

## АДСОРБЦІЯ ФЕНОЛУ НАНОПОРУВАТИМИ МАТЕРІАЛАМИ З КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ І АНТРАЦИТІВ

Тамаркіна Ю.В., Аніщенко В.М., Фролова І.Б., Редько А.М., Кучеренко В.О.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, відділ хімії вугілля, відділ спектроскопічних досліджень, м Київ, Україна, e-mail: Tamarkina@nas.gov.ua, A.M.Redko@nas.gov.ua

---

Стаття присвячена адсорбції фенолу нанопоруватими матеріалами (НПМ), які отримано лужною активацією викопного вугілля різного ступеня метаморфізму (СМ). НПМ отримували активацією з КОН (800°C, 1 год). За низькотемпературними (77 К) ізотермами адсорбції-десорбції азоту визначено загальний об'єм ( $V_t$ ) і питому поверхню (S) пор, об'єми мікропор ( $V_{mi}$ ) і субнанопор ( $V_{1nm}$ ), а також їх поверхні ( $S_{mi}$ ,  $S_{1nm}$ ). Для НПМ з вугілля низької ( $C^{daf}=80.0\%$ ) і високої СМ ( $C^{daf}=91.2\%$ ) вивчено кінетику та ізотерми адсорбції фенолу (25°C) в розрахунку на  $1\text{ м}^2$  поверхні. Кінетичні залежності апроксимовано моделями псевдо-першого та псевдо-другого порядків. Ізотерми адсорбції розраховано моделями Ленгмюра, Фрейндліха, Темкіна-Пижова та Редліха-Петерсона. Знайдено, що з ростом  $C^{daf}$  (в діапазоні 80.0-95.6%) максимальна адсорбційна ємність НПМ за фенолом ( $A_m$ ) зменшується з 293 мг/г до 141 мг/г, а питома адсорбційна ємність ( $A_s$ ) зростає з  $0.189\text{ мг/м}^2$  до  $0.438\text{ мг/м}^2$ . За моделлю внутрішньочастинкової дифузії визначено, що швидкість поглинання фенолу лімітується транспортом в порувату структуру НПМ. З ростом СМ застосовність кінетичної моделі псевдо-першого порядку поліпшується, а модель псевдо-другого порядку стає менш коректною. Константи швидкості зменшується в 10 разів ( $k_1$ ) та в 28.7 рази ( $k_2$ ). Тобто, в однакових умовах активації утворюються НПМ з поверхнею, адсорбційна активність якої істотно різна і сильно знижується з ростом СМ. Постульовано, що поглинання фенолу визначається: 1)  $\pi$ - $\pi$ -взаємодією електронів фенольного кільця і внутрішньокаркасного графена НПМ, 2) формуванням донорно-акцепторних комплексів фенолу з оксигенними функціональними групами, 3) утворенням водневих зв'язків з ОН-групами фенолу. При адсорбції в субнанопорах домінує  $\pi$ - $\pi$ -взаємодія фенолу з графенами, які просторово розташовані один від одного на відстані менше 1 нм і пов'язані одинарними аріленовими  $C_{ar}$ - $C_{ar}$  зв'язками.

---

**Ключові слова:** вугілля, активація, нанопоруватий матеріал, фенол, адсорбція.

# PHENOL ADSORPTION BY NANOPOROUS MATERIALS FROM COALS AND ANTHRACITES

Tamarkina Yu.V., Anishchenko V.M., Frolova I.B., Red'ko A.M., Kucherenko V.O.

