

## АКТИВОВАНЕ ЛУГОМ БУРЕ ВУГІЛЛЯ - ЕФЕКТИВНИЙ АДСОРБЕНТ ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ

*Величко О.О., Тамаркіна Ю.В., Фролова І.Б., Кучеренко В.О.*

Інститут фізико-органічної хімії і вуглекімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,  
[ovkissa@gmail.com](mailto:ovkissa@gmail.com)

Мета роботи – визначити адсорбційну здатність активованого бурого вугілля (АВ) по відношенню до фенолу (Ф) і 4-хлорфенолу (ХФ) та вплив на неї температури утворення АВ при лужній активації з гідроксидом калію. Фенольні сполуки є екотоксикантами з мутагенними і канцерогенними властивостями, що диктує жорстку необхідність очищення від них водних середовищ.

Зразки АВ отримано термолізом бурого вугілля, імпрегнованого КОН при ваговому співвідношенні луг/вугілля 1 г/г. Термоліз виконували в аргоні протягом 1 год при температурі в інтервалі  $t = 400-800^{\circ}\text{C}$ . Зразки АВ позначено як АВ(t). Характеристики вугілля, умови лужної обробки та термолізу наведено в [1]. Пористу структуру АВ вивчено за ізотермами низькотемпературної (77 К) адсорбції – десорбції азоту (метод 2D-NLDFT [2]). Визначено сумарний об'єм пор  $V_t$  (см<sup>3</sup>/г), питомі поверхні пор  $S$  (м<sup>2</sup>/г), мікропор ( $S_{mi}$ ) та субнанопор ( $S_{1nm}$ ) – пор з діаметром  $\leq 1$  нм. Адсорбційну ємність за фенолом ( $A_{\Phi}$ ) або 4-хлорфенолом ( $A_{ХФ}$ ) визначено за методикою [3]. Вміст АВ в розчині адсорбату – 1 г/л.

З підвищенням температури від 400<sup>o</sup>C до 800<sup>o</sup>C вихід АВ зменшується з 71% до 29%, а  $S$  збільшується в ~90 разів (таблиця). Найбільш суттєво зростає мікропористість і для АВ(800) досягає 98%. В ній домінує поверхня субнанопор. Саме таке формування пористості є відмінною рисою лужної активації.

**Таблиця**

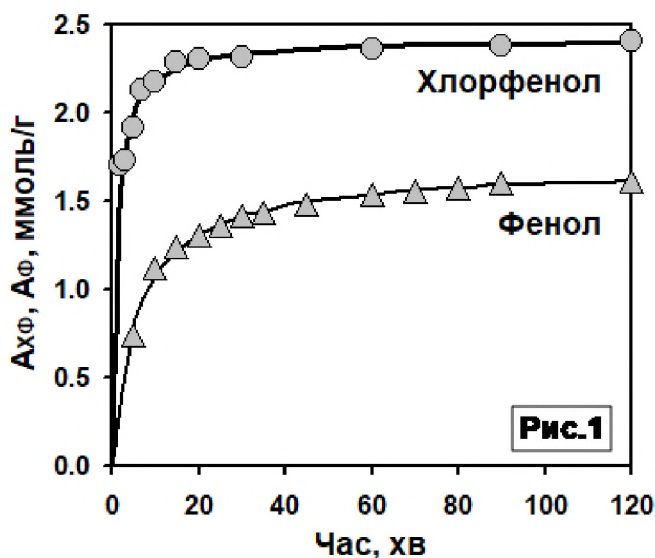
Питома поверхня та адсорбційні властивості зразків АВ

Зразок	$V_t$ , см <sup>3</sup> /г	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{1nm}$ м <sup>2</sup> /г	$S_{mi}$ м <sup>2</sup> /г	$A_{\Phi(m)}$ , ммоль/г	$A_{\Phi(s)}$ , мкмоль/м <sup>2</sup>	$A_{ХФ(m)}$ , ммоль/г	$A_{ХФ(s)}$ , мкмоль/м <sup>2</sup>
<b>АВ(400)</b>	0,095	12,8	<1	<2	0,185	14,45	0,358	27,95
<b>АВ(450)</b>	0,109	73,3	2	60,2	0,293	3,99	0,419	5,72
<b>АВ(500)</b>	0,281	273	178	244	0,457	1,67	0,593	2,17
<b>АВ(550)</b>	0,262	370	318	339	0,507	1,37	0,650	1,76
<b>АВ(600)</b>	0,384	450	394	407	0,639	1,42	0,999	2,22
<b>АВ(650)</b>	0,392	555	513	518	0,735	1,33	1,472	2,65
<b>АВ(700)</b>	0,496	695	645	652	0,976	1,40	1,826	2,63
<b>АВ(750)</b>	0,476	773	720	738	1,050	1,36	2,184	2,82
<b>АВ(785)</b>	0,483	1013	925	989	1,423	1,40	2,372	2,34
<b>АВ(800)</b>	0,487	1142	1050	1120	1,615	1,41	2,403	2,10

