярів деревини. Вони утворилися під час карбонізації в результаті розкладання найбільш реакційноздатної частини сировини.

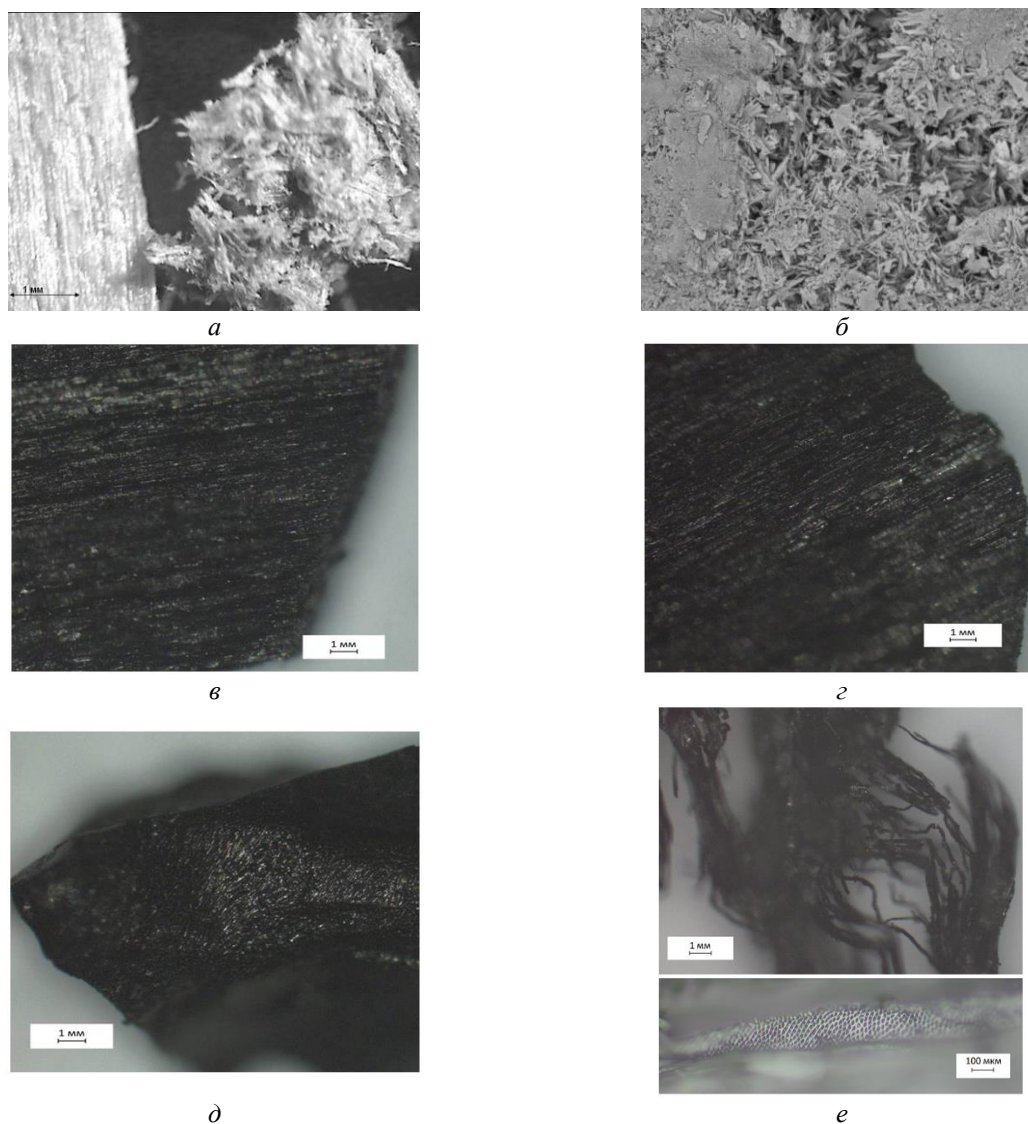


Рис. 1. Поверхня вихідного зразку щепи (*a*) та деревного борошна сосни (*b*); поверхні АВ, одержаного з різної рослинної сировини: БАВ-1 (*в*), ГАВ-2 (*г*), КАВ-3 (*д*), САВ-5 (*е*)

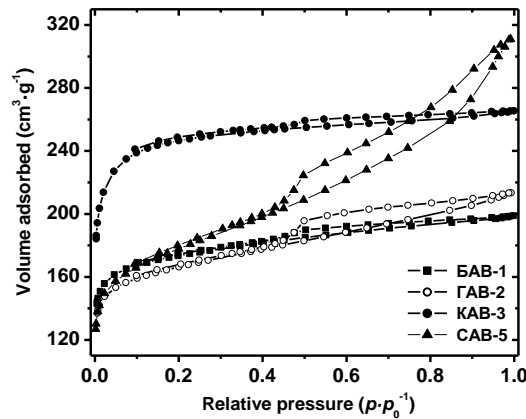


Рис. 2. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для вуглецевих матеріалів, одержаних з різної рослинної сировини

