

## ПОГЛИНАННЯ ОРГАНІЧНИХ ЕКОТОКСИКАНТІВ АДСОРБЕНТАМИ З ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ ТА НАПІВПРОДУКТІВ КОКСУВАННЯ

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

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,  
Київ, Україна, [victoria.bondaletova@gmail.com](mailto:victoria.bondaletova@gmail.com)

Мета роботи – тестування адсорбційної здатності нових нанопористих матеріалів (НМ), отриманих з довгополуменевого вугілля Д та напівпродуктів коксування (НК) методом лужної активації при невеликому співвідношенні КОН/субстрат (1 г/г). Тестові адсорбати – фенол (Ф) та 4-хлорфенол (ХФ), які є екотоксикантами внаслідок високої токсичності, канцерогенності і мутагенної активності.

Зразки НМ отримано з карбонізацій сумішей вугілля Д (85%) та НК (15%) [1]. Використано фузи (Ф), кислу смолку (КС) сульфатного відділення, полімери (П) бензолного відділення, кубовий залишок (КЗ) та кам'яновугільну смолу (С), а відповідні зразки АВ позначено як НМ(Ф), НМ(КС), НМ(П), НМ(КЗ), НМ(С) та НМ(Д) – зразок з карбонізату вугілля Д. Умови термопрограмованої (4 град/хв) лужної активації: співвідношення  $R_{\text{KOH}} = 1$  г/г, кінцева температура 800°C, ізотермічна витримка 1 год, газове середовище – аргон (99,996%). За ізотермами низькотемпературної (77 К) адсорбції – десорбції азоту та розрахунків методом 2D-NLDFT визначено сумарний об'єм пор  $V_t$ , об'єми та питомі поверхні пор  $S_{\text{DFT}}$ , ультрамікропор ( $S_{\text{umi}}V_{\text{umi}}$ ), супермікропор ( $S_{\text{smi}}V_{\text{smi}}$ ) та мікропор ( $S_{\text{mi}}V_{\text{mi}}$ ), які прийняті IUPAC [2] та об'єднуються терміном «нанопори» з верхньою межею  $\leq 100$  нм. Адсорбційну ємність за фенолом ( $A_{\text{Ф}}$ ) або 4-хлорфенолом ( $A_{\text{ХФ}}$ ) визначено за методикою [3]. Вміст АВ в розчині адсорбату – 1 г/л. Початкову швидкість адсорбції Ф ( $V_{\text{Ф}}$ , ммоль/г·хв) або ХФ ( $V_{\text{ХФ}}$ , ммоль/г·хв) визначали експериментально як середню швидкість за перші 5 хв адсорбції.

Зразки НМ мають досить розвинену питому поверхню (табл. 1). Вона представлена переважно поверхнею мікропор, частка якої не менше  $0,98S_{\text{DFT}}$ . Частка поверхні ультрамікропор варіюється в межах  $(0,62-0,65)S_{\text{DFT}}$ . Кінетика адсорбції підпорядковується моделі псевдо-другого порядку, яка постулює, що швидкість адсорбції лімітується взаємодією молекул адсорбату з адсорбційними центрами (АЦ), а не дифузією в порах. Для зразка НМ(П) з найбільшою поверхнею  $S_{\text{DFT}} = 1376$  м<sup>2</sup>/г визначено  $A_{\text{Ф(м)}} = 2,46$  ммоль/г,  $k_{2(\text{Ф})} = 6,24 \cdot 10^{-2}$  г/ммоль·хв,  $A_{\text{ХФ(м)}} = 2,80$  ммоль/г,  $k_{2(\text{ХФ})} = 4,68 \cdot 10^{-2}$  г/ммоль·хв.

Величини адсорбційних та питомих ємностей, а також початкові швидкості адсорбції наведено в табл. 2. Для всіх НМ виконується умова  $A_{\text{Ф(м)}} < A_{\text{ХФ(м)}}$ . Найбільш активним стосовно фенолу є зразок НМ(П), стосовно ХФ – зразок НМ(КЗ), отриманий з використанням кубового залишку. Зазвичай, зі збільшенням питомої поверхні зростає адсорбційна ємність матеріалу. Це знайдено і для НМ (рис. 1), але через великий розкид даних спостерігаються лише тенденції зміни ємностей.

**Таблиця 1**

Параметри пористої структури зразків НМ з сумішей вугілля Д та НК

Зразок НМ	Об'єми пор, см <sup>3</sup> /г				Питома поверхня пор, м <sup>2</sup> /г			
	$V_t$	$V_{\text{umi}}$	$V_{\text{smi}}$	$V_{\text{mi}}$	$S_{\text{DFT}}$	$S_{\text{umi}}$	$S_{\text{smi}}$	$S_{\text{mi}}$
НМ(Д)	0,381	0,191	0,155	0,346	1041	677	353	1030
НМ(Ф)	0,434	0,220	0,180	0,400	1198	779	405	1184
НМ(КС)	0,445	0,226	0,183	0,409	1227	803	411	1214
НМ(П)	0,493	0,249	0,221	0,470	1389	882	494	1376
НМ(КЗ)	0,499	0,240	0,220	0,460	1358	847	496	1343
НМ(С)	0,483	0,244	0,200	0,444	1331	866	450	1316