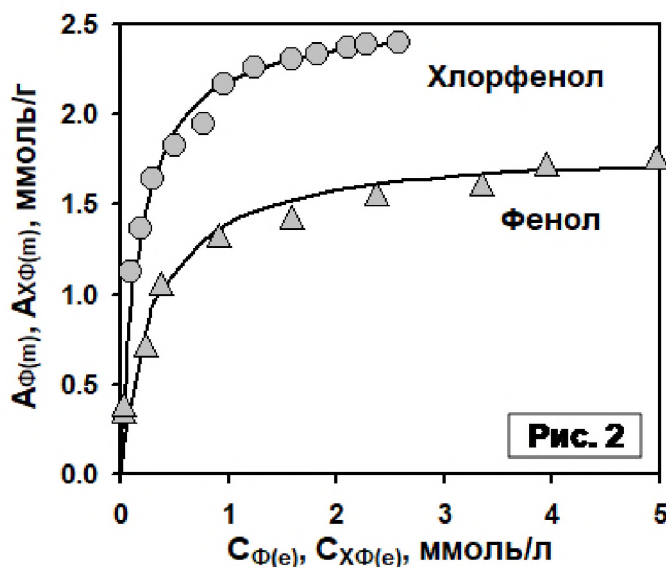
З плином часу адсорбційні ємності збільшуються і протягом ~2 год наближаються до максимальних  $A_{\Phi(m)}$  та  $A_{ХФ(m)}$ . Кінетичні залежності апроксимуються моделлю псевдо-другого порядку (рис. 1), з якої отримано  $A_{\Phi(m)}=1,694$  ммоль/г та  $k_2=9,95 \cdot 10^{-2}$  г/ммоль·хв;  $A_{ХФ(m)}=2,419$  ммоль/г та  $k_2=37,4 \cdot 10^{-2}$  г/ммоль·хв. Встановлено: 1) істотно більша (в 1,43 рази) кількість адсорбованого ХФ в порівнянні з фенолом; 2) більш висока швидкість адсорбції ХФ; за першу хвилину АВ(800) поглинає 23,0% ХФ і 4,9% фенолу. Ізотерми адсорбції (рис. 2) найкраще апроксимуються моделлю Ленгмюра, з якої знайдено  $A_{\Phi(L)}=1,81$  ммоль/г та  $k_{\Phi(L)}=3,35$  л/ммоль ( $R^2=0,994$ );  $A_{ХФ(L)}=2,56$  ммоль/г та  $k_{ХФ(L)}=5,75$  л/ммоль ( $R^2=0,998$ ). Константи для Ф і ХФ суттєво відрізняються, хоча зразок АВ той самий.

Для інших АВ отримано максимальні та питомі ємності за Ф та ХФ (таблиця). Значення  $A_{\Phi(m)}$  збільшуються з ростом температури у 8,7 рази,  $A_{ХФ(m)}$  – в 6,7 разів, хоча питома поверхня зростає в 90 разів. Температурні залежності параметрів  $A_{\Phi(m)}$  та  $A_{ХФ(m)}$

апроксимуються експоненційними кореляційними рівняннями (рис. 3):  
 $A_{\Phi(m)} = 0,0339 \cdot \exp(0,0048 \cdot t)$  ( $R^2 = 0,970$ ) та  $A_{X\Phi(m)} = 0,0444 \cdot \exp(0,0051 \cdot t)$  ( $R^2 = 0,982$ ).



