

УДК 552.574: 66.040.2: 661.183.2

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-3-7>

**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

**Ірина 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). Активоване лугом довгополуменеve вугілля. Нанопориста структура та здатність адсорбувати важкі метали. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 3, 51–68, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-3-7>

## АКТИВОВАНЕ ЛУГОМ ДОВГОПОЛУМЕНЕВЕ ВУГІЛЛЯ. НАНОПОРИСТА СТРУКТУРА ТА ЗДАТНІСТЬ АДСОРБУВАТИ ВАЖКІ МЕТАЛИ

**Мета.** Дослідження реорганізації супрамолекулярної та пористої структури довгополуменевого вугілля з підвищенням температури лужної активації, та оцінка її впливу на адсорбційну активність по відношенню до катіонів свинцю.

**Методологія.** Отримання вуглецевих матеріалів (ВМ) виконували нагріванням імпрегнованого лугом (KOH) вугілля до однієї з температур у межах 350–825°C з ізотермічною витримкою 1 год, охолодженням, відмиванням від луку та сушінням. Елементний склад визначено аналізатором Carlo Erba 1106. Вміст кислотних функційних груп (КФГ) визначено титруванням по Бему. Просторову структуру ВМ вивчено методом РФА. Характеристики пористості ВМ розраховано за ізотермами низькотемпературної (77 K) адсорбції – десорбції азоту (метод 2D-NLDFT-HS). Адсорбцію катіонів Pb(II) виміряно при 25°C та постійному вмісті ВМ (1 г/л) у водних розчинах. Кінетику адсорбції розраховано моделями псевдо-першого та псевдо-другого порядку. Ізотерми адсорбції апроксимовано моделями Ленгмюра та Фрейндліха.

**Наукова новизна.** Вперше досліджено адсорбційну активність по відношенню до Pb(II) вуглецевих матеріалів, отриманих лужною активацією довгополуменевого вугілля за різних температур при невеликому співвідно-

шенні KOH/вугілля (1 г/г). Знайдено, що адсорбційна рівновага досягається за 2 год, кінетика адсорбції підпорядковується моделі псевдо-другого порядку, а ізотерми адсорбції краще апроксимуються моделлю Ленгмюра. Швидкість адсорбції лімітується взаємодією катіонів з поверхневими адсорбційними центрами, а не дифузією в пористу систему. Визначено, що температура активації є ключовим фактором формування нанопористості VM та його здатності адсорбувати катіони Pb(II). З підвищенням температури адсорбційні ємності моношару катіонів, розрахованих з рівняння Ленгмюра, зростають з 0,143 ммоль/г до 0,981 ммоль/г. Встановлено, що основними процесами адсорбції Pb(II) зразками VM з довгополуменевого вугілля є реакції іонного обміну (обмін протонів KФГ на Pb(II)) та  $\pi$ -сорбція (взаємодія Pb(II) з  $\pi$ -системою вугільних поліаренів). Показано, що внесок  $\pi$  – сорбції зростає з температурою активації та є домінуючим (87–91%) у матеріалів, отриманих при 800–825°C. Досить висока ємність за Pb(II) цих VM дозволяє прогнозувати їх ефективність при очищенні води від інших важких металів.

**Ключові слова:** довгополуменеve вугілля, лужна активація, вуглецевий матеріал, адсорбція свинцю,  $\pi$  – сорбція.

### **Volodymyr KUCHERENKO**

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

**ORCID:** 0000-0001-9768-4020

**Scopus Author ID:** 58503199300

### **Iryna FROLOVA**

Candidate of Chemical Sciences, Researcher at the Department of Coal Chemistry, L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, NAS of Ukraine, 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). Aktyvovane luhom dovhopolumeneve vuhillia. Nanoporysta struktura ta zdatnist adsorbuvaty vazhki metaly [Alkali-activated long-flame coal. Nanoporous structure and ability to adsorb heavy metals]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 3, 51–68, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-3-7>

## **ALKALI-ACTIVATED LONG-FLAME COAL. NANOPOROUS STRUCTURE AND ABILITY TO ADSORB HEAVY METALS**

**Purpose.** Study of the reorganizing supramolecular and porous structure of long-flame coal with increasing alkaline activation temperature, and assessment of its effect on adsorption activity towards lead cations.

**Methodology.** Carbon materials (CMs) were obtained by heating KOH-impregnated coal to one of the temperatures within 350–825°C, isothermal holding for 1 h, cooling, washing from alkali and drying. The elemental composition was determined by a Carlo Erba 1106 analyzer. The content of acidic functional groups (AFG) was determined by Boehm titration. The spatial structure of CMs was studied by X-ray diffraction. The porosity characteristics of CMs were calculated using low-temperature (77 K) nitrogen adsorption–desorption isotherms (2D-NLDFT-HS method). Adsorption

of Pb(II) cations was measured at 25°C and a constant CM content (1 g/l) in aqueous solutions. Adsorption kinetics were fitted using pseudo-first and pseudo-second order models. Adsorption isotherms were approximated by Langmuir and Freundlich models.

**Originality.** The adsorption activity towards Pb(II) of carbon materials obtained by alkaline activation of long-flame coal at different temperatures at a small KOH/coal ratio (1 g/g) was studied for the first time. The adsorption equilibrium was found to be reached for 2 h, the adsorption kinetics obey the pseudo-second-order model, and the adsorption isotherms are better approximated by the Langmuir model. The adsorption rate is limited by the interaction of cations with surface adsorption centers, rather than diffusion into the porous system. The activation temperature was determined to be a key factor of forming CMs nanoporosity and ability to adsorb Pb(II) cations. With increasing temperature, the adsorption capacities of the cations monolayer, calculated from the Langmuir equation, increase from 0.143 mmol/g to 0.981 mmol/g. The basic processes of Pb(II) adsorption by CMs samples from long-flame coal is established to be ion-exchange reactions (exchange of AFGs protons for Pb(II)) and  $\pi$ -sorption (interaction of Pb(II) with the  $\pi$ -system of coal polyarenes). The contribution of  $\pi$ -sorption was shown to increase with the activation temperature and is dominant (87–91%) in materials obtained at 800–825°C. The sufficiently high capacity for Pb(II) of these CMs allows us to predict their effectiveness in purifying water from other heavy metals.

**Key words:** long-flame coal, alkaline activation, carbon material, lead adsorption,  $\pi$ -sorption.

**Актуальність проблеми.** Ефективність адсорбційного очищення води від забруднювачів значною мірою залежить від властивостей адсорбентів, що використовуються. Окрему групу таких адсорбентів складають вуглецеві матеріали (ВМ) з великою поверхнею ( $\geq 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), які одержують активацією – нагріванням вихідної сировини – прекурсора у присутності активуючих агентів: водяної пари,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  та інших. Найбільш ефективним процесом формування нанопористості ВМ є лужна активація – термохемоліз вихідної речовини з гідроксидами лужних металів (зазвичай  $\text{NaOH}$  або  $\text{KOH}$ ) при 700–900°C. Залежно від умов термохемолізу утворюються матеріали з величиною питомої площі поверхні ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) до 4547  $\text{м}^2/\text{г}$  (Tiwari, 2018), яка на сьогодні є найбільшою. Такі ВМ мають хороші адсорбційні властивості, що робить їх перспективними матеріалами для зберігання водню (So, 2023), природного газу (Kumar, 2017) або електроенергії в суперконденсаторах та батареях (Bora, 2021), уловлювання парофазного радіоактивного йоду (Ma, 2021) та парникового газу ( $\text{CO}_2$ ) (Malini, 2023), очищення води від екоотоксикантів (Zhao, 2023).

Велике практичне значення таких матеріалів спонукає наукову спільноту на отримання ВМ із нових, раніше не вивчених прекурсорів, а також на вдосконалення лужної активації відповідно до принципів «зеленої хімії». Важливою складовою тут є дослідження взаємозв'язку умов активації з просторовою та нанопористою структурою ВМ, а також визначення впливу структури на адсорбційні властивості. Такі системні дослідження в даний час виконуються стосовно активації відновлюваних прекурсорів,

зокрема біомаси (Mishra, 2024). Що стосується лужної конверсії викопного вугілля, то даних поки що недостатньо, хоча саме умови процесу є ключовим фактором формування властивостей ВМ. Необхідність досліджень впливу умов активації на структуру та адсорбційну активність ВМ з метою удосконалення методів синтезу вуглецевих адсорбентів визначає актуальність представленої роботи.

#### **Аналіз останніх досліджень і публікацій.**

Три основних чинники визначають характеристики пористої структури ВМ, отриманих лужною активацією. Це тип вихідної сировини – прекурсора, вагове співвідношення  $\text{KOH}/\text{прекурсор}$  ( $R_{\text{KOH}}$ ) та температура процесу.

Лужна активація дозволяє конвертувати у ВМ практично будь-яку вуглецевмісну речовину: викопне вугілля (Zhao, 2023), полімери (Kaur, 2019), біомасу (Mishra, 2024), промислові та побутові органічні відходи (Chaudhary, 2024). Варіювання прекурсора дає безліч різновидів ВМ, які істотно розрізняються за властивостями і це кожного разу потребує вивчення їх адсорбційних характеристик. Що стосується викопного вугілля, то його тип та реакційна здатність визначається ступенем метаморфізму (СМ) та вмістом карбону, який збільшується від 70% до 96% зі зростанням СМ.