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Department of Coal Chemistry, Department of Spectrochemical Research Kyiv, Ukraine, e-mail: Tamarkina@nas.gov.ua, A.M.Redko@nas.gov.ua

---

The article is devoted to adsorption of phenol by nanoporous materials (NPMs) prepared by alkaline activation (KOH, 800°C, 1 h) of coals with different coal rank (CR). On the basis of low-temperature (77 K) isotherms of nitrogen adsorption-desorption, total volume ( $V_t$ ) and specific surface area ( $S$ ) of pores, volumes of micropores ( $V_{mi}$ ) and subnanopores ( $V_{1nm}$ ) as well as their surfaces ( $S_{mi}$ ,  $S_{1nm}$ ) were determined. The kinetics and isotherms of phenol adsorption (25°C) were studied for low-rank ( $C^{daf}=80.0\%$ ) and high-rank coals ( $C^{daf}=91.2\%$ ). The kinetic curves are approximated by pseudo-first and pseudo-second order models. The adsorption isotherms were fitted by the Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev, and Redlich–Peterson models. Increasing  $C^{daf}$  (in 80.0-95.6% interval) was found to result in a decrease of NPMs maximum phenol adsorption capacity ( $A_m$ ) from 293 mg/g to 141 mg/g and an increase of specific capacity ( $A_s$ ) from 0.189 mg/m<sup>2</sup> to 0.438 mg/m<sup>2</sup>. According to the intra-particle diffusion model, the adsorption rate was limited by transport into NPM porous structures. With the CR growth, the applicability of the pseudo-first order model becomes better, and the pseudo-second order model becomes less correct. The rate constants decrease 10 times ( $k_1$ ) and 28.7 times ( $k_2$ ). Thus, the same conditions of activation result in NPMs with surface of significantly different adsorption activity and it greatly decreases with increasing CR. The phenol adsorption was postulated to be determined by: 1)  $\pi$ - $\pi$ -interaction of phenolic ring electrons and intra-framework graphene of NPMs, 2) formation of phenol donor-acceptor complexes with oxygen functional groups, 3) formation of hydrogen bonds with phenol OH groups. The dominating adsorption in subnanopores is the  $\pi$ - $\pi$ -interaction of phenol with graphenes being spatially located at a distance of less than 1 nm and are rigidly bound by single arylene  $C_{ar}$ - $C_{ar}$  cross-links.

---

**Keywords:** coal, activation, nanoporous material, phenol, adsorption.

Фенол і його похідні є екотоксикантами, які присутні в стічних водах підприємств фармацевтичної і хімічної промисловості [1, 2]. При попаданні в організм викликають дегенерацію білка, ерозію тканин і пошкодження внутрішніх органів [3], що диктує необхідність очищення води від фенольних сполук. Ефективним методом уловлювання фенолу є адсорбція

з використанням нанопористих матеріалів (НПМ), глин, шламів та ін. [1]. Їх адсорбційна ємність по фенолу ( $A_m$ ) варіюється в широких межах, але великі значення ( $A_m \geq 100$  мг/г) характерні для НПМ [1, 4]. Наприклад, значення  $A_m = 240-453$  мг/г показують НПМ, отримані активацією (KOH, 1-2 г/г, 800°C, 1 год) бурого вугілля або окисненого викопного вугілля [5, 6]. Лужна активація кам'яного вугілля і антрацитів також дає НПМ з поверхнею  $\leq 1500$  м<sup>2</sup>/г і високою адсорбційною ємністю по йоду ( $\leq 960$  мг/г) і барвнику метиленовому блакитному ( $\leq 200$  мг/г) [7]. Причому, адсорбційні властивості таких НПМ істотно залежать від ступеня метаморфізму (СМ) вихідного вугілля і властивостей пористої системи.

**Мета дослідження:** визначення адсорбційної активності НПМ з кам'яного вугілля і антрацитів по відношенню до фенолу і оцінка впливу на неї характеристик пористої структури НПМ і СМ вихідного вугілля.

