

УДК 552.573: 66.040.2: 661.183.2

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-1-9>

Володимир КУЧЕРЕНКО

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу хімії вугілля,
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л. М. Литвиненка

Національної академії наук України, вул. Харківське шосе, 50, м. Київ, Україна, 02155

ORCID: 0000-0001-7234-947X

Scopus Author ID: 7005252259

Юлія ТАМАРКІНА

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу досліджень нуклеофільних реакцій,
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л. М. Литвиненка

Національної академії наук України, вул. Харківське шосе, 50, м. Київ, Україна, 02155

ORCID: 0000-0002-8747-4481

Scopus Author ID: 6507643028

Анастасія РЕДЬКО

провідний інженер відділу хімії вугілля, Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії

імені Л. М. Литвиненка Національної академії наук України, вул. Харківське шосе, 50, м. Київ, Україна, 02155

ORCID: 0000-0001-9768-4020

Scopus Author ID: 58503199300

Іріна ФРОЛОВА

кандидат хімічних наук, науковий співробітник відділу хімії вугілля, Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л. М. Литвиненка Національної академії наук України, вул. Харківське шосе, 50, м. Київ, Україна, 02155

ORCID: 0000-0001-9660-5474

Scopus Author ID: 7006413160

Бібліографічний опис статті: Кучеренко, В., Тамаркіна, Ю., Редько, А., Фролова, І. (2025). Адсорбенти, отримані азотнокислотним інтеркалюванням та лужною активацією антрациту. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 1, 64–76, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-1-9>

АДСОРБЕНТИ, ОТРИМАНІ АЗОТНОКИСЛОТНИМ ІНТЕРКАЛЮВАННЯМ ТА ЛУЖНОЮ АКТИВАЦІЄЮ АНТРАЦИТУ

Мета. Визначення адсорбційних властивостей вуглецевих адсорбентів (ВА), отриманих азотнокислотним інтеркалюванням антрациту з наступною лужною активацією.

Методологія. Інтеркалювання з утворенням нітрату антрациту здійснювали продуванням антрациту паровою HNO_3 (57 %) при 140 °С. Активацію з утворенням ВА виконували нагріванням імпрегнованого лугом (KOH) антрациту до 800 °С з ізотермічною витримкою 1 год, охолодженням, відмиванням від луку та сушінням. Характеристики пористості ВА розраховано за ізотермами низькотемпературної (77 K) адсорбції – десорбції азоту (метод 2D-NLDFT-HS). Адсорбційні вимірювання виконано при 25 °С та постійному вмісті ВА (1 г/л) у водних розчинах. Дані з кінетики адсорбції розраховано моделями псевдо-першого і псевдо-другого порядку та внутрішньочасткової дифузії. Ізотерми адсорбції апроксимовано моделями Ленгмюра та Фрейндліха.

Наукова новизна. Вперше досліджено адсорбцію 4-хлорфенолу (ХФ), барвника метиленового блакитного (МБ) та катіонів свинцю з водних розчинів (25 °С) новими адсорбентами. Встановлено, що адсорбційна рівновага досягається за 2–4 год залежно від адсорбату. Кінетика адсорбції підпорядковується рівнянню псевдо-другого порядку. Початкові швидкості збільшуються в ряду адсорбатів МБ < Рb(II) < ХФ і за величиною різняться у 49 разів. Швидкість адсорбції лімітується взаємодією адсорбатів з поверхневими адсорбційними центрами. Ізотерми адсорбції апроксимуються моделлю Ленгмюра краще ніж моделлю Фрейндліха. Ємності насичених

шарів адсорбатів, які розраховано з моделі Ленгмюра, є найбільшими у адсорбента з нітрату антрациту, підвищуються в ряді $Pb(II) < MB < XF$ та становлять 1,80 ммоль/г, 2,34 ммоль/г та 4,90 ммоль/г, відповідно. Ступінь вилучення адсорбатів збільшується зі зменшенням їх концентрації у воді та досягає 99,7 % для XF та 90 % для MB та катіонів $Pb(II)$. Ефективність вилучення сполук адсорбентами за першу хвилину складає $\leq 4,6$ % для MB, $\leq 20,9$ % для $\leq 4,6$ % для $Pb(II)$ та $\leq 50,7$ % для XF. Отримані характеристики адсорбційної активності антрацитових адсорбентів ілюструють їх високу ефективність при очищенні води від екотоксикантів.

Ключові слова: антрацит, інтеркалювання, лужна активація, вуглецевий адсорбент, екотоксикант.

Volodymyr KUCHERENKO

Doctor of Chemical Sciences, Senior Researcher, Head of the Coal Chemistry Department,

L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, 50 Kharkivske shose str., Kyiv, Ukraine, 02155

ORCID: 0000-0001-7234-947X

Scopus Author ID: 7005252259

Yuliia TAMARKINA

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher at the Department of Investigations of Nucleophilic Reactions, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, 50 Kharkivske shose str., Kyiv, Ukraine, 02155

ORCID: 0000-0002-8747-4481

Scopus Author ID: 6507643028

Anastasia REDKO

Leading Engineer at the Department of Coal Chemistry, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, 50 Kharkivske shose str., Kyiv, Ukraine, 02155

ORCID: 0000-0001-9768-4020

Scopus Author ID: 58503199300

Irina FROLOVA

Candidate of Chemical Sciences, Researcher at the Department of Coal Chemistry, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, 50 Kharkivske shose str., Kyiv, Ukraine, 02155

ORCID: 0000-0001-9660-5474

Scopus Author ID: 7006413160

To cite this article: Kucherenko, V., Tamarkina, Yu., Redko, A., Frolova, I. (2025). Adsorbenty, otrymani azotnokyslotnym interkaliuvanniam ta luzhnoiu aktyvatsiieiu antratsytu [Adsorbents obtained by nitric acid intercalation and alkaline activation of anthracite]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 1, 64–76, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-1-9>

ADSORBENTS OBTAINED BY NITRIC ACID INTERCALATION AND ALKALINE ACTIVATION OF ANTHRACITE

Purpose. Determination of the adsorption properties of carbon adsorbents (CAs) obtained from anthracite by nitric acid intercalation followed alkaline activation.

Methodology. Intercalation with the formation of anthracite nitrate was carried out by blowing anthracite with vapor-phase HNO_3 (57 %) at 140 °C. Activation with the formation of CAs was performed by heating anthracite impregnated with alkali (KOH) up to 800 °C with an isothermal holding of 1 h, cooling, washing from alkali and drying. The CA porosity characteristics were evaluated using low-temperature (77K) nitrogen adsorption-desorption isotherms (2D-NLDFT-HS method). Adsorption measurements were performed at 25 °C and a constant CA content (1 g/L) in aqueous solutions. Adsorption kinetics data were calculated using pseudo-first and pseudo-second order models and intraparticle diffusion. Adsorption isotherms were approximated by Langmuir and Freundlich models.