Вплив співвідношення  $\text{KOH}/\text{прекурсор}$  вивчено у багатьох роботах, що дозволило встановити основну закономірність – збільшення  $R_{\text{KOH}}$  сприяє розвитку нанопористості і питомої поверхні кінцевого ВМ та покращенню адсорбційних властивостей. Наприклад, зі зростанням значення  $R_{\text{KOH}}$  з 1 г/г до 3 г/г в однакових умовах лужної активації (800°C, 1 год) величина  $S_{\text{ВЕТ}}$  зростає з 354  $\text{м}^2/\text{г}$  до 1158  $\text{м}^2/\text{г}$  для ВМ

з вугілля (Yan, 2011), з 591 м<sup>2</sup>/г до 1690 м<sup>2</sup>/г для ВМ з відходів полімерів (Kaur, 2019), з 1214 м<sup>2</sup>/г до 1633 м<sup>2</sup>/г для ВМ з карбонізату (300°C) крахмалу (Li, 2022), з 822 м<sup>2</sup>/г до 1859 м<sup>2</sup>/г для ВМ з антрациту (Namyali, 2022). У той же час збільшення кількості активанта (КОН) сильно ускладнює технологічний процес і неприйнятно з екологічної точки зору. Тому важливими є дослідження активації за невеликих співвідношень  $R_{\text{КОН}} \leq 1$  г/г. Ця область залишається поза увагою, хоча вона перспективна для вдосконалення синтезу нанопористих ВМ. На сьогодні найбільш яскравий результат описано у роботі (Zhu, 2024), в якій отримано ВМ з питомою поверхнею  $S_{\text{ВЕТ}} = 2276$  м<sup>2</sup>/г при лужній активації лігносульфонату натрію при невисокому співвідношенні  $R_{\text{КОН}} = 0,4$  г/г.

Вплив температури активації на властивості ВМ вивчено менше. Описані у літературі температурні залежності  $S_{\text{ВЕТ}}$  (Yoshizawa, 2002; Zhao, 2014; Кучеренко, 2024) показують, що збільшення температури активації в межах 400–800°C призводить до зростання (зазвичай нелінійного) питомої поверхні ВМ. В інтервалі 800–900°C величина  $S_{\text{ВЕТ}}$  знижується внаслідок так званої переактивації (overactivation) (Zhang, 2015), яка трансформує мікропори у мезопори за рахунок вигорання – реакції С-атомів стінок пор та КОН з утворенням оксидів вуглецю.

Найчастіше лужну активацію проводять у інтервалі 700–800°C. Наявні дослідження спрямовані на отримання ВМ з максимально можливою поверхнею, а процеси трансформації прекурсора в ВМ з підвищенням температури залишаються поза увагою. Дуже мало інформації про термоініційовані реакції з КОН в області температур  $\leq 600$ °C, хоча вони відіграють визначальну роль у перебудові просторового каркасу прекурсора у вторинний каркас ВМ. Також не відомо, як перебіг таких реакцій впливає на адсорбційні властивості ВМ.

Раніше вивчено пористу структуру та адсорбційні властивості зразків ВМ, отриманих лужною активацією (800°C,  $R_{\text{КОН}} = 1$  г/г) вихідного вугілля різного СМ (Тамаркіна, 2020). Встановлено, що матеріали з найбільш розвинутою поверхнею та максимальною адсорбційною ємністю за різними адсорбатами (йод, фенол, 4-хлорфенол, барвник метиленовий блакитний) утворюються з кам'яного вугілля низького СМ – довгополуменового вугілля марки Д

(Тамаркіна, 2022). Він утворює нанопористі матеріали з питомою поверхнею  $\geq 1500$  м<sup>2</sup>/г, що є високими значеннями для ВМ, отриманих при малих співвідношеннях  $R_{\text{КОН}}$  (Кучеренко, 2024). Формування адсорбційних властивостей цього вугілля при його перетворенні на ВМ із зростанням температури від кімнатної до 800°C вивчено на прикладі метиленового блакитного (Редько, 2024) та 4-хлорфенолу (Кучеренко, 2024). Це типові представники органічних екотоксикантів та їх найчастіше застосовують для оцінки адсорбційної активності ВМ різної природи. Адсорбційну активність ВМ з довгополуменового вугілля по відношенню до важких металів не вивчено. Було доцільним оцінити її на прикладі адсорбції катіонів свинцю з водних розчинів. Свинець обрано як типовий представник групи важких металів, який характеризується високою токсичністю. Згідно з Всесвітньою організацією охорони здоров'я, максимально допустима концентрація свинцю у воді 0.01 мг/л (Biswal, 2023), отже розробка адсорбентів для його уловлювання з водних середовищ є також актуальним та важливим (Ghorbani, 2020).

**Мета дослідження** – вивчити реорганізацію супрамолекулярної та пористої структури довгополуменового вугілля, обумовлену підвищенням температури лужної активації, та оцінити її вплив на адсорбційну активність по відношенню до катіонів свинцю.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Дослідження виконано на зразку довгополуменового вугілля (пласт з геологічним індексом  $k_8$ ) з розміром частинок 0,16-0,25 мм, аналітичною вологістю  $W^a = 10,9\%$ , та зольністю  $A^d = 1,8\%$ . 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 та 33,3 г водного розчину КОН (30%) для забезпечення співвідношення  $R_{\text{КОН}} = 1,0$  г/г; 2) витримку 24 год при кімнатній температурі; 3) видалення водної фази при 90-100°C та залишкової води при  $120 \pm 10$ °C ( $120 \pm 10$ °C,  $\geq 2$  год). Активацію імпрегнованого вугілля (~40 г) виконували в потоці аргону термопрограмованим (4 град/хв) нагріванням до заданої температури  $t$ , ізотермічною витримкою 1 год при температурі  $t$

та охолодженням до  $t \leq 50^\circ\text{C}$ . Утворений вуглецевий продукт послідовно відмивали від сполук калію водою, розчином  $\text{HCl}$  (0.1M) і знов водою до від'ємної реакції на іони  $\text{Cl}^-$  (за  $\text{AgNO}_3$ ), потім сушили ( $120 \pm 5^\circ\text{C}$ ) до постійної ваги і визначали вихід  $Y$  (%). Похибка визначення виходу ВМ становить  $\pm 2\%$ . Синтезовані за різних температур зразки позначено  $\text{VM}(t)$ , наприклад,  $\text{VM}(800)$  – зразок, отриманий при  $t = 800^\circ\text{C}$ .

Елементний склад ВМ визначено аналізатором Carlo Erba 1106 (Кучеренко, 2024). Вміст кислотних функційних груп [КФГ] (ммоль/г), тобто суми вмісту карбоксильних [COOH] та фенольних груп [OH], визначено титруванням по методу Бема (Момчиловіч, 2011), який передбачає, що титрування  $\text{NaHCO}_3$  визначає вміст карбоксильних груп, а титрування  $\text{NaOH}$  – сумарний вміст КФГ. Просторову структуру ВМ вивчено методом РФА за допомогою дифрактометра Bruker D8. 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. Для подальшого аналізу дифрактограму відокремлювали від вузьких рефлексів мінеральних компонентів інтерполяцією, а потім здійснювали деконволюцію з виділенням «класичної»  $\gamma$ -смуги, рефлексів (002) та (100) (Li M., 2013). Визначали такі параметри супрамолекулярної структури: міжшарову відстань у кристалах  $d_{002}$ , висоту  $L_c$ , середній діаметр  $L_a$  і об'єм кристаліта  $V_{\text{кр}}$ , інтенсивність  $I_{002}$  (отн. ед.) рефлексу (002), а також число поліаренових шарів  $N = (L_c/d_{002}) + 1$  та їх середню площу поверхні  $S_{\text{AR}} = \pi L_a^2/4$ . Величину  $d_{002}$  розраховано за формулою Бреґга  $d_{002} = \lambda/2\sin\theta_{002}$ , величину  $L_c$  визначено за формулою Шеррера  $L_c = 0,9\lambda/\beta_{002}\cos\theta_{002}$ , величину  $L_a$  – за формулою Уоррена  $L_a = 1,84\lambda/\beta_{100}\cos\theta_{100}$ , де  $\theta_{002}$  і  $\theta_{100}$  – кутове положення рефлексів (002) і (100), відповідно;  $\beta_{002}$  і  $\beta_{100}$  – ширина (в радіанах) на половині висоти рефлексів (002) і (100), відповідно (Li H., 2023). Експериментально визначені похибки становлять  $\pm 0,004$  нм ( $d_{002}$ );  $\pm 0,006$  нм ( $L_c$ );  $\pm 0,02$  нм ( $L_a$ );  $\pm 0,05$  нм<sup>2</sup> ( $S_{\text{AR}}$ );  $\pm 0,05$  нм<sup>3</sup> ( $V_{\text{кр}}$ ),  $\pm 0,05$  (N).

Характеристики пористості ВМ визначено за ізотермами низькотемпературної (77 К) адсорбції – десорбції азоту (прилад Sorptomatic 1990, Thermo Finnigan, США), який аналізує пори починаючи з відносного тиску  $p/p_0 = 10^{-6}$ – $10^{-7}$ . Перед вимірюваннями зразки ВМ дегазували

20 год ( $260^\circ\text{C}$ ). Загальний об'єм пор  $V$  (см<sup>3</sup>/г) визначали за кількістю  $\text{N}_2$ , адсорбованого при відносному тиску  $p/p_0 \sim 1,0$ . Методом BET розраховували величину питомої поверхні  $S_{\text{BET}}$ , а методом 2D-NLDFT-HS (2-Dimensional Non-local Density Functional Theory, Heterogenous Surface, програма SAIEUS) (Jagiello, 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 « $V - D$ » та « $S_{\text{DFT}} - D$ » 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  $V_{\text{me+ma}} = V_t - V_{\text{mi}}$ . Аналогічно визначали питому поверхню ультрамікропор ( $S_{\text{umi}}$ ), супермікропор ( $S_{\text{smi}}$ ), мікропор ( $S_{\text{mi}}$ ) та сумарну поверхню мезо- і макропор ( $S_{\text{me+ma}}$ ). Позначення пор та їх середні діаметри прийняті відповідно до рекомендації IUPAC (Thommes, 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, 2015).

