



ХІМІЯ

УДК 552.576.1: 661.183.03: 554.723.2
DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.16.2026.14>

АЗОТНОКИСЛОТНА МОДИФІКАЦІЯ ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ ЯК МЕТОД ПОКРАЩЕННЯ ПОГЛИНАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ АДСОРБЕНТІВ

В. О. Кучеренко¹, Ю. В. Тамаркіна², О. В. Акопов³

Викопне вугілля різного ступеня метаморфізму (СМ) представляє значну групу прекурсорів для отримання активованого вугілля (АВ) для видалення екоотоксикантів. З огляду на практичну значущість АВ, актуальними є дослідження, спрямовані на вдосконалення методів їхнього синтезу та покращення адсорбційних характеристик. Одним із перспективних підходів є спрямована зміна властивостей АВ шляхом окисної обробки прекурсора, зокрема азотнокислотної модифікації вихідного вугілля. Аналіз літературних даних свідчить, що азотнокислотна обробка кінцевого АВ руйнує його нанопористу структуру, тоді як модифікація безпосередньо вугілля-прекурсора забезпечує протилежний ефект: збільшує питому площу поверхні та підвищує адсорбційну активність. У цій роботі вперше кількісно оцінено вплив низькотемпературної азотнокислотної модифікації викопного вугілля різного СМ на адсорбційні властивості зразків АВ, отриманих шляхом лужної активації за низького вагового співвідношення КОН/вугілля (1 г/г). Досліджено зразки кам'яного вугілля широкого діапазону СМ із вмістом вуглецю $S^{daf} = 80.0\text{--}95.2\%$. Модифікацію здійснювали розчином HNO_3 (50%) при $25 \pm 2^\circ C$ протягом 24 год. Зразки АВ отримували активацією вихідного вугілля з КОН ($800^\circ C$, 1 год), а зразки АВ(М) – з модифікованого вугілля за аналогічних умов. Визначено вихід продуктів, питому площу поверхні S_{BET} та адсорбційну ємність щодо 4-хлорфенолу (ХФ), метиленового блакитного (МБ) та катіонів Pb(II), які є типовими екоотоксикантами. Встановлено, що за уніфікованих умов синтезу та активації саме ступінь метаморфізму вугілля визначає параметри пористості та адсорбційну здатність АВ. Отримано залежності S_{BET} та ємностей зразків АВ з модифікованого вугілля від вмісту вуглецю прекурсору. Ці зразки мають вищу (в 1.13–1.34 рази) поверхню S_{BET} порівняно з АВ з вихідного вугілля. Модифікація сприяє зростанню адсорбційної ємності за ХФ (в 1.14–2.54 рази), МБ (до 1.60 рази) та Pb(II)

¹ доктор хімічних наук, старший науковий співробітник,
завідувач відділу хімії вугілля
(Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ)
e-mail: v.a.kucherenko@ukr.net
ORCID: 0000-0001-7234-947X

² кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник,
старший науковий співробітник відділу досліджень нуклеофільних реакцій
(Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ)
e-mail: ytamarkina@gmail.com, tamarkina@nas.gov.ua
ORCID: 0000-0002-8747-4481

³ провідний інженер відділу хімії гетероциклічних сполук
(Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ)
e-mail: arokmail@ukr.net
ORCID: 0009-0005-1161-9751

(в 1.34–1.76 рази). Найвищі показники ємності продемонструвало АВ на основі модифікованого довгополуменевого вугілля: 4.43 ммоль/г (ХФ), 0.81 ммоль/г (МБ) та 1.02 ммоль/г (Рб). Розраховано питомі адсорбційні ємності, які є пропорційними поверхневій концентрації адсорбційних центрів. У зразків АВ(М) цей параметр для ХФ змінюється екстремально з максимумом для вугілля середнього СМ. Питома ємність за МБ та Рб(ІІ) залишається майже незмінною в інтервалі $C^{daf} = 80\text{--}88\%$ і стрімко знижується у антрацитових АВ. На основі порівняння отриманих результатів із літературними даними зроблено висновок, що зразки АВ із модифікованого низькометаморфізованого вугілля є високоефективними адсорбентами для вилучення органічних екотоксикантів та важких металів з водних середовищ.

Ключові слова: викопне вугілля, лужна активація, активоване вугілля, адсорбція, 4-хлорфенол, метиленовий блакитний, катіони свинцю.

NITRIC ACID MODIFICATION OF COALS AS A METHOD FOR IMPROVING THE ADSORPTION CAPACITY OF CARBON ADSORBENTS

V. O. Kucherenko, Yu. V. Tamarkina, O. V. Akopov

Fossil coals of various rank represent a significant group of precursors for the production of activated carbons (ACs) used in the removal of ecotoxins. In view of the practical importance of ACs, research aimed on improvement of their synthesis methods and adsorption characteristics remains highly relevant. One promising approach is the direct changes of AC properties through oxidative treatment of the precursor, specifically the nitric acid modification of the raw coal. Literature analysis indicates that nitric acid treatment of final AC destroys its nanoporous structure, whereas the modification of the coal precursor itself results in the opposite effect: it increases the specific surface area and enhances adsorption activity.

In this work, the influence of low-temperature nitric acid modification of different rank coals on the adsorption properties of ACs prepared via alkaline activation at a low KOH/coal weight ratio (1 g/g) was quantitatively evaluated for the first time. Coal samples spanning a wide range of ranks with carbon content $C^{daf} = 80.0\text{--}95.2\%$ were investigated. Modification was carried out using an HNO_3 solution (50%) at $25\pm 2^\circ\text{C}$ for 24 h. ACs were obtained by activating coals with KOH (800°C , 1 h), while AC(M) samples were prepared from the modified coal under identical conditions. It was determined ACs yields, specific surface area S_{BET} , and adsorption capacities towards 4-chlorophenol (CPh), methylene blue (MB), and Pb(II) cations, which are typical ecotoxins. It was established that under unified synthesis and activation conditions, the coal rank is the primary factor determining the porosity parameters and adsorption capacity of the resulting ACs. The dependences of S_{BET} and the ACs capacities on the carbon content of the precursor were obtained. The samples derived from modified coals exhibit a higher specific surface area (by 1.13–1.34 times) compared to ACs derived from the raw coals. Modification results in an increase in adsorption capacity for CPh (by 1.14–2.54 times), MB (up to 1.60 times), and Pb(II) (by 1.34–1.76 times). The highest capacity was demonstrated by the AC based on modified long-flame coal: 4.43 mmol/g (CPh), 0.81 mmol/g (MB), and 1.02 mmol/g (Pb). Specific adsorption capacities, which are proportional to the surface concentration of adsorption sites, were calculated. This parameter for CPh varies non-monotonically, reaching a maximum for medium rank coals modified. The specific capacities for MB and Pb(II) remain nearly constant in the range of $C^{daf} = 80\text{--}88\%$ and decrease sharply for ACs from anthracites. Based on a comparison of the obtained results with literature data, it is concluded that AC samples derived from modified low-rank coal are highly efficient adsorbents for the removal of organic ecotoxins and heavy metals from aqueous media.

Key words: fossil coal, alkaline activation, activated carbon, adsorption, 4-chlorophenol, methylene blue, lead cations.

Вступ

Викопне вугілля різного ступеня метаморфізму є великою групою речовин-прекурсорів для отримання активованого вугілля, яке має розвинену нанопористу структуру, велику питому площу поверхні, хімічну стійкість та електропровідність (Zhao et al., 2023; Li et al., 2022a). Саме ці властивості обумовлюють їх застосування для зберігання водню (Tellez-Juárez et al.,

2014), природного газу (Vasanth Kumar et al., 2017) та електроенергії в батареях (Bora et al., 2021) і суперконденсаторах (Dong et al., 2023), уловлювання парникового газу CO_2 (Gao et al., 2022), радіоактивного йоду (Kunarbekova et al., 2024) та інших екотоксикантів (Gokce et al., 2021; Wu et al., 2024).