Originality. For the first time, the adsorption of 4-chlorophenol (CPh), methylene blue dye (MB) and lead cations from aqueous solutions (25 °C) by new adsorbents was investigated. Adsorption equilibrium was found to be reached in 2–4 h depending on the adsorbate. The adsorption kinetics obeys a pseudo-second-order equation. The initial rates increase in the adsorbate series $MB < Pb(II) < CPh$ and differ in magnitude by 49 times. The adsorption rate is limited by

the interaction of adsorbates with surface adsorption centers. The adsorption isotherms are better approximated by the Langmuir model than by the Freundlich one. The saturated layer capacities of adsorbates, calculated from the Langmuir model, are the largest in the anthracite nitrate adsorbent, increase in the order $Pb(II) < MB < HF$ and are 1.80 mmol/g, 2.34 mmol/g and 4.90 mmol/g, respectively. The degree of adsorbate extraction increases with decreasing concentration in water and reaches 99.7 % for CPh and 90 % for MB and $Pb(II)$ cations. The efficiency of compound extraction by adsorbents in the first minute is ≤ 4.6 % for MB, ≤ 20.9 % for ≤ 4.6 % for $Pb(II)$ and ≤ 50.7 % for CPh. The obtained characteristics of the adsorption activity of anthracite adsorbents justify their high efficiency in purifying water from ecotoxics.

Key words: anthracite, intercalation, alkaline activation, carbon adsorbent, ecotoxics

Актуальність проблеми Розвиток промисловості призвів до багатьох екологічних проблем, зокрема забруднення водного середовища. Одним із ефективних методів очищення води від екотоксикантів є адсорбція з використанням вуглецевих адсорбентів (ВА), зокрема, отриманих лужною активацією. Тільки в цьому процесі утворюються ВА з питомою площею поверхні вище 3000 м²/г, наприклад, ВА з кам'яновугільного пеку (3145 м²/г) (Wei, 2019), бітуму (3851 м²/г) (Javed, 2018), антрациту (4012 м²/г) (Hamuyali, 2022), карбамід-формальдегідної смоли (4547 м²/г) (Tiwari, 2018). Сьогодні лужна активація частіше застосовується для отримання ВА з біомаси (Gayathiri, 2022), але вона містить мало вуглецю та утворює ВА з невеликими виходами (≤ 20 %). Це потребує додаткових стадій отримання збагаченого вуглецем прекурсору, зокрема карбонізації при 200 – 500 °C (Seow, 2022). Але, є природні речовини, а саме антрацити, які вже мають високий вміст вуглецю (90–96 %). При лужній активації вони утворюють ВА з високими виходами та поверхнею до 4012 м²/г (Hamuyali, 2022), які можуть бути ефективними адсорбентами екотоксикантів. З цих причин дослідження термохімічних перетворень антрациту у ВА та визначення їх адсорбційних властивостей є актуальним.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Антрацити є низькореакційними речовинами і для їх конверсії в ВА потрібно використання значної кількості активатору – 3–6 г КОН на 1 г антрациту (Hamuyali, 2022; Shi, 2021; Liu, 2021; Ma, 2022). Його зниження можна досягти підвищенням реакційної здатності антрациту попередньою хімічною модифікацією, зокрема інтеркалюванням у реакціях з окисниками (Lyubchik, 2004). Цей процес передбачає розшарування антрацитових кристалітів на окремі графенові фрагменти, що полегшує подальшу взаємодію з КОН за підвищених температур. Прототипом підходу є інтеркалювання графіту,

при якому графені просторово розділяються частинками-інтеркалантами, а при більш жорсткому окисненні ($KClO_3$ або $KMnO_4$ у кислотних середовищах) графені трансформуються в оксиди графену (Гаврилюк, 2015).

Ефективним інтеркалюючим реагентом є HNO_3 , яка поєднує функції донора частинок-окисників (катионів нітронію NO_2^+) та частинок-інтеркалантів (нітрат-аніонів NO_3^-). Обробка антрациту рідкофазною HNO_3 (71 %, 120 °C, 5 год) оксидеструктує аліфатичні зв'язки між кристалітами та трансформує графенові фрагменти в оксиди графену (Lee, 2021)]. Інтеркалювання антрациту паровою HNO_3 (98 %) протягом 72 год (20–25 °C) підвищує питому поверхню ВА з 277 м²/г до 597 м²/г при активації діоксидом вуглецю (850 °C, 8 год) або з 422 м²/г до 1139 м²/г при активації водяною парою (850 °C, 2 год) (Lyubchik, 2004). Взаємодія антрациту з паровою HNO_3 (57 %) за підвищеної температури (140 °C), яку вперше вивчено у роботі (Сапунов, 1986), зменшує тривалість інтеркалювання до ~30 хв і веде до утворення нітрату антрациту (НА) з інтеркальованими нітрат-аніонами. Було припущено, що такий інтеркальований антрацит та продукт його швидкого нагрівання (теплого удару) можуть утворювати ВА з великою поверхнею та високою адсорбційною активністю при лужній активації з невеликою кількістю КОН (≤ 1 г/г), але дані про такі дослідження в літературі відсутні.

Мета дослідження – визначити характеристики пористої структури та адсорбційні властивості адсорбентів, отриманих азотнокислотним інтеркалюванням антрациту з наступною лужною активацією.

Виклад основного матеріалу дослідження. Дослідження виконано на зразку антрациту з вологістю $W^a = 0,8$ %, зольністю $A^d = 2,8$ %, виходом летких продуктів $V^{daf} = 3,2$ % (розмір частинок 1,0–1,6 мм). Елементний склад органічної вугільної речовини (% daf): С 95,1; Н 2,0; N 0,5; S 1,7; О 0,7 (за різницею), де daf (dry ash

free basis) означає розрахунок на суху беззолну масу вугілля.

Застосовано три наступні методи термохімічної обробки.

1. Інтеркалювання з отриманням нітрата антрацита (НА). Виконували продуванням антрацита (А) парофазною HNO_3 (57 %) при 140 °С протягом 30 хв, коли досягається найбільша ступінь інтеркалювання (Сапунов, 1986).

2. Тепловий удар. Здійснювали швидким введенням зразка в нагріту до 800 °С зону реактора та ізотермічною витримкою 1 год (Кучеренко, 2016). Реактор попередньо продували аргонном (99,996 %). Таким чином отримано антрацит термолізований (АТ) та нітрат антрациту термолізований (НАТ).

3. Лужна активація з отриманням ВА. Лужну обробку виконували імпрегнуванням, яке включало змішування антрациту (10 г) і водного розчину KOH (30 %), витримку 24 год при кімнатній температурі та сушіння (120 ± 10 °С, ≥ 2 год). Вагове співвідношення KOH /антрацит $R_{\text{KOH}} = 1$ г/г прийнято невеликим та постійним для всіх зразків. Зразки ВА отримували нагріванням (4 град/хв) імпрегнованого вугілля в аргоні до 800 °С з витримкою 1 год, охолодженням, відмиванням від сполук калію та сушінням (120 ± 5 °С). Похибка визначення виходу ВА (Y, %) становить ± 2 %.

Послідовність обробок та позначення зразків показано нижченаведеною схемою 1.

Тут А – антрацит; НА – нітрат антрациту; АТ та НАТ – антрацит і нітрат антрациту, термолізовані тепловим ударом; ВА(НА), ВА(НАТ), ВА(АТ), ВА(А) – зразки адсорбентів з НА, НАТ, АТ та вихідного антрациту, відповідно.