Адсорбційну ємність за катіонами  $\text{Pb(II)}$  ( $A_{\text{Pb}}$ , ммоль/г) визначали за наступною методикою. Наважку висушеного при  $120 \pm 10^\circ\text{C}$  зразка ВМ (0,100 г) поміщали в конічну колбу, вводили розчин ( $V = 100$  см<sup>3</sup>) нітрату свинцю в ацетатному буфері (рН 5,4) заданої початкової концентрації ( $C_{\text{Pb}(0)}$ ) та струшували при  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  (200 об/хв, баня-шейкер MAXTURDY-45, Daihan Scientific Co). У всіх дослідах вміст ВМ в розчині адсорбату був постійним – 1 г/л. Після закінчення заданого часу суміш фільтрували та вимірювали концентрацію катіонів  $\text{Pb(II)}$ , яку визначали титруванням розчином трилону-Б (0,005 М) у присутності ксиленолового оранжевого (0,05%) (Редько, 2023).

Кількість адсорбованого  $\text{Pb(II)}$  визначали за формулою  $A = (C_{\text{Pb}(0)} - C) \times V/m$ , де  $C_{\text{MB}(0)}$  та  $C$  – початкова і кінцева концентрації  $\text{Pb(II)}$ ,  $V$  – об'єм розчину (100 см<sup>3</sup>),  $m$  – наважка ВМ (0,100 г). Кінцева концентрація  $C$  є поточною концентрацією  $C_t$  при заданому часі  $\tau$  (хв) або рівноважною  $C_{\text{Pb}(e)}$  (при реєстрації ізотерм адсорбції). Дані по кінетиці адсорбції  $\text{Pb(II)}$  апроксимували з використанням моделей псевдо-першого (1) та псевдо-другого (2) порядків (Revellame, 2020).

$$A_{Pb} = A_{Pb(e)} \left[ 1 - \exp(-k_1 \tau) \right] \quad (1)$$

$$A_{Pb} = k_2 A_{Pb(e)}^2 \tau / (1 + k_2 A_{Pb(e)} \tau) \quad (2).$$

Для розрахунку ізотерм адсорбції використовували двопараметрові моделі Ленгмюра (3) і Фрейндліха (4) (Al-Ghouti, 2020)

$$A_{Pb(e)} = A_{Pb(L)} k_L C_{Pb(e)} / (1 + k_L C_{Pb(e)}) \quad (3)$$

$$A_{Pb(e)} = k_F C_{Pb(e)}^{1/n} \quad (4),$$

де  $A_{Pb(L)}$  – адсорбційна ємність моношару адсорбату,  $k_L$  – константа Ленгмюра,  $k_F$  та  $n_F$  – константи Фрейндліха. Питому адсорбційну ємність  $A_{Pb(S)}$  (мкмоль/м<sup>2</sup>) визначали як  $A_{Pb(S)} = 1000 \times A_{Pb(L)} / S_{\text{ВЕТ}}$  (мкмоль/м<sup>2</sup>). Параметр  $A_{Pb(S)}$  є пропорційним концентрації адсорбційних центрів (АЦ) на поверхні ВМ.

Вихід та характеристики отриманих ВМ наведено в табл. 1. Зі зростанням температури від

350°C до 825°C вихід ВМ лінійно знижується внаслідок реакцій деструкції органічної вугільної речовини та термоініційованих реакцій вугілля з КОН. Вміст вуглецю змінюється екстремально з мінімумом (72,7%) при 500°C а потім збільшується до максимального значення (86,7%) при 825°C. Вміст кисню зі зростанням температури змінюється антибатно вмісту вуглецю.

Супрамолекулярна структура ВМ може бути представлена як аморфний каркас, який включає розорієнтовані в просторі поодинокі поліарени (графені) і кристаліти – агрегати з приблизно паралельною упаковкою поліаренів. Метод РФА фіксує тільки параметри кристалітів (табл. 2).

До 400°C міжшарова відстань  $d_{002}$  майже не змінюється, але різко збільшується при подальшому підвищенні температури активації. Висота кристалітів  $L_c$  змінюється антибатно відстані  $d_{002}$ .

Таблиця 1

**Вихід, вміст вуглецю, кисню та кислотних груп ВМ**

Зразок	Y, %	C <sup>daf</sup> , %	O <sup>daf</sup> , %	[ОН], ммоль/г	[COOH], ммоль/г	[КФГ], ммоль/г
Д		78,6	12,9	1,04	0,33	1,37
ВМ(350)	70,2	75,6	17,3	1,52	0,43	1,95
ВМ(400)	68,8	75,7	18,3	1,54	0,70	2,24
ВМ(450)	66,5	74,8	20,5	1,93	0,58	2,51
ВМ(500)	65,1	72,7	23,2	2,67	0,49	3,16
ВМ(550)	61,5	73,5	22,9	3,32	0,40	3,72
ВМ(600)	58,8	73,8	23,2	3,44	0,43	3,87
ВМ(650)	56,5	75,5	22,4	3,16	0,43	3,59
ВМ(700)	49,3	78,6	20,0	2,65	0,29	2,94
ВМ(750)	47,7	80,4	18,4	1,56	0,25	1,81
ВМ(785)	45,9	85,7	13,3	1,22	0,17	1,39
ВМ(800)	45,5	86,3	12,7	0,70	0,13	0,83
ВМ(825)	45,3	86,7	12,3	0,67	0,11	0,78

Таблиця 2

**Параметри супрамолекулярної структури зразків ВМ**

Зразок	$d_{002}$ , нм	$L_c$ , нм	$L_a$ , нм	$S_{AR}$ , нм <sup>2</sup>	$V_{кр}$ , нм <sup>3</sup>	N	$I_{002}$ , відн.од.
Д	0.407	0.872	1.46	1.67	1.46	3.14	18800
ВМ(350)	0.395	0.871	1.45	1.65	1.44	3.20	17900
ВМ(400)	0.402	0.850	1.55	1.89	1.60	3.11	17700
ВМ(450)	0.400	0.802	1.50	1.77	1.41	3.00	18300
ВМ(500)	0.408	0.789	1.70	2.27	1.79	2.94	18400
ВМ(550)	0.417	0.730	1.65	2.40	1.56	2.75	16500
ВМ(600)	0.431	0.751	1.87	2.75	2.06	2.74	17000
ВМ(650)	0.440	0.709	2.10	3.46	2.47	2.61	15200
ВМ(700)	0.435	0.709	2.61	5.35	3.39	2.63	15000
ВМ(750)	0.442	0.723	2.73	5.85	4.23	2.64	11000
ВМ(785)	0.446	0.699	3.20	8.04	5.62	2.57	10600
ВМ(800)	0.441	0.704	3.24	8.24	5.80	2.57	7400
ВМ(825)	0.437	0.701	3.30	8.55	5.99	2.60	6600

Середнє число графенових шарів в кристалітах зменшується, що свідчить про відшарування як мінімум одного графенового шару в деяких кристалітах. Середній діаметр  $L_a$  мало змінюється до  $450^\circ\text{C}$  і зростає приблизно в 2.2 рази до  $825^\circ\text{C}$ . Відповідно зростає площа поліарена, що передається лінією 1 на рис. 1. Вміст кристалітів в аморфному каркасі ВМ, який зумовлює інтенсивність рефлексу  $I_{002}$  (лінія 2, рис. 1), зменшується за рахунок повного розшарування кристалітів. Як наслідок, з підвищенням температури активації супрамолекулярна структура ВМ стає більш аморфною, в якій поодинокі поліарени розорієнтовані у просторі відносно один одного.

Вміст КФГ зростає до найбільшого у зразка ВМ(600) внаслідок термоініційованих реакцій, у яких гідроксид калію виступає донором О-атомів. Це дві основні групи реакцій: 1) лужний гетероліз С-О і С-С зв'язків вугільного каркасу, наприклад,  $\text{Ar-C-R} + \text{KOH} \rightarrow \text{Ar-COK} + \text{H-R}$ ; 2) дегідрування, яке утворює КФГ, наприклад,  $\text{Ar-H} + \text{KOH} \rightarrow \text{ArOK} + \text{H}_2$  та  $\text{Ar-CH}_2\text{-R} + \text{KOH} \rightarrow \text{Ar-CH(OK)-R} + \text{H}_2$ . Зниження вмісту КФГ в інтервалі  $600\text{--}825^\circ\text{C}$  обумовлено домінуванням реакцій їх термодеструкції з виділенням СО та  $\text{CO}_2$ , а також конденсаційними процесами, які збільшують розміри ароматичних фрагментів вторинного каркасу ВМ (рис. 1)

та утворюють між ними  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}_{\text{ar}}$  та одинарні  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$  зв'язки (Кучеренко, 2024).

Питома поверхня  $S_{\text{BET}}$  зразків ВМ лінійно ( $R^2 = 0.992$ ) збільшується з температурою активації (табл. 3). Значення  $S_{\text{DFT}}$  не збігаються з величинами  $S_{\text{BET}}$ , але тенденція збільшення поверхні відтворюється. Температурна залежність  $S_{\text{DFT}}$  краще передається логарифмічною залежністю ( $R^2 = 0.993$ ) порівняно з лінійною ( $R^2 = 0.968$ ). Питома поверхня мікропор збільшується зі зростанням температури активації, а поверхня ультрамікропор  $S_{\text{umi}}$  змінюється екстремально з максимумом у зразка ВМ(600). Зниження величини  $S_{\text{umi}}$  після максимуму компенсується збільшенням питомої поверхні супермікропор, тобто зі зростанням температури лужної активації спостерігається ефект зміни розподілу пор за розмірами у мікропористому діапазоні ( $\leq 2$  нм). Більш детально зміни елементного складу та об'ємів різних пор при перетворенні довгополуменового вугілля у ВМ розглянуто у роботі (Кучеренко, 2024).