Поширеним методом конверсії вугілля на АВ є лужна активація – термохемоліз

(500–900°C) прекурсора з КОН (Zhao et al., 2023), який утворює матеріали з найбільшою питомою поверхнею ($S_{\text{ВЕТ}}$), наприклад, АВ з бурого вугілля (3036 м²/г) (Xing et al., 2015), кам'яного вугілля (2440 м²/г) (Zhao et al., 2014) або антрациту (4012 м²/г) (Hamuyali et al., 2022). Вони утворюються при великих вагових співвідношеннях КОН/прекурсор $R_{\text{КОН}} \geq 3$ г/г і це є головним недоліком лужної активації. Якщо використовувати менші кількості КОН, пористість розвивається гірше. Наприклад, зниження величини $R_{\text{КОН}}$ з 5 г/г до 1 г/г знижує $S_{\text{ВЕТ}}$ з 2452 м²/г до 1214 м²/г (АВ з карбонізату) (Li et al., 2022b), з 2054 м²/г до 928 м²/г (АВ з лігніну) (Bergna et al., 2022), з 4012 м²/г до 822 м²/г (АВ з антрациту) (Hamuyali et al., 2022).

Виникає актуальна задача – отримати АВ з великою поверхнею при невеликих кількостях луку. Опубліковані дані свідчать – що більший вміст кисню у прекурсорі, то краще розвивається поверхня АВ за невеликих співвідношень $R_{\text{КОН}}$. Зокрема, підвищення вмісту кисню з 1.0% (антрацит) до 11.8% (вугілля Д) збільшує $S_{\text{ВЕТ}}$ з 322 м²/г до 1547 м²/г (Тамаркіна та ін., 2022), а попередня модифікація азотною кислотою додатково підвищує питому поверхню до $S_{\text{ВЕТ}} = 2216$ м²/г. Аналогічну закономірність встановлено і при конверсії антрациту. Застосування попередньої азотнокислотної обробки (140°C) підвищує питому поверхню АВ при активації ($R_{\text{КОН}} = 1$ г/г) з 318 м²/г до ~2000 м²/г (Kucherenko et al., 2025a).

Виконаний в роботі (Kucherenko et al., 2025b) аналіз опублікованих даних показав, що азотнокислотна модифікація (далі – модифікація) АВ знижує $S_{\text{ВЕТ}}$ та об'єм пор, трансформує мікропористу структуру в макропористу та частково руйнує вуглецевий просторовий каркас. В роботі (Pietrzak et al., 2009) вперше встановлено наступне: окиснення АВ з коксового вугілля азотною кислотою знижує $S_{\text{ВЕТ}}$ з 2876 м²/г до 359 м²/г (як і в інших дослідженнях), а окиснення вугілля підвищує поверхню АВ до 3087 м²/г. Такий ефект підтверджено для АВ з деревини: окиснення АВ розчином HNO_3 (5%, 80°C, 12 год) знижує $S_{\text{ВЕТ}}$ з 1485 м²/г до 833 м²/г, а наступна лужна

активація підвищує до 2027 м²/г (Kim et al., 2019). Це ж саме простежується і для вугілля Д (Kucherenko et al., 2025). Тобто, модифікація вугілля-прекурсора має протилежний ефект, а саме – збільшує питому поверхню та посилює адсорбційну активність АВ. Слід зауважити, що в опублікованих дослідженнях модифікацію застосовано для різних за природою вуглецевих прекурсорів та в істотно різних умовах, що практично виключає кількісне порівняння.

Мета роботи – кількісно оцінити вплив низькотемпературної азотнокислотної модифікації викопного вугілля різного ступеня метаморфізму на адсорбційні властивості зразків АВ, отриманих лужною активацією при невеликому співвідношенні КОН/вугілля – 1 г/г.

Матеріал і методи

В роботі використано наступне кам'яне вугілля: довгополуменеве (Д), газове (Г), жирне (Ж), коксівне (К), піснувато-спікливе (ПС), пісне (П) та антрацит (А). Індекси зразків вугілля, а також показники вмісту вуглецю C^{daf} та кисню O^{daf} наведено в табл. 1, де daf (dry ash free basis) означає розрахунок на суху беззолюну масу вугілля. Розмір частинок 0.16-0.25 мм. Зразки вугілля відібрано з одного пласта (L_4) Донецького вугільного басейну. Всі вони утворилися з одного і того самого палеорослинного матеріалу, а їхні структурні відмінності обумовлено виключно метаморфічними процесами. Кількісним критерієм ступеня метаморфізму обрано вміст вуглецю (C^{daf}).

Модифікацію вугілля виконували водним розчином HNO_3 (50%) за наступною методикою. Наважку зразка (10 г) сушили (120±5°C, ≥2 год), охолоджували та змішували з реагентом у співвідношенні HNO_3 /карбон вугілля $R_{\text{ОХ}}$, яке варіювали в інтервалі $R_{\text{ОХ}} = 0.1-1.0$ моль/моль ($\text{ОХ} = \text{HNO}_3$). Суміш витримували 24 год при кімнатній температурі (25±2°C), відфільтровували вугільний продукт, поміщали в нагріту до 120±5°C зону сушильної шафи, витримували до постійної ваги та визначали приріст ваги вугілля Δm (%). Зразки позначено як «Індекс(М)», наприклад, Д(М) та ПС₂(М) – модифіковані зразки довгополуменевого (Д) і піснувато-спікливого (ПС₂) вугілля, відпо-

Таблиця 1

Елементний склад зразків вихідного вугілля

| Індекс | Д | Г ₁ | Г ₂ | Ж | К ₁ | К ₂ | ПС ₁ | ПС ₂ | ПС ₃ | П | А ₁ | А ₅ |
|----------------------|------|----------------|----------------|------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|----------------|----------------|
| C^{daf} , % | 80.0 | 81.0 | 83.5 | 85.0 | 86.4 | 88.6 | 89.4 | 90.0 | 90.8 | 91.2 | 93.3 | 95.2 |
| O^{daf} , % | 11.8 | 8.6 | 8.7 | 7.2 | 6.6 | 3.6 | 3.0 | 3.1 | 2.8 | 1.5 | 1.3 | 1.0 |

відно. Для коректності порівняння вихідне вугілля обробляли в тих самих умовах водою в кількості 0.4 моль/моль карбону вугілля, витримували 24 год ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) і висушували до постійної ваги.

Обробку вугілля гідроксидом калію виконували імпрегнуванням в три стадії: 1) змішування висушеного вугілля (10 г) і водного розчину КОН (30%, 33.3 г) для забезпечення вагового співвідношення КОН/вугілля – $R_{\text{КОН}} = 1.0$ г/г; 2) витримку 24 год при $20\text{--}30^\circ\text{C}$; 3) видалення водної фази при $90\text{--}100^\circ\text{C}$ та залишкової води при $120 \pm 10^\circ\text{C}$ (≥ 2 год).

Зразки АВ отримували термопрограмованою активацією, яка включала нагрівання імпрегнованого вугілля (~40 г) в атмосфері аргону зі швидкістю 4 град/хв до 800°C , ізотермічну витримку 1 год та охолодження в потоці аргону до $t \leq 50^\circ\text{C}$. Утворений продукт послідовно відмивали від сполук калію (КОН, KHCO_3 , K_2CO_3) водою, розчином HCl (0.1М) і знов водою до від'ємної реакції на іони Cl^- (за AgNO_3), потім сушили ($120 \pm 5^\circ\text{C}$) до постійної ваги і визначали виходи $Y_{\text{В}}$ (в розрахунку на вихідне вугілля) та $Y_{\text{В(М)}}$ (в розрахунку на модифіковане вугілля). Зразки, синтезовані з вихідного вугілля позначено АВ(Індекс), з модифікованого вугілля – АВ(Індекс)(М).

Характеристики пористості АВ визначено за ізотермами низькотемпературної (77 K) адсорбції азоту (прилад Micromeritics ASAP 2020). Перед вимірюваннями зразки АВ дегазували 20 год (160°C). Питому площу поверхні визначено методом ВЕТ в інтервалі відносного тиску $p/p_0 \leq 0.12$. Для зразків АВ з вихідного вугілля її позначено як $S_{\text{ВЕТ}}$, а для АВ з модифікованого вугілля – $S_{\text{ВЕТ(М)}}$.