Характеристики пористої структури ВА визначено за ізотермами низькотемпературної

(77 К) адсорбції – десорбції азоту (прилад Micromeritics ASAP 2020). Перед вимірюваннями зразки ВА дегазували 20 год (200 °С). Загальний об'єм пор V_t (см³/г) визначали за кількістю азоту, адсорбованого при відносному тиску $p/p_0 \sim 1.0$. Методом 2D-NLDFT-HS (2-Dimensional Non-local Density Functional Theory, Heterogenous Surface) (Jagiello, 2013) (програма SAIEUS) розраховували інтегральні та диференційні залежності питомої поверхні S (м²/г) та об'єму пор V (см³/г) від середнього діаметру пор (D , нм). З інтегральних залежностей « $V-D$ » та « $S-D$ » визначали об'єми ультрамікропор (V_{umi}), супермікропор (V_{smi}), субнанопр (V_{1nm}) та мікропор (V_{mi}); $V_{mi} = V_{umi} + V_{smi}$. Сумарний об'єм мезо- і макропор розраховували за різницею $V_{me+ma} = V_t - V_{mi}$. Аналогічно визначали питому поверхню ультрамікропор (S_{umi}), супермікропор (S_{smi}), субнанопр (S_{1nm}), мікропор (S_{mi}) та сумарну поверхню мезо- і макропор (S_{me+ma}). Позначення пор та їх середні діаметри прийнято відповідно до рекомендації IUPAC (Thommes, 2015): ультрамікropори ($D \leq 0,7$ нм), супермікropори ($D = 0,7-2,0$ нм), мікropори ($D \leq 2,0$ нм). Зазначені вище категорії пор об'єднуються терміном «нанопори» з верхньою межею $D \leq 100$ нм (Thommes, 2015).

Адсорбційні властивості антрацитових ВА протестовано поглинанням 4-хлорфенолу (ХФ), барвника метиленового блакитного (МБ) та катіонів Pb(II) , які є типовими представниками органічних екотоксикантів і важких металів та найчастіше використовуються для характеристики вуглецевих матеріалів (Garba, 2019; Ghorbani, 2020; Oladoye, 2022). Адсорбційну ємність $A_{ад}$ (ммоль/г), де АД – ХФ, МБ або Pb(II) в розчині $\text{Pb(NO}_3)_2$ визначали наступним чином. Наважку ($m = 0.100$ г) висушеного

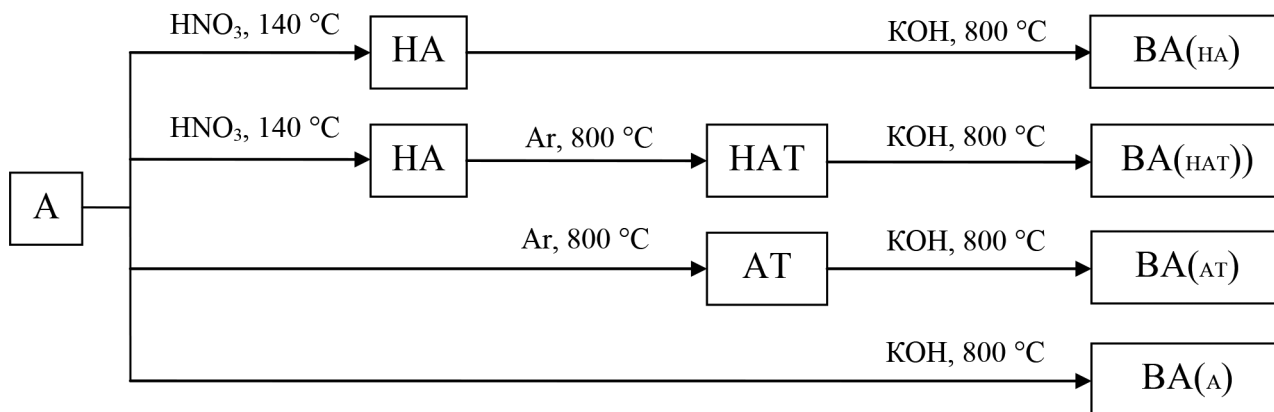


Схема 1. Послідовність отримання продуктів інтеркалювання, термолізу та активації антрациту

Таблиця 1

Характеристики пористої структури антрацитових адсорбентів

Зразок	Параметр пористої структури					
	Об'єми пор, см ³ /г					
	V_t	V_{umi}	V_{smi}	V_{1nm}	V_{mi}	V_{me+ma}
BA(A)	0,175	0,001	0,151	0,093	0,152	0,023
BA(AT)	0,166	0,001	0,146	0,090	0,147	0,019
BA(HA)	1,418	0,174	0,597	0,560	0,771	0,647
BA(HAT)	0,960	0,236	0,228	0,450	0,464	0,496
Зразок	Питома площа поверхні пор, м ² /г					
	S	S_{umi}	S_{smi}	S_{1nm}	S_{mi}	S_{me+ma}
BA(A)	318	3	312	205	315	3
BA(AT)	311	3	306	207	309	2
BA(HA)	1995	556	1260	1503	1816	179
BA(HAT)	1468	804	561	1341	1365	103

при 120 ± 10 °C зразка ВА вводили в водний розчин (100 см³) адсорбату заданої початкової концентрації ($C_{AD(0)}$, ммоль/л) та струшували при $25,0 \pm 0,1$ °C (200 об/хв, баня-шейкер MAXTURDY-45). Вміст ВА в розчині адсорбату був постійним – 1 г/л. Після закінчення заданого часу суміш фільтрували та вимірювали поточну концентрацію C_{AD} (при вимірі кінетики адсорбції) або рівноважну концентрацію $C_{AD(e)}$ (при реєстрації ізотерм адсорбції). Концентрацію ХФ та МБ визначали порівнянням з калібрувальними графіками оптичної щільності розчину, вимірюючи спектрофотометром Perkin-Elmer Lambda 20 при довжинах хвиль 280 нм та 665 нм, відповідно. Концентрацію Pb(II) визначали титруванням розчином трилону-Б у присутності індикатора ксиленолового оранжевого. Адсорбційну ємність A_{AD} розраховували за формулою $A_{AD} = (C_{AD(0)} - C_{AD}) \times V/m$. Кінетику адсорбції виміряно при двох початкових концентраціях адсорбатів: 1 ммоль/л та 5 ммоль/л.

Дані по кінетиці адсорбції апроксимували моделями псевдо-першого порядку $A_{AD} = A_{AD(L)}[1 - \exp(-k_1 \tau)]$, псевдо-другого порядку $A_{AD} = k_2 A_{AD(e)}^2 \tau / (1 + k_2 A_{AD(e)} \tau)$ та внутрішньочасткової дифузії $A_{AD} = k_d \tau^{0.5} + C$, де k_1 , k_2 , k_d – коефіцієнти; τ – час адсорбції (Revellame, 2020; Wang, 2022). Початкову швидкість адсорбції визначено за формулою $R_{AD(0)} = k_2 A_{AD(e)}^2$. Ізотерми адсорбції апроксимували моделями Ленгмюра $A_{AD(e)} = A_{AD(L)} k_{AD(L)} C_{AD(e)} / (1 + k_{AD(L)} C_{AD(e)})$ та Фрейндліха $A_{AD(e)} = k_{AD(F)} \cdot C_{AD(e)}^{1/n}$, де $A_{AD(L)}$ – ємність насиченого моношару адсорбата; $k_{AD(L)}$ – константа Ленгмюра, $k_{AD(F)}$ та n – константи Фрейндліха (Al-Ghouti, 2020). Також розраховано питому адсорбційну ємність $A_{AD(S)} = 1000 \times A_{AD(L)} / S$ (мкмоль/м²), яка пропорційна поверхневій концентрації адсорбційних центрів (АЦ).