Таблиця 2

Адсорбційні властивості НМ з вугілля Д та напівпродуктів коксування

Зразок	Адсорбція фенолу			Адсорбція 4-хлорфенолу		
	$A_{\Phi(m)}$ , ммоль/г	$A_{\Phi(s)}$ , мкмоль/м <sup>2</sup>	$V_{\Phi}$ , ммоль/г·хв	$A_{X\Phi(m)}$ , ммоль/г	$A_{X\Phi(s)}$ , мкмоль/м <sup>2</sup>	$V_{X\Phi}$ , ммоль/г·хв
НМ(Д)	1,52	1,46	0,111	1,81	1,74	0,183
НМ(Ф)	1,88	1,57	0,132	2,19	1,83	0,238
НМ(КС)	1,58	1,29	0,151	1,63	1,33	0,107
НМ(П)	2,46	1,77	0,119	2,80	2,02	0,272
НМ(КЗ)	2,31	1,70	0,121	3,07	2,26	0,334
НМ(С)	2,30	1,73	0,132	2,47	1,86	0,204

Особливо випадає НМ(КС) та показує суттєво менші значення  $A_{\Phi(m)}$  та  $A_{X\Phi(m)}$ , хоча його поверхня знаходиться в середині інтервала  $S_{DFT}$  (табл. 1). Цей зразок виявляє найменшу здатність адсорбувати феноли. Якщо його виключити з розгляду, то для інших НМ залежності  $A_{\Phi(m)}$  та  $A_{X\Phi(m)}$  від  $S_{DFT}$  апроксимуються рівняннями  $A_{\Phi(m)} = 0,0027 \cdot S_{DFT} - 1,284$  ( $R^2 = 0,992$ ) та  $A_{X\Phi(m)} = 0,0032 \cdot S_{DFT} - 0,849$  ( $R^2 = 0,851$ ) (пунктирні лінії на рис. 1). Зростання поверхневої концентрації АЦ збільшує питому швидкість адсорбції ХФ. Для фенолу виявлено протилежний ефект (рис. 2). Умови отримання НМ відрізняються лише типом НК і саме їх хімічний склад визначає сукупність термоініційованих реакцій, які призводять до формування просторового каркасу НМ з наведеними адсорбційними властивостями. Всі НК (крім кислій смолки) сприяють утворенню НМ з більш високою ємністю, що робить їх використання перспективним для покращення характеристик адсорбентів.

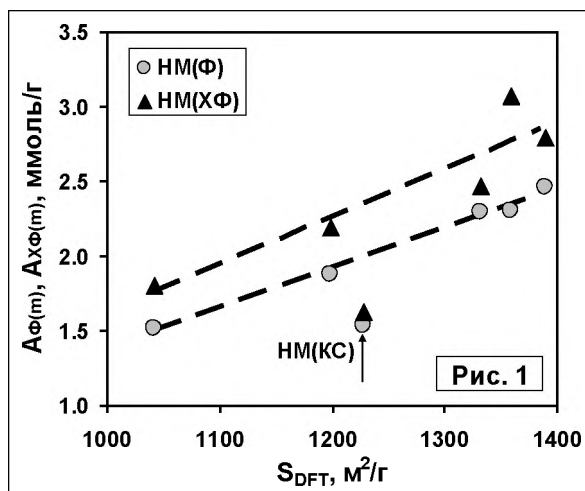


Рис. 1 Адсорбційні ємності за фенолом та хлорфенолом як функції питомої поверхні

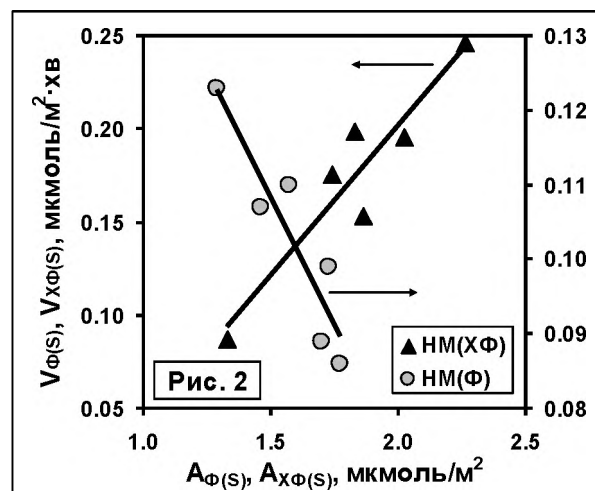


Рис. 2 Питомі швидкості адсорбції фенолу та хлорфенолу як функції питомих ємностей

1. Кучеренко, В.А., Тамаркина, Ю.В., Мысык, Р.Д. Свойства адсорбентов, полученных щелочной активацией длиннопламенного угля со вторичными продуктами коксования // Углекимический журнал –2016 –№ 6.– С. 35-42.

2. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution // Pure and Applied Chemistry.– 2015.– 87, Is. 9-10.–P. 1051–1069.

3. Lorenc-Grabowska E. High basicity adsorbents from solid residue of cellulose and synthetic polymer co-pyrolysis for phenol removal: kinetics and mechanism // Appl. Surf. Sci.–2014.–316.–P.435-442.