Адсорбційну ємність $A_{\text{Ад}}$ (ммоль/г) визначали за наступними адсорбатами АД: 4-хлорфенол (ХФ), барвник метиленовий блакитний (МБ) або катіони Pb(II) в розчині $\text{Pb(NO}_3)_2$. Наважку ($m = 0.100$ г) висушеного при $120 \pm 10^\circ\text{C}$ зразка АВ вводили в водний розчин (100 cm^3) адсорбату заданої початкової концентрації ($C_{\text{Ад(0)}}$, ммоль/л) та струшували при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (150 об/хв, баня-шейкер МАХТURDY-45). Вміст АВ в розчині адсорбату був постійним – 1 г/л. Після закінчення заданого часу суміш фільтрували та вимірювали поточну концентрацію $C_{\text{Ад}}$ (при вимірі кінетики адсорбції) або рівноважну концентрацію $C_{\text{Ад(е)}}$ (при реєстрації ізотерм адсорбції). Концентрації адсорбатов ХФ та МБ визначали порівнянням з калібрувальними графіками оптич-

ної щільності розчину, виміряною спектрофотометром Perkin-Elmer Lambda 20 при довжинах хвиль 280 nm та 665 nm , відповідно (Tamarikina et al., 2022). Концентрацію катіонів Pb(II) визначали титруванням розчином трилону-Б у присутності кислелогового помаранчевого. Додатково розраховано питомі адсорбційні ємності $A_{\text{Ад(с)}}$ (ммоль/м²) = $1000 \cdot A_{\text{Ад}} / S_{\text{ВЕТ}}$, які визначають поверхневу концентрацію адсорбційних центрів. Для оцінки ефективності азотнокислотної модифікації, тобто її впливу на адсорбційні властивості АВ використовували коефіцієнт ефективності $K_{\text{Ад}} = A_{\text{Ад(е)}}(\text{AB}) / A_{\text{Ад(е)}}(\text{AB})$, де АД = ХФ, МБ або Pb(II) .

Результати та їх обговорення

В контакті з HNO_3 (50%) вугілля збільшує вагу (рис. 1), яка досягає максимальних значень за ~24 год і далі не змінюється або зменшується за рахунок оксидеструктивних реакцій.

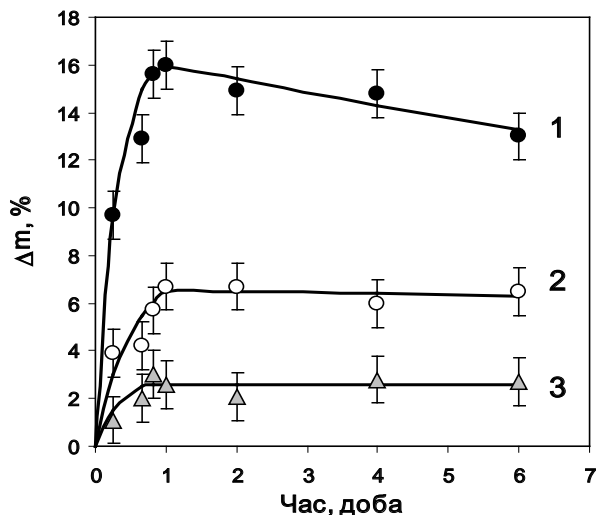


Рис. 1. Зміни ваги вугілля Д (1), Ж (2) та ПС_2 (3) зі збільшенням часу контакту з розчином азотної кислоти

В наступних експериментах прийнято однаковий час модифікації 24 год для кожного зразка вугілля та будь-якого співвідношення HNO_3 /карбон вугілля ($R_{\text{ОХ}}$). Приріст ваги Δm екстремально залежить від $R_{\text{ОХ}}$ та досягає найбільших величин при $R_{\text{ОХ}} \approx 0.4$ моль/моль (рис. 2). Зниження після максимуму пов'язане з низькотемпературним вигоранням вугілля з утворенням CO та CO_2 . Це характерно для вугілля низького СМ, яке має високу реакційну здатність при взаємодії з окисниками. З підвищенням СМ хімічна активність вугілля знижується, що обумовлює зменшення Δm та зникнення низхідних гілок на залежностях Δm від $R_{\text{ОХ}}$ (рис. 2).

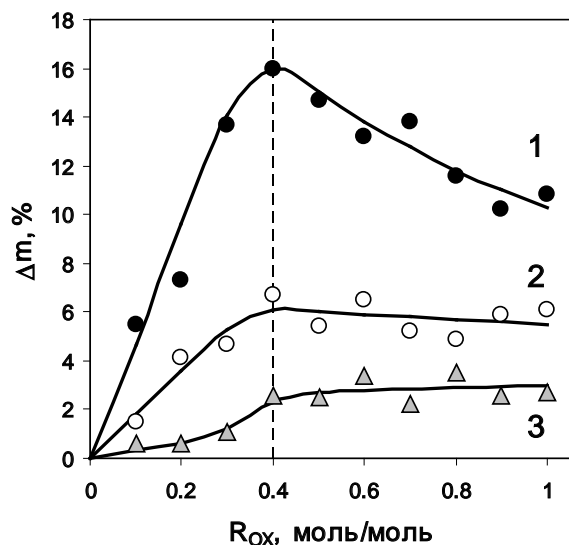


Рис. 2. Залежності приросту ваги вугілля Д (1), Ж (2) і ПС₂ (3) від співвідношення HNO₃/вуглець

З найбільш хімічно активного вугілля Д отримано модифіковані зразки (табл. 2) та АВ з них в уніфікованих умовах активації (Kucherenko et al., 2025a). Збільшення співвідношення R_{ox} викликає близьке до лінійного (R²=0.929) зменшення виходу Y_{В(М)}. Якщо виходи АВ перерахувати на вагу вихідного вугілля Д, то отримаємо вищі значення виходів Y_В. Різниця виходів ΔY=Y_В-Y_{В(М)} дає приблизні оцінки кількості нових, іммобілізованих модифікацією структурних центрів, які руйнуються в умовах активації (800°C). Найбільший вміст (6.5%) таких центрів спостерігається у АВ(Д)(М), отриманого при R_{ox}=0.4 моль/моль (табл. 2). Величина S_{ВЕТ} зростає в 1.3 рази, причому ~80% приросту поверхні відбувається в інтервалі R_{ox}≤0.4 моль/моль. Прирости ємностей для цього інтервалу складають 52% (МБ), 76% (Pb(II)) та 82% (ХФ).

Отримані дані показують, що основний вплив модифікації реалізується при

R_{ox}≤0.4 ммоль/моль. Враховуючи це, а також необхідність мінімізувати витрати HNO₃, застосування вищих значень R_{ox} є малоефективним. Наступне порівняльне дослідження вугілля різного СМ проводили за однакового значення R_{ox}=0.4 ммоль/моль.

З підвищенням СМ ступінь модифікації вугілля знижується у відповідності до зниження його реакційної здатності, що зумовлює зменшення Δm (табл. 3). Виходи АВ збільшуються для обох серій зразків та підпорядковуються рівнянням лінійної кореляції Y_В=2.16·C^{daf}-126 (R²=0.959) та Y_{В(М)}=2.72·C^{daf}-180 (R²=0.974). Різниця виходів є найбільшою для вугілля Д і з підвищенням СМ прямує до нуля. Тобто, вплив модифікації на вихід АВ суттєво зменшується з підвищенням вмісту вуглецю вихідного вугілля.

Зразки АВ(М) з модифікованого вугілля мають розвиненішу поверхню порівняно зі зразками АВ з вихідного вугілля (рис. 3). Форми залежностей питомої поверхні від C^{daf} для обох серій зразків якісно подібні та показують зменшення величин S_{ВЕТ(М)} (лінія 1) та S_{ВЕТ} (лінія 2) з підвищенням СМ вугілля.

При застосуванні відношення S_{ВЕТ(М)}/S_{ВЕТ} спостерігається наступне. З підвищенням СМ це відношення виявляє тенденцію до зменшення (R²=0.521) при переході до вугілля марки ПС. Для зразків з C^{daf} ≥90% виявлено протилежну тенденцію, а саме – різке зростання (R²=0.756) відношення S_{ВЕТ(М)}/S_{ВЕТ} при переході до антрацитів (рис. 3, лінія 3). Низхідна лінія вкладається в загальну концепцію зниження реакційної здатності вугілля зі зростанням СМ. Висхідна гілка суперечить цьому і свідчить про включення додаткового механізму структурної реорганізації просторового каркаса, який посилює взаємодію антрацитів із КОН. Це може бути викликано збільшенням просторової доступності антрацитових поліаренів для КОН внаслідок їх трансформації в оксиди графену через окиснювальне розщеплення місткових

Таблиця 2

Виходи та властивості зразків АВ(Д) та АВ(Д)(М)

| Зразок | АВ(Д) | АВ(Д)(М) | | | | |
|--------------------------------------|-------|----------|------|------|------|------|
| | | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.0 |
| R _{ox} , моль/моль | 0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.0 |
| Y _{В(М)} , % | | 43.9 | 40.4 | 39.1 | 37.7 | 33.8 |
| Y _В , % | 50.2 | 47.1 | 46.9 | 44.3 | 41.4 | 37.5 |
| ΔY, % | | 3.2 | 6.5 | 5.2 | 4.3 | 3.7 |
| S _{ВЕТ} , м ² /г | 1685 | 1888 | 2108 | 2100 | 2216 | 2157 |
| A _{ХФ(с)} , ммоль/г | 3.66 | 4.25 | 4.43 | 4.43 | 4.60 | 4.59 |
| A _{МБ(с)} , ммоль/г | 0.72 | 0.83 | 0.91 | 0.90 | 0.97 | 1.09 |
| A _{Pb(с)} , ммоль/г | 0.71 | 0.92 | 1.02 | 1.03 | 1.11 | 1.12 |

