



УДК 552.576.1:661.183.03:554.723.2  
DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.8.2024.17>

## НАНОПОРИСТІ МАТЕРІАЛИ З ДОВГОПОЛУМЕНЕВОГО ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД БАРВНИКА МЕТИЛЕНОВОГО БЛАКИТНОГО

А. В. Редько<sup>1</sup>, Ю. В. Тамаркіна<sup>2</sup>, В. О. Кучеренко<sup>3</sup>

Розвиток промисловості призвів до забруднення води барвниками, які є екоотоксикантами через канцерогенну і мутагенну активність та негативний вплив на фотосинтез. Ефективним методом очищення води є адсорбція нанопористими вуглецевими матеріалами (ВМ) з високою питомою поверхнею ( $\geq 2000 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Такі ВМ отримують термохемолізом викопного вугілля з КОН при великих співвідношеннях КОН/вугілля (3–7 г/г), що технологічно та екологічно не прийнятно. Тому є актуальними дослідження, орієнтовані на синтез ВМ при малих витратах луку ( $\leq 1 \text{ г/г}$ ) та дослідження їх здатності уловлювати органічні сполуки з води.

Мета даної роботи – вивчити перетворення довгополуменевого вугілля у ВМ, яке обумовлено підвищенням температури лужного термохемолізу, та оцінити її вплив на адсорбційну активність ВМ по відношенню до метиленового блакитного (МБ). МБ обрано як типовий забруднювальний барвник для кількісної оцінки поглинальної здатності нових ВМ.

Зразки ВМ отримували нагріванням вугілля з КОН до заданої температури в межах  $t=350\text{--}825^\circ\text{C}$  та витримкою 1 год. За ізотермами (77 К) адсорбції-десорбції азоту розраховано (метод 2D-NLDFT-HS, програма SAIEUS) загальний об'єм пор  $V_p$ , питому поверхню  $S_{\text{DFP}}$ , об'єми та поверхню ультрамікропор ( $V_{\text{umi}}$ ,  $S_{\text{umi}}$ ), супермікропор ( $V_{\text{smi}}$ ,  $S_{\text{smi}}$ ), мікропор ( $V_{\text{mi}}$ ,  $S_{\text{mi}}$ ) та мезо-і макропор ( $V_{\text{me+ma}}$ ,  $S_{\text{me+ma}}$ ). Позначення пор та їх середні діаметри (D) прийнято за рекомендаціями IUPAC.

Встановлено, що температура лужного термохемолізу визначає пористість та адсорбційну ємність за МБ. Найбільша питома поверхня (1514–1530  $\text{м}^2/\text{г}$ ) та ємність (189–204  $\text{мг/г}$ ) притаманна ВМ, отриманим при  $785\text{--}825^\circ\text{C}$ . На основі температурних залежностей об'єму пор та питомої поверхні виявлено збільшення величин  $V_{\text{umi}}$ ,  $V_{\text{smi}}$ ,  $S_{\text{umi}}$  та  $S_{\text{smi}}$  з ростом температури

<sup>1</sup> провідний інженер відділу хімії вугілля  
(Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ)  
e-mail: redkoav0@gmail.com  
ORCID: 0000-0001-9768-4020

<sup>2</sup> 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  
ORCID: 0000-0002-8747-4481

<sup>3</sup> 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

до 600 °C. За більш високих температур об'єм  $V_{umi}$  знижується, оскільки ультрамікропори ( $D \leq 0,7$  нм) трансформуються в супермікропори ( $D = 0,7 - 2,0$  нм). Кінетика адсорбції МБ (25 °C) підпорядковується моделі псевдо-другого порядку; адсорбційна рівновага досягається за ~3 год. Стадією, яка визначає швидкість адсорбції, є взаємодія молекул МБ з поверхневими адсорбційними центрами (АЦ). Ізотерми адсорбції найкраще описуються моделлю Ленгмюра. Встановлено низьку активність ВМ, отриманих при 350–600 °C: ємність варіюється у вузьких межах (14–38 мг/г), хоча питома поверхня збільшується з 11 м<sup>2</sup>/г до ~1000 м<sup>2</sup>/г. При зростанні  $S_{DFT}$  до ~900 м<sup>2</sup>/г ємність за МБ майже постійна, отже в цій області додаткові АЦ практично не утворюються або просторово недоступні. Для ВМ з поверхнею  $S_{DFT} > 900$  м<sup>2</sup>/г формування АЦ пропорційне зростанню  $S_{DFT}$ . Встановлено, що головні чинники, які зумовлюють адсорбційну активність ВМ, є об'ємне заповнення мезопор та  $\pi$ - $\pi$  взаємодія МБ з поліареновим фрагментом ВМ. Кислотні функційні групи не відіграють істотної ролі в поглинанні МБ внаслідок їх розміщення на поверхні мікропор, які є малодоступними для молекул барвника.

**Ключові слова:** довгополуменеве вугілля, лужний термохімічний розклад, вуглецевий матеріал, нанопористість, адсорбція, метиленовий блакитний.

## NANOPOROUS MATERIALS FROM LONG-FLAME COAL FOR PURIFYING WATER FROM METHYLENE BLUE DYE

V. Redko, Ju. V. Tamarkina, O. V. Kucherenko

Industrial development has led to water pollution with dyes being ecotoxicants due to carcinogenic and mutagenic activity and a negative effect on photosynthesis. An effective method of water purification is adsorption by nanoporous carbon materials (CM) with a high specific surface area ( $\geq 2000$  m<sup>2</sup>/g). Such CMs are obtained by thermochemolysis of coals with KOH at high KOH/coal ratios (3–7 g/g), which is technologically and environmentally unacceptable. Therefore, research focused on the synthesis of CMs at low alkali ratios ( $\leq 1$  g/g) and the study of CMs ability to capture organic compounds from water are relevant.

The purpose of this work is to study the transformation of long-flame coal into CMs, caused by an increase in the temperature of alkaline thermochemolysis, and to evaluate its effect on the CMs adsorption activity towards methylene blue (MB). MB is selected as a representative contaminant dye to quantify the adsorption capacity of new CMs.

The CM samples were obtained by heating coal from KOH to a given temperature in the range  $t=350$ – $825$ °C and holding for 1 h. Based on nitrogen adsorption-desorption isotherms (77 K), it was calculated (2D-NLDFT-NS method, SAIEUS program) the total pore volume  $V_p$ , specific surface area  $S_{DFT}$ , volumes and surface area of ultramicropores ( $V_{umi}$ ,  $S_{umi}$ ), supermicropores ( $V_{smi}$ ,  $S_{smi}$ ), micropores ( $V_{mi}$ ,  $S_{mi}$ ) and meso- and macropores ( $V_{me+ma}$ ,  $S_{me+ma}$ ). The designations of pores and their average diameters ( $D$ ) are accepted on IUPAC recommendation.

The alkaline thermochemolysis temperature was established to determine the porosity and the MB adsorption capacity. The highest specific surface areas (1514–1530 m<sup>2</sup>/g) and capacities (189–204 mg/g) are characteristics of CMs prepared at 785–825°C. Based on the temperature dependences of the pore volume and specific surface, an increase in the values of  $V_{umi}$ ,  $V_{smi}$ ,  $S_{mi}$  and  $S_{smi}$  was revealed up to 600°C. At higher temperatures, the volume  $V_{umi}$  decreases due to transforming ultramicropores ( $D \leq 0.7$  nm) into supermicropores ( $D = 0.7$ – $2.0$  nm). The kinetics of MB adsorption (25°C) follows the pseudo-second order model; adsorption equilibrium is achieved for ~3 h. The rate determining stage is the interaction of MB molecules with surface adsorption centers (ACs). Adsorption isotherms are best described by the Langmuir model. The activity of CMs prepared at 350–600°C was established to be low. Its capacities vary at narrow intervals (14–38 mg/g), although the surface increases from 11 m<sup>2</sup>/g to ~1000 m<sup>2</sup>/g. As  $S_{DFT}$  increases to ~900 m<sup>2</sup>/g, the MB capacity is almost constant, so that in this region additional ACs are practically not formed or are spatially inaccessible. For CMs with a surface  $S_{DFT} > 900$  m<sup>2</sup>/g, the formation of ACs is proportional to the  $S_{DFT}$  growth. The main factors determining the CMs adsorption activity were established to be the mesopores filling and the  $\pi$ - $\pi$  interaction of MB with the polyarene fragment of CM. Acidic functional groups do not play a significant role in the absorption of MB due to their location on the micropores surface being inaccessible to dye molecules.