Таблиця 1. Структурно-сорбційні параметри вуглецевих матеріалів, одержаних з різної рослинної сировини

Зразок	Питома поверхня, м ² /г				Питомий об'єм, см ³ /г					<i>E_{DR}</i> , кДж/моль
	<i>S_{BET}</i>	<i>S_{micro}</i>	<i>S_{meso}</i>	<i>S_{micro}/S_{meso}</i>	<i>V_{tot}</i>	<i>V_{micro}</i>	<i>V_{meso}</i>	<i>V_{micro}/V_{meso}</i>	<i>V_{DR}</i>	
БАВ-1	670	583	87	6.7	0.308	0.232	0.076	3.1	0.261	8.4
ГАВ-2	635	514	121	4.2	0.330	0.206	0.124	1.7	0.247	8.4
КАВ-3	947	897	50	17.9	0.411	0.362	0.049	7.4	0.366	7.4
САВ-5	652	427	225	1.9	0.481	0.179	0.302	0.6	0.251	8.0

Ізотерми адсорбції азоту на досліджених вуглецевих матеріалах (рис. 2) характеризуються значною величиною адсорбції за низьких p/p_0 , що вказує на великий внесок пор з розміром менше 2 нм (мікропор) у порувату структуру. Форма ізотерм є дещо різною, що обумовлено різною поруватою структурою сорбентів. Порівняно з КАВ-3, зразки БАВ-1, ГАВ-2 і САВ-5 характеризуються помітно меншою адсорбцією в області низьких значень p/p_0 , що пояснюється меншою питомою поверхнею цих матеріалів (таблиця 1). Всі досліджені сорбенти мають доволі високу питому поверхню, яка зростає в ряду: ГАВ-2 < САВ-5 < БАВ-1 < КАВ-3. Зразки АВ, одержані з деревини (БАВ-1, ГАВ-2 і САВ-5) мають приблизно однакове значення S_{BET} в межах 635–670 м²/г. Питома поверхня активованого вугілля зі шкаралупи кокосового горіха (КАВ-3) перевищує ці значення в 1.4–1.5 рази.

Для всіх матеріалів на ізотермах адсорбції-десорбції спостерігається гістерезис, що вказує на присутність мезопор в поруватій

структурі АВ. Форма гістерезису сильно відрізняється для різних АВ, що вказує на різну частку мезопор у поруватій структурі. Для зразків БАВ-1 і КАВ-3 гістерезис є мінімальним, оскільки вони є майже повністю мікропористими. Внесок мезопор в порувату структуру цих матеріалів є незначним (5–13 %): S_{micro} в 6.7–17.9 разів перевищує S_{meso} . Зростання гістерезису для ГАВ-2 і, особливо, для САВ-5 обумовлено суттєвим зростанням внеску мезопор у порувату структуру цих матеріалів. Частка поверхні, яка припадає на мезопори для ГАВ-2 і САВ-5, складає 19 і 35 %, відповідно. Отже, САВ-5 є мікро-мезопористим сорбентом.

Загальний об'єм пор (V_{tot}), який, поряд з S_{BET} , є важливим сорбційним параметром, для досліджених зразків знаходиться в інтервалі 0.3–0.5 см³/г. Значення V_{tot} сильно залежать від розподілення пор за розмірами у сорбенті. Загальний об'єм пор зростає в ряду БАВ-1 < ГАВ-2 < КАВ-3 < САВ-5 і, як видно, сильно залежить від внеску мезопор у пористу структуру сорбентів. Незважаючи на велику

частку поверхні мікропор для всіх досліджених матеріалів, об'єм мезопор складає 12–63 % від V_{tot} . Зразки АВ, одержані з деревини (БАВ-1, ГАВ-2 і САВ-5) мають значний об'єм мезопор V_{meso} , причому для САВ-5 V_{meso} перевищує V_{micro} в 1.7 рази. Використання рівняння Дубініна-Радушкевича дає подібні результати для значень об'єму мікропор (V_{DR}) матеріалів.

Криві розподілення пор за розмірами для вуглецевих матеріалів, одержаних з різної рослинної сировини, подано на рис. 3. З отриманих даних можна зробити висновок, що порувата структура досліджених вуглецевих матеріалів значною мірою складається з дрібних мікропор з шириною близько 0.56 нм. У поруватій структурі зразків КАВ-3 і САВ-5 також наявні дещо більші мікропори з розміром близько 1.4–1.5 нм.