Таблиця 3

Приріст ваги Δm , виходи та питома площа поверхні АВ з вихідного та модифікованого вугілля

| Марка | C^{daf} , % | Δm , % | Y_{B2} , % | $Y_{B(M)2}$, % | S_{BET} , м ² /г | $S_{BET(M)}$, м ² /г |
|-----------------|---------------|----------------|--------------|-----------------|-------------------------------|----------------------------------|
| Д | 80.0 | 16.0 | 50.2 | 40.4 | 1685 | 2108 |
| Г ₁ | 81.0 | 9.8 | 49.5 | 40.1 | 1609 | 2079 |
| Г ₂ | 83.5 | 6.9 | 54.6 | 46.9 | 1450 | 1878 |
| Ж | 85.0 | 6.7 | 55.1 | 48.6 | 1636 | 1853 |
| К ₁ | 86.4 | 5.6 | 60.2 | 55.4 | 1455 | 1743 |
| К ₂ | 88.6 | 4.5 | 62.8 | 57.3 | 1213 | 1400 |
| ПС ₁ | 89.4 | 3.0 | 65.5 | 62.1 | 1292 | 1456 |
| ПС ₂ | 90.0 | 2.6 | 68.0 | 64.2 | 1247 | 1444 |
| ПС ₃ | 90.8 | 2.9 | 70.3 | 67.3 | 1099 | 1384 |
| П | 91.2 | 1.1 | 74.4 | 71.9 | 1080 | 1379 |
| А | 93.3 | 0.9 | 74.5 | 72.2 | 752 | 1011 |
| А ₅ | 95.2 | 1.0 | 82.8 | 80.6 | 351 | 467 |

С-С зв'язків та іммобілізацію периферійних кисневих груп. Такий механізм вперше описано для окиснення антрациту азотною кислотою, але за більш жорстких умов (71%, 120°C, 5 год) (Lee et al., 2021).

катіонами свинцю є істотно меншими, причому для двох серій зразків значення $A_{MB(e)}$ близькі, тоді як значення $A_{Pb(e)}$ є вищими для зразків модифікованого вугілля АВ(М) (табл. 3). Залежності адсорбційної ємності від вмісту вуглецю вихідного вугілля представлено на рис. 4–6.

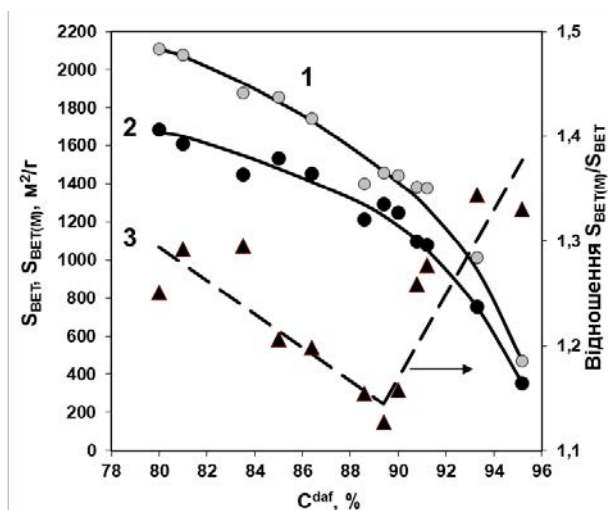


Рис. 3. Величини питомої площі поверхні $S_{BET(M)}$ (1), S_{BET} (2) та відношення $S_{BET(M)}/S_{BET}$ (3) зразків АВ, отриманих з вугілля різного ступеня метаморфізму

Таблиця 4

Адсорбційні ємності за 4-хлорфенолом, метиленовим блакитним та катіонами свинцю зразків АВ та АВ(М)

| Вихідне вугілля | Адсорбційна ємність, ммоль/г | | | | | |
|-----------------|------------------------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|
| | $A_{XФ(e)}$ | | $A_{MB(e)}$ | | $A_{Pb(e)}$ | |
| | АВ | АВ(М) | АВ | АВ(М) | АВ | АВ(М) |
| Д | 3.66 | 4.43 | 0.72 | 0.81 | 0.71 | 1.02 |
| Г ₁ | 3.71 | 4.24 | 0.63 | 0.72 | 0.65 | 1.02 |
| Г ₂ | 3.27 | 4.68 | 0.64 | 0.73 | 0.58 | 0.89 |
| Ж | 3.41 | 4.41 | 0.53 | 0.80 | 0.67 | 0.90 |
| К ₁ | 2.98 | 4.39 | 0.56 | 0.65 | 0.59 | 0.91 |
| К ₂ | 2.65 | 3.96 | 0.42 | 0.59 | 0.40 | 0.69 |
| ПС ₁ | 2.23 | 3.81 | 0.51 | 0.55 | 0.47 | 0.80 |
| ПС ₂ | 2.44 | 3.83 | 0.43 | 0.48 | 0.42 | 0.65 |
| ПС ₃ | 2.03 | 3.79 | 0.35 | 0.38 | 0.29 | 0.51 |
| П | 2.20 | 3.32 | 0.40 | 0.40 | 0.33 | 0.47 |
| А | 1.25 | 2.30 | 0.24 | 0.27 | 0.16 | 0.25 |
| А ₅ | 0.39 | 0.99 | 0.05 | 0.08 | 0.06 | 0.09 |

Для отриманих двох серій зразків АВ та АВ(М) виміряно рівноважні адсорбційні ємності (табл. 4) за обраними адсорбатами в уніфікованих умовах: температура $25 \pm 0.1^\circ C$, $C_{ад(0)} = 5$ ммоль/л, час-4 год, вміст АВ-г/л.

Адсорбційна активність за різними адсорбатами істотно відрізняється для усіх зразків АВ. Найбільші значення ємностей визначено для 4-хлорфенолу ($A_{XФ(e)} \leq 4.43$ ммоль/г). Ємності за МБ та

Ємність за ХФ зразків АВ монотонно знижується зі збільшенням СМ (рис. 4, лінія 1). Найбільше значення $A_{XФ(e)}$ зареєстровано для АВ з низькометаморфізованого вугілля Г₁ ($A_{XФ(e)} = 3.71$ ммоль/г або 480 мг/г). При переході до АВ з антрациту А₅ ємність знижується до 0.39 ммоль/г, тобто у 9.4 раза. Підкреслимо, що у першій половині дослідженого інтервалу вмісту вуглецю ($C^{daf} = 80-88\%$) зниження величини $A_{XФ(e)}$ становить ~30%, а основне зниження (~70%) відповідає

області вугілля середнього та високого СМ ($C^{daf} = 88-96\%$). Серія зразків АВ(М) показує іншу залежність (рис. 4, лінія 2).

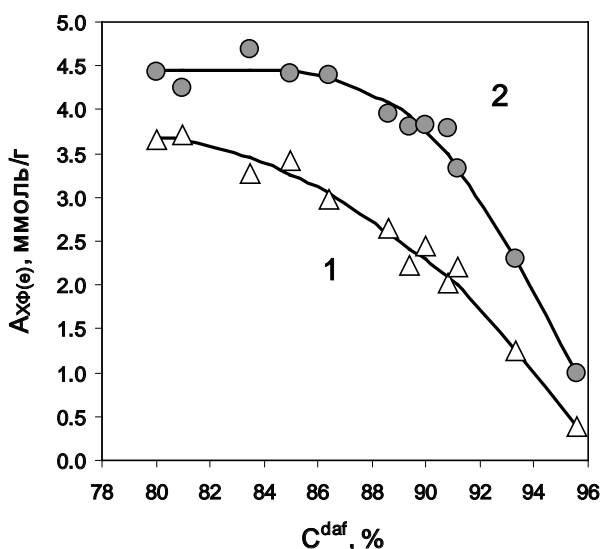


Рис. 4. Адсорбційні ємності за 4-хлорфенолом зразків АВ (1) та АВ(М) (2)

Ємність за ХФ майже не змінюється в межах вмісту вуглецю $C^{daf}=80-86\%$, а потім різко зменшується (в 4.7 раза) до антрацитових АВ. Позитивний вплив модифікації вугілля на ємність АВ за ХФ можна кількісно визначити коефіцієнтом ефективності $K_{ХФ} = A_{ХФ(e)}(АВ(М)) / A_{ХФ(e)}(АВ)$, який є відношенням ємностей за ХФ, визначених для АВ та АВ(М) з одного й того ж вихідного вугілля. Значення цього коефіцієнту варіюються в інтервалі $K_{ХФ}=1.14-2.54$ та демонструють чітку тенденцію до зростання зі збільшенням СМ, що найкраще апроксимується експоненціальним рівнянням $K_{ХФ}=0.0434 \cdot \exp(0.0407 \cdot C^{daf})$ ($R^2=0.802$).