**Key words:** long-flame coal, alkaline thermochemolysis, carbon material, nanoporosity, adsorption, methylene blue.

## Вступ

Розвиток промисловості призвів до багатьох екологічних проблем, зокрема забруднення води та ґрунту. Одним з типів забруднюючих речовин є органічні барвники, річне виробництво яких оцінюється в  $\sim 7 \cdot 10^5$  тон (Oladoye et al., 2022). Вони застосовуються при виробництві шкіри, харчових продуктів, фарб, тканин та багатьох інших технічних продуктів. У процесі фарбування використовується лише 5% барвників, а решта утилізується в наступних технологічних циклах, що уможливає їх потрапляння в навколишнє середовище (Zhang et al., 2021). Метиленовий блакитний (МБ) – катіонний барвник, який використовується найбільш широко (Ramutshatsha-Makhwedzha et al., 2022; Li et al., 2022). Він є потенційним екотоксикантом через високу токсичність, канцерогенну і мутагенну активність, екологічну стійкість, стійкість до біорозкладання та сонячного випромінювання (Oladoye et al., 2022), а також через негативний вплив на фотосинтез в екосистемах (Ramutshatsha-Makhwedzha et al., 2022).

Серед безлічі методів очищення стічних вод від МБ (мембранна фільтрація, коагуляція, електроліз, анаеробний гідроліз, окисеструкція) адсорбція є найбільш перспективним методом з точки зору ефективності та вартості (Zhang et al., 2021). Поширеними адсорбентами для уловлювання МБ, поряд з іншими органічними барвниками, є вуглецеві матеріали (ВМ) з розвиненою пористою структурою. Окрему групу складають ВМ, які отримано лужною активацією – термохемолізом органічної сировини з гідроксидом калію в інертному газовому середовищі ( $N_2$ , Ar). Процес здатен перетворити на ВМ будь-яку тверду органічну речовину, зокрема, викопне вугілля (Zhao et al., 2023), полімери (Tiwari et al., 2018), різноманітні види біомаси та відходів (Gayathiri et al., 2022). Тільки цей процес дозволяє отримувати матеріали з питомою площею поверхні (S) в межах  $S = 3000\text{--}4500$  м<sup>2</sup>/г. Описано такі ВМ з бурого вугілля ( $S = 3036$  м<sup>2</sup>/г) (Xing et al., 2015), кам'яновугільного пеку ( $S = 3145$  м<sup>2</sup>/г) (Wei et al., 2019), бітуму ( $S = 3851$  м<sup>2</sup>/г) (Javed et al., 2018), антрациту ( $S \leq 4012$  м<sup>2</sup>/г) (Namyali et al., 2022), карбамід-формальдегідної смоли ( $S = 4547$  м<sup>2</sup>/г) (Tiwari et al., 2018) та інших речовин. Сьогодні дослідницькі акценти зміщені на вивчення ВМ з різноманітних видів біомаси, головним чином органічних відходів

переробки сільськогосподарської продукції (Gayathiri et al., 2022). Але при використанні біомаси як вихідної сировини зазвичай отримують ВМ з невеликими виходами ( $\leq 20\%$ ), оскільки вони містять мало вуглецю та багато кисню, участь якого у формуванні просторового каркасу ВМ невелика. Це потребує додаткових технологічних операцій збагачення, зокрема карбонізації при  $200\text{--}500$  °C для отримання карбонізата, тобто збагаченого вуглецем продукту (Seow et al., 2022).

У той самий час, вже є природні речовини, збагачені вуглецем. Це викопне вугілля різного ступеня метаморфізму з вмістом вуглецю від 70 до 97%. Їхня переробка не потребує спеціальних підготовчих операцій і вони можуть бути активовані безпосередньо після видобутку та подрібнення. До того ж, при певних умовах лужного термохемолізу вони утворюють вуглецеві матеріали з надзвичайно високою питомою поверхнею ( $3000\text{--}4012$  м<sup>2</sup>/г) (Xing et al., 2015; Namyali et al., 2022). Додатково перевагою є те, що викопне вугілля як сировина розташована компактно. З цих причин дослідження перетворення вугілля у ВМ та визначення їх адсорбційних властивостей є актуальним.

Різнорманітні за походженням ВМ істотно розрізняються за величинами максимальної адсорбційної ємності ( $A_{\text{МБ(м)}}$ ) зацією сполукою. За даними робіт (Mbarki et al., 2022; Jasri et al., 2023) більшість ВМ мають значення  $A_{\text{МБ(м)}}$  в межах  $A_{\text{МБ(м)}} = 6.8\text{--}826$  мг/г. У той же час отримано матеріали зі значно більшою адсорбційною активністю. Повідомлено (Yu et al., 2019) про ВМ ( $S = 3291$  м<sup>2</sup>/г) з ємністю  $A_{\text{МБ(м)}} = 1352$  мг/г, який синтезовано з карбонізованих зерен кукурудзи ( $450$  °C, 1 год) з наступним лужним термохемолізом з NaOH (4 г/г). Описано (Li et al., 2021) зразки ВМ ( $S = 1814\text{--}2015$  м<sup>2</sup>/г) з високою ємністю ( $A_{\text{МБ(м)}} = 1758\text{--}2251$  мг/г), отримані карбонізацією суміші лушпиння рису та кукурудзи ( $450$  °C, 1 год) з наступним термохемолізом з KOH (3 г/г). Ймовірно, найбільше значення  $A_{\text{МБ(м)}} = 4181,2$  мг/г наведено в роботі для ВМ ( $S = 4482$  м<sup>2</sup>/г), отриманих з карбонізатів листя лотоса, термолізованих з KOH (4 г/г) (Liu et al., 2020). Такі «рекордні» значення питомої поверхні та адсорбційної ємності виявляють ВМ, утворені при великих співвідношеннях луг/субстрат ( $\leq 7$  г/г), що робить процес їх отримання непривабливим з екологічної та технологічної точок зору.

Перспективними адсорбентами є ВМ з викопного вугілля, активованого лугом при невеликому ваговому співвідношенні КОН/вугілля (1 г/г). Вони також здатні поглинати органічні сполуки з водних середовищ (Тамаркіна та ін., 2020) та можуть бути ефективними адсорбентами в процесах очищення води від екоотоксикантів.

Раніше встановлено характеристики пористої структури зразків ВМ, отриманих лужною активацією ( $R_{\text{KOH}} = 1$  г/г, 800 °С) викопного вугілля різного ступеня метаморфізму з вмістом вуглецю в межах  $C^{\text{daf}} = 70,4 - 95,6$  % (Тамаркіна та ін., 2020). Матеріали з найбільш розвиненою пористістю та максимальною адсорбційною ємністю за різними адсорбатами (фенол, 4-хлорфенол, йод) утворюються з кам'яного вугілля низького ступеня метаморфізму  $C^{\text{daf}} = 80-81\%$ , що відповідає довгополуменому вугіллю марки Д. Ці зразки вугілля утворюють ВМ з  $S \geq 1500$  м<sup>2</sup>/г, що є високими значеннями для матеріалів, отриманих при малих співвідношеннях  $R_{\text{KOH}}$ .