**Рис. 1** Кінетика адсорбції фенолу та 4-хлорфенолу зразком АВ(800) при  $C_{(0)}=5$  ммоль/л



**Рис. 2** Ізотерми адсорбції фенолу і 4-хлорфенолу зразком АВ(800)

Застосуванням рівняння Арреніуса розраховано ефективні енергії активації ( $E_{\text{еф}}$ ) утворення АЦ, активних по відношенню до фенолу (29,5 кДж/моль) та ХФ (31,5 кДж/моль). Питома ємність  $A_{\Phi(S)}$  (таблиця) зменшується в 10,5 разів при збільшенні температури від 400°C до 550°C і не змінюється при 550-800°C. Параметр  $A_{X\Phi(S)}$  зменшується в ~16 разів при 400-550°C і екстремально залежить від  $t$  при 550-800°C з максимумом для АВ(750).

Постульовано, що адсорбція на буровугільних АВ включає: 1) взаємодію  $\pi$ -електронів фенолу і графенового шару в АВ; 2) формування комплексів електродонорних груп з електроакцептором – фенольним кільцем; 3) утворення водневих зв'язків ОН-груп адсорбату з поверхневими групами АВ. Адсорбція на буровугільних АВ включає всі ці процеси, але їх вклад змінюється з ростом температури активації і природи адсорбата.

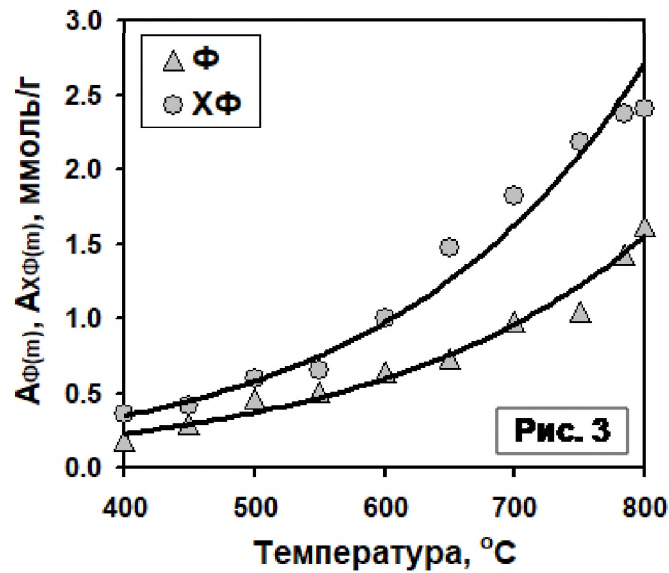


Рис. 3 Температурні залежності максимальних ємностей  $A_{\Phi(m)}$  та  $A_{X\Phi(m)}$

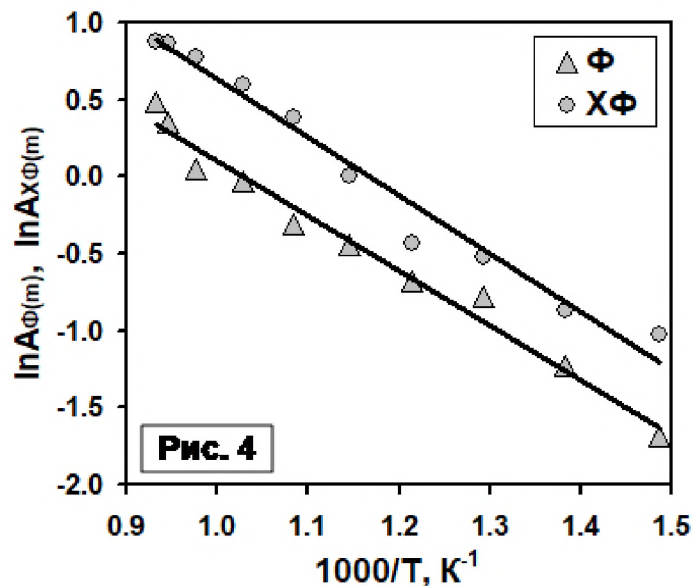


Рис. 4 Значення  $A_{\Phi(m)}$  та  $A_{X\Phi(m)}$  в координатах рівняння Арреніуса

1. Тамаркіна Ю.В., Кучеренко В.О., Величко О.О. Вплив температури лужної активації на пористу структуру активованого бурого вугілля та його адсорбційну здатність стосовно фенолу // Питання хімії та хімічної технології. –2021. –№ 2. – С. 132-138.
2. 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.
3. 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.