Адсорбційна ємність зазвичай зростає зі збільшенням питомої поверхні матеріалу, що також зареєстровано при адсорбції ХФ в даній роботі. Зі зростанням параметра $S_{ВЕТ}$ (рис. 3) значення $A_{ХФ(e)}$ збільшуються і приблизно апроксимуються лінійними рівняннями $A_{ХФ(e)}=0.0026 \cdot S_{ВЕТ}-0.643$ ($R^2=0.963$) та $A_{ХФ(e)}=0.0021 \cdot S_{ВЕТ(М)}-0.469$ ($R^2=0.865$). Для серії модифікованого вугілля розкид даних більший.

Величини питомої адсорбційної ємності $A_{ХФ(S)}$ наведено на рис. 5. Вони пропорційні поверхневій концентрації адсорбційних центрів, які є активними по відношенню до ХФ. Для серії зразків АВ з вихідного вугілля спостерігається монотонне зниження $A_{ХФ(S)}$, але в діапазоні $C^{daf} \leq 88\%$ воно

мало помітно, а в інтервалі $C^{daf}=88-96\%$ є суттєвим (~2 рази). Для зразків АВ(М) з модифікованого вугілля встановлено іншу закономірність: величина $A_{ХФ(S)}$ змінюється екстремально з максимумом, який відповідає зразкам АВ з вугілля з $C^{daf}=88-90\%$. Саме це АВ має найбільшу концентрацію поверхневих центрів, адсорбційно активних по відношенню до хлорфенолу, хоча приріст питомої поверхні через модифікацію є мінімальним (рис. 3).

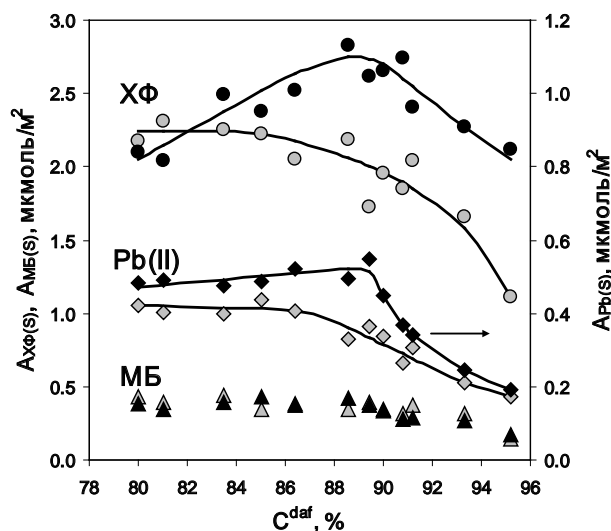


Рис 5. Питомі адсорбційні ємності за ХФ, МБ та катіонами Pb(II) зразків АВ та АВ(М); сірі маркери – АВ, чорні маркери – АВ(М)

Аналіз опублікованих даних показує, що ємності за ХФ різних за природою вуглецевих матеріалів найчастіше знаходяться в інтервалі від до 0.33 ммоль/г (нанотрубки) до 2.52 ммоль/г (АВ «Prolabo») (Chen et al., 2017). Отримані лужної активності зразки АВ мають ємності в межах 0.48–5.16 ммоль/г (Ahmed & Theydan, 2013), а найбільше значення $A_{ХФ(e)}=6.71$ ммоль/г (863 мг/г) наведено для АВ з біомаси з питомою поверхнею $S_{ВЕТ}=1968$ м²/г (Wu et al., 2011). Виміряні ємності за ХФ зразків АВ з вугілля різного СМ (табл. 3) потрапляють у зазначені інтервали, причому навіть для антрацитових АВ. Але в плані застосування АВ для очищення води від хлорфенолу найбільш ефективними є адсорбційні матеріали з низькометаморфізованого вугілля.

Ємність за МБ зразків АВ з вихідного вугілля також знижується зі зростанням СМ (рис. 6, лінія 1). Найбільше значення $A_{ХФ(e)}$ має АВ з довгополуменевого вугілля ($A_{МБ(e)}=0.72$ ммоль/г або 230 мг/г).

З підвищенням вмісту вуглецю прекурсору ємність зменшується приблизно в 14 разів. Азотнокислотна модифікація веде до підвищення параметра $A_{MB(e)}$, але це помітно для вугілля з вмістом вуглецю $C^{daf}=80-88\%$. Для АВ з вугілля ПС, П і антрацитів ($C^{daf}=88-96\%$) цей ефект проявляється слабо або взагалі відсутній. Величини коефіцієнту ефективності $K_{MB}=A_{MB(e)}(AB(M))/A_{MB(e)}(AB)$ знаходяться в межах $K_{MB}=1.00-1.60$ та майже не залежать від C^{daf} ($R^2=0.030$).

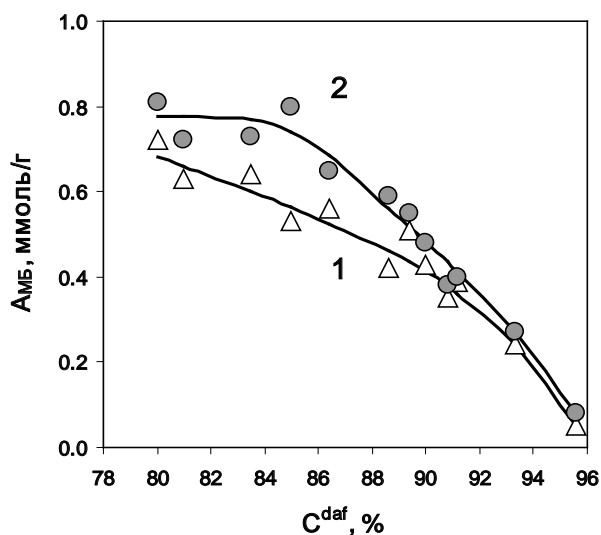


Рис. 6. Адсорбційні ємності за метиленовим блакитним зразків АВ (1) та АВ(М) (2)

Зі зростанням питомої площі поверхні значення $A_{MB(e)}$ виявляють тенденцію до зростання і апроксимуються лінійними рівняннями $A_{MB(e)}=0.0005 \cdot S_{BET}-0.131$ ($R^2=0.951$) та $A_{x\Phi(e)}=0.0005 \cdot S_{BET(M)}-0.163$ ($R^2=0.913$). Ці залежності майже однакові, а різниця між рівняннями є несуттєвою і меншою за розкид експериментальних даних.

Величини питомої адсорбційної ємності $A_{MB(S)}$ наведено на рис. 5. Для зразків АВ і АВ(М) з вихідного вугілля в інтервалі $C^{daf} \leq 88\%$ значення $A_{MB(S)}$ перебувають в одному й тому самому інтервалі (0.35-45 мкмоль/м²), а при подальшому підвищенні СМ знижуються до $A_{MB(S)}=0.14-0.17$ мкмоль/м². Цей параметр є практично нечутливим до азотнокислотної модифікації. Порівняно з $A_{x\Phi(S)}$ для хлорфенола, значення $A_{MB(S)}$ є в 5-12 разів менші і суттєво залежать від СМ вихідного вугілля. Можна стверджувати, що і концентрація поверхневих центрів, адсорбційно активних щодо МБ, у стільки ж разів менша.