Мета даної роботи – вивчити перетворення довгополуменового вугілля у ВМ, яке обумовлено підвищенням температури лужного термомолізу, та оцінити її вплив на адсорбційну активність ВМ по відношенню до МБ.

### Матеріал і методи

Дослідження виконано на зразку довгополуменового вугілля (пласт з геологічним індексом  $k_8$ ) з розміром частинок 0,16–0,25 мм, аналітичною вологістю  $W^a = 10,9\%$ , зольністю  $A^d = 1,8\%$  та виходом летких продуктів  $V^{\text{daf}} = 44,8\%$ . Елементний склад органічної вугільної речовини (% daf): С 78,6; Н 5,5; N 1,9; S 1,2; О 12,8 (за різницею).

Імпрегнування вугілля гідроксидом калію виконували в три стадії: 1) змішування 10 г висушеного вугілля і 33,3 г водного розчину КОН (30%) для забезпечення співвідношення  $R_{\text{KOH}} = 1,0$  г/г; 2) витримку 24 год при 20–30 °С; 3) видалення водної фази при 90–100 °С та залишкової води при 120±10 °С (120±10 °С, ≥2 год).

Зразки ВМ отримували термопрограмованим (4 град/хв) нагріванням імпрегнуваного вугілля (~40 г) в потоці аргону до заданої температури  $t$ , ізотермічно витримкою 1 год при температурі  $t$  та охолодженням до  $t \leq 50$  °С. Утворений вуглецевий продукт послідовно відмивали від сполук калію (в основному КОН,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) водою, розчином  $\text{HCl}$  (0.1M) і водою до зникнення іонів  $\text{Cl}^-$  у промивних водах (за якісною реакцією з  $\text{AgNO}_3$ ), потім сушили (120±5 °С) до постій-

ної ваги і визначали вихід  $Y$  (%). Похибка визначення виходу ВМ становить ±2%. Синтезовані за різних температур зразки позначено  $\text{VM}(t)$ , наприклад,  $\text{VM}(800)$  – зразок, отриманий при  $t = 800$  °С.

Елементний склад ВМ визначено аналізатором Carlo Erba 1106. Вміст кислотних функційних груп [КФГ] (ммоль/г), тобто суми карбоксильних та фенольних груп, визначено титруванням бікарбонатом та гідроксидом натрію по Бему (Momčilović et al., 2011), яке постулює, що  $\text{NaHCO}_3$  визначає вміст карбоксильних груп, а  $\text{NaOH}$  – сумарний вміст КФГ.

Просторову структуру ВМ вивчено методом РФА за допомогою дифрактометра Bruker D8 (Li et al., 2023). Умови запису дифрактограм такі: випромінювання  $\text{CuK}_\alpha$  (30 кВт, 50 мА, довжина хвилі  $\lambda = 0,154$  нм), шаг сканування – 0,019 град, час накопичення сигналу – 20 с/шаг. Дифрактограму просторового каркасу ВМ відокремлювали від вузьких рефлексів мінеральних компонентів інтерполяцією, а потім здійснювали деконволюцію з виділенням «класичної»  $\gamma$ -смуги, рефлексів (002) та (100). Визначали такі параметри супрамолекулярної структури: міжшарову відстань у кристалітах  $d_{002}$ , висоту  $L_c$ , середній діаметр поліаренового фрагменту  $L_a$  з експериментально визначеними похибками: ±0,004 нм ( $d_{002}$ ), ±0,006 нм ( $L_c$ ), ±0,02 нм ( $L_a$ ). Середню площу поверхні поліарена ( $S_{\text{ar}}$ ) розраховували за формулою  $S_{\text{ar}} = \pi \cdot L_a^2 / 4$ .

Характеристики пористості ВМ визначено за ізотермами низькотемпературної (77 К) адсорбції – десорбції азоту (прилад Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan), який аналізує пори починаючи з відносного тиску  $p/p_0 = 10^{-6} - 10^{-7}$ . Перед вимірюваннями зразки ВМ дегазували 20 год (260 °С). Загальний об'єм пор  $V_t$  (см<sup>3</sup>/г) визначали за кількістю  $\text{N}_2$ , адсорбованого при відносному тиску  $p/p_0 \sim 1.0$ . Методом 2D-NLDFT-HS (2-Dimensional Non-local Density Functional Theory, Heterogenous Surface, програма SAIEUS) (Jagiello et al., 2020) розраховували інтегральні та диференційні залежності питомої поверхні  $S_{\text{DFT}}$  (м<sup>2</sup>/г) та об'єму пор  $V$  (см<sup>3</sup>/г) від середнього діаметру пор ( $D$ , нм). З інтегральних залежностей « $V - D$ » визначали об'єми ультрамікропор ( $V_{\text{umi}}$ ), супермікропор ( $V_{\text{smi}}$ ) та мікропор ( $V_{\text{mi}}$ );  $V_{\text{mi}} = V_{\text{umi}} + V_{\text{smi}}$ . Сумарний об'єм мезо- і макропор розраховували за різницею  $V_{\text{me+ma}} = V_t - V_{\text{mi}}$ . З інтегральних залежностей « $S_{\text{DFT}} - D$ » визначали питому поверхню ультрамікропор ( $S_{\text{umi}}$ ),

супермікропор ( $S_{smi}$ ), мікропор ( $S_{mi}$ ) та сумарну поверхню мезо- і макропор ( $S_{me+ma}$ ) за різницею  $S_{me+ma} = S_{DFT} - S_{mi}$ . Позначення пор та їхні середні діаметри прийняті відповідно до рекомендації IUPAC (Thommes et al., 2015): ультрамікропори ( $D \leq 0,7$  нм), супермікропори ( $D = 0,7-2,0$  нм), мікропори ( $D \leq 2,0$  нм). Зазначені категорії пор об'єднуються терміном «нанопори» з верхньою межею  $D \leq 100$  нм (Thommes et al., 2015).

Адсорбційну ємність за МБ ( $A_{MB}$ , мг/г) визначали за методикою (Bedin et al., 2016). Наважку висушеного при  $120 \pm 10^\circ\text{C}$  зразка ВМ (0,100 г) поміщали в конічну колбу, вводили розчин МБ ( $100 \text{ cm}^3$ ) заданої початкової концентрації ( $C_{MB(0)} = 100-2000$  мг/дм<sup>3</sup>) та струшували при  $25^\circ\text{C}$  (200 об/хв, баня-шейкер МАХТURDY-45, Daihan Scientific Co). У всіх дослідах вміст ВМ в розчині МБ був постійним – 1 г/л. Після закінчення заданого часу суміш фільтрували та вимірювали оптичну щільність розчину за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 20 при довжині хвилі 665 нм. Концентрацію МБ визначали порівнянням з калібрувальним графіком. Кількість адсорбованого МБ визначали за формулою  $A = (C_{MB(0)} - C) \times V / m$ , де  $C_{MB(0)}$  та  $C$  – початкова і кінцева концентрації МБ,  $V$  – об'єм розчину ( $100 \text{ cm}^3$ ),  $m$  – наважка ВМ (100 мг). Кінцева концентрація  $C$  є поточною концентрацією  $C_t$  при заданому часі  $t$  (хв) або рівноважною  $C_{MB(e)}$  (при реєстрації ізотерм адсорбції). Питому адсорбційну ємність  $A_{MB(S)}$  (мг/м<sup>2</sup>) визначали як  $A_{MB(S)} = A_{MB} / S_{DFT}$ . Параметр  $A_{MB(S)}$  є пропорційним концентрації адсорбційних центрів (АЦ) на поверхні ВМ. Додатково розраховували поверхню моношару МБ ( $S_{MB}$ ), яку може утворювати кількість адсорбату, яка відповідає ємності. Також визначали ступінь заповнення (СЗ) поверхні ВМ барвником при постулюванні, що молекули МБ вкладаються щільно один до одного та є паралельними поверхні ВМ. В цій роботі прийнято середню площу молекули МБ –  $1.33 \pm 0.04 \text{ nm}^2$ , а площу поверхні моношару МБ –  $801 \text{ m}^2/\text{ммоль}$  (Тамаркіна та ін., 2020).