Кінетику адсорбції катіонів свинцю зразками ВМ наведено на рис. 2. З плином часу адсорбційна ємність за  $\text{Pb(II)}$  збільшується і протягом приблизно  $\sim 2$  год сягає рівноважних величин. Кінетичні залежності апроксимовано рівняннями псевдо-першого порядку (1) та псевдо-другого порядку (2), а їх коефіцієнти наведено в табл. 4.

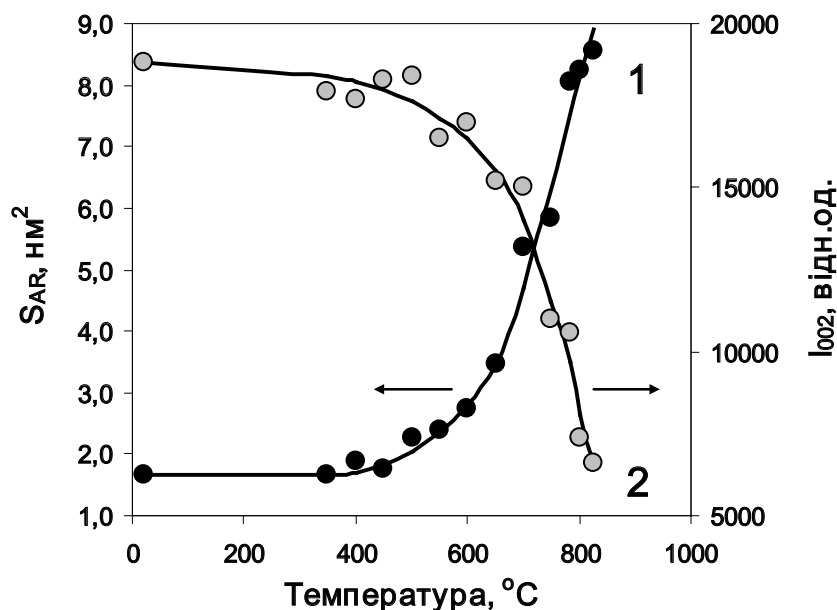


Рис. 1. Площа поліарену  $S_{\text{AR}}$  (1) та інтенсивність рефлексу  $I_{002}$  (2) кристалітів ВМ

Значення коефіцієнтів детермінації  $R^2$  свідчать, що модель псевдо-першого порядку не дуже підходить для опису кінетики. Модель псевдо-другого порядку (2) застосовна краще. Вона стверджує, що швидкість адсорбції лімітується взаємодією молекул адсорбату з АЦ на поверхні вуглецевого матеріалу, а не дифузією всередину частинок адсорбенту (Revellame, 2020). Лінеаризацією рівняння в координатах « $(\tau/A_{Pb}) - \tau$ » розраховано величини  $A_{Pb(e)}$  і константи  $k_2$  (табл. 4), які свідчать про досить високу адсорбційну активність ВМ з довгополуменевого вугілля.

Ізотерми адсорбції катіонів Pb(II) мають вигляд, як показано на рис. 3 для деяких

зразків ВМ. Їх апроксимації моделями Ленгмюра (суцільні лінії) та Фрейндліха (пунктирні лінії) дають коефіцієнти, наведені в табл. 5. В межах початкових концентрацій  $C_{Pb(0)} \leq 10$  ммоль/л модель Ленгмюра апроксимує ізотерми краще. Треба підкреслити, що константи  $k_{Pb(L)}$ ,  $k_{Pb(F)}$  та  $n$  вельми чутливі до умов адсорбції, а саме – початкової концентрації  $C_{Pb(0)}$ , вмісту ВМ в розчині адсорбату, температури. Значення цих факторів в різних роботах значно відрізняються (іноді в 10 разів), що ускладнює їх коректне порівняння.

Адсорбційні ємності  $A_{Pb(L)}$  моношару катіонів Pb(II), які розраховано з моделі

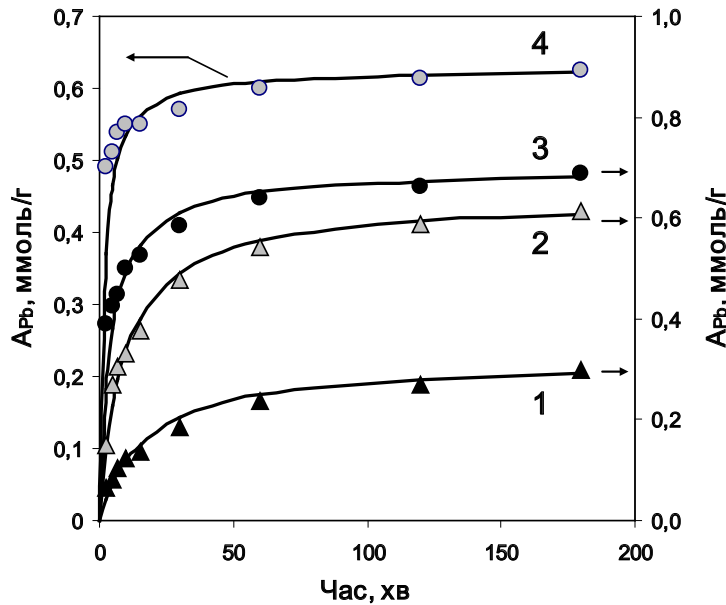


Рис. 2 Кінетика адсорбції катіонів Pb(II) зразками ВМ при  $C_{Pb(0)} = 5$  ммоль/л: 1 – ВМ(500); 2 – ВМ(600); 3 – ВМ(700); 4 – ВМ(800)

Таблиця 3

Параметри пористої структури ВМ

Зразок	$V_p, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ДФТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{умі}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{смі}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{мі}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ме+ма}}, \text{м}^2/\text{г}$
ВМ(350)	0,175	4,0	11,1	0	0	0	11,1
ВМ(400)	0,378	4,5	250	91	108	199	51
ВМ(450)	0,486	299	589	315	235	550	39
ВМ(500)	0,532	542	725	408	285	693	32
ВМ(550)	0,602	655	894	447	413	860	34
ВМ(600)	0,691	834	1021	526	464	990	31
ВМ(650)	0,750	946	1176	481	660	1141	35
ВМ(700)	0,837	1145	1318	447	821	1268	50
ВМ(750)	0,913	1363	1426	428	937	1365	61
ВМ(785)	1,047	1457	1522	458	985	1443	79
ВМ(800)	1,074	1677	1530	440	977	1417	113
ВМ(825)	1,091	1708	1514	405	1010	1415	99



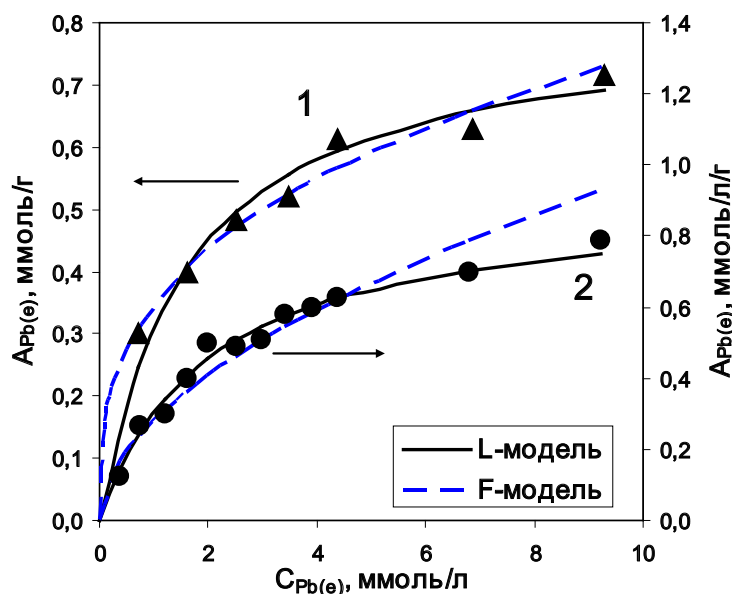


Рис. 3. Застосування моделей Ленгмюра та Фрейндліха для адсорбції катіонів Pb(II) зразками VM(600) (1) та VM(800) (2)

Таблиця 4

Параметри моделей псевдо-першого порядку, псевдо-другого порядку і внутрішньочасткової дифузії для адсорбції Pb(II) зразками VM

Параметр	Зразок VM			
	VM(500)	VM(600)	VM(700)	VM(800)
Модель псевдо-першого порядку				
$A_{Pb(e)}$ , ммоль/г (експ)	0,300	0,614	0,689	0,626
$k_1 \times 10^3$ , хв <sup>-1</sup>	2,8	16,6	20,8	19,5
$R^2$	0,884	0,912	0,935	0,946
Модель псевдо-другого порядку				
$A_{Pb(e)}$ , ммоль/г (експ)	0,300	0,614	0,689	0,626
$A_{Pb(e)}$ , ммоль/г (розрахунок)	0,318	0,639	0,697	0,628
$k_2$ , г/ммоль·хв	0,189	0,174	0,344	0,917
$R^2$	0,995	0,998	0,999	0,999

Таблиця 5

Параметри ізоTERM адсорбції катіонів Pb(II) вуглецевими матеріалами VM(600), VM(700) та VM(800)

Зразок	$k_{Pb(L)}$ , л/ммоль	$A_{Pb(L)}$ , ммоль/г	$R^2$	$k_{Pb(F)}$ , (ммоль/г)(л/ммоль) <sup>1/n</sup>	n	$R^2$
VM(600)	0,630	0,817	0,989	0,345	2,98	0,981
VM(700)	0,598	0,981	0,992	0,339	2,73	0,945
VM(800)	0,501	0,910	0,987	0,279	1,84	0,933

Ленгмюра, пропорційні поверхневій концентрації АЦ. Вони збільшуються з ростом температури з 0.143 ммоль/г у вихідного вугілля до 0.981 мг/г у VM(700), тобто в 6.9 рази, хоча питома поверхня зростає приблизно в 340 разів. Температурна залежність  $A_{Pb(L)}$  має складний

характер (рис. 4), який також відтворюється для рівноважної ємності при  $C_{Pb(0)} = 5$  ммоль/л.