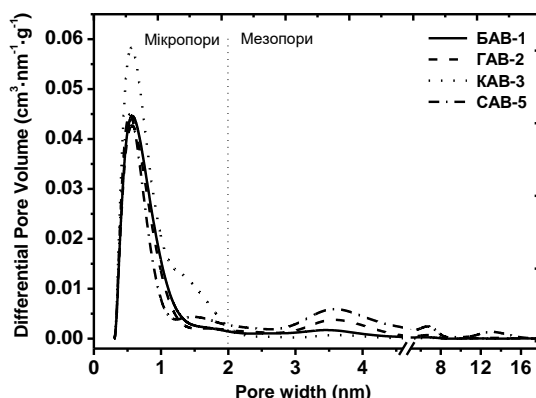


Рис. 3. Криві розподілення пор за розмірами для вуглецевих матеріалів, одержаних з різної рослинної сировини

Як видно, зразки КАВ-3 і БАВ-1 є мікропористими і майже не містять пор, розмір яких перевищує 2 нм. Зразки ГАВ-2 і САВ-5, окрім мікропор, містять мезопори шириною 3.5–3.6 нм і більші мезопори шириною близько 6.6 і 13.2 нм. Найбільший внесок мезопор у порувату структуру має зразок САВ-5, що повністю узгоджується з визначеною питомою поверхнею і об'ємом

пор. Разом з тим, помітні відмінності у поруватій структурі досліджених матеріалів мало впливають на енергію адсорбції (E_{DR}). Енергія адсорбції в мікропорах (E_{DR}) становить 7.4–8.4 кДж/моль, що є типовим для вуглецевих матеріалів (таблиця 1). Найменші значення E_{DR} зафіксовані для КАВ-3, який має найбільшу питому поверхню.

Таблиця 2. Адсорбційна активність САВ-5 за метиленовим синім та йодом за різних температур активації

Температура активації, °С	Йодне число, мг/г	Адсорбційна активність за метиленовим синім, мг/г
800	718	179.3
850	827	180.9
900	921	182.5

Значення йодного числа для САВ-5 (718 мг/г) виявились вищими за значення у промисловому стандарті. При визначенні йодного числа, на поверхні адсорбується трийодид-аніон I_3^- , що дозволяє оцінити аніонообмінні властивості АВ. Одночасно, низьке число метиленового синього (179 мг/г) порівняно з йодним числом, демонструє, що

дане АВ містить велику кількість мікропор з малою кількістю мезопор, що відповідає результатам його структурно-сорбційних параметрів. Порівняно високе йодне число і, одночасно, низька адсорбція метиленового синього (барвник катіонного типу) також є наслідком незначної концентрації кисневмісних функціональних груп, які

обумовлюють катіонообмінні властивості АВ. Крім того, обидва числа збільшуються зі збільшенням температури активації пари, таблиця 2. Це вказує на те, що площа поверхні та об'єм пор АВ збільшуються зі збільшенням температури парової активації, що підходить для адсорбції дрібних частинок і деяких великих органічних молекул.

Для підтвердження присутності функціональних груп на поверхні активованого вугілля проведено дослідження зразків САВ-5 методом інфрачервоної (ІЧ) Фур'є спектроскопії. ІЧ спектри поглинання наведено на рис. 4.

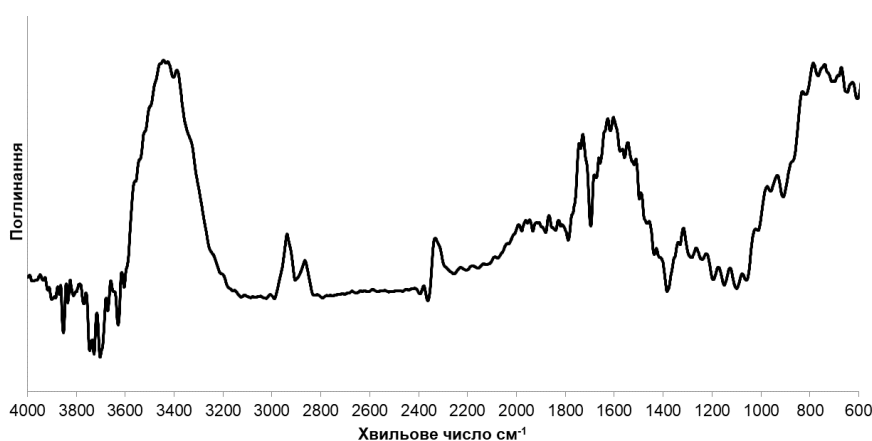


Рис. 4. ІЧ спектр поглинання активованого вугілля САВ-5

У ІЧ спектрі поглинання САВ-5 реєструється широка інтенсивна смуга поглинання на частотах $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентному коливанню $\nu\text{-OH}$ зв'язку гідроксильної групи карбонових кислот, фенолів, або спиртів та адсорбованої води. Симетричні та антисиметричні валентні коливання $\nu\text{-C-H}$ зв'язку метильної та метиленової груп відображені у вузьких смугах поглинання при 2933 та 2856 см^{-1} відповідно. Коливання, що відповідають $\nu\text{-C=O}$ у карбоксильних (-COOH) або карбонільних групах у кетонних, альдегідних чи лактонних групах, знаходяться при 1730 см^{-1} . Коливання, що відповідають вуглець-вуглецевим зв'язкам $\nu\text{-C=C}$ у ароматичному кільці, та деформаційні ножничні коливання $\delta\text{-OH}$ зв'язків у молекулах адсорбованої води перекриваються при 1593 см^{-1} . Інші ненасичені вуглець-вуглецеві зв'язки відображені широкою смугою поглинання в околі 1520 см^{-1} . Коливання зв'язків окисненого вуглецю $\nu\text{-C=O}$ та $\nu\text{-CO}$ проявляються у смугах поглинання при 1320 та 1250 см^{-1} відповідно. Коливання, що відповідають групам -COC , які входять до складу ангідридів і лактонів, знаходяться при 1168 см^{-1} . Валентні