Характеристики пористої структури ВА наведено в табл. 1. Параметри ВА(А) та ВА(АТ) дуже близькі. Ці зразки є мікропористими з часткою об'єму мікропор $\geq 86,3$ %, які забезпечують $\geq 99,1$ % усієї питомої площі поверхні. Практично усі мікропори є супермікропорами (0,7–2,0 нм), частка ультрамікропор мала (≤ 1 %). Але загальна питома поверхня є невеликою ($S \leq 318$ м²/г), тобто пористість цих ВА розвинена погано.

Матеріал ВА(НА) має найбільшу пористість ($V_t = 1,418$ см³/г) та розвиненішу поверхню ($S = 1995$ м²/г), яка на 91 % складається

з поверхні мікропор включаючи 28 % поверхні ультрамікропор. Мезо- і макропори складають велику частку загального об'єму пор (45,6 %), але їх внесок у питому поверхню малий (≤ 9 %). У зразка ВА(НАТ) з термолізованого нітрату антрациту усі характеристики пористості є гіршими, а характеристики ультрамікропористості ($D \leq 0,7$ нм) є кращими (табл. 1). Тобто, проведення інтеркалювання та активації трансформує антрацит в адсорбент із найбільшою питомою поверхнею та великою часткою ультрамікропор (27,9 %). Додатковий тепловий удар НА знижує загальну поверхню (в 1,36 рази), но підвищує поверхню ультрамікропор (з 556 м²/г до 804 м²/г) та її частку до 54,8 %. Такий адсорбент можна назвати ультрамікропористим.

Кінетичні криві (рис. 1) показують, що адсорбційна рівновага досягається за 2–4 год залежно від адсорбату. Модель псевдо-першого порядку погано підходить для опису кінетики ($R^2 = 0,790$ – $0,910$). Модель псевдо-другого порядку ($R^2 \geq 0,996$) апроксимує криві краще (суцільні лінії на рис. 1). Вона стверджує, що швидкість адсорбції лімітується взаємодією адсорбату з поверхневими АЦ (Revellame, 2020), а не дифузією в пористу систему. Лінеаризація в координатах « $(\tau/A_{AD}) - \tau$ » (τ – час адсорбції) дозволяє розрахувати рівноважні адсорбційні ємності $A_{AD(e)}$ та константи k_2 (табл. 2). Кінетика адсорбції зразками ВА(А) та ВА(АТ) є однаковою у межах помилок вимірів, що викликано майже однаковими параметрами пористої структури (табл. 1). З цієї причини

кінетичні криві адсорбції ВА(А) не наведено, а порівняння адсорбційних властивостей проведено з матеріалом ВА(АТ).

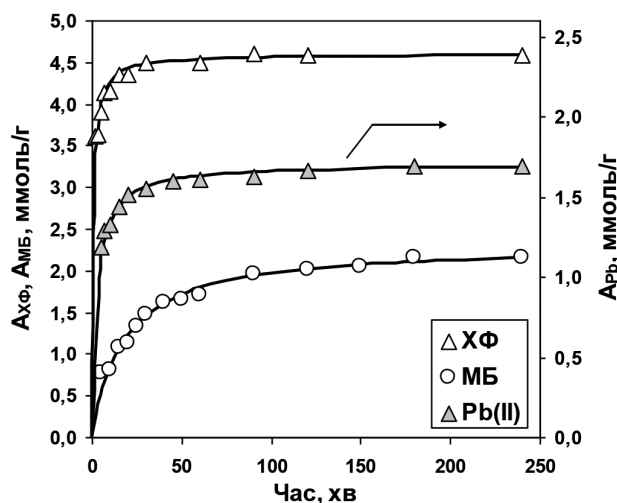


Рис. 1. Кінетика адсорбції хлорфенолу, метиленового блакитного та катіонів свинцю адсорбентом ВА(НА) ($C_{AD(0)} = 5$ ммоль/л)

Таблиця 2

Параметри моделі псевдо-другого порядку для адсорбції матеріалами ВА(НА), ВА(НАТ) та ВА(АТ) при $C_{AD(0)} = 5$ ммоль/л

Адсорбент	Параметр	Адсорбат		
		ХФ	МБ	Рб(II)
ВА(НА)	$A_{AD(e)}$, ммоль/г	4,600	2,319	1,708
	k_2 , г/ммоль·хв	0,266	0,024	0,202
	$R_{AD(0)}$, ммоль/г·хв	5,63	0,13	0,59
	$A_{AD(S)}$, мкмоль/м ²	2,30	1,08	0,85
ВА(НАТ)	$A_{AD(e)}$, ммоль/г	3,403	1,659	1,074
	k_2 , г/ммоль·хв	0,406	0,035	0,317
	$R_{AD(0)}$, ммоль/г·хв	4,71	0,10	0,37
	$A_{AD(S)}$, мкмоль/м ²	2,32	1,14	0,73
ВА(АТ)	$A_{AD(e)}$, ммоль/г	0,768	0,280	0,213
	k_2 , г/ммоль·хв	0,612	0,180	1,323
	$R_{AD(0)}$, ммоль/г·хв	0,36	0,014	0,06
	$A_{AD(S)}$, мкмоль/м ²	2,47	0,90	0,68

Найбільші ємності виявляються при поглинанні ХФ (табл. 2), а адсорбційна активність кожного ВА зменшується в ряді $ХФ < МБ < Рб(II)$. Судячи з величин питомої ємності $A_{AD(S)}$, поверхнева концентрація АЦ різних адсорбентів варіюється у досить вузьких межах: значення $A_{ХФ(S)}$ відрізняються на 7 %, $A_{МБ(S)}$ – на 21 %, $A_{Рб(S)}$ – на 20 %. Якщо питому поверхню ВА(АТ) прийняти за 1, то співвідношення питомих поверхонь у ряді

зразків ВА(АТ) – ВА(НА) – ВА(НАТ) передаватиметься рядом $1 < 4,72 < 6,41$. Аналогічна операція нормування для ємностей за обраними адсорбатами дає такі ряди: $1 < 4,43 < 5,99$ для ХФ; $1 < 5,93 < 8,28$ для МБ та $1 < 5,04 < 8,02$ для катіонів Рб(II). Тобто величина питомої поверхні є головним чинником, який визначає рівноважну адсорбційну ємність. Але пропорційність змін ємності та питомої поверхні при переході від зразка до зразка не витримується. Значення констант k_2 для різних адсорбатів сильно відрізняються: в 11,0 разів для зразка ВА(НА), в 11,7 рази для ВА(НАТ) та у 7,4 рази для ВА(АТ). Початкові швидкості $R_{AD(0)}$ відрізняються ще більше: у 43,3 рази для зразка ВА(НА), у 47,1 рази для ВА(НАТ) та у 25,7 рази для ВА(АТ).

Застосування моделі внутрішньочасткової дифузії показує, що залежності A_{AD} від $\tau_{0,5}$ мають дві ділянки (рис. 2), які апроксимуються лінійними рівняннями з коефіцієнтами в табл. 3. У спрощеному варіанті ця модель передбачає наступне: 1) якщо дифузія всередину часток адсорбенту є швидкістю визначальною стадією, то залежність адсорбційної ємності A_{AD} від $\tau_{0,5}$ проходить через початок координат і величина $Cd1 = 0$; 2) наявність декількох лінійних ділянок свідчить про різні механізми адсорбції (Wang, 2022).