Візуально виділяються три температурні області. В першій ( $\leq 350^\circ\text{C}$ ) параметри  $A_{Pb(L)}$  та  $A_{Pb(e)}$  не змінюються. Друга область ( $350\text{--}700^\circ\text{C}$ ) характеризується найбільшим приростом

величини  $A_{Pb(L)}$  (0.826 ммоль/г). Третя область (700–825°C) показує зниження величин  $A_{Pb(L)}$  та  $A_{Pb(e)}$  зі зростанням температури активації. Дані другої та третьої області можна апроксимувати лінійними кореляційними рівняннями.

Найбільшу адсорбційну ємність моношару ( $A_{Pb(L)} = 0.981$  ммоль/г) має зразок ВМ(700). Для порівняння, різні ВМ мають ємності в межах  $A_{Pb(L)} = 0.029$ – $0.228$  ммоль/г (промислові зразки активованого вугілля) (Asuquo, 2017),  $A_{Pb(L)} = 0.064$ – $1.42$  ммоль/г (нанотрубки) (Ghorbani, 2020);  $A_{Pb(L)} = 0.029$ – $1.731$  ммоль/г (ВМ з біомаси) (Qui, 2021; Jiang, 2023). Найбільшу ємність наведено для матеріалу з суміші оксиду заліза та відновленого оксиду графіту, модифікованого натрієм ( $A_{Pb(L)} = 8.04$  ммоль/г) (Ghorbani, 2020). Значення питомої адсорбційної ємності  $A_{Pb(S)}$  зменшуються в  $\sim 75$  раз (з 35,8 мкмоль/м<sup>2</sup> до 0,48 мкмоль/м<sup>2</sup>) з підвищенням температури активації до 450°C, що обумовлено збільшенням питомої поверхні при невеликому збільшенні адсорбційної ємності Pb(II) (у  $\sim 2$  рази). Для зразків ВМ(450) – ВМ(825) величини  $A_{Pb(S)}$  перебувають в межах  $A_{Pb(S)} = 0.48$ – $0.90$  мкмоль/м<sup>2</sup> та екстремально залежать від температури з максимумом у зразка ВМ(550). Підвищення

температури активації в інтервалі 550–825°C знижує поверхневу концентрацію АЦ.

Залежність ємності моношару  $A_{Pb(L)}$  від питомої поверхні зразків ВМ складна та нагадує S-подібну криву (лінія 1, рис. 5). Величини  $A_{Pb(L)}$  повільно зростають при  $S_{ВЕТ} \leq 500$  м<sup>2</sup>/г і це супроводжується зниженням питомої ємності  $A_{Pb(S)}$  з 35,8 мкмоль/м<sup>2</sup> до 0,48 мкмоль/м<sup>2</sup> (лінія 2, рис. 5). Подальше зростання  $S_{ВЕТ}$  в інтервалі 500-1000 м<sup>2</sup>/г викликає найбільше підвищення  $A_{Pb(L)}$ , обумовлене збільшенням параметру  $A_{Pb(S)}$ , тобто збільшенням концентрації АЦ.

При подальшому розвитку поверхні в межах  $S_{ВЕТ} = 1000$ - $1800$  м<sup>2</sup>/г зростання  $A_{Pb(L)}$  сповільнюється, оскільки поверхнева концентрація АЦ знижується. На цей процес впливає зниження вмісту КФГ (табл. 1), які є адсорбційно активними по відношенню до катіонів свинцю.

Загальний механізм адсорбції катіонів свинцю включає такі маршрути: I) реакції іонного обміну протонів КФГ на катіони Pb(II); II) взаємодія Pb(II) з  $\pi$ -системою поліаренів, тобто  $\pi$  – сорбція; III) катіонообмінні реакції, в яких Pb(II) обмінюються з катіонами металів ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) у КФГ; IV) взаємодія Pb(II) з аніонами ( $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ) на поверхні

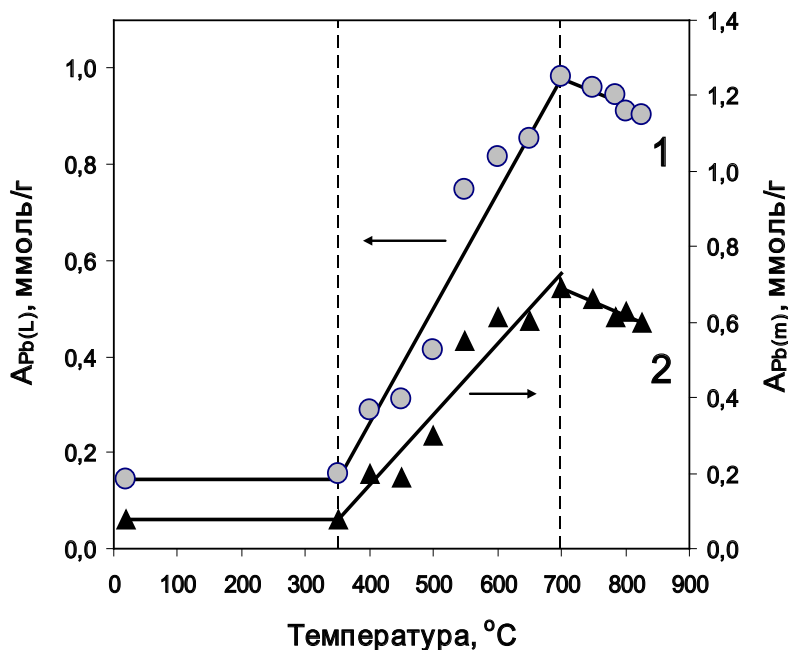


Рис. 4. Адсорбційні ємності за Pb(II) вуглецевих матеріалів, отриманих за різних температур: 1- $A_{Pb(L)}$ , 2-  $A_{Pb(e)}$  при  $C_{Pb(0)} = 5$  ммоль/л

ВМ; V) електростатична взаємодія Pb(II) з аніонними поверхневими центрами; VI) фізична адсорбція (Liu, 2023; Biswal, 2023). У нашому випадку маршрути III та IV не значимі, оскільки зразки ВМ не містять КФГ з катіонами металів та характеризуються малою ( $\leq 1\%$ ) зольністю (Кучеренко, 2024). Вклади маршрутів V і VI зазвичай малі і оцінюються 0,14–1,62% та 1,5–2,3%, відповідно (Liu, 2023). Можна прийняти, що основний внесок у поглинання Pb(II) отриманими зразками ВМ вносять іонообмінні реакції (маршрут I) та  $\pi$ -сорбція (маршрут II).

Вміст кислотних груп [КФГ] зразків ВМ залежить від температури активації екстремально з максимумом у зразка ВМ(600) (табл. 1). Значення ємності  $A_{Pb(L)}$  в координатах « $A_{Pb(L)}$  – [КФГ]» формує складну картину (рис. 6). Зразки чітко розділилися на дві групи.

Перша група містить зразки від вихідного вугілля Д до ВМ(600), який відзначені пунктирною лінією на рис. 6. Для них спостерігається експоненційне зростання ємності  $A_{Pb(L)}$  зі збільшенням змісту КФГ. Це передається лінією 1 на рис. 6 і апроксимується рівнянням  $0,040 \exp(0,729 \cdot [КФГ])$  ( $R^2 = 0,956$ ).

Друга група – зразки ВМ(600) – ВМ(825), які показують тенденцію збільшення ємності  $A_{Pb(L)}$ , хоча вміст КФГ в них знижується в 5 разів

(з 3,87 ммоль/г до 0,78 ммоль/г). Можна зробити висновок, що тут домінуючим маршрутом поглинання Pb(II) є  $\pi$ -сорбція.

Взаємодія катіонів з  $\pi$ -електронами відіграє велику роль у різних наносистемах і може бути сильною. Наприклад, енергія взаємодії  $Na^+$  з поліаренами варіюється в інтервалі 62,8–180 кДж/моль (Mahadevi, 2013), а катіона Pb(II) з бензолом складає 109,6 кДж/моль (Guo, 1990).

У зразках ВМ взаємодія здійснюється між катіонами Pb(II) та поліареновими (графеновими) фрагментами, які пов'язані  $C_{ar}-O-C_{ar}$  та одинарними  $C_{ar}-C_{ar}$  зв'язками в жорсткий просторовий каркас та розорієнтовані відносно один одного. Доступ до  $\pi$ -системи поліаренів забезпечує розвинена пористість. Оскільки енергія взаємодії катіонів з  $\pi$ -системою лінійно зростає зі збільшенням розмірів поліаренів (Mahadevi, 2013), доцільно оцінити такий ефект для адсорбції Pb(II) зразками ВМ. На рис. 7 наведено залежність параметра  $A_{Pb(L)}$  від площі поліаренового фрагменту  $S_{ar}$  (табл. 2).