Дані по кінетиці адсорбції МБ апроксимували з використанням моделей псевдо-першого (1) та псевдо-другого (2) порядків, а також рівняння (3) внутрішньочасткової дифузії (3):

$$A_{MB} = A_{MB(m)} [1 - \exp(-k_1 \tau)] \quad (1)$$

$$A_{MB} = k_2 A_{MB(m)}^2 \tau / (1 + k_2 A_{MB(m)} \tau) \quad (2)$$

$$A_{MB} = k_d \tau^{0.5} + C \quad (3)$$

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

Для розрахунку ізотерм адсорбції використовували двопараметрові моделі Ленгмюра (4) і Фрейндліха (5):

$$A_{MB(e)} = A_{MB(L)} k_L C_{MB(e)} / (1 + k_L C_{MB(e)}) \quad (4)$$

$$A_{MB(e)} = k_F \cdot C_{MB(e)}^{1/n} \quad (5)$$

де  $A_{MB(e)}$  – рівноважна адсорбційна ємність,  $k_L$  – константа Ленгмюра,  $k_F$  та  $n_F$  – константи Фрейндліха. Апроксимації виконано мінімізацією середньоквадратичного відхилення, що дає максимальні коефіцієнти  $R^2$ .

### Результати та обговорення

Об'єми та величини питомої поверхні різних видів пор отриманих зразків ВМ зведено в табл. 1. З підвищенням температури термохемолізу в інтервалі  $350-825^\circ\text{C}$  загальний об'єм адсорбуючих пор  $V_t$  збільшується лінійно ( $R^2 = 0,975$ ). Об'єм мікропор збільшується також лінійно ( $R^2 = 0,992$ ). Температурна залежність об'єму ультрамікропор ( $V_{umi}$ ) складніша: значення  $V_{umi}$  збільшуються до  $600^\circ\text{C}$ , а потім знижуються.

Об'єм супермікропор  $V_{smi}$  зростає у всьому температурному діапазоні, але в інтервалі  $600-825^\circ\text{C}$  зростання є більш інтенсивним. Тобто, зі зростанням температури до  $\sim 600^\circ\text{C}$  об'єми  $V_{umi}$  і  $V_{smi}$  збільшуються, а за вищих температур величина  $V_{umi}$  знижується, оскільки ультрамікропори трансформуються у супермікропори. Питомі поверхні  $S_{DFT}$  та  $S_{mi}$  збільшуються із підвищенням температури термохемолізу. Поверхня ультрамікропор  $S_{umi}$  змінюється екстремально з максимумом у зразка ВМ(600), що й слід очікувати виходячи з температурної залежності параметра  $V_{umi}$ . Зниження величини  $S_{umi}$  після максимуму компенсується збільшенням питомої поверхні супермікропор і на температурній залежності параметра  $S_{mi}$  позначається мало. Ефект зміни розподілу пор за розмірами у мікропористому діапазоні ( $D \leq 2$  нм) зі зростанням температури лужного термохемолізу в літературі не знайдено.

Кінетику адсорбції барвника проілюстровано на прикладах двох зразків ВМ (рис. 1). З часом значення адсорбційної ємності за МБ монотонно збільшуються та протягом  $\sim 3$  год наближаються до максимальних:  $A_{MB(m)} = 127$  мг/г для ВМ(700) та  $A_{MB(m)} = 175$  мг/г для ВМ(800). Кінетичні дані

Таблиця 1

Об'єми і питома поверхня пор зразків ВМ, отриманих за різних температур лужного термохемолізу

Зразок	Об'єм пор, см <sup>3</sup> /г					Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г			
	V <sub>t</sub>	V <sub>umi</sub>	V <sub>smi</sub>	V <sub>mi</sub>	V <sub>me+ma</sub>	S <sub>DFT</sub>	S <sub>umi</sub>	S <sub>smi</sub>	S <sub>mi</sub>
ВМ(350)	0,175	0	0	0	0,175	11	0	0	0
ВМ(400)	0,378	0,025	0,070	0,095	0,283	250	91	108	199
ВМ(450)	0,486	0,096	0,096	0,192	0,294	589	315	235	550
ВМ(500)	0,532	0,126	0,111	0,237	0,295	725	408	285	693
ВМ(550)	0,602	0,141	0,160	0,301	0,301	894	447	413	860
ВМ(600)	0,691	0,165	0,180	0,345	0,346	1021	526	464	990
ВМ(650)	0,750	0,151	0,266	0,417	0,333	1176	481	660	1141
ВМ(700)	0,837	0,144	0,327	0,471	0,366	1318	447	821	1268
ВМ(750)	0,913	0,149	0,368	0,517	0,396	1426	428	937	1365
ВМ(785)	1,047	0,145	0,445	0,590	0,457	1522	458	985	1443
ВМ(800)	1,074	0,142	0,454	0,596	0,478	1530	440	977	1417
ВМ(825)	1,091	0,128	0,481	0,609	0,482	1514	405	1010	1415

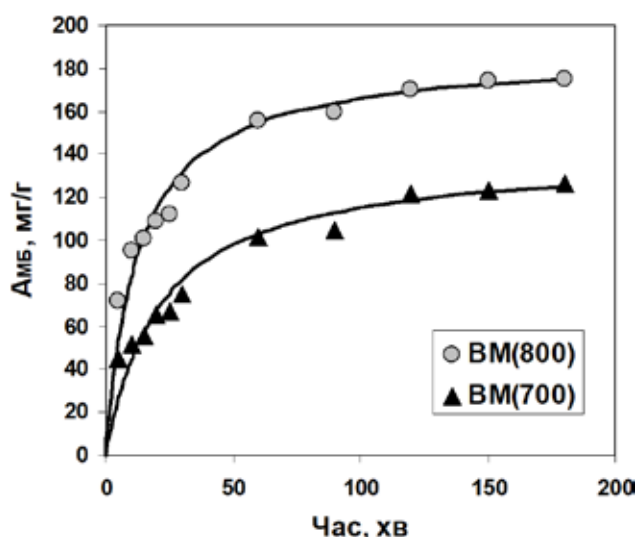


Рис. 1. Кінетика адсорбції МБ зразками ВМ (700) та ВМ(800)

апроксимовано двома різними моделями (табл. 2).

Для одержаних ВМ константи  $k_1$  та

$k_2$  малі. Для порівняння, в літературі наведено наступні значення констант (для  $C_{MB(0)} = 100 - 1000$  мг/л):  $k_1 = 0,016 - 0,029$  хв<sup>-1</sup>,  $k_2 = 0,010 - 0,231$  г·мг<sup>-1</sup>·хв<sup>-1</sup> (для ВМ з  $S = 1223$  м<sup>2</sup>/г) (Foo et al., 2012);  $k_1 = 0,36 - 1,11$  хв<sup>-1</sup>,  $k_2 = 0,0009 - 0,0177$  г·мг<sup>-1</sup>·хв<sup>-1</sup> (для ВМ з  $S = 1534$  м<sup>2</sup>/г) (Dao et al., 2021).

З огляду на надзвичайно високу чутливість величин  $k_1$  та  $k_2$  до структурних властивостей ВМ, ці константи можна розглядати в якості індивідуальних характеристик ВМ, але їх залежності від властивостей адсорбентів досі не встановлено.