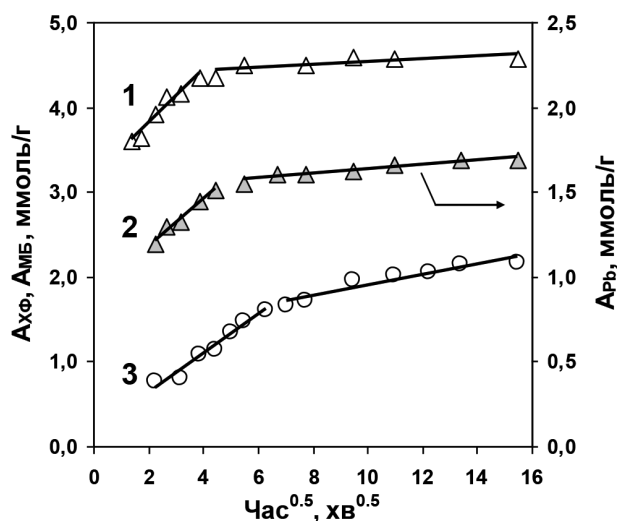


Рис. 2. Застосування моделі внутрішньочасткової дифузії для адсорбції зразком ВА(НА): 1 – ХФ, 2 – Рб(II), 3 – МБ ($C_{AD(0)} = 5$ ммоль/л)

Для зразків АВ(НА) та АВ(НАТ) перші ділянки залежностей A_{AD} від $\tau_{0,5}$ не проходять

Таблиця 3

Параметри моделі внутрішньочасткової дифузії для адсорбції зразками ВА(НА), ВА(НАТ) та ВА(АТ) при $C_{ад(0)} = 5$ ммоль/л

Адсорбат	Параметри					
	k_{d1} , ммоль/г · хв ^{0,5}	k_{d2} , ммоль/г · хв ^{0,5}	C_{d1} , ммоль/г	C_{d2} , ммоль/г	R^2_{d1}	R^2_{d2}
Зразок ВА(НА)						
ХФ	0,322	0,017	3,158	4,362	0,945	0,593
МБ	0,227	0,062	0,181	1,274	0,962	0,897
Рb(II)	0,137	0,014	0,903	1,499	0,980	0,906
Зразок ВА(НАТ)						
ХФ	0,246	0,015	2,340	3,252	0,977	0,660
МБ	0,148	0,047	0,198	0,890	0,978	0,921
Рb(II)	0,092	0,0129	0,552	0,911	0,970	0,941
Зразок ВА(АТ)						
ХФ	0,089	0,006	0,379	0,680	0,875	0,814
МБ	0,033	0,007	-0,009	0,160	0,965	0,802
Рb(II)	0,033	0,002	0,0474	0,188	0,652	0,195

через початок координат ($C_{d1} > 0$), що дозволяє припустити відсутність дифузійних обмежень у початковий період адсорбції. Цьому сприяє розвинена система мезо- та макропор (табл. 1), яка забезпечує близько половини загального об'єму пор та виконує функції безбар'єрних транспортних каналів. Інша ситуація спостерігається для зразка ВА(АТ), у якому мезопориста структура розвинена погано і забезпечує не більше 13 % об'єму пор (табл. 1). Для адсорбції МБ величина C_{d1} дорівнює нулю (в межах похибки), отже швидкість поглинання цього барвника найімовірніше лімітується дифузією.

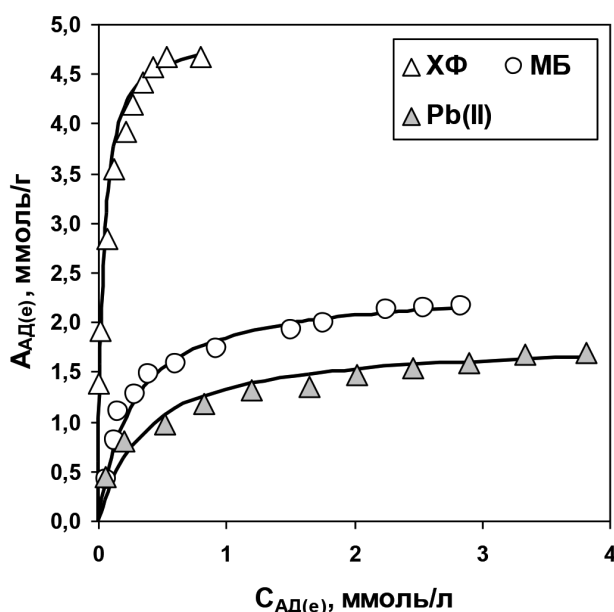


Рис. 3. Ізотерми адсорбції ХФ, МБ та Рb(II) зразком ВА(НА)

Порівняно з іншими адсорбатами молекули МБ мають значно більші розміри ($1,43 \times 0,61$ нм) (Chalil Oglou, 2023), що ускладнює їх транспортування в пористу систему. Для інших адсорбатів такі транспортні обмеження відсутні.

Ізотерми адсорбції матеріалом ВА(НА) наведено на рис. 3. Ізотерми інших ВА мають аналогічні форми і відрізняються лише кількісно. Для їх апроксимації застосовано рівняння Ленгмюра та Фрейндліха, а з їхніх лінеаризованих форм розраховано значення коефіцієнтів (табл. 4).

Модель Ленгмюра стверджує, що поверхня ВА є хімічно однорідною і максимальна адсорбційна ємність відповідає насиченому моношару адсорбату $A_{ад(L)}$. Модель Фрейндліха передбачає багатошарову адсорбцію на хімічно неоднорідній поверхні, яка містить різні за активністю адсорбційні центри. Коефіцієнт $1/n$ враховує неоднорідність поверхні та за умови $0 < 1/n < 1$ адсорбція сприятлива, а при $1/n > 1$ процес адсорбції не вигідний (Al-Ghouti, 2020). Судячи з коефіцієнтів детермінації (табл. 4), модель Ленгмюра апроксимує ізотерми краще.

Найбільші ємності $A_{ад(L)}$ за всіма адсорбатами показує матеріал ВА(НА). Зразок ВА(НАТ) має менші, але досить великі ємності. Зразки ВА(А) та ВА(АТ) виявляють найменшу адсорбційну здатність і мало відрізняються один від одного (табл. 4). Величини $A_{ад(L)}$ для різних адсорбатів розрізняються у 2,3–3,6 рази і для кожного зі зразків ВА зростають у ряді $Pb(II) < МБ < ХФ$. Тобто антрацитові ВА найактивніші по

Таблиця 4

Параметри моделей ізотерм адсорбції антрацитовими адсорбентами

Зразок	Модель	Параметр	Адсорбат		
			ХФ	МБ	Pb(II)
BA(A)	Ленгмюра	$A_{AD(L)}$, ммоль/г	0,77	0,29	0,24
		$A_{AD(S)}$, мкмоль/м ²	2,42	0,92	0,75
		$k_{AD(L)}$, л/ммоль	3,07	2,68	2,50
		R^2	0,965	0,986	0,989
	Фрейндліха	$k_{AD(F)}$, (ммоль/г)(л/ммоль) ^{1/n}	0,54	0,21	0,17
		1/n	0,241	0,409	0,340
BA(AT)	Ленгмюра	$A_{AD(L)}$, ммоль/г	0,81	0,28	0,23
		$A_{AD(S)}$, мкмоль/м ²	2,60	0,91	0,72
		$k_{AD(L)}$, л/ммоль	2,81	2,96	2,97
		R^2	0,987	0,994	0,991
	Фрейндліха	$k_{AD(F)}$, (ммоль/г)(л/ммоль) ^{1/n}	0,56	0,21	0,16
		1/n	0,228	0,436	0,321
BA(НА)	Ленгмюра	$A_{AD(L)}$, ммоль/г	4,90	2,34	1,80
		$A_{AD(S)}$, мкмоль/м ²	2,46	1,17	0,90
		$k_{AD(L)}$, л/ммоль	27,63	3,72	2,76
		R^2	0,995	0,998	0,991
	Фрейндліха	$k_{AD(F)}$, (ммоль/г)(л/ммоль) ^{1/n}	5,88	1,17	1,19
		1/n	0,271	0,364	0,294
BA(НАТ)	Ленгмюра	$A_{AD(L)}$, ммоль/г	3,68	1,83	1,19
		$A_{AD(S)}$, мкмоль/м ²	2,50	1,25	0,81
		$k_{AD(L)}$, л/ммоль	8,16	1,71	1,92
		R^2	0,998	0,998	0,991
	Фрейндліха	$k_{AD(F)}$, (ммоль/г)(л/ммоль) ^{1/n}	3,28	1,04	0,72
		1/n	0,267	0,433	0,309
		R^2	0,919	0,931	0,979