коливання $\nu\text{-C-O}$ зв'язків у кислотах, спиртах, фенолах, простих і складних ефірах реєструються в околі 1020 см^{-1} . Деформаційним коливанням $\delta\text{-C-H}$ зв'язків відповідають смуги поглинання в діапазоні $750\text{--}900\text{ см}^{-1}$.

Далі представлені результати моделювання еволюції шару рідини на модельній пористій поверхні в залежності від вихідного кута змочування та діаметра пор у вигляді капіляра полегшеним варіантом методу LBM.

Спочатку моделюється поведінка рідини в окремих, рідко розташованих порах, а потім на поверхні компактного пористого середовища з заданою об'ємною пористістю. Як прийнято у методі LBM, радіус пори R (та всі інші розміри) вимірюється в одиницях постійної ґратки Δx , а час – в безрозмірних одиницях Δt . Нижче радіус пори варіює від п'яти одиниць до однієї. Такий вибір диктується тим, що при $R = 5\Delta x$ і більше поведінка рідини в капілярах, як буде видно далі, все ще має цілком макроскопічний характер. Модельна поверхня розділена на чотири ділянки (зліва направо) з кутами змочування $\Theta = 90^\circ$, $\sim 1^\circ$, 30° та 120° , відповідно. Окрема пора розташована у центрі

кожної з ділянок. Початкова конфігурація для $R = 5\Delta x$ (у вигляді рідкого плоского шару) показана на рис. 5 а. Для пор інших радіусів початкова конфігурація аналогічна. Видно, що для найширших пор ($R = 5\Delta x$) рідина заходить усередину у вигляді суцільного стовпчика з чітко сформованим меніском (рис. 5 б). На крайніх ділянках з великим кутом змочування подальше розтікання рідини поверхнею або проникнення в пору блокується. В інших

порах спостерігається сильний всмоктувальний ефект, а плоский шар рідини починає розпадатися на краплі.

На рис. 6 с показаний момент, коли один з рідких капілярів досягає дна пори і з його провідного меніска формується газова бульбашка. Перехід до більш вузького капіляра (рис. 5 д) слабше впливає на форму зовнішнього шару рідини, проте він характеризується тим, що провідний меніск стає слабко вираженим.