Наведені кінетичні моделі не дозволяють оцінити внесок дифузії в механізм адсорбції МБ. Для ідентифікації транспортних ефектів застосовано модель внутрішньочасткової дифузії (3). У випадку визначальної ролі дифузії МБ залежність адсорбційної ємності  $A_{MB}$  від  $t^{0.5}$  передається прямою лінією, яка проходить через початок координат, якщо дифузія всередину часток ВМ є швидкістю визначальною стадією. Наявність декіль-

Таблиця 2

Параметри кінетичних моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядку адсорбції МБ зразками ВМ(700) та ВМ(800)

Модель	Параметр	ВМ(700)	ВМ(800)
I-порядок	$A_{MB(m)}$ , мг/г	127	175
	$k_1 \times 10^3$ , хв <sup>-1</sup>	21,6	28,9
	R <sup>2</sup>	0,967	0,970
II-порядок	$A_{MB(m)}$ , мг/г	140,08	186,92
	$k_2 \times 10^5$ , г/мг·хв	33,3	42,7
	R <sup>2</sup>	0,998	0,992

кох ділянок свідчить про присутність різних механізмів адсорбції. В нашому випадку, залежності  $A_{MB}$  від  $t^{0.5}$  показують дві ділянки, які описуються лінійними рівняннями (рис. 2) з коефіцієнтами, наведеними в табл. 3. Для отриманих зразків ВМ перші ділянки залежностей  $A_{MB}$  від  $t^{0.5}$  не проходять через початок координат, отже в цій області дифузія не є лімітуючою. Можна констатувати, що початкова швидкість адсорбції МБ лімітується саме взаємодією з поверхневими адсорбційними центрами ВМ.

Ізотерми адсорбції МБ зразками ВМ(700) та ВМ(800) наведено на рис. 3. Модель Ленгмюра (суцільні лінії) краще апроксимує експериментальні дані: коефіцієнти детермінації ( $R^2 \geq 0,997$ ) вищі за значення  $R^2$  моделі Френдліха (табл. 4). Вона постулює, що поверхня ВМ є хімічно однорідною і максимальна адсорбційна ємність відповідає насиченому моношару МБ. Для більшості пористих матеріалів ця модель найбільш підходить для опису поглинання МБ (Dao et al., 2021; Li et al., 2022; Mbark et al., 2022; Jasri et al., 2023), що виконується і для отриманих зразків ВМ.

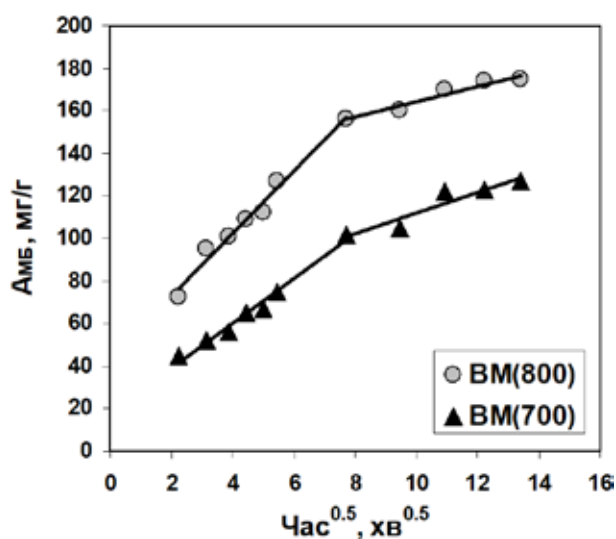


Рис. 2. Модель внутрішньочасткової дифузії МБ в просторові каркаси зразків ВМ(700) та ВМ(800)

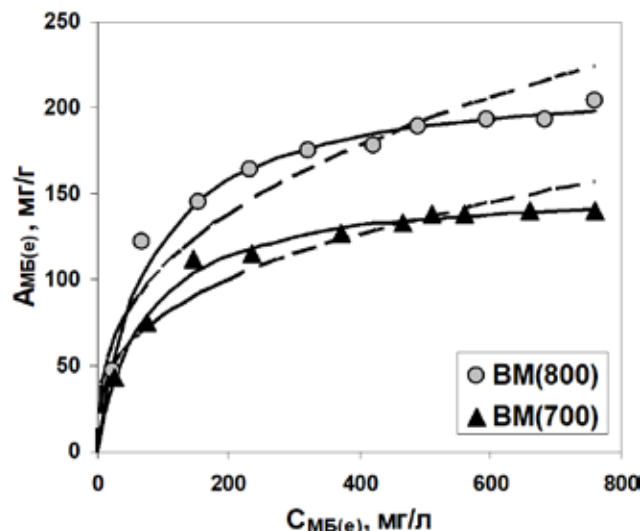


Рис. 3. Ізотерми адсорбції МБ зразками ВМ(Д)(700) та ВМ(Д)(800); суцільні лінії – модель Ленгмюра, пунктирні лінії – модель Френдліха

Для інших зразків ВМ отримано максимальні адсорбційні ємності за МБ ( $A_{MB(m)}$ ) (табл. 5). З ростом температури термохімізму ємність  $A_{MB(m)}$  збільшується до максимальної  $A_{MB(m)} = 204$  мг/г у ВМ(825). Питома ємність  $A_{MB(S)}$ , яка характеризує адсорбційну здатність  $1$  м<sup>2</sup> поверхні ВМ, зменшується у 76 разів зі збільшенням температури до 500°C, а потім помітно збільшується (у ~7 разів) при переході від зразка ВМ(500) до ВМ(825).

Привертає увагу низька адсорбційна активність зразків ВМ(Д), отриманих у інтервалі температур 350 – 600°C. Значення максимальної ємності знаходяться у вузьких межах  $A_{MB(m)} = 14 - 38$  мг/г, тобто майже не змінюється, хоча питома поверхня цих зразків збільшується в 92 рази (з 11 м<sup>2</sup>/г до 1021 м<sup>2</sup>/г). На залежності ємності за МБ від питомої поверхні ВМ (лінія 1, рис. 4) виділяються дві області значень, які апроксимуються двома лінійними залежностями:  $A_{MB(m)} = 0,0035 \cdot S_{DFT} - 18,07$  ( $R^2 = 0,036$ ) та  $A_{MB(m)} = 0,3 \cdot S_{DFT} - 256$  ( $R^2 = 0,971$ ). Тобто, зро-

Таблиця 3

Параметри моделі внутрішньочасткової дифузії адсорбції МБ зразками ВМ(700) та ВМ(800)

Зразок	Параметри					
	$k_{d1}$ , мг/г·хв <sup>0.5</sup>	$k_{d2}$ , мг/г·хв <sup>0.5</sup>	$C_{d1}$ , мг/г	$C_{d2}$ , мг/г	$R^2_{d1}$	$R^2_{d2}$
ВМ(700)	10,45	4,85	18,29	63,59	0,981	0,900
ВМ(800)	14,65	3,71	43,4	127	0,981	0,945

Таблиця 4

Параметри моделей ізотерм адсорбції МБ зразками ВМ(Д)

Зразок	Модель Ленгмюра		Модель Фрейндліха	
	$A_{MB(L)}$ , мг/г		$k_F$ , (мг/г)(л/мг) <sup>1/n</sup>	
ВМ(Д)(700)	$A_{MB(L)}$ , мг/г	154,42	$k_F$ , (мг/г)(л/мг) <sup>1/n</sup>	16,68
	$k_L \times 10^3$ , л/мг	14,0	n	2,96
	R <sup>2</sup>	0,998	R <sup>2</sup>	0,921
ВМ(Д)(800)	$A_{MB(L)}$ , мг/г	218,44	$k_F$ , (мг/г)(л/мг) <sup>1/n</sup>	20,07
	$k_L \times 10^3$ , л/мг	13,0	n	2,75
	R <sup>2</sup>	0,997	R <sup>2</sup>	0,870