#### **Матеріали і методи дослідження.**

В роботі використано зразки НПМ (табл. 1), які отримано лужною активацією кам'яного вугілля та антрацитів зі зростаючим вмістом вуглецю в діапазоні  $C^{daf} = 70.4-95.6\%$ , що обрано критерієм СМ. Отримані зразки позначено як НПМ(X), де X – індекс вугілля (табл. 1). Характеристики поруватої структури НПМ визначено на основі ізотерм низькотемпературної (77 К) адсорбції – десорбції азоту (прилад Micromeritics ASAP 2020). Загальний об'єм пор  $V_t$  (см<sup>3</sup>/г) визначали за кількістю N<sub>2</sub>, адсорбованого при відносному тиску  $p/p_0 \sim 1,0$ . Об'єми мікропор ( $V_{mi}$ , см<sup>3</sup>/г) і субнанопор ( $V_{1nm}$ , см<sup>3</sup>/г), загальну питому поверхню  $S$  (м<sup>2</sup>/г), а також питомі поверхні субнанопор ( $S_{1nm}$ ) і мікропор ( $S_{mi}$ ) визначали за інтегральними та диференційними залежностями  $V$  і  $S$  від середньої ширини пор ( $W$ , нм), які отримано методом 2D-NLDFT [8]. Вихід і більш детальні характеристики НПМ наведено в роботі [7].

Адсорбційну ємність по фенолу ( $A$ , мг/г) визначали аналогічно методиці [9]. Наважку висушеного при 120±10°C зразка НПМ (0.200 г) поміщали в колбу Ерленмейера, вводили розчин фенолу (100 см<sup>3</sup>) заданої

початкової концентрації ( $C_0=0.001-3.0$  мг/см<sup>3</sup>) і струшували при 25°C (прилад MAXTURDY-45, Daihan Scientific Co). Після закінчення заданого часу суміш фільтрували і вимірювали оптичну щільність розчину при 270 нм (Perkin-Elmer Lambda 20). Концентрацію фенолу визначали порівнянням з калібрувальним графіком. Адсорбційну ємність розраховували за формулою  $A=(C_0-C)\times V/m$ , де  $C_0$  і  $C$  – початкова і кінцева концентрації адсорбата (мг/см<sup>3</sup>),  $V$  – об'єм розчину (100 см<sup>3</sup>),  $m$  – наважка НПМ (г). Кінцева концентрація  $C$  є поточною концентрацією  $C_t$  при заданому часу  $\tau$  (вивчення кінетики адсорбції) або рівноважною концентрацією  $C_e$  (при реєстрації ізотерм адсорбції). Для кожного зразка НПМ визначали максимальну адсорбційну ємність  $A_m=A_e$  (при  $C_0=3.0$  мг/см<sup>3</sup>), питому адсорбційну ємність (ПАЄ) –  $A_S = A_m/S$  (мг/м<sup>2</sup>) і ступінь заповнення (coverage factor – CF [10]) поверхні НПМ молекулами фенолу  $CF = A_S \cdot 10^{-3} \times M^{-1} \times N_A \times S_{\Phi}$ , де  $M$  – молярна маса фенолу (94.11 г/моль),  $N_A$  – число Авогадро,  $S_{\Phi}$  – площа молекули фенолу (0.58 нм  $\times$  0.43 нм [10]). Кінетичні дані апроксимували моделями псевдопершого порядку  $A = A_e [1 - \exp(-k_1 \tau)]$  (I-модель) за умови  $A_{e(\tau)} = A_{e(p)}$ , псевдодругого порядку  $A = k_2 A_e^2 \tau / (1 + k_2 A_e \tau)$  (II-модель) і внутрішньочастинкової дифузії  $A = k_d \tau^{0.5} + C$  (ВД-модель), де  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_d$  – константи;  $C$  – відсічений відрізок вісі ординат  $Y$ , пропорційний товщині приграничного адсорбційного шару. Для розрахунку ізотерм адсорбції використовували моделі Ленгмюра  $A_e = A_L k_L C_e / (1 + k_L C_e)$  (L-модель), Фрейндліха  $A_e = k_F \cdot C_e^{1/n_F}$  (F-модель), Темкіна-Пижова  $A_e = V_{TP} \cdot \ln k_{TP} + V_{TP} \cdot \ln C_e$  (TP-модель) и Редліха–Петерсона  $A_e = A_{RP} C_e / (1 + V_{RP} C_e^g)$  (RP-модель) [11], де  $A_L$  – ємність моношару,  $k_L$  – константа Ленгмюра,  $k_F$  і  $n_F$  – константи Фрейндліха,  $V_{TP}=RT/b$  і  $k_{TP}$  – константи Темкіна-Пижова,  $A_{RP}$ ,  $V_{RP}$  і  $g$  – константи Редліха-Петерсона,  $R$  – універсальна газова стала (8.314 Дж/моль·К),  $T$  – абсолютна температура (К). Апроксимацію ізотерм