відношенню до 4-хлорфенолу з найбільшою ємністю ($A_{X\Phi(L)} = 4,90$ ммоль/г) у матеріала BA(НА). Виміряні значення $A_{AD(L)}$ є досить великими. Зазвичай ємність за хлорфенолом різних вуглецевих матеріалів знаходиться в межах 0,33–2,52 ммоль/г (Garba, 2019; Chen, 2017), за катіонами Pb(II) – в межах 0,029–1,42 ммоль/г (Ghorbani, 2020). Більшість адсорбентів метиленового блакитного мають ємність в інтервалі 0,021–2,58 ммоль/г (Oladoye, 2022; Jasri, 2023), але повідомлено про $A_{MB(L)} = 9,43$ ммоль/г (Wang, 2024) і навіть $A_{MB(L)} = 13,07$ ммоль/г у матеріала з біомаси, активованого КОН ($R_{\text{КОН}} = 4$ г/г) (Liu, 2020).

Константи $k_{AD(L)}$ для зразків BA(A) та BA(AT) близькі та мало залежать від адсорбату. Величини $k_{AD(L)}$ при адсорбції зразком BA(НА) розрізняються в 10 разів з найбільшим значенням

для ХФ ($k_{X\Phi(L)} = 27,63$ л/ммоль). Тобто адсорбційна здатність адсорбенту BA(НА) з нітрату антрациту найбільш чутлива до природи адсорбату. Для зразка BA(НАТ) цей ефект виражений слабше: величини констант $k_{AD(L)}$ для різних сполук відрізняються у 4,8 рази. Питомі адсорбційні ємності за хлорфенолом $A_{X\Phi(S)}$ для всіх ВА близькі та знаходяться в межах $A_{X\Phi(S)} = 2,42$ – $2,60$ мкмоль/м². Тобто незалежно від прекурсора лужна активація створює приблизно однакову концентрацію поверхневих АЦ, активних по відношенню до ХФ. Аналогічна ситуація спостерігається для МБ та катіонів свинцю (табл. 4), але величини $A_{MB(S)}$ та $A_{Pb(S)}$ значно менші: $A_{MB(S)} = 0,92$ – $1,25$ мкмоль/м² та $A_{Pb(S)} = 0,72$ – $0,90$ мкмоль/м². Бачимо, що збільшення поверхні при активації супроводжується еквівалентним зростанням загального числа

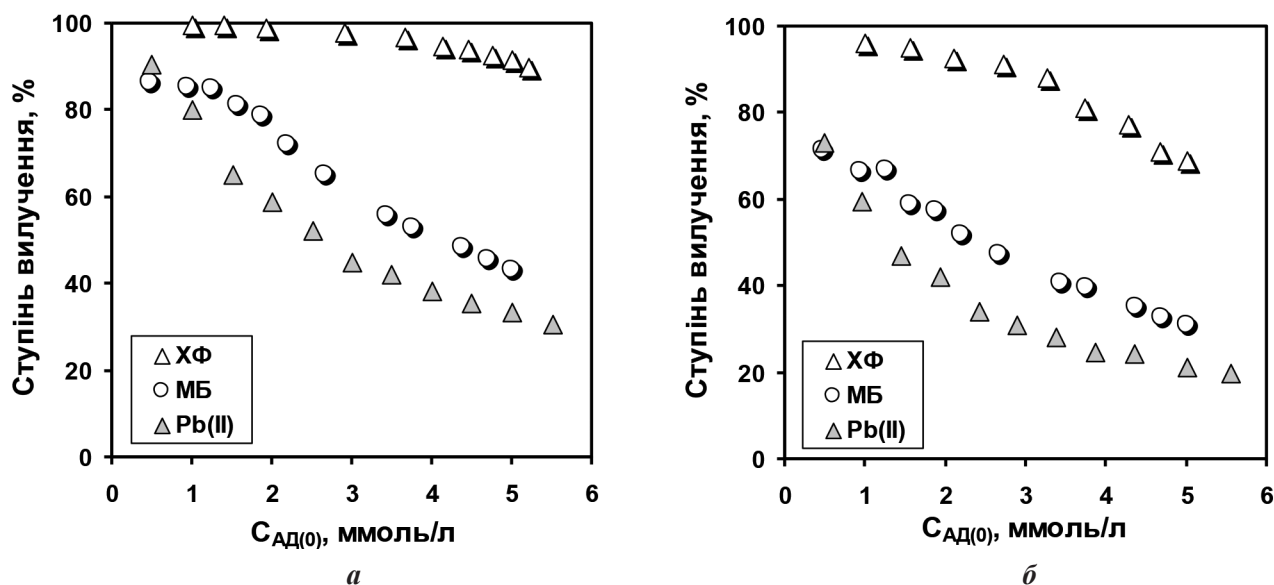


Рис. 4. Ступінь вилучення адсорбатів ХФ, МБ та Рb(II): а – ВА(НА), б – ВА(НАТ)

АЦ, але поверхнева концентрація АЦ майже не змінюється. Найімовірніше, це викликано тим, що КОН як пороутворювач нівелює стартові відмінності структур прекурсорів у прийнятих умовах лужної активації.

Порівняння отриманих та опублікованих даних показує, що тільки зразки ВА(НА) та ВА(НАТ) мають досить високі адсорбційні ємності за всіма адсорбатами і саме їх додатково протестовано для вилучення екотоксикантів з водних розчинів. Залежності ступеня вилучення (СВ) адсорбатів від їх початкових концентрацій наведено на рис. 4. Ці значення СВ отримані за час адсорбції 4 год, що є часом досягнення адсорбційної рівноваги.

Ступінь вилучення підвищується зі зменшенням початкової концентрації, причому ВА(НА) показує найвищий. Найбільші СВ спостерігаються при адсорбції ХФ: 99,7 % для ВА(НА) та 96,0 % для ВА(НАТ). Величини СВ при адсорбції МБ помітно менші, а для Рb(II) ще нижчі. Важливо, що при $C_{Ad(0)} \leq 1$ ммоль/л значення СВ для МБ та Рb(II) майже зрівнюються і становлять близько 90 % для ВА(НА) та 70 % для ВА(НАТ). Для оцінки швидкості вилучення сполук з водних розчинів адсорбційні вимірювання доповнено кінетикою адсорбції при зменшеній початковій концентрації $C_{Ad(0)} = 1$ ммоль/л (табл. 5).