Таблиця 5

Структурні та адсорбційні властивості ВМ, отриманих за різних температур

Зразок	С, %	[КФГ], ммоль/г	$d_{002}$ , нм	$L_a$ , нм	$A_{MB(m)}$ , мг/г	$A_{MB(s)}$ , мкг/м <sup>2</sup>	СЗ
ВМ(350)	73,7	1,95	0,395	1,45	16	1441	3,61
ВМ(400)	74,0	2,24	0,402	1,55	26	104	0,26
ВМ(450)	73,2	2,51	0,400	1,50	15	25	0,06
ВМ(500)	71,3	3,16	0,408	1,70	14	19	0,05
ВМ(550)	72,2	3,72	0,417	1,75	28	31	0,08
ВМ(600)	72,7	3,87	0,431	1,87	38	37	0,09
ВМ(650)	74,5	3,59	0,440	2,10	83	71	0,18
ВМ(700)	77,7	2,94	0,435	2,61	140	106	0,27
ВМ(750)	79,7	1,81	0,442	3,20	191	134	0,34
ВМ(785)	84,9	1,39	0,446	3,24	189	124	0,31
ВМ(800)	85,5	0,83	0,441	3,24	204	133	0,33
ВМ(825)	85,9	0,78	0,437	3,30	204	135	0,34

стання питомої поверхні до  $S_{DFT} \approx 900$  м<sup>2</sup>/г не супроводжується збільшенням числа поверхневих АЦ. Ємність за МБ майже постійна при  $S_{DFT} \leq 900$  м<sup>2</sup>/г, тобто в цій області додаткові АЦ практично не утво-

рюються або є просторово недоступними молекулам або іонам барвника. А в області величин  $S_{DFT} > 900$  м<sup>2</sup>/г спостерігається інтенсивне утворення цих АЦ, пропорційне зростанню поверхні зразків ВМ.

В літературі зазначаються основні процеси, які обумовлюють адсорбційну ємність вулцевого матеріалу по відношенню до МБ: об'ємне заповнення пор, утворення водневих зв'язків, електростатична взаємодія, π-π взаємодія (Dao et al., 2021; Mahapatra et al., 2021; Jasri et al., 2023). Електростатичну взаємодію з катіонами МБ забезпечують негативно заряджені АЦ, зокрема фенолятні та карбоксилатні аніонні центри. Функційні групи, що містять водень (-ОН та -СООН групи), можуть утворювати водневі зв'язки з N-атомами молекули МБ. Донорно-акцепторна взаємодія π-системи МБ та π-системи поліаренового фрагменту просторового каркасу ВМ (π-π взаємодія, π-π stacking) формує комплекси з пошаровим розміщенням молекули МБ та поліарена ВМ (Jawad et al., 2021; Jasri et al., 2023).

Об'ємне заповнення пор завжди робить внесок в адсорбційну ємність. Якщо зміни ємності за МБ зіставити зі змінами об'ємів

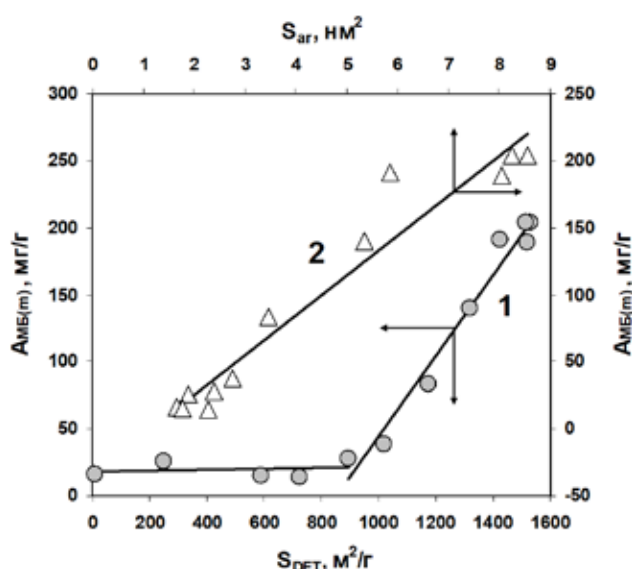


Рис. 4. Залежності адсорбційної ємності за МБ від питомої поверхні (1) та площі поліаренового фрагменту ВМ (2)



різних пор, то отримуємо наступне. Зі зростанням загального об'єму пор  $V_t$  до  $\sim 0,6 \text{ см}^3/\text{г}$  значення  $A_{\text{МБ}(m)}$  малі та майже постійні. Подальше підвищення величини  $V_t$  супроводжується збільшенням ємності та апроксимується рівнянням  $A_{\text{МБ}(m)} = 385 \cdot V_t - 202$  ( $R^2 = 0,918$ ). При збільшенні об'єму ультрамікропор  $V_{\text{umi}}$  значення  $A_{\text{МБ}(m)}$  залишаються незмінними до величини  $V_{\text{umi}} = 0,15 \text{ см}^3/\text{г}$ , але потім суттєво зростають, хоча величина  $V_{\text{umi}}$  не змінюється (рис. 5). Тобто, ємність за МБ ніяк не залежить від змін об'єму ультрамікропор. Підвищення об'єму супермікропор  $V_{\text{smi}}$  супроводжується збільшенням  $A_{\text{МБ}(m)}$  в інтервалі  $V_{\text{smi}} = 0,1-0,5 \text{ см}^3/\text{г}$  (див. рис. 5) та описується кореляційним рівнянням  $A_{\text{МБ}(m)} = 556 \cdot V_{\text{smi}} - 50$  ( $R^2 = 0,964$ ). Аналогічне рівняння для сумарного об'єму мезопор та макропор має вигляд  $A_{\text{МБ}(m)} = 1024 \cdot V_{\text{me+ma}} - 272$  ( $R^2 = 0,884$ ).

Звертаємо увагу, що коефіцієнти кореляційних рівнянь за параметрами  $V_t$ ,  $V_{\text{smi}}$  і  $V_{\text{me+ma}}$  відрізняються один від одного і збільшуються в ряду ( $\text{мг}/\text{см}^3$ ):  $385 (V_t) < 556 (V_{\text{smi}}) < 1024 (V_{\text{me+ma}})$ . Тобто, ємність  $A_{\text{МБ}(m)}$  найсильніше реагує на зміни об'єму мезопор ( $D \geq 2 \text{ нм}$ ) та в  $\sim 2$  рази слабше на зміни об'єму супермікропор ( $D = 0,7 - 2 \text{ нм}$ ). Очевидно, що об'ємне заповнення пор впливає на адсорбційну активність ВМ, але його внесок важко відрізнити від вкладів інших процесів.

Зіставлення температурних залежностей адсорбційної ємності за МБ та вмісту

кислотних КФГ (рис. 6) показує наступне. Підвищення вмісту КФГ до температури  $600^\circ\text{C}$  не викликає відповідного зростання ємності  $A_{\text{МБ}(m)}$ . Більш того, значення  $A_{\text{МБ}(m)}$  практично постійні, хоча ємність мала збільшуватися внаслідок посилення електростатичної взаємодії та утворення водневих зв'язків. Можливим поясненням цього є недоступність новостворених КФГ, які знаходяться в мікропорах, оскільки і КФГ і мікропори формує саме гідроксид калію. Розміри молекули МБ не дозволяють або сильно ускладнюють дифузю МБ у мікропористу структуру ВМ.

На адсорбційну ємність за МБ сильно впливають донорно-акцепторні взаємодії  $\pi$ -систем МБ та поліаренових фрагментів просторового каркасу ВМ. Спостерігається виразна тенденція збільшення величини  $A_{\text{МБ}(m)}$  зі збільшенням площі поверхні поліарена (лінія 2, рис. 4), яка апроксимується лінійним кореляційним рівнянням  $A_{\text{МБ}(m)} = 29,69 \cdot S_{\text{ar}} - 33,52$  ( $R^2 = 0,945$ ). Але пропорційність збільшення  $A_{\text{МБ}(m)}$  та  $S_{\text{ar}}$  не дотримується: адсорбційна ємність зростає в 12,75 разів, а площа поліарена – в 5,18 разів. Якби ємність також збільшилась у 5,18 разів, ємність зразка ВМ(Д)(825) була б  $A_{\text{МБ}(m)} = 82,9 \text{ мг}/\text{г}$  (а не  $204 \text{ мг}/\text{г}$ ). Ймовірно, ця різниця може бути віднесена до заповнення мезопор.