Опубліковані значення $A_{MB(e)}$ зазвичай знаходяться в межах 0.021-2.58 ммоль/г (Jasri

et al., 2023; Dao et al., 2021; Mbarki et al., 2022), але повідомлено про значно більші ємності, а саме $A_{MB(e)}=5.50-7.04$ ммоль/г для АВ ($S_{BET}=1814-2015$ м²/г), отриманого лужною активацією ($R_{KOH}=3$ г/г) карбонізата біомаси (450°C, 1 год) (Li et al., 2021). Найбільшу ємність за МБ ($A_{MB(e)}=13.07$ ммоль/г або 4181.2 мг/г) визначено для АВ ($S_{BET}=4482$ м²/г) з біовугілля, активованого КОН ($R_{KOH}=4$ g/g) (Liu et al., 2020). Однак така ємність відповідає повному об'ємному заповненню пор та її не можна віднести до адсорбції МБ на поверхні. Виміряні в цій роботі ємності (табл. 3) ближчі до нижньої межі зазначених інтервалів, отже отримані матеріали як адсорбенти МБ не є хорошими. Крім того, параметр $A_{MB(e)}$ є мало чутливим до низькотемпературної азотнокислотної модифікації (рис. 6), тому її використання (принаймні за обраних умов) для покращення адсорбції МБ не доцільно.

Ємність за катіонами Pb(II) отриманих зразків АВ наведено на рис. 7. Залежності $A_{Pb(e)}$ від вмісту вуглецю є схожими за формою, але для серії АВ(М) значення $A_{Pb(e)}$ більші. Ємності обох серій АВ знижуються приблизно однаково (у 11-12 разів). Для АВ(М) також спостерігається нерівномірність зниження ємності: у першій половині інтервалу СМ вона становить ~35%, а основне зниження (~65%) відповідає області зразків вугілля з вмістом вуглецю $C^{daf} \geq 86\%$. Значення коефіцієнту ефективності $K_{Pb}=A_{Pb(e)}(AB(M))/A_{Pb(e)}(AB)$ вищі порівняно з адсорбцією МБ, знаходяться у вузькому інтервалі $K_{x\Phi}=1.34-1.76$ і також не залежать від C^{daf} ($R^2=0.069$).

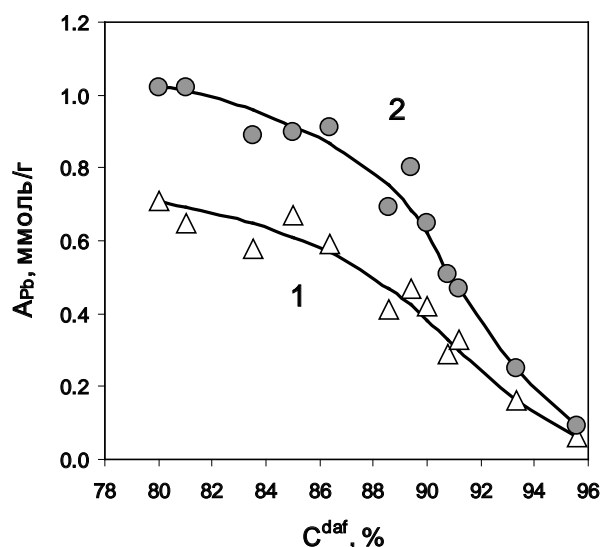


Рис. 7. Адсорбційні ємності за катіонами Pb(II) зразків АВ та АВ(М)

Зі зростанням питомої поверхні $S_{\text{ВЕТ}}$ (рис. 3) значення $A_{\text{Pb(e)}}$ збільшуються і приблизно апроксимуються лінійними рівняннями $A_{\text{Pb(e)}}=0.0005 \cdot S_{\text{ВЕТ}}-0.208$ ($R^2=0.950$) та $A_{\text{Pb(e)}}=0.0006 \cdot S_{\text{ВЕТ(M)}}-0.258$ ($R^2=0.919$). Ці залежності практично збігаються і це означає, що підвищення ємності за Pb(II) обумовлено переважно підвищенням питомої поверхні АВ внаслідок модифікації прекурсора. Величини питомої адсорбційної ємності $A_{\text{Pb(S)}}$ для обох серій АВ наведено на рис. 5. В інтервалі зразків АВ з вугілля з $C^{\text{daf}} \leq 86\%$ вони майже постійні, але для серії АВ(М) трохи більші. З підвищенням СМ значення $A_{\text{Pb(S)}}$, а отже і концентрація адсорбційних центрів знижується до найменшої у антрацитових АВ. В науковій літературі наведено наступні величини ємностей за катіонами свинцю: 0.029-0.228 ммоль/г (промислові АВ) (Asuquo et al., 2017), 0.064-1.42 ммоль/г (нанотрубки) (Ghorbani et al., 2020), 0.029-1.731 ммоль/г (біовугілля) (Jiang et al., 2023). Набагато більші величини $A_{\text{Pb(e)}}$ отримано для матеріалів на основі оксиду графіту, модифікованого поліаніліном ($A_{\text{Pb(e)}}=6.83$ ммоль/г) або оксидом заліза та натрієм ($A_{\text{Pb(e)}}=8.04$ ммоль/г) (Ghorbani et al., 2020). Виміряні в даній роботі ємності за Pb(II) є відносно високими, особливо для АВ з модифікованого вугілля низького СМ. Їх можна вважати перспективними адсорбентами важких металів з водних середовищ.

Бачимо, що азотнокислотна модифікація вихідного вугілля підвищує питому поверхню та адсорбційну ємність кінцевих АВ для всіх адсорбатів та прекурсорів. Ефективність її застосування збільшується у ряді адсорбатів МБ < Pb(II) < ХФ, але сильно змінюється при варіюванні СМ вихідного вугілля.

Найбільші адсорбційні ємності мають зразки АВ із модифікованого вугілля низького СМ, хоча ефективність їх модифікації (в прийнятих умовах) зазвичай низька. Ефективність модифікації антрацитів найбільша, але антрацитові АВ мають низькі ємності (рис. 4-6). У плані очищення води від забруднювачів тільки АВ з низькометаморфізованого вугілля мають прийнятну ємність у порівнянні з характеристиками АВ, отриманих в інших роботах. Зразки АВ з високометаморфізованого вугілля та антрацитів, модифікованих за кімнатних температур, мають погану адсорбційну активність по відношенню до обраних адсорбатів.

Подальші дослідження видаються перспективними у двох основних напрямках.

Перший – дослідження адсорбційної активності АВ з вугілля низького СМ щодо інших адсорбатів (H_2 , CO_2 , йод у газовій фазі як модельна речовина для імітації радіонуклідів у повітрі), а також визначення здатності цих АВ поглинати височастотне електромагнітне випромінювання. Другий напрямок – вивчення модифікації вихідного вугілля іншими реагентами (в першу чергу киснем повітря та пероксидом водню) та її впливу на властивості АВ. Ці дослідження виконуватимуться з урахуванням принципів "зеленої хімії".

Висновки

1. Вперше кількісно визначено вплив низькотемпературної ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) азотнокислотної модифікації вугілля різного СМ ($C^{\text{daf}}=80.0-95.2\%$) на питому площу поверхні та адсорбційні властивості АВ, отриманих лужною активацією того ж вугілля при невеликому співвідношенні КОН/прекурсор (1 г/г).

2. Зразки АВ з модифікованого вугілля мають більшу (в 1.13–1.34 рази) питому поверхню $S_{\text{ВЕТ(M)}}$ порівняно з поверхнею $S_{\text{ВЕТ}}$ зразків АВ з вихідного вугілля. Залежності $S_{\text{ВЕТ(M)}}$ та $S_{\text{ВЕТ}}$ від C^{daf} подібні та показують зменшення поверхні в 4.5-4.8 рази зі зростанням СМ.

3. Модифікація підвищує адсорбційні ємності за ХФ (в 1.14-2.54 рази), МБ (до 1.60 рази) та катіонами свинцю (в 1.34–1.76 рази). Найбільші ємності має АВ з модифікованого довгополуменевого вугілля ($C^{\text{daf}}=80.0\%$): 4.43 ммоль/г (ХФ), 0.81 ммоль/г (МБ) та 1.02 ммоль/г (Pb). З підвищенням СМ ємності зменшуються в 4.7 рази (ХФ), 9.1 рази (МБ) та 9.9 рази (Pb).

4. Величини питомої адсорбційної ємності за ХФ зразків з модифікованого вугілля змінюється з підвищенням СМ екстремально з максимумом при $C^{\text{daf}}=88-90\%$. Саме ці АВ мають найбільшу концентрацію поверхневих центрів, адсорбційно активних по відношенню до ХФ, хоча приріст питомої поверхні через модифікацію є мінімальним (1.13 рази). Питома ємність для МБ та Pb(II) мало змінюється в інтервалі $C^{\text{daf}}=80-88\%$ та різко знижується к антрацитовим АВ.