Зі збільшенням  $S_{ar}$  значення  $A_{Pb(L)}$  змінюються складним чином. Ряд зразків від вихідного вугілля Д до ВМ(600) характеризується різким зростанням  $A_{Pb(L)}$  (лінія 1, рис. 7) та апроксимуються лінійним рівнянням  $A_{Pb(L)} = 0,548 \cdot S_{ar} - 0,775$  ( $R^2 = 0,923$ ).

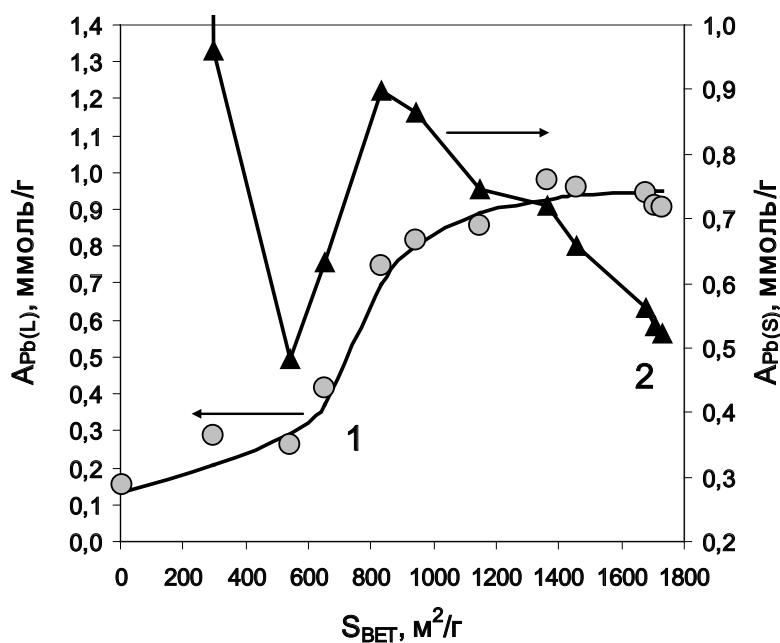


Рис. 5. Залежності адсорбційної ємності  $A_{Pb(L)}$  (1) та питомої ємності  $A_{Pb(S)}$  (2) зразків ВМ від загальної питомої поверхні  $S_{BET}$

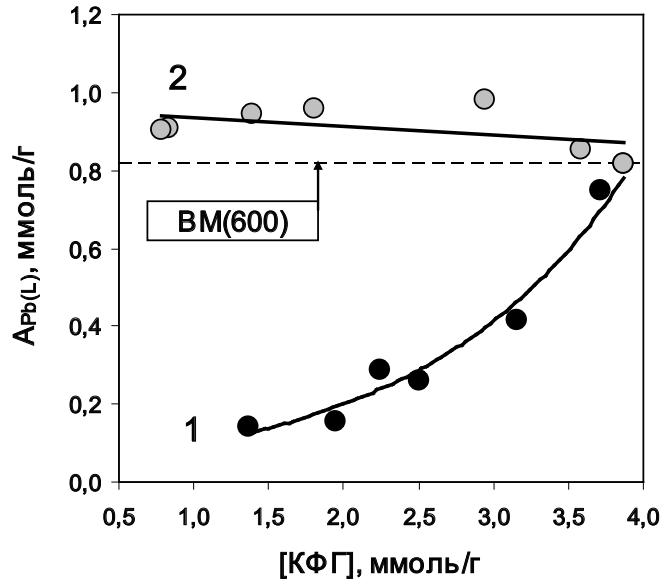


Рис. 6. Ємність моношару  $A_{Pb(L)}$  зразків ВМ як функція вмісту КФГ: 1–зразки Д – ВМ(600); 2–зразки ВМ(600) – ВМ(825)

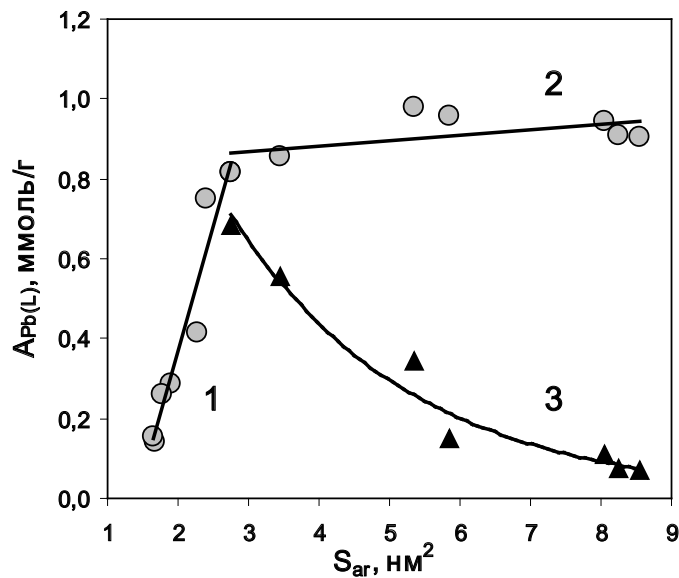


Рис. 7. Залежності  $A_{Pb(L)}$  від площі поліаренового фрагменту  $S_{ar}$ : 1 – зразки Д – ВМ(600); 2 – зразки ВМ(600) – ВМ(825); 3 – розрахункові значення  $A_{Pb(L)}$

Середній коефіцієнт збільшення ємності складає  $k_{Pb} = 0,548$  ммоль/г·нм<sup>2</sup>. У цьому ряду ВМ площа поліарена збільшується в 1,65 разів. (з 1,67 нм<sup>2</sup> до 2,75 нм<sup>2</sup>), а ємність  $A_{Pb(L)}$  – в 5,72 рази. Очевидно, що різке зростання значення  $A_{Pb(L)}$  в інтервалі  $S_{ar} \leq 3$  нм<sup>2</sup> додатково обумовлено адсорбцією катіонів свинцю кислотними групами.

Другий інтервал, поданий зразками АВ(Д) (600) – АВ(Д)(825) ( $S_{ar} > 2,75$  нм<sup>2</sup>), показує невелике збільшення ємності  $A_{Pb(L)}$  з коефіцієнтом  $k_{Pb} = 0,0118$  ммоль/г·нм<sup>2</sup>. Тобто виявляється лише тенденція зростання ємності за Pb(II), що показано лінією 2 на рис. 7. У цьому інтервалі вміст КФГ знижується сильно (з 3,87 ммоль/г до 0,78 ммоль/г). Якщо прийняти, що адсорбційна

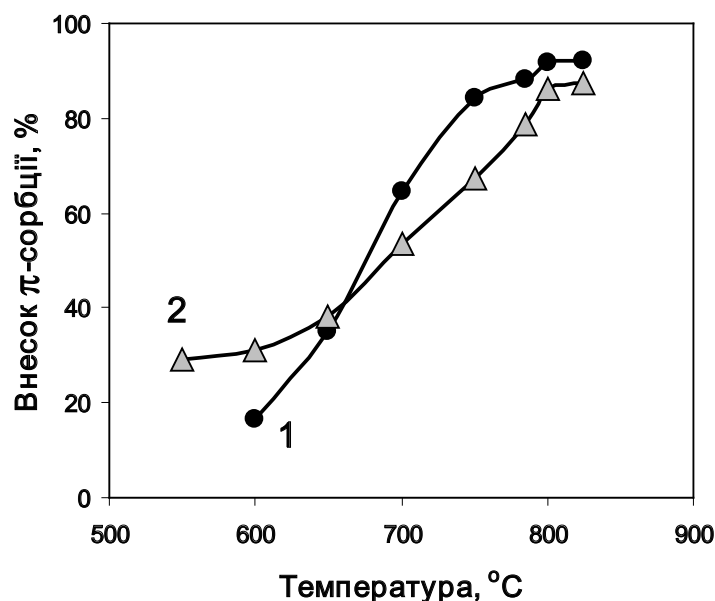


Рис. 8. Внесок  $\pi$ -сорбції в поглинання катіонів свинцю

активність КФГ однакова для всіх ВМ та у другому інтервалі значення  $A_{Pb(L)}$  визначаються лише вмістом [КФГ], то отримаємо розрахункове зниження ємності, яке показано лінією 3 на рис. 7. Різниця значень залежностей 2 та 3 є оцінка (метод 1) вкладу  $\pi$ -сорбції у загальне поглинання катіонів свинцю. Цей внесок збільшується зі зростанням температури синтезу ВМ та досягає 91%, що показує залежність 1 на рис. 8.

Метод 2 оцінки вкладів КФГ та  $\pi$ -сорбції в адсорбцію  $Pb(II)$  полягає в наступному. Приймаємо, що питомі внески адсорбції кислотними групами  $A_{Pb(g)}$  (ммоль/г·ммоль КФГ) та  $\pi$ -сорбції  $A_{Pb(\pi)}$  (ммоль/г· $nm^2$ ) постійні для ВМ, отриманих в інтервалі температур 600 – 825°C. В цих умовах просторовий каркас ВМ вже сформовано і процес активації визначається лише формуванням пористої структури. За умов  $A_{Pb(g)} = Const$  і  $A_{Pb(\pi)} = Const$  адсорбційна ємність зразків АВ(Д)(600) – АВ(Д)(825) визначатиметься загальним рівнянням  $A_{Pb(L)} = A_{Pb(g)} \times [КФГ] + A_{Pb(\pi)} \times S_{ar}$ . Використовуючи значення концентрації [КФГ] та площі поліаренів  $S_{ar}$  отримаємо наступні рівняння:  $3,87 \times A_{Pb(g)} + 2,75 \times A_{Pb(\pi)} = 0,715$  для зразка ВМ(Д)(600) та  $0,75 \times A_{Pb(g)} + 8,55 \times A_{Pb(\pi)} = 0,791$  для ВМ(825). Спільне рішення двох рівнянь дає  $A_{Pb(g)} = 0,127$  ммоль/г·ммоль КФГ та  $A_{Pb(\pi)} = 0,081$  ммоль/г· $nm^2$ , що дозволяє отримати розрахункові значення ємності  $A_{Pb(L)}$  та розрахувати внесок  $\pi$ -сорбції,

який показано лінією 2 на рис. 8. Для високо-температурного зразка ВМ(825) обидва методи дають близькі результати;  $\pi$ -сорбція становить 87–91%. Для зразка ВМ(600) розкид значень суттєво вищий, але вклад  $\pi$ -сорбції малий і не перевищує 30%. У низькотемпературних зразках ВМ площа  $S_{ar}$  невелика, а стерична доступність  $\pi$ -систем поліаренів є малою через їхнє агрегування в кристаліти і гірше розвинену пористу структуру.