#### Висновки

Спільний аналіз даних з кінетики адсорбції, складу КФГ та температур-

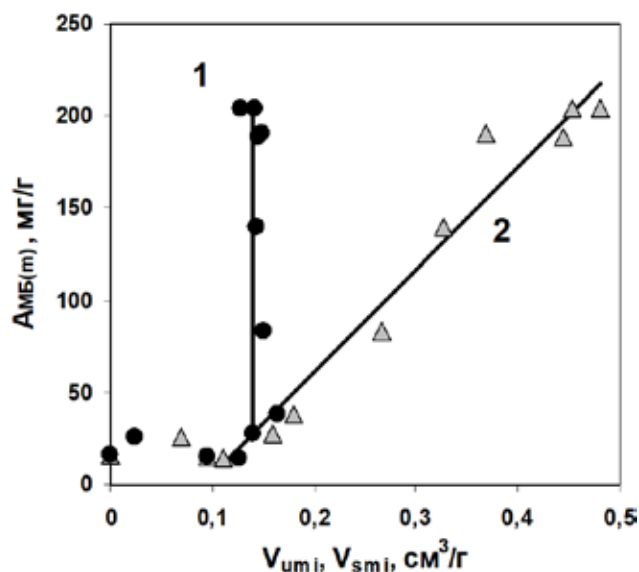


Рис. 5. Адсорбційна ємність за МБ як функція об'єму ультрамікропор  $V_{\text{umi}}$  (1) та супермікропор  $V_{\text{smi}}$  (2)

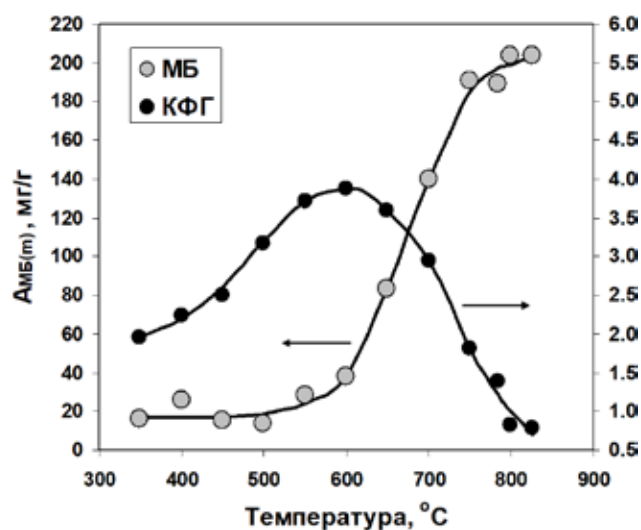


Рис. 6. Температурні залежності адсорбційної ємності за МБ та вмісту кислотних груп зразків ВМ

них залежностей дозволяє стверджувати наступне.

1. Температура лужного термохемолізу визначає характеристики пористої структури та адсорбційну ємність за МБ зразків ВМ з довгополуменевого вугілля. Найбільша питома поверхня (1514–1530 м<sup>2</sup>/г) та ємність (189–204 мг/г) притаманна ВМ, отриманим при 785–825 °С.

2. Кінетика адсорбції МБ (25 °С) підпорядковується моделі псевдо-другого порядку ( $R^2 \geq 0,992$ ), адсорбційна рівновага досягається за ~3 год. Швидкість визначальною стадією є взаємодія молекул адсорбата з поверхневими адсорбційними центрами (АЦ), тобто фізична сорбція і хемосорбція.

3. Ізотерми адсорбції (25 °С) краще описуються моделлю Ленгмюра ( $R^2 \geq 0,997$ ) ніж моделлю Фрейндліха ( $R^2 \geq 0,870$ ). Для зразків ВМ, отриманих при температурах  $\geq 700$  °С, константи Ленгмюра є близькими  $k_L = 12 \cdot 10^{-3} - 14 \cdot 10^{-3}$  л/мг при варіюванні питомої поверхні в межах 1318–1530 м<sup>2</sup>/г.

4. Ємності за МБ зразків ВМ, отриманих в діапазоні 350–825 °С, формують S-подібну температурну залежність. Питома ємність, яка визначає адсорбційну здатність 1 м<sup>2</sup> поверхні, мінімальна у ВМ(500) та збільшується у ~7 разів з підвищенням температури термохемолізу до 825 °С.

5. При збільшенні питомої поверхні ВМ до ~900 м<sup>2</sup>/г ємність за МБ варіюється у вузьких межах (14 – 38 мг/г), отже в цій області АЦ практично не утворюються або просто рово недоступні. В області 900–1530 м<sup>2</sup>/г формування додаткових АЦ пропорційне зростанню питомої поверхні.

6. Головні чинники, які визначають адсорбційну ємність отриманих ВМ, є об'ємне заповнення мезопор та п-п взаємодія ароматичної системи МБ та поліаренового фрагменту просторового каркасу ВМ. Кислотні функційні групи не відіграють істотної ролі в поглинанні МБ внаслідок їх розміщення на поверхні мікропор, які є малодоступними для молекул барвника.

### Список використаних джерел

Тамаркіна Ю.В., Аніщенко В.М., Редько А.М., Кучеренко В.О. Адсорбційні властивості вивченого вугілля, активованого гідроксидом калію. Вплив ступеня метаморфізму. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2020. Т. 11. № 2. С. 175–189. <https://doi.org/10.15407/hftp11.02.175>.

Bedin K.C., Martins A.C., Cazetta A.L., Pezoti O., Almeida V.C. KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal. *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 286. P. 476–484. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.099>

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. *Environ. Res.* 2021. Vol. 198. 110481. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110481>.

Foo K.Y., Hameed B.H. Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue // *Fuel Proces. Technol.* 2012. Vol. 99. P. 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.031>.

Gayathiri M., Pulingam T., Lee K.T., Sudesh K. Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. *Chemosphere*. 2022. Vol. 294. 133764. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133764>.

Hamyali H., Nosratinia F., Rashidi A., Ardjmand M. Anthracite coal-derived activated carbon as an effectiveness adsorbent for superior gas adsorption and CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> selectivity: Experimental and DFT study. *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. Vol. 10. Is. 1. 107007. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107007>.

Jagiello J., Kyotani T., Nishihara H. Development of a simple NLDFT model for the analysis of adsorption isotherms on zeolite templated carbon (ZTC). *Carbon*. 2020. Vol. 169. P. 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.032>.

Jasri K., Abdulhameed A.S., Jawad A.H., Al Othman Z.A., Yousef T.A., Al Duaij O.K. Mesoporous activated carbon produced from mixed wastes of oil palm frond and palm kernel shell using microwave radiation-assisted K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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>.