5. Ґрунтуючись на порівнянних виміряних адсорбційних ємностей та описаних в літературі, можна вважати зразки АВ з модифікованого низькометаморфізованого вугілля ефективними адсорбентами для уловлювання органічних екоотоксикантів та важких металів з водних середовищ.

Подяка. Автори висловлюють подяку за фінансову підтримку, надану Національною академією наук України (Державний реєстраційний номер: 0117U000022). Ми також дякуємо доктору R.D. Mysyk (Basque Research and Technology Alliance, Spain) за допомогу у проведенні адсорбційних вимірювань та розрахунків ізотерм низькотемпературної адсорбції азоту.

Список використаної літератури

- Ahmed M.J., Theydan S.K. Adsorption of *p*-chlorophenol onto microporous activated carbon from *Albizia lebeck* seed pods by one-step microwave assisted activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. Vol. 100. P. 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.008>.
- Asuquo E., Martin A., Nzerem P., Siperstein F., Fan X. Adsorption of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017. Vol. 5. № 1. P. 679–698. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.043>.
- Bergna D., Varila T., Romar H., Lassi U. Activated carbon from hydrolysis lignin: Effect of activation method on carbon properties. *Biomass and Bioenergy*. 2022. Vol.159. 106387. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106387>
- Bora M., Bhattacharjya D., Saikia B.K. Coal-derived activated carbon for electrochemical energy storage: status on supercapacitor, Li-Ion battery, and Li-S battery applications. *Energy & Fuels*. 2021. Vol. 35. № 22. P. 18285–18307. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02518>
- Chen C., Geng X., Huang W. Adsorption of 4-chlorophenol and aniline by nanosized activated carbons. *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 327. P. 941–952. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.183>.
- Dao M.U., Le H.S., Hoang H.Y., Tran V.A., Doan V.D., Le T.T.N., Sirotkin A. Natural core-shell structure activated carbon beads derived from *Litsea glutinosa* seeds for removal of methylene blue: facile preparation, characterization, and adsorption properties. *Environmental Research*. 2021. Vol. 198. 110481. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110481>.
- Dong D., Xiao Y. Recent progress and challenges in coal-derived porous carbon for supercapacitor applications. *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 470. 144441. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144441>.
- Gao X., Yang S., Hu L., Cai S., Wu L., Kawi S. Carbonaceous materials as adsorbents for CO₂ capture: synthesis and modification. *Carbon Capture Science & Technology*. 2022. Vol. 3. 100039. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100039>
- Ghorbani M., Seyedin O., Aghamohammadhassan M. Adsorptive removal of lead (II) ion from water and wastewater media using carbon-based nanomaterials as unique sorbents: A review. *Journal of Environmental Management*. 2020. Vol. 254. 109814. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109814>.
- Hamyali H., Nosratinia F., Rashidi A., Ardjmand M. Anthracite coal-derived activated carbon as an effectiveness adsorbent for superior gas adsorption and CO₂ / N₂ and CO₂ / CH₄ selectivity: Experimental and DFT study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. Vol. 10. № 1. 107007. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107007>
- Jasri K., Abdulhameed A.S., Jawad A.H., Al Othman Z.A., Yousef T.A., Al Duajj O.K. Mesoporous activated carbon produced from mixed wastes of oil palm frond and palm kernel shell using microwave radiation-assisted K₂CO₃ activation for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology. *Diamond and Related Materials*. 2023. Vol. 131. 109581. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109581>.
- Jiang J., Li R., Yang K., Li Y., Deng L., Che D. Investigation on Pb²⁺ adsorption characteristics by AAEMs-rich biochar in aqueous solution: Performance and mechanism. *Environmental Research*. 2023. Vol. 236. Part. 1. 116731. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116731>.
- Kim J.H., Hwang S.Y., Park J.E., Lee G.B., Kim H., Kim S., Hong B.U. Impact of the oxygen functional group of nitric acid-treated activated carbon on KOH activation reaction. *Carbon Letters*. 2019. Vol. 29. P. 281–287. <https://doi.org/10.1007/s42823-019-00024-0>.
- Kucherenko V., Tamarkina Y., Redko A., Frolova I. Adsorbents derived from nitric acid-oxidised coal and activated with potassium hydroxide. *Technologies and Engineering*. 2025. Vol. 26. № 3. P. 24–37. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2025.3.2>.
- Kucherenko V.O., Tamarkina Yu.V., Sabierova V.O., Nechitaylov M.M. Anthracite nanoporous carbons obtained by nitric acid intercalation followed by alkaline activation. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2025. Т. 16. № 2. С. 238–252. <https://doi.org/10.15407/hftp16.02.238>.

Kunarbekova M., Busquets R., Sailaukhanuly Ye., Mikhalovsky S.V., Toshtay K., Kudaibergenov K., Azat S. Carbon adsorbents for the uptake of radioactive iodine from contaminated water effluents: A systematic review. *Journal of Water Process Engineering*. 2024. Vol. 67. 106174. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106174>.

Lee S.-Yi., Mahajan R.L. A facile method for coal to graphene oxide and its application to a biosensor. *Carbon*. 2021. Vol. 181. P. 408–420. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.05.007>

Li H., He X., Wu T., Jin B., Yang L., Qiu J. Synthesis, modification strategies and applications of coal-based carbon materials. *Fuel Processing Technologies*. 2022. Vol. 230. 107203. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107203>.

Li H., Budarin V.L., Clark J.H., North M., Wu X. Rapid and efficient adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by hierarchically porous, activated starbons®: Mechanism and porosity dependence. *Journal of Hazardous Materials*. 2022. Vol. 436. 129174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129174>.

Li L., Wu M., Song C., Liu L., Gong W., Ding Y., Yao J. Efficient removal of cationic dyes via activated carbon with ultrahigh specific surface derived from vinasse wastes. *Bioresource Technologies*. 2021. Vol. 322. 124540. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124540>.

Liu G., Qiu L., Deng H., Wang J., Yao L., Deng L. Ultrahigh surface area carbon nanosheets derived from lotus leaf with super capacities for capacitive deionization and dye adsorption. *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 524. 146485. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146485>.

Mbarki F., Selmi T., Kesraoui A., Seffen M. Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H_3PO_4 , $ZnCl_2$ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. *Industrial Crops and Products*. 2022. Vol. 178. Article 114546. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114546>.

Pietrzak R., Nowicki P., Wachowska H. The influence of oxidation with nitric acid on the preparation and properties of active carbon enriched in nitrogen. *Applied Surface Science*. 2009. Vol. 255. № 6. P. 3586–3593. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.002>.

Тамаркіна Ю.В., Аніщенко В.М., Редько А.М., Кучеренко В.О. Активоване лугом викопне вугілля. Мікропориста структура та здатність адсорбувати фенольні сполуки. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2022. Т. 13. № 1. С. 111–124. <https://doi.org/10.15407/hftp13.01.111>.

Tellez-Juárez M.C., Fierro V., Zhao W., Fernández-Huerta N., Izquierdo M.T., Reguera E., Celzard A. Hydrogen storage in activated carbons produced from coals of different ranks: Effect of oxygen content. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39. № 10. P. 4996–5002. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.071>.

Vasanth Kumar K., Preuss K., Titirici M.-M., Rodríguez-Reinoso F. Nanoporous materials for the onboard storage of natural gas. *Chemical Review*. 2017. Vol. 117. № 3. P. 1796–1825. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00505>.

Wu F.-C., Wu P.-H., Tseng R.-L., Juang R.-S. Preparation of novel activated carbons from H_2SO_4 -pretreated corncob hulls with KOH activation for quick adsorption of dye and 4-chlorophenol. *Journal of Environmental Management*. 2011. Vol. 92. № 3. P. 708–713. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.003>.

Wu P., Wang Y., Liu Y. Recent advances in heteroatom-doped porous carbon for adsorption of gaseous pollutants. *Chemical Engineering Journal*. 2024. Vol. 491. 152142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152142>.

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 Processing Technology*. 2015. Vol. 138. P. 734–742. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.017>.

Zhao C., Ge L., Mai L., Li X., Chen S., Li Q., Li S., Yao L., Wang Y., Xu C. Review on coal-based activated carbon: preparation, modification, application, regeneration, and perspectives. *Energy & Fuels*. 2023. Vol. 37. Is. 16. P. 11622–11642. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c01866>.

Zhao X.-Y., Huang S.-S., Cao J.-P., Xi S.-C., Wei X.-Y., Kamamoto J., Takarada T. KOH activation of a HyperCoal to develop activated carbons for electric double-layer capacitors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014. Vol. 105. P. 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.010>.