**Висновки і перспективи подальших досліджень.** Вперше досліджено адсорбційну активність по відношенню до  $Pb(II)$  вуглецевих матеріалів з довгополуменового вугілля, отриманих лужною активацією за різних температур при невеликому співвідношенні КОН/вугілля (1 г/г). Встановлено, що температура активації є ключовим фактором формування нанопористої структури ВМ та його здатності адсорбувати катіони  $Pb(II)$  з водних середовищ при 25°C. Найбільшу питому площу поверхні ( $S_{ВЕТ} = 1457-1708$   $m^2/g$ ) мають ВМ, отримані при 785–825°C. Найбільшу ємність за  $Pb(II)$  (0,981 ммоль/г) має ВМ, отриманий при 700°C.

Кінетика адсорбції  $Pb(II)$  підпорядковується моделі псевдо-другого порядку; адсорбційна рівновага досягається за ~2 год. Швидкість визначальною стадією є взаємодія катіонів з поверхневими адсорбційними центрами, а не дифузія в пористу систему. Ізотерми адсорбції  $Pb(II)$  краще описуються моделлю Ленгмюра,

ніж моделлю Фрейдліха. Застосуванням рівняння Ленгмюра розраховано адсорбційні ємності моношару катіонів  $A_{Pb(L)}$ , які знаходяться в межах 0,143–0,981 ммоль/г. Встановлено, що на температурній залежності параметру  $A_{Pb(L)}$  виділяються три області. В першій ( $\leq 350^\circ\text{C}$ ) значення  $A_{Pb(L)}$  не змінюється. Друга область ( $350\text{--}700^\circ\text{C}$ ) характеризується найбільшим приростом величини  $A_{Pb(L)}$ , а третя область ( $700\text{--}825^\circ\text{C}$ ) показує зниження ємності зі зростанням температури активації. Зіставленням змін вмісту КФГ та розмірів поліаренов з підвищенням температури активації встановлено, що основний внесок у адсорбцію Pb(II) зразками ВМ з довогополуменевого вугілля вносять іонообмінні реакції (обмін протонів КФГ на Pb(II)) та  $\pi$ -сорбція (взаємодія Pb(II) з  $\pi$ -системою поліаренів вугілля). Показано, що внесок  $\pi$ -сорбції зростає з температурою

активації та є домінуючим (87–91%) у зразків, синтезованих при  $800\text{--}825^\circ\text{C}$ .

Отримані результати дозволяють прогнозувати досить високу ефективність адсорбентів з довогополуменевого вугілля в процесах очищення води від катіонів важких металів. Подальші дослідження орієнтовані на вимірювання адсорбційної активності цих матеріалів по відношенню до інших катіонів, а саме хрому, цинку та міді. Враховуючи розвинену ультрамікропористу структуру отриманих ВМ, перспективним напрямком є застосування отриманих ВМ для уловлювання парофазного йоду та йодистого метилу, що моделює очищення повітря робочих зон АЕС від радіонуклідів.

**Подяка.** Автори висловлюють подяку за фінансову підтримку, надану Національною академією наук України (Державний реєстраційний номер теми: 0117U000022).

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Tiwari D., Bhunia H., Bajpai P.K. Adsorption of  $\text{CO}_2$  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>
2. So S.H., Lee S., Mun J., Rho J., Park C.R. What induces the dense storage of hydrogen of liquid- or solid-like density levels in carbon nanopores with sub-1 nm diameters. *Carbon*, 2023. Vol. 204. P. 594–600. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.12.057>
3. Kumar K.V., Preuss K., Titirici M.-M., Rodríguez-Reinoso F. Nanoporous materials for the onboard storage of natural gas. *Chem. Rev.*, 2017. Vol. 117. Is. 3. P. 1796–1825. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00505>
4. Bora M., Bhattacharjya D., Saikia B.K. Coal-derived activated carbon for electrochemical energy storage: status on supercapacitor, Li-Ion battery, and Li-S battery applications. *Energy Fuels*, 2021. Vol. 35. Is. 22. P. 18285–18307. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02518>
5. Ma Z., Han Y., Qi J., Qu Z., Wang X. High iodine adsorption by lignin-based hierarchically porous flower-like carbon nanosheets. *Industrial Crops and Products*, 2021. Vol. 169. Article 113649. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113649>
6. Malini K., Selvakumar D., Kumar N.S. Activated carbon from biomass: Preparation, factors improving basicity and surface properties for enhanced  $\text{CO}_2$  capture capacity – A review. *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization*. 2023. Vol. 67. Article 102318. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102318>
7. 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>
8. Mishra R.K., Singh B., Acharya B. A comprehensive review on activated carbon from pyrolysis of lignocellulosic biomass: An application for energy and the environment. *Carbon Resources Conversion*, 2024. Vol. 7. Is. 4. Article 100228. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2024.100228>
9. Kaur B., Gupta R.K., Bhunia H. Chemically activated nanoporous carbon adsorbents from waste plastic for  $\text{CO}_2$  capture: Breakthrough adsorption study. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2019. Vol. 282. P. 146–158. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.025>
10. Chaudhary P., Bansal S., Sharma B.B., Saini S., Joshi A. Waste biomass-derived activated carbons for various energy storage device applications: A review. *J. Energy Storage*, 2024. Vol. 78. Article 109996. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109996>
11. Yan L., Sorial G.A. Chemical activation of bituminous coal for hampering oligomerization of organic contaminants. *J. Hazard. Mater.*, 2011. Vol. 197. P. 311–319. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.093>
12. 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. Mater.*, 2022. Vol. 436. Article 129174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129174>

13. 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. Article 107007. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107007>
14. Zhu S., Xu J., Xie J., Zhang Z., Ding Q., Chen K. Ultrafast dyeing wastewater purification by high-performance and reusable lignin-derived activated porous carbon filter. *Separation and Purification Technology*, 2024. Vol. 349. Article 127672. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127672>
15. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Ishikawa E., Kobayashi M., Toda Y., Shiraishi M. XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank. *Fuel*, 2002. Vol. 81. Is. 13. P. 1717–1722. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00101-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00101-1)
16. Zhao X.-Y., Huang S.-S., Cao J.-P., Xi S.-C., Wei X.-Y., Kamamoto J., Takarada T. KOH activation of a HyperCoal to develop activated carbons for electric double-layer capacitors. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2014. Vol. 105. P. 116,121. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.010>
17. Кучеренко В.О., Тамаркіна Ю.В., Абакумов О.О. Формування мікропористої структури довгополуменевого вугілля при лужній активації. Вплив температури. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2024. Т. 15. № 2. С. 241–254. <https://doi.org/10.15407/hftp15.02.241>
18. Zhang X., Chen W. Mechanisms of pore formation on multi-wall carbon nanotubes by KOH activation. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2015. Vol. 206. P. 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.12.002>
19. Тамаркіна Ю.В., Аніщенко В.М., Редько А.М., Кучеренко В.О. Адсорбційні властивості викопного 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>
20. Тамаркіна Ю.В., Аніщенко В.М., Редько А.М., Кучеренко В.О. Активоване лугом викопне вугілля. Мікропориста структура та здатність адсорбувати фенольні сполуки. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2022. Т. 13. № 1. С. 111–124. <https://doi.org/10.15407/hftp13.01.111>
21. Редько А.В., Тамаркіна Ю.В., Кучеренко В.О. Нанопористі матеріали з довгополуменевого вугілля для очищення води від барвника метиленового блакитного. *Український журнал природничих наук*. 2024. № 8, С. 155–167. <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.8.2024.1>
22. Кучеренко В.О., Тамаркіна Ю.В., Редько А.В., Сабєрова В.О. Адсорбенти 4-хлорфенолу з довгополуменевого вугілля, активованого гідроксидом калію. *Питання хімії та хімічної технології*. 2024. № 2, С. 47–54. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-153-2-47-54>
23. Biswal B.K., Balasubramanian R. Use of biochar as a low-cost adsorbent for removal of heavy metals from water and wastewater: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. Vol. 11. Is. 5. Article 110986. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110986>
24. 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>
25. 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>
26. Li M., Zeng F., Chang H., Xu B., Wang W. Aggregate structure evolution of low-rank coals during pyrolysis by in-situ X-ray diffraction. *Int. J. Coal Geol.* 2013. Vol. 116–117. P. 262–269. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.07.008>
27. 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. Article 105980. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105980>
28. 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>
29. 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>
30. Редько А.В., Тамаркіна Ю.В., Редько А.М., Фролова І.Б., Кучеренко В.О. Спрямованість змін пористої структури і адсорбційної здатності при топохімічному окисненні активованого лугом викопного вугілля. *Питання хімії та хімічної технології*. 2023. № 2. С. 127–136. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-147-2-127-136>
31. 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>
32. 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>