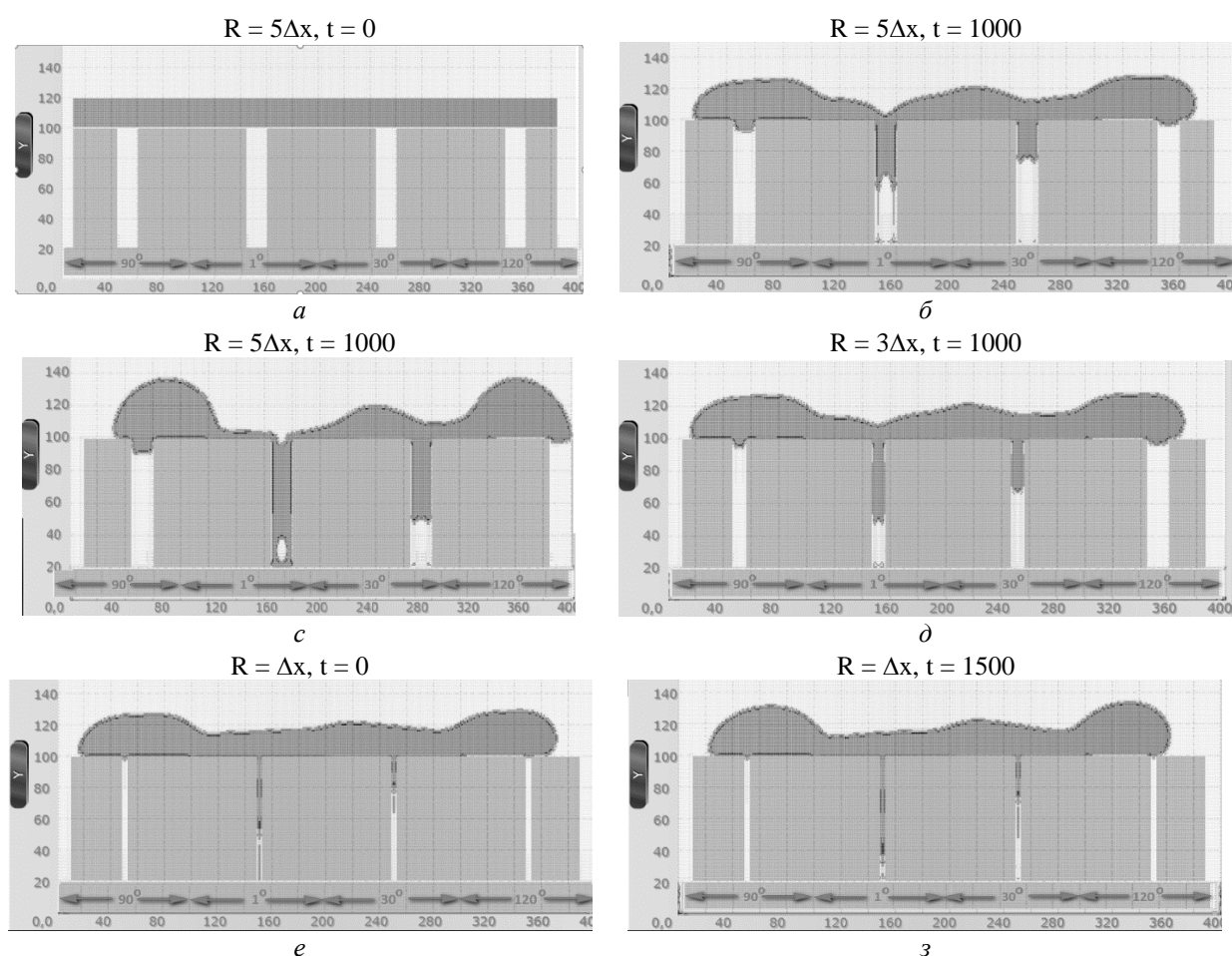


Рис. 5. Конфігурація рідини на поверхні пористої матриці в залежності від вихідного кута змочування та розміру капіляра

Нарешті, у випадку мінімально можливого радіусу пори (рис. 5 е і 6 з) рідкий капіляр починає розшаровуватися на менш щільні фракції. Важливим результатом тут є той факт, що речовина краплі заходить усередину тонкого каналу у вигляді «нормальної» рідини тільки на невелику глибину, а далі в міру її проникнення на великі глибини йде плавне проріджування стовпчика рідини, що

відображено кольором на рис. 6. Густина рідкої фази поступово спадає в міру її проникнення в глибину пори (рис. 7). Нарешті, на деякій глибині (рис. 7, точка 5) настає стрибкоподібне падіння густини, що відображає наявність фазового та перехід до інтенсивного пароутворення.

Цей ефект відповідає капілярному випаровуванню в наноканалах, згаданому в

роботах [8, 9]. З фізичної точки зору таке «закипання» обумовлено силами, що діють з боку стінок капіляра, що розтягують молекули з об'єму рідкої фази та зменшують їхню густину. За теорією Дубініна адсорбційні потенціали протилежних стінок мікропори перекриваються, тому, навіть у випадку фізичної (неспецифічної) адсорбції, загальна енергія взаємодії молекул адсорбата з

поверхнею буде значною, в 1.5–2 рази вищою, ніж на плоскій поверхні. Враховуючи невелике значення питомої поверхні більшості мезопористих матеріалів, густина різноманітних функціональних груп у мікропорах може бути дуже значною, що сприятиме значному підвищенню адсорбційного потенціала і реалізації специфічної адсорбції домішок із водних сумішей.

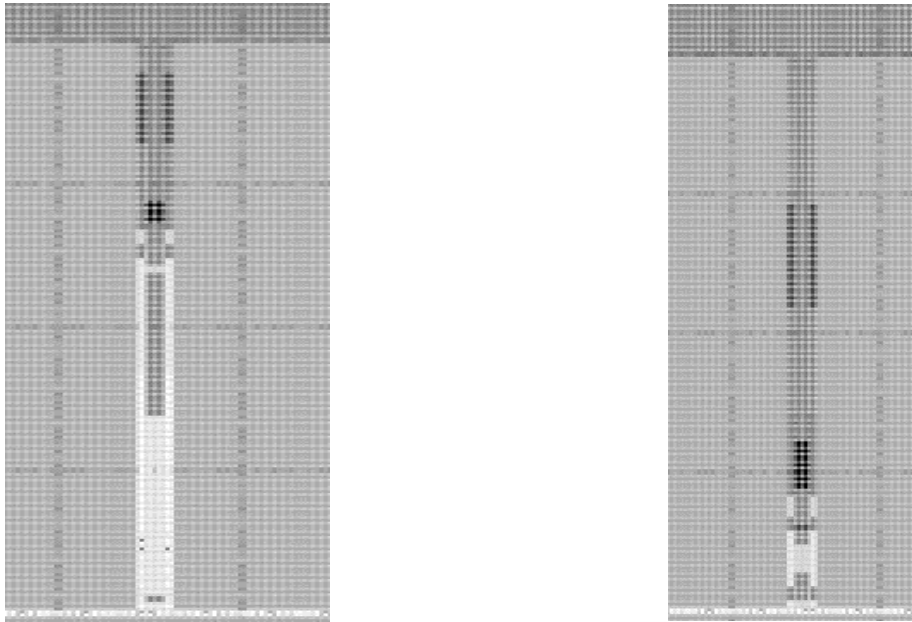


Рис. 6. Збільшене зображення перерізу пори (рис. 5 з) при проникненні в них рідини. $t = 1500$ і $R = \Delta x$ для $\Theta = 30^\circ$ та $\sim 1^\circ$, відповідно. Видно не лише розшарування по глибині, а й уздовж радіусу пори. Пристінкова область відрізняється за щільністю від осьової