References

Ahmed, M.J., & Theydan, S.K. (2013). Adsorption of p-chlorophenol onto microporous activated carbon from Albizia lebeck seed pods by one-step microwave assisted activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.008> [in English].

- Asuquo, E., Martin, A., Nzerem, P., Siperstein, F., & Fan X. (2017). Adsorption of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 5(1), 679–698. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.043> [in English].
- Bergna, D., Varila, T., Romar, H., & Lassi, U. (2022). Activated carbon from hydrolysis lignin: Effect of activation method on carbon properties. *Biomass and Bioenergy*, 159, 106387. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106387> [in English].
- Bora, M., Bhattacharjya, D., & Saikia, B.K. (2021). Coal-derived activated carbon for electrochemical energy storage: status on supercapacitor, Li-Ion battery, and Li-S battery applications. *Energy & Fuels*, 35(22), 18285–18307. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02518> [in English].
- Chen, C., Geng, X., & Huang, W. Adsorption of 4-chlorophenol and aniline by nanosized activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, 327, 941–952. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.183> [in English].
- Dao, M.U., Le, H.S., Hoang, H.Y., Tran, V.A., Doan, V.D., Le, T.T.N., & Sirotkin, A. (2021). Natural core-shell structure activated carbon beads derived from Litsea glutinosa seeds for removal of methylene blue: facile preparation, characterization, and adsorption properties. *Environmental Research*, 198, 110481. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110481> [in English].
- Dong, D., & Xiao, Y. (2023). Recent progress and challenges in coal-derived porous carbon for supercapacitor applications. *Chemical Engineering Journal*, 470, 144441. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144441> [in English].
- Gao, X., Yang, S., Hu, L., Cai, S., Wu, L., & Kawi, S. (2022). Carbonaceous materials as adsorbents for CO₂ capture: synthesis and modification. *Carbon Capture Science & Technology*, 3, 100039. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100039> [in English].
- Ghorbani, M., Seyedin, O., & Aghamohammadhassan, M. (2020). Adsorptive removal of lead (II) ion from water and wastewater media using carbon-based nanomaterials as unique sorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, 254, 109814. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109814> [in English].
- Hamyali, H., Nosratinia, F., Rashidi, A., & Ardjmand, M. (2022). Anthracite coal-derived activated carbon as an effectiveness adsorbent for superior gas adsorption and CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivity: Experimental and DFT study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 107007. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107007> [in English].
- Jasri, K., Abdulhameed, A.S., Jawad, A.H., Al Othman, Z.A., Yousef, T.A., & Al Duaij, O.K. (2023). Mesoporous activated carbon produced from mixed wastes of oil palm frond and palm kernel shell using microwave radiation-assisted K₂CO₃ activation for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology. *Diamond and Related Materials*, 131, 109581. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109581> [in English].
- Jiang, J., Li R., Yang, K., Li, Y., Deng, L., & Che, D. (2023). Investigation on Pb²⁺ adsorption characteristics by AAEMs-rich biochar in aqueous solution: Performance and mechanism. *Environmental Research*, 236(1), 116731. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116731> [in English].
- Kim, J.H., Hwang, S.Y., Park, J.E., Lee, G.B., Kim, H., Kim, S., & Hong, B.U. (2019). Impact of the oxygen functional group of nitric acid-treated activated carbon on KOH activation reaction. *Carbon Letters*, 29, 281–287. <https://doi.org/10.1007/s42823-019-00024-0> [in English].
- Kucherenko, V.O., Tamarkina, Yu.V., Sabierova, V.O., & Nechitaylov, M.M. (2025a). Anthracite nanoporous carbons obtained by nitric acid intercalation followed by alkaline activation. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 16(2), 238–252. <https://doi.org/10.15407/hftp16.02.238> [in English].
- Kucherenko, V., Tamarkina, Y., Redko, A., & Frolova, I. (2025b). Adsorbents derived from nitric acid-oxidised coal and activated with potassium hydroxide. *Technologies and Engineering*, 26(3), 24–37. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2025.3.2> [in English].
- Kunarbekova, M., Busquets, R., Sailaukhanuly, Ye., Mikhailovsky, S.V., Toshtay, K., Kudaibergenov, K., & Azat S. (2024). Carbon adsorbents for the uptake of radioactive iodine from contaminated water effluents: A systematic review. *Journal of Water Process Engineering*, 67, 106174. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106174> [in English].
- Lee, S.-Yi., & Mahajan, R.L. (2021). A facile method for coal to graphene oxide and its application to a biosensor. *Carbon*, 181, 408–420. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.05.007> [in English].
- Li, H., He, X., Wu, T., Jin, B., Yang, L., & Qiu, J. (2022a). Synthesis, modification strategies and applications of coal-based carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 230, 107203. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107203> [in English].

Li, H., Budarin, V.L., Clark, J.H., North, M., & Wu, X. (2022b). Rapid and efficient adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by hierarchically porous, activated starbons®: Mechanism and porosity dependence. *Journal of Hazardous Materials*, 436, 129174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129174> [in English].

Li, L., Wu, M., Song, C., Liu, L., Gong, W., Ding, Y., & Yao, J. (2021). Efficient removal of cationic dyes via activated carbon with ultrahigh specific surface derived from vinasse wastes. *Bioresource Technologies*, 322, 124540. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124540> [in English].

Liu, G., Qiu, L., Deng, H., Wang, J., Yao, L., & Deng, L. (2020). Ultrahigh surface area carbon nanosheets derived from lotus leaf with super capacities for capacitive deionization and dye adsorption. *Applied Surface Science*, 524, 146485. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146485> [in English].

Mbarki, F., Selmi, T., Kesraoui, A., & Seffen, M. (2022). Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H_3PO_4 , $ZnCl_2$ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. *Industrial Crops and Products*, 178, 114546. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114546> [in English].

Pietrzak, R., Nowicki, P., & Wachowska, H. (2009). The influence of oxidation with nitric acid on the preparation and properties of active carbon enriched in nitrogen. *Applied Surface Science*, 255(6), 3586–3593. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.002> [in English].

Tamarkina, Yu.V., Anishchenko, V.M., Redko, A.M., & Kucherenko, V.O. (2022). Alkali activated coals. Microporous structure and capability to adsorb phenol compounds. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*, 13(1), 111–124. <https://doi.org/10.15407/hftp13.01.111> [in Ukrainian].

Tellez-Juárez, M.C., Fierro, V., Zhao, W., Fernández-Huerta, N., Izquierdo, M.T., Reguera, E., & Celzard, A. (2014). Hydrogen storage in activated carbons produced from coals of different ranks: Effect of oxygen content. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(10), 4996–5002. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.071> [in English].

Vasanth Kumar, K., Preuss, K., Titirici, M.-M., & Rodríguez-Reinoso, F. (2017). Nanoporous materials for the onboard storage of natural gas. *Chemical Review*, 117(3), 1796–1825. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00505> [in English].

Wu, F.-C., Wu, P.-H., Tseng, R.-L., & Juang, R.-S. (2011). Preparation of novel activated carbons from H_2SO_4 -pretreated corncob hulls with KOH activation for quick adsorption of dye and 4-chlorophenol. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 708–713. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.003> [in English].

Wu, P., Wang, Y., & Liu, Y. (2024). Recent advances in heteroatom-doped porous carbon for adsorption of gaseous pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 491, 152142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152142> [in English].

Xing, B.-L., Guo, H., Chen, L.-J., Chen, Z.-F., Zhang, C.-X., Huang, G.-X., Xie, W., & Yu, J.-L. (2015). Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors. *Fuel Processing Technology*, 138, 734–742. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.017> [in English].

Zhao, C., Ge, L., Mai, L., Li, X., Chen, S., Li, Q., Li, S., Yao, L., Wang, Y., & Xu, C. (2023). Review on coal-based activated carbon: preparation, modification, application, regeneration, and perspectives. *Energy & Fuels*, 37(16), 11622–11642. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c01866> [in English].

Zhao, X.-Y., Huang, S.-S., Cao, J.-P., Xi, S.-C., Wei, X.-Y., Kamamoto, J., & Takarada, T. (2014). KOH activation of a HyperCoal to develop activated carbons for electric double-layer capacitors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.010> [in English].

Дата першого надходження статті до видання: 02.02.2026

Дата прийняття статті до друку після рецензування: 23.03.2026

Дата публікації (оприлюднення) статті: 22.05.2026



Стаття поширюється на умовах ліцензії відкритого доступу (CC BY 4.0)