- Javed H., Luong D.X., Lee C.-G., Zhang D., Tour J.M., Alvarez P.J.J. Efficient removal of bisphenol-A by ultra-high surface area porous activated carbon derived from asphalt. *Carbon*. 2018. Vol. 140. P. 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.08.038>.
- Jawad A.H., Abdulhameed A.S., Bahrudin N.N., Hum N.N.M.F., Surip S.N., Syed-Hassan S.S.A., Sabar S. Microporous activated carbon developed from KOH activated biomass waste: surface mechanistic study of methylene blue dye adsorption. *Water Sci. Technol.* 2021. Vol. 84. Is. 8. P. 1858–1872. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.355>
- 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. *J. Hazard. Materials*. 2022. Vol. 436. 129174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129174>.
- Li H., Hou Y., He Z., Wei J., Ren S., Wu W. Structural evolution characteristics of lignite during pyrolysis based on alkaline-oxygen oxidation, NMR and FTIR. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2023. Vol. 172. 105980. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105980>.
- 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. *Bioresour. Technol.* 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. *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 524. 146485. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146485>.
- Mahapatra U., Chatterjee A., Das C., Manna A.K. Adsorptive removal of hexavalent chromium and methylene blue from simulated solution by activated carbon synthesized from natural rubber industry biosludge. *Environ. Technol. Innov.* 2021. Vol. 22. 101427. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101427>.
- Mbarki F., Selmi T., Kesraoui A., Seffen M. Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. *Industrial Crops and Products*. 2022. Vol. 178. 114546. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114546>.
- Momčilović M., Purenović M., Bojić A., Zarubica A., Randelović M. Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. *Desalination*. 2011. Vol. 276. Is. 1–3. P. 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.013>.
- Oladoye P.O., Ajiboye T.O., Omotola E.O., Oyewola O.J. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*. 2022. Vol. 16. 100678. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>.
- Ramutshatsha-Makhwedzha D., Mavhungu A., Moropeng M.L., Mbaya R. Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater. *Heliyon*. 2022. Vol. 8. Is. 8. e09930. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09930>.
- Seow Y.X., Tan Y.H., Mubarak N.M., Kansedo J., Khalid M., Ibrahim M.L., Ghasemi M. A review on biochar production from different biomass wastes by recent carbonization technologies and its sustainable applications. *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. Vol. 10. Is. 1. 107017. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107017>.
- 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 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015. Vol. 87. Is. 9–10. P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- Tiwari D., Bhunia H., Bajpai P.K. Adsorption of CO<sub>2</sub> on KOH activated, N-enriched carbon derived from urea formaldehyde resin: kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 439. P. 760–771. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.203>.
- Wei F., Zhang H., He X., Ma H., Dong S., Xie X. Synthesis of porous carbons from coal tar pitch for high-performance supercapacitors. *New carbon materials*. 2019. Vol. 34. Is. 2. P. 132–139. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(19\)60006-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(19)60006-5).
- Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J., Chen Z.-F., Zhang C.-X., Huang G.-X., Xie W., Yu J.-L. Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors. *Fuel Process. Technol.* 2015. Vol. 138. P. 734–742. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.017>.
- Yu Y., Qiao N., Wang D., Zhu Q., Fu F., Cao R., Wang R., Liu W., Xu B. Fluffy honeycomb-like activated carbon from popcorn with high surface area and well-developed porosity for ultra-high

efficiency adsorption of organic dyes. *Bioresour. Technol.* 2019. Vol. 280. 121340. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121340>.

Zhang Y., Zheng Y., Yang Y., Huang J., Zimmerman A.R., Chen H., Hu X., Gao B. Mechanisms and adsorption capacities of hydrogen peroxide modified ball milled biochar for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.* 2021. Vol. 337. 125432. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125432>.

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>.

### References (translated & transliterated)

Tamarkina, Ju.V., Anishhenko, V.M., Red'ko, A.M., & Kucherenko, V.A. (2020). Adsorbcijni vlastyvoli vykopnogo vughillja, aktyvovanogho ghidroksydom kaliju. Vplyv stupenja metamorfizmu [Adsorption properties of coals activated with potassium hydroxide. Influence of coal rank]. *Khim. Fiz. Tekhnol. Poverhni [Chemistry, Physics and Technology of Surface]*, 11 (2), 175–189. <https://doi.org/10.15407/hftp11.02.175> [in Ukrainian].

Bedin, K.C., Martins, A.C., Cazetta, A.L., Pezoti, O., & Almeida, V.C. (2016). KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal. *Chemical Engineering Journal*, 286, 476–484. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.099> [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. *Environ. Res.*, 198, 110481. <https://doi.org/10.1016/j.envres.110481> [in English].

Foo, K.Y., & Hameed, B.H. (2012). Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue. *Fuel Proces. Technol.*, 99, 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.031> [in English].

Gayathiri, M., Pulingam, T., Lee, K.T., & Sudesh, K. (2022). Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. *Chemosphere*, 294, 133764. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133764> [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 CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> selectivity: Experimental and DFT study. *J. Environ. Chem. Eng.*, 10 (1), 107007. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107007> [in English].

Jagiello, J., Kyotani, T., & Nishihara, H. (2020). Development of a simple NLDFT model for the analysis of adsorption isotherms on zeolite templated carbon (ZTC). *Carbon*, 169, 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.032> [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 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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].

Jawad, A.H., Abdulhameed, A.S., Bahrudin, N.N., Hum, N.N.M.F., Surip, S.N., Syed-Hassan, S.S.A., & Sabar, S. (2021). Microporous activated carbon developed from KOH activated biomass waste: surface mechanistic study of methylene blue dye adsorption. *Water Sci. Technol*, 84 (8), 1858–1872. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.355> [in English].

Javed, H., Luong, D.X., Lee, C.-G., Zhang, D., Tour, J.M., & Alvarez, P.J.J. (2018). Efficient removal of bisphenol-A by ultra-high surface area porous activated carbon derived from asphalt. *Carbon*, 140, 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.08.038> [in English].

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

Li, H., Hou, Y., He, Z., Wei, J., Ren, S., & Wu, W. (2023). Structural evolution characteristics of lignite during pyrolysis based on alkaline-oxygen oxidation, NMR and FTIR. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 172, 105980. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105980> [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. *Bioresour. Technol.*, 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. *Appl. Surf. Sci.*, 524, 146485. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146485> [in English].
- Mahapatra, U., Chatterjee, A., Das, C., & Manna, A.K. (2021). Adsorptive removal of hexavalent chromium and methylene blue from simulated solution by activated carbon synthesized from natural rubber industry biosludge. *Environ. Technol. Innov.*, 22, 101427. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101427> [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].
- Momčilović, M., Purenović, M., Bojić, A., Zarubica, A., & Randelović, M. (2011). Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. *Desalination*, 276 (1–3), 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.013> [in English].
- Oladoye, P.O., Ajiboye, T.O., Omotola, E.O., & Oyewola, O.J. (2022). Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*, 16, 100678. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678> [in English].
- Ramutshatsha-Makhwedzha, D., Mavhungu, A., Moropeng, M.L., & Mbaya, R. (2022). Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater. *Heliyon*, 8 (8), e09930. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09930> [in English].
- Seow, Y.X., Tan, Y.H., Mubarak, N.M., Kandedo, J., Khalid, M., Ibrahim, M.L., & Ghasemi, M. (2022). A review on biochar production from different biomass wastes by recent carbonization technologies and its sustainable applications. *J. Environ. Chem. Eng.*, 10 (1), 107017. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107017> [in English].
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K.S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 87 (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117> [in English].
- Tiwari, D., Bhunia, H., & Bajpai, P.K. (2018). Adsorption of  $CO_2$  on KOH activated, N-enriched carbon derived from urea formaldehyde resin: kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Appl. Surf. Sci.*, 439, 760–771. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.203> [in English].
- Wei, F., Zhang, H., He, X., Ma, H., Dong, S., & Xie, X. (2019). Synthesis of porous carbons from coal tar pitch for high-performance supercapacitors. *New carbon materials*, 34 (2), 132–139. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(19\)60006-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(19)60006-5) [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 Process. Technol.*, 138, 734–742. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.017> [in English].
- Yu, Y., Qiao, N., Wang, D., Zhu, Q., Fu, F., Cao, R., Wang, R., Liu, W., & Xu, B. (2019). Fluffy honeycomb-like activated carbon from popcorn with high surface area and well-developed porosity for ultra-high efficiency adsorption of organic dyes. *Bioresour. Technol.*, 280, 121340. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121340> [in English].
- Zhang, Y., Zheng, Y., Yang, Y., Huang, J., Zimmerman, A.R., Chen, H., Hu, X., & Gao, B. (2021). Mechanisms and adsorption capacities of hydrogen peroxide modified ball milled biochar for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.*, 337, 125432. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125432> [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].

Отримано: 27.03.2024

Прийнято: 03.04.2024