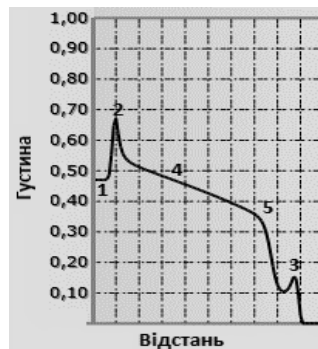


Рис. 7. Розподіл густини рідини вздовж осі пори ($t = 1500$, $R = \Delta x$) для $\sim 1^\circ$. 1 – рідина за межами пори, 2 – стрибок густини на вході в пору, 3 – дно пори, 4 – плавне падіння густини, 5 – фазовий перехід із інтенсивним пароутворенням

Можна уявити, що дана модель пор малого розміру максимально близька до реальних мезопористих матеріалів. Саме для пор, що відповідають розмірам 10 нм був експериментально виявлено ефект десятикратного

посилення випаровування [8, 9], що якісно підтвердило і наше моделювання. На рис. 8 показаний результат моделювання поведінки рідини в контакт з пористим середовищем, близьким за об'ємними параметрами до

зразків мезопористого природного вуглецевого шунгіту [7]. Хоча точна топологія досі в ньому не встановлена, проте з отриманих нами результатів випливає, що майже всі пори в ньому мають однаковий діаметр близько 10 нм і нижче і пористість близько 8 %. У нашому розрахунку щільність пор на одиницю довжини підібрана таким чином, що об'ємна пористість дорівнює 8 %.

Результати, що представлені на рис. 8, відповідають тому, що було отримано для одиночної пори вище, проте ефект, що висушує поверхню за рахунок пористого

середовища тут виражений сильніше. Видно інтенсивне розшарування, а потім випаровування рідини всередині нанорозмірних пор. Хоча глибина та швидкість проникнення рідини помітно залежать від кута змочування, проте вже при $\Theta = 30^\circ$ досягається 50 % ефективність порівняно з випадком повного змочування. Як зазначалося, ефект інтенсивного випаровування в нанопорах малого розміру (10 нм) добре пояснює можливий механізм очищення забруднених водних рідин з допомогою мезопористої матриці.

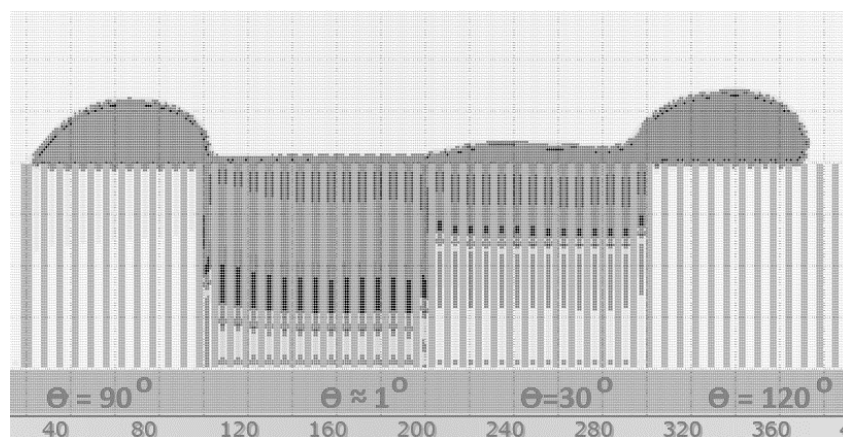


Рис. 8. Моделювання проникнення рідини (при $t=0$ це плоский шар поверхні) в поверхню, близьку за параметрами до шунгіту. Конфігурація відповідає $t=1500$. Вказано змінний кут змочування $\Theta = 90^\circ, \dots, 120^\circ$ для кожної ділянки поверхні

ВИСНОВКИ

Таким чином, в залежності від використаної сировини та способу її первинної обробки можна одержати АВ з різним співвідношенням мікро- і мезопор, від майже повністю мікропористих зразків до зразків з розвиненою мезопористістю. Результати дослідження показують, що поверхня АВ з деревної щепи сосни, яка піддавалась зсувній деформації в процесі первинної обробки, складається з трубчастих структур, які утворилися в результаті хімічних та фізичних змін, що відбуваються під час процесу активації вугілля. Під час карбонізації органічної речовина, що блокувала пори трубчастої структури, видаляється, утворюючи відкриті отвори. Дані (ІЧ) Фур'є спектроскопії підтверджують, що сформована поверхня мікро-мезопористого сорбента повинна активно взаємодіяти з полярними та

неполярними адсорбатами за допомогою поверхневих функціональних груп.