Зіставлення значень $R_{Ad(0)}$ для різних адсорбатів показує, що найбільша початкова

Таблиця 5

Кінетичні параметри адсорбції матеріалами ВА(НА) та ВА(НАТ) при початкових концентраціях 1 ммоль/л та 5 ммоль/л

Адсорбат	Параметр	ВА(НА)		ВА(НАТ)	
	$C_{Ad(0)}$, ммоль/л	1	5	1	5
ХФ	$A_{XФ(e)}$, ммоль/г	0,988	4,600	0,956	3,403
	$R_{XФ(0)}$, ммоль/г · хв	1,03	5,63	0,73	4,71
	$A_{XФ(1)}$, ммоль/г	0,507	2,532	0,413	1,975
	$P = A_{XФ(1)} / A_{XФ(e)}$, %	50,7	50,6	41,3	39,5
МБ	$A_{МБ(e)}$, ммоль/г	0,911	2,319	0,699	1,659
	$R_{МБ(0)}$, ммоль/г · хв	0,054	0,130	0,049	0,096
	$A_{МБ(1)}$, ммоль/г	0,051	0,124	0,046	0,090
	$P = A_{МБ(1)} / A_{МБ(e)}$, %	5,1	2,5	4,6	1,8
Рb(II)	$A_{Рb(e)}$, ммоль/г	0,811	1,708	0,589	1,074
	$R_{Рb(0)}$, ммоль/г · хв	0,282	0,59	0,215	0,366
	$A_{Рb(1)}$, ммоль/г	0,209	0,439	0,158	0,273
	$P = A_{Рb(1)} / A_{Рb(e)}$, %	20,9	8,8	15,8	5,5

швидкість вилучення спостерігається для ХФ. Швидкість поглинання катіонів свинцю нижче в 3,4–12,9 разів залежно від умов адсорбції. Найменшу швидкість вилучення зареєстровано при адсорбції МБ, яка в 14,9–49,1 рази менша за швидкість поглинання ХФ. Уявлення про кількість адсорбату, яка поглинається зразками ВА в початковий період адсорбції, дає параметр $A_{AD(1)}$ (табл. 5), який вперше запропоновано в роботі (Wu, 2011). Відповідно, співвідношення $P = A_{AD(1)} / A_{AD(e)}$ показує ефективність вилучення адсорбатів у початковий період (табл. 5). Мінімальна ефективність спостерігається для МБ (1,8–4,6 % від величин $A_{MB(e)}$), середня – для Рb(II) ($P \leq 21$ %), а максимальна – при адсорбції ХФ. За першу хвилину процесу зразок ВА(НАТ) поглинає 40–41 %, а зразок ВА(НА) близько 51 % максимальної кількості адсорбованого 4-хлорфенолу. При зменшенні початкової концентрації з 5 ммоль/л до 1 ммоль/л (табл. 5) ефективність адсорбентів при вилученні ХФ майже не змінюється, при поглинанні МБ збільшується в 2,0–2,5 раза, а при поглинанні свинцю збільшується в 2,4–3,4 рази. Тобто, антрацитові адсорбенти виявляють високу швидкість вилучення при невеликих концентраціях екотоксикантів, що важливо для термінового очищення води.

Висновки і перспективи подальших досліджень. Вперше досліджено адсорбційні властивості антрацитових нанопористих адсорбентів, отриманих через утворення нітрату антрациту інтеркалюванням азотної кислоти та наступні тепловий удар і лужну активацію при невеликому співвідношенні КОН/антрацит (1 г/г). Встановлено, що лужна активація (800 °C) перетворює нітрат антрациту в адсорбент з розвинутою поверхнею (~2000 м²/г), яка на 91 % складається з поверхні мікропор включаючи 28 % поверхні ультрамікропор. Мезо- і макропори складають велику частку загального об'єму пор (45,6 %), але їх внесок у питому поверхню малий (≤ 9 %). Тепловий удар (800 °C) з наступною лужною активацією перетворює нітрат антрациту в адсорбент з питомою поверхнею ~1500 м²/г та підвищеною часткою ультрамікропор (~55 %).

Кінетика адсорбції 4-хлорфенолу (ХФ), барвника метиленового блакитного (МБ) та катіонів Рb(II) підпорядковується рівнянню псевдо-другого порядку, а розраховані з нього початкові швидкості збільшуються в ряду адсорбатів $МБ < Рb(II) < ХФ$ та за величиною різняться у 49 разів. Ізотерми адсорбції апроксимуються моделлю Ленгмюра краще ніж моделлю Фрейндліха. Ємності насичених шарів адсорбатів є найбільшими у адсорбенту з нітрату антрациту, підвищуються в ряді $Рb(II) < МБ < ХФ$ та становлять 1,80 ммоль/г, 2,34 ммоль/г та 4,90 ммоль/г, відповідно. Ступінь вилучення адсорбатів збільшується зі зменшенням їх концентрації у воді та досягає 99,7 % для ХФ та 90 % для МБ та катіонів Рb(II). Ефективність вилучення сполук антрацитовими адсорбентами за першу хвилину адсорбції складає ≤ 4,6 % для МБ, ≤ 20,9 % для ≤ 4,6 % для Рb(II) та ≤ 50,7 % для ХФ.

З точки зору найбільш значущих властивостей адсорбенту (великої адсорбційної ємності та високої швидкості адсорбції) отримані антрацитові матеріали найактивніші при очищенні води від хлорфенолу. Швидкість вилучення барвника та катіонів свинцю менша, але адсорбційна ємність за цими сполуками досить велика, хоча досягається за більш тривалий час адсорбції. Тобто, нанопористі матеріали з нітрату антрациту є ефективними адсорбентами для очищення водних середовищ від катіонів важких металів, барвників та фенольних сполук. Завдяки розвиненій субнанопористості антрацитові адсорбенти можуть бути використані в пристроях зберігання водню або природного газу, а також електроенергії в суперконденсаторах-іоністорах. На вивчення цього будуть спрямовані подальші дослідження.

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.

ЛІТЕРАТУРА:

1. 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. V. 34(2). P. 132–139. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(19\)60006-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(19)60006-5)
2. 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>

3. 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. *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. Vol. 10. Is.1. Article 107007. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107007>
4. Tiwari D., Bhunia H., Bajpai P.K. Adsorption of CO₂ 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>
5. 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, Article 133764. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133764>
6. 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. Article 107017. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107017>
7. Shi M., Xin Y., Chen X., Zou K., Jing W., Sun J., Chen Y., Liu Y. Coal-derived porous activated carbon with ultrahigh specific surface area and excellent electrochemical performance for supercapacitors. *J. Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 859. Article 157856. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157856>
8. Liu Y., Qu X., Huang G., Xing B., Fan Y., Zhang C., Cao Y. Microporous carbon derived from anthracite as supercapacitor electrodes with commercial level mass loading. *J. Energy Storage*. 2021. Vol. 43. Article 103200. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103200>
9. Ma W., Xiao R., Wang X., Lv X., Zhang W., Wang W., Li Y., Li M., Hou L., Gong Y., Zhang Y., Chen C.-M. Chemical co-activated modified small mesoporous carbon derived from nature anthracite toward enhanced supercapacitive behaviors. *J. Electroanalytical Chem.* 2022. Vol. 917. Article 116417. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116417>
10. Lyubchik S.B., Galushko L.Ya., Rego A.M., Tamarkina Yu.V., Galushko O.L., Fonseca I.M. Intercalation as an approach to the activated carbon preparation from Ukrainian anthracites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2004. Vol. 65. No. 2–3. P. 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.006>
11. Гаврилюк Н.А., Шевчук О.М., Приходько Г.П., Картель М.Т. Оксид графену: одержання, властивості, застосування (огляд). *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2015. Т. 6. № 4. С. 413–448. <https://doi.org/10.15407/hftp06.04.413>
12. 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>
13. Сапунов В.А., Рудаков Е.С., Гагарина С.И., Кучеренко В.А. Окисление угля парами азотной кислоты. *Укр. хим. ж.* 1986. Т. 52. № 8. С. 832–835.
14. Кучеренко В.О., Тамаркіна Ю.В., Попов А.Ф. Лужна активація з тепловим ударом – новий спосіб отримання нанопоруватих вуглецевих адсорбентів. *Доп. НАН України*. 2016. № 12, С. 74–81. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.12.074>
15. Jagiello J., Olivier J.P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon*. 2013. Vol. 55. P. 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.011>
16. 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>
17. Garba Z.N., Zhou W., Lawan I., Xiao W., Zhang M., Wang L., Chen L., Yuan Z. An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review. *J. Environ. Manage.* 2019. Vol. 241. P. 59–75. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.004>
18. 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. *J. Environ. Manage.* 2020. Vol. 254. Article 109814. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109814>
19. 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. Article 100678. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>
20. Revellame E.D., Fortela D.L., Sharp W., Zappi M.E. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Eng. Technol.* 2020. Vol. 1. Article 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>
21. Wang J., Guo X. Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. *Chemosphere*. 2022. Vol. 309. Article 136732. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136732>
22. Al-Ghouti M.A., Da'ana D.A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J. Hazardous Materials*. 2020. Vol. 393. Article 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>