33. Asuquo E., Martin A., Nzerem P., Siperstein F., Fan X. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2017. Vol. 5. Is. 1. P. 679–698. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.043>
34. Qiu B., Tao X., Wang H., Li W., Ding X., Chu H. Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2021. Vol. 155. Article 105081. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105081>
35. Jiang J., Li R., Yang K., Li Y., Deng L., Che D. Investigation on Pb<sup>2+</sup> adsorption characteristics by AAEMs-rich biochar in aqueous solution: Performance and mechanism. *Environmental Research*. 2023. Vol. 236. Part 1. Article 116731. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116731>
36. Liu Y., Chen Y., Li Y., Chen L., Jiang H., Jiang L., Yan H., Zhao M., Hou S., Zhao C., Chen Y. Elaborating the mechanism of lead adsorption by biochar: Considering the impacts of water-washing and freeze-drying in preparing biochar. *Bioresource Technology*. 2023. Vol. 386. Article 129447. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129447>
37. Mahadevi A.S., Sastry G.N. Cation- $\pi$  Interaction: Its Role and Relevance in Chemistry, Biology, and Material Science. *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. Is. 3. P. 2100–2138. <https://doi.org/10.1021/cr300222d>
38. Guo B.C., Purnell J.W., Castleman Jr. A.W. The clustering reactions of benzene with sodium and lead ions. *Chem. Phys. Letters*. 1990, Vol. 168. Is. 2. P. 155–160. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)85122-S](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)85122-S)

#### REFERENCES:

1. Tiwari, D., Bhunia, H., & Bajpai, P.K. (2018). 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.*, 439, 760–771. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.203>
2. So, S.H., Lee, S., Mun, J., Rho, J., & Park, C.R. (2023). What induces the dense storage of hydrogen of liquid- or solid-like density levels in carbon nanopores with sub-1 nm diameters. *Carbon*, 204, 594–600. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.12.057>
3. Kumar, K.V., Preuss, K., Titirici, M.-M., & Rodríguez-Reinoso, F. (2017). Nanoporous materials for the onboard storage of natural gas. *Chem. Rev.*, 117(3), 1796–1825. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00505>
4. Bora, M., Bhattacharjya, D., & Saikia, B.K. (2021). Coal-derived activated carbon for electrochemical energy storage: status on supercapacitor, Li-Ion battery, and Li-S battery applications. *Energy Fuels*, 35(22), 18285–18307. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02518>
5. Ma, Z., Han, Y., Qi, J., Qu, Z., & Wang, X. (2021). High iodine adsorption by lignin-based hierarchically porous flower-like carbon nanosheets. *Industrial Crops and Products*, 169, 113649. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113649>
6. Malini, K., Selvakumar, D., & Kumar, N.S. (2023). Activated carbon from biomass: Preparation, factors improving basicity and surface properties for enhanced CO<sub>2</sub> capture capacity – A review. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 67, 102318. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102318>
7. 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>
8. Mishra, R.K., Singh, B., & Acharya, B. (2024). A comprehensive review on activated carbon from pyrolysis of lignocellulosic biomass: An application for energy and the environment. *Carbon Resources Conversion*, 7(4), 100228. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2024.100228>
9. Kaur, B., Gupta, R.K., & Bhunia, H. (2019). Chemically activated nanoporous carbon adsorbents from waste plastic for CO<sub>2</sub> capture: Breakthrough adsorption study. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 282, 146–158. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.025>
10. Chaudhary, P., Bansal, S., Sharma, B.B., Saini, S., & Joshi, A. (2024). Waste biomass-derived activated carbons for various energy storage device applications: A review. *J. Energy Storage*, 78, 109996. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109996>
11. Yan, L., & Sorial, G.A. (2011). Chemical activation of bituminous coal for hampering oligomerization of organic contaminants. *J. Hazard. Mater.*, 197, 311–319. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.093>
12. 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. Mater.*, 436, 129174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129174>
13. 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>
14. Zhu, S., Xu, J., Xie, J., Zhang, Z., Ding, Q., & Chen, K. (2024). Ultrafast dyeing wastewater purification by high-performance and reusable lignin-derived activated porous carbon filter. *Separation and Purification Technology*, 349, 127672. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127672>



15. Yoshizawa, N., Maruyama, K., Yamada, Y., Ishikawa, E., Kobayashi, M., Toda, Y., & Shiraishi, M. (2002). XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank. *Fuel*, 81(13), 1717–1722. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00101-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00101-1)
16. Zhao, X.-Y., Huang, S.-S., Cao, J.-P., Xi, S.-C., Wei, X.-Y., Kamamoto, J., & Takarada, T. (2014). KOH activation of a HyperCoal to develop activated carbons for electric double-layer capacitors. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 105, 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.010>
17. Kucherenko, V.A. Tamarkina, Ju.V., & Abakumov, O.O. (2024). Formuvannia mikroporystoi struktury dovhopolumenevoho vuhillia pry luzhnii aktyvatsii. Vplyv temperatury [Formation of long-flame coal microporous structure under alkali activation. Influence of temperature]. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni – Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 15(2), 241–254. <https://doi.org/10.15407/hftp15.02.241>
18. Zhang, X., & Chen, W. (2015) Mechanisms of pore formation on multi-wall carbon nanotubes by KOH activation. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 206, 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.12.002>
19. Tamarkina, Ju.V., Anishchenko, V.M., Red'ko, A.M., & Kucherenko, V.O. (2020). Adsorbtsiini vlastyvoli vykopnogo vuhillia, aktyvovanoho hidroksydom kaliuu. Vplyv stupenia metamorfizmu [Adsorption properties of coals activated with potassium hydroxide. Influence of coal rank]. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni – Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 11(2), 175–189. <https://doi.org/10.15407/hftp11.02.175>
20. Tamarkina, Ju.V., Anishchenko, V.M., Red'ko, A.M., & Kucherenko, V.O. (2022). Aktyvovane luhom vykopne vuhillia. Mikroporysta struktura ta zdatnist adsorbuvaty fenolni spoluky [Alkali activated coals. Microporous structure and capability to adsorb phenol compounds]. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni – Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 13(1) 111–124. <https://doi.org/10.15407/hftp13.01.111>
21. Redko, A.V., Tamarkina, Ju.V., & Kucherenko, V.O. (2024). Nanoporysti materialy z dovhopolumenevoho vuhillia dlia ochyshchennia vody vid barvnyka metylenovoho blakytneho [Nanoporous materials from long-flame coal for purifying water from methylene blue dye]. *Ukrainskyi zhurnal pryrodnychych nauk – Ukrainian Journal of Natural Sciences*, 8, 155–167. <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.8.2024.17>
22. Kucherenko, V.O. Tamarkina, Ju.V., Redko, A.V., & Sabierova, V.O. (2024). Adsorbenty 4-khlorfenolu z dovhopolumenevoho vuhillia, aktyvovanoho hidroksydom kaliuu [Adsorbents of 4-chlorophenol from long-flame coal activated by potassium hydroxide]. *Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2, 47–54. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-153-2-47-54>
23. Biswal, B.K., & Balasubramanian, R. (2023). Use of biochar as a low-cost adsorbent for removal of heavy metals from water and wastewater: A review. *J. Environ. Chem. Eng.*, 11(5), 110986. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110986>
24. 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>
25. 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>
26. Li, M., Zeng, F., Chang, H., Xu, B., & Wang, W. (2013). Aggregate structure evolution of low-rank coals during pyrolysis by in-situ X-ray diffraction. *Int. J. Coal Geol.*, 116–117, 262–269. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.07.008>
27. 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>
28. 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>
29. 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>
30. Redko, A.V., Tamarkina, Ju.V., Redko, A.M., Frolova I.B., & Kucherenko, V.O. (2023). Spriamovanist zmin porystoi struktury i adsorbtsiinoi zdatnosti pry topokhimichnomu okysneni aktyvovanoho luhom vykopnogo vuhillia [Direction of changes in porous structure and adsorption capacity during topochemical oxidation of coal activated by alkali]. *Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2, 127–136. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-147-2-127-136>
31. 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>
32. 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>

33. Asuquo, E., Martin, A., Nzerem, P., Siperstein, F., & Fan, X. (2017). Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. *J. Environ. Chem. Eng.*, 5(1), 679–698. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.043>
34. Qiu, B., Tao, X., Wang, H., Li, W., Ding, X., & Chu, H. (2021). Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 155, 105081. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105081>
35. Jiang, J., Li, R., Yang, K., Li, Y., Deng, L., & Che, D. (2023). Investigation on Pb<sup>2+</sup> adsorption characteristics by AAEMs-rich biochar in aqueous solution: Performance and mechanism. *Environmental Research*, 236(1), 116731. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116731>
36. Liu, Y., Chen, Y., Li, Y., Chen, L., Jiang, H., Jiang, L., Yan, H., Zhao, M., Hou, S., Zhao, C., & Chen, Y. (2023). Elaborating the mechanism of lead adsorption by biochar: Considering the impacts of water-washing and freeze-drying in preparing biochar. *Bioresource Technology*, 386, 129447. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129447>
37. Mahadevi, A.S., & Sastry, G.N. (2013). Cation– $\pi$  Interaction: Its Role and Relevance in Chemistry, Biology, and Material Science. *Chem. Rev.*, 113(3), 2100–2138. <https://doi.org/10.1021/cr300222d>
38. Guo, B.C., Purnell, J.W., & Castleman Jr., A.W. (1990). The clustering reactions of benzene with sodium and lead ions. *Chem. Phys. Letters.*, 168(2), 155–160. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)85122-S](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)85122-S)

Стаття надійшла: 11.07.2025

Прийнято: 11.08.2025

Опубліковано: 10.11.2025