Шляхом моделювання методом ґраток Больцмана у рамках двовимірної моделі розраховано розподіл густини рідини вздовж осі пори мезопористої матриці в залежності від вихідного кута змочування та розміру капіляра. Підтверджено механізм очистки водних розчинів від шкідливих домішок нанорозмірними порами завдяки ефекту зменшення густини рідини під дією адсорбційного потенціалу стінок пори.

Отже, АВ з розвиненою мезопористістю є перспективними сорбційними матеріалами, оскільки характеризуються меншими дифузійними ускладненнями при адсорбції. А ефект інтенсивного випаровування в нанопорах малого розміру (10 нм) добре пояснює можливий механізм очищення забруднених водних рідин з допомогою мезопористої матриці. Отримані в роботі

мікро-мезопористі АВ можуть бути використані для виробництва широкого спектра матричних та композиційних матеріалів з керованою нанопористістю.

Автори висловлюють подяку Національному фонду досліджень України за

грантове фінансування в 2023 р. на придбання оптичного мікроскопа Axioscope 5 в Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України.

A study on the adsorption capacity of carbon materials obtained from different plant raw materials

O.O. Efremov, V.V. Kusturov, O.B. Loginova, V.E. Diyuk, S.P. Starik

*V. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine
2 Avtozavodska Str., Kyiv, 04074, Ukraine, s.starik@ukr.net*

*V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine
45 Nauky Aven., 45, Kyiv, 03028, Ukraine
LLC TEHNOAGROMARKET
73 Kostyantynivska Str., Kyiv, 04080, Ukraine
Taras Shevchenko National University of Kyiv
60 Volodymyrska Str., Kyiv, 01033, Ukraine*

The aim of the work was to investigate the possibilities of obtaining activated carbon materials (AC) with controlled nanoporosity dependent on the raw materials used by involving an innovative method of its production and confirming the effect of reducing the density of the liquid under the action of the adsorption potential of the pore walls by means of modeling by the Boltzmann lattice method within the framework of a two-dimensional model.

The results of the study showed that depending on the raw material used (chips of various hardwood species) and the method of its primary processing (involving an innovative method of its production, shear deformation, in particular), it is possible to obtain AB with a different ratio of micro- and mesopores, from almost completely microporous samples to samples with developed mesoporosity. It is shown that during carbonization, the organic matter that blocked the pores of the tubular structure is removed, forming open holes. Data infrared (IR) Fourier spectroscopy confirm that the formed surface of the micro-mesoporous sorbent must actively interact with polar and non-polar adsorbates with the help of surface functional groups, which corresponds to the results obtained in the work on the structural and sorption parameters of AB.

The liquid density distribution along the pore axis of the mesoporous matrix was calculated by modeling using the Boltzmann lattice method, dependent on the initial wetting angle and capillary size. It is shown that in nanopores of small size (10 nm) the density of the liquid phase gradually decreases and at a certain depth of the pore its jump-like drop occurs, which reflects the presence of a phase transition to intense vaporization. So, the mechanism of purification of aqueous solutions from harmful impurities by nano-sized pores due to the effect of reducing the density of the liquid under the action of the adsorption potential of the pore walls has been confirmed.

The micro-mesoporous AB obtained in the work can be used for the production of a wide range of matrix and composite materials with controlled nanoporosity. They are promising sorption materials, as they are characterized by lower diffusion complications during adsorption. And the effect of reducing the density of the liquid under the influence of the adsorption potential of the pore walls well explains the possible mechanism of cleaning contaminated aqueous liquids with the help of a mesoporous matrix.

Keywords: *activated carbon, mesoporous medium, adsorption-desorption isotherm, hysteresis, pore size distribution, lattice Boltzmann method, modeling*

ЛІТЕРАТУРА

1. Куртов В.Д. Водоподготовка: Справочник // Под ред. С. Е. Беликова. – Москва: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
2. Хільчевський В.К. Водопостачання і водовідведення: гідроекологічні аспекти: Підручник. – Київ: ВПЦ “Київський університет”, 1999. – 319 с.

3. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Ленинград: Химия, 1984. – 216 с.
4. Діюк В.Є. Вуглецеві сорбенти. Одержання, будова та властивості: навч. посібник. КНУ. – Київ: ВПЦ “Київський університет”, 2017. – 143 с.
5. Беляев Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях // Химия растительного сырья. – 2000. – N 2. – С. 5–15.
6. Rita E. Ampiauw, Muhammad Yaqub, Wontae Lee. Adsorption of microcystin onto activated carbon: A review // Membr. Water Treat. – 2019. – V. 10, N 6. – P. 405–441.
7. Li Y., Alibakhshi M.A., Zhao Y., Duan C. Exploring ultimate water capillary evaporation in nanoscale conduits // Nano Lett. – 2017. – V. 17, N 8. – P. 4813–4819.
8. Li Y., Chen H., Xiao S. et al. Ultrafast Diameter-Dependent Water Evaporation from Nanopores // ACS Nano. – 2019. – V. 13. – P. 3363–3372.
9. Мельник Л.М., Ткачук Н.А., Турчун О.В. та ін. Адсорбційні властивості шунгіту в процесі очищення водно-спиртових розчинів // Сверхтвердые материалы. – 2017. – № 6. – С. 60–66.
10. Diyuk V.E., Ishchenko O.V., Mel'nyk L.M. et al. Restoration of adsorption properties of shungite // J. Superhard Mater. – 2019. – N 4. – P. 1–10.
11. 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.
12. Jagiello J., Olivier J.P. Carbon Slit Pore Model Incorporating Surface Energetical Heterogeneity and Geometrical Corrugation // Adsorption. – 2013. – V. 19. – P. 777–783.
13. Єфремов О.О., Гонтар О.Г., Логінова О.Б. та ін. Теоретичне та експериментальне дослідження поведінки крапель рідин на гетерогенних поверхнях // Сверхтвердые материалы. – 2024. – № 2. – С. 1–16.
14. Moroung S., Dejang N. Activated carbon preparation from eucalyptus wood chips using continuous carbonization–steam activation process in a batch intermittent rotary kiln // Sci. Rep. – 2021. – V. 1. – P. 13948.
15. Oliynyk S., Mel'nyk L., Samchenko I. et al. The influence of shungite treatment methods on its absorption properties and on water treatment quality for beverages production // Ukrainian Food Journal. – 2019. – V. 8, Issue 4. – P. 891–902.

REFERENCES

1. Kurtov V.D. *Water treatment: Handbook*. Ed. S.E. Belikova. (Moskov: Aqua-Term, 2007). [in Russian].
2. Khilchevsky V.K. *Water supply and drainage: hydroecological aspects: Textbook*. (Kyiv: VOC “Kyiv University”, 1999). [in Ukrainian].
3. Kienle H., Bäder E. *Activated Carbon and its Industrial Application*. (Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1980). [in Russian].
4. Diyuk V.E. *Carbon sorbents. Production, structure and properties: academic manual KNU*. (Kyiv: VOC “Kyiv University”, 2017). [in Ukrainian].
5. Belyaev E.Yu. Production and use of wood activated carbons for environmental purposes. *Chemistry of Plant Raw Materials*. 2000. 2: 5. [in Russian].
6. Ampiauw R.E., Yaqub M., Lee W. Adsorption of microcystin onto activated carbon: A review. *Membr. Water Treat.* 2019. 10(6): 405.
7. Li Y., Alibakhshi M.A., Zhao Y., Duan C. Exploring ultimate water capillary evaporation in nanoscale conduits. *Nano Lett.* 2017. 17(8): 4813.
8. Li Y., Chen H., Xiao S., Alibakhshi M.A., Lo Ch.-W., Lu M.-Ch., Duan Ch. Ultrafast Diameter-Dependent Water Evaporation from Nanopores. *ACS Nano*. 2019. 13: 3363.
9. Mel'nik L.M., Tkachuk N.A., Turchun O.V., Diyuk V.E., Ischenko O.V., Byeda O.O., Kisterska L.D., Loginova O.B., Lysovenko S.O., Gontar O.G., Garashchenko V.V. Adsorption properties of shungite in purification of water–alcohol solutions. *J. Superhard Mater.* 2017. 39: 416. [in Ukrainian].
10. Diyuk V.E., Ishchenko O.V., Mel'nyk L.M., Kisterska L.D., Loginova O.B., Harashchenko V.V., Lysovenko S.O., Byeda O.A., Tkachuk N.A., Shevchenko O.Yu., Turchun O.V. Restoration of adsorption properties of shungite. *J. Superhard Mater.* 2019. 4: 1.
11. 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.
12. Jagiello J., Olivier J.P. Carbon Slit Pore Model Incorporating Surface Energetical Heterogeneity and Geometrical Corrugation. *Adsorption*. 2013. 19: 777.

13. Efremov A.A., Gontar O.G., Loginova O.B., Ilynska H.D., Staryk S.P. An Investigation into the Behavior of Liquid Drops on Heterogeneous Surfaces: A Theoretical and Experimental Approach. *J. Superhard Mater.* 2024. **46**: 129. [in Ukrainian].
14. Mopoung S., Dejang N. Activated carbon preparation from eucalyptus wood chips using continuous carbonization–steam activation process in a batch intermittent rotary kiln. *Sci. Rep.* 2021. **1**: 13948.
15. Oliynyk S., Mel'nyk L., Samchenko I., Tkachuk N., Loginova O., Kisterska L. The influence of shungite treatment methods on its absorption properties and on water treatment quality for beverages production. *Ukr. Food J.* 2019. **8**(4): 891.

Надійшла 12.03.2024, прийнята 03.09.2024