23. Chalil Oglou R, Gokce Y., Yagmur R., Aktas Z. Production of demineralised high quality hierarchical activated carbon from lignite and determination of adsorption performance using methylene blue and p-nitrophenol: The role of surface functionality, accessible pore size and surface area. *J. Environ. Manage.* 2023. Vol.345. Article 118812. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118812>
24. Chen C., Geng X., Huang W.A. Adsorption of 4-chlorophenol and aniline by nanosized activated carbons. *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 327. P. 941–952. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.183>
25. 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_2CO_3 activation for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology. *Diamond and Related Materials.* 2023. Vol. 131. Article 109581. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109581>
26. Wang Q., Mu J. Baking-inspired pore regulation strategy towards a hierarchically porous carbon for ultra-high efficiency cationic/anionic dyes adsorption. *Bioresource Technology.* 2024. Vol.395. 2024. Article 130324. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.130324>
27. 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. Article 146485. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146485>
28. 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. *J. Environ. Manage.* 2011. Vol. 92. Is. 3. P. 708–713. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.003>

REFERENCES:

1. 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)
2. 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>
3. Hamyali, H., Nosratinia, F., Rashidi, A., & Ardjmand, M. (2022). Anthracite coal-derived activated carbon as an effectiveness adsorbent for superior gas adsorption and CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 selectivity: Experimental and DFT study. *J. Environ. Chem. Eng.*, 10(1), 107007. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107007>
4. 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>
5. 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>
6. Seow, Y. X., Tan, Y. H., Mubarak, N. M., Kansedo, 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>
7. Shi, M., Xin, Y., Chen, X., Zou, K., Jing, W., Sun, J., Chen, Y., & Liu, Y. (2021). Coal-derived porous activated carbon with ultrahigh specific surface area and excellent electrochemical performance for supercapacitors. *J. Alloys and Compounds*, 859, 157856. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157856>
8. Liu, Y., Qu, X., Huang, G., Xing, B., Fan, Y., Zhang, C., & Cao, Y. (2021). Microporous carbon derived from anthracite as supercapacitor electrodes with commercial level mass loading. *J. Energy Storage*, 43, 103200. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103200>
9. Ma, W., Xiao, R., Wang, X., Lv, X., Zhang, W., Wang, W., Li, Y., Li, M., Hou, L., Gong, Y., Zhang, Y., & Chen C.-M. (2022). Chemical co-activated modified small mesoporous carbon derived from nature anthracite toward enhanced supercapacitive behaviors. *J. Electroanalytical Chem.*, 917, 116417. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116417>
10. Lyubchik, S. B., Galushko, L. Ya., Rego, A. M., Tamarkina, Yu. V., Galushko, O. L., & Fonseca, I. M. (2004). Intercalation as an approach to the activated carbon preparation from Ukrainian anthracites. *J. Phys. Chem. Solids*, 65(2–3), 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.006>
11. Havryliuk, N. A., Shevchuk, O. M., Pryhodko, H. P., & Kartel, M. T. Oksyd grafenu: oderzhannia, vlastyvoli, zastosuvannia (ohliad) [Grapheneoxide: preparation, properties, applications (review)]. *Himia, fizika ta tehnologia poverhni – Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 6(4), 413–448 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/hftp06.04.413>
12. 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>

13. Sapunov, V.A., Rudakov, E.S., Naharynova, S.Y., Kucherenko, V.A. (1986). Okyslenye uhlia paramy azotnoi kysloty [Oxidation of coal with nitric acid vapors]. *Ukr. Chim. J.- Ukrainian Chemical Journal*, 52(8), 832–835.
14. Kucherenko, V.A. Tamarkina, Ju. V., & Popov, A. F. (2016). Luzhna aktyvatsiia z teplovym udarom – novyi sposib otrymanna nanoporuvatykh vuhletsevykh adsorbentiv [Alkaline activation with thermal shock – a new method for obtaining nanoporous carbon adsorbents]. *Dopovidi NAN Ukrainy – Reports of the NAS of Ukraine*, 12, 74–81. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.12.074>
15. Jagiello, J., & Olivier, J.P. (2013). 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon*, 55, 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.011>
16. 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>
17. Garba, Z.N., Zhou, W., Lawan, I., Xiao, W., Zhang, M., Wang, L., Chen, L., & Yuan, Z. (2019). An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review. *J. Environ. Manage.*, 241, 59–75. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.004>
18. 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. *J. Environ. Manage.*, 254, 109814. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109814>
19. 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>
20. Revellame, E.D., Fortela, D.L., Sharp, W., & Zappi, M.E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Eng. Technol.*, 1, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>
21. Wang, J., & Guo, X. (2022). Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation. solving methods and applications. *Chemosphere*, 309, 136732. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136732>
22. Al-Ghouti, M.A., & Da'ana, D.A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J. Hazardous Materials.*, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
23. Chalil Oglou, R, Gokce, Y., Yagmur, R., & Aktas, Z. (2023). Production of demineralised high quality hierarchical activated carbon from lignite and determination of adsorption performance using methylene blue and p-nitrophenol: The role of surface functionality, accessible pore size and surface area. *J. Environ. Manage.*, 345, 118812. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118812>
24. Chen, C., Geng, X., & Huang, W.A. (2017). Adsorption of 4-chlorophenol and aniline by nanosized activated carbons. *Chem. Eng. J.*, 327, 941–952. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.183>
25. 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>.
26. Wang, Q., & Mu, J. (2024). Baking-inspired pore regulation strategy towards a hierarchically porous carbon for ultra-high efficiency cationic/anionic dyes adsorption. *Bioresource Technology*, 395, 130324. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.130324>
27. 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>
28. Wu, F.-C., Wu, P.-H., Tseng, R.-L., & Juang, R.-S. (2011). Preparation of novel activated carbons from H₂SO₄-pretreated corncob hulls with KOH activation for quick adsorption of dye and 4-chlorophenol. *J. Environ. Manage.*, 92(3), 708–713. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.003>