виконували мінімізацією нормованого середньоквадратичного відхилення  $\Delta A$  (%). Застосовність моделей оцінювали коефіцієнтами детермінації ( $R^2$ ).

### Результати дослідження.

З ростом СМ вугілля вихід (Y) НПМ збільшується від 49.8% до 82.8% [7] і відповідає рівнянню  $Y=2.151 \cdot C^{daf} - 125.2$  ( $R^2=0.953$ ). Загальний об'єм пор  $V_t$  і питома поверхня  $S$  зменшується при переході від НПМ(Д) до НПМ( $A_5$ ) і теж саме прослідковується для параметрів  $V_{1nm}$ ,  $V_{mi}$ ,  $S_{1nm}$  і  $S_{mi}$  (табл. 1). Погіршення характеристик пористої структури НПМ з ростом СМ обумовлене зменшенням активуєності зразків викопного вугілля, тобто його здатності утворювати пористі матеріали в умовах лужної активації.

Таблиця 1. Характеристики пористості і адсорбційної активності НПМ.

Вугілля		Нанопоруватий матеріал (НПМ)							
Індекс	$C^{daf}$ , %	$V_t$ , см <sup>3</sup> /Г	$V_{mi}$ , см <sup>3</sup> /Г	$S$ , м <sup>2</sup> /Г	$S_{1nm}$ , м <sup>2</sup> /Г	$S_{mi}$ , м <sup>2</sup> /Г	$A_m$ , мг/Г	$A_s$ , мг/м <sup>2</sup>	CF, %
Д	80.0	0.593	0.510	1547	1401	1535	293	0.189	30.2
Г <sub>1</sub>	81.0	0.566	0.481	1488	1362	1468	289	0.194	31.0
Г <sub>2</sub>	83.5	0.520	0.430	1345	1255	1323	268	0.199	31.8
Ж	85.0	0.564	0.489	1486	1366	1471	277	0.186	29.8
К <sub>1</sub>	86.4	0.519	0.457	1354	1238	1343	261	0.193	30.8
К <sub>2</sub>	88.6	0.495	0.427	1142	1054	1132	240	0.210	33.5
ОС <sub>1</sub>	89.4	0.484	0.416	1196	1095	1188	261	0.218	34.8
ОС <sub>3</sub>	90.8	0.448	0.393	1009	910	1001	235	0.233	37.2
Т	91.2	0.393	0.355	1083	1013	1076	243	0.224	35.8
А	93.3	0.307	0.251	681	511	659	203	0.298	47.6
А <sub>5</sub>	95.6	0.229	0.169	322	77	305	141	0.438	69.9

Максимальна адсорбційна ємність за фенолом  $A_m$  знижується з 293 мг/г до 141 мг/г (табл. 1), а ПАЄ ( $A_s$ ) мало змінюється у зразків НПМ(Д) - НПМ(К<sub>2</sub>), але істотно зростає з підвищенням СМ в діапазоні  $C^{daf}=86.4-95.6\%$  (табл. 1).

З плином часу ПАЄ зростає з виходом на плато і приблизно через 3 год досягає рівноважних значень, що показано на прикладі НПМ з вугілля Д і Т (рис. 1А). Параметри кінетичних моделей наведені в табл. 2; характеристики НПМ з бурого вугілля наведено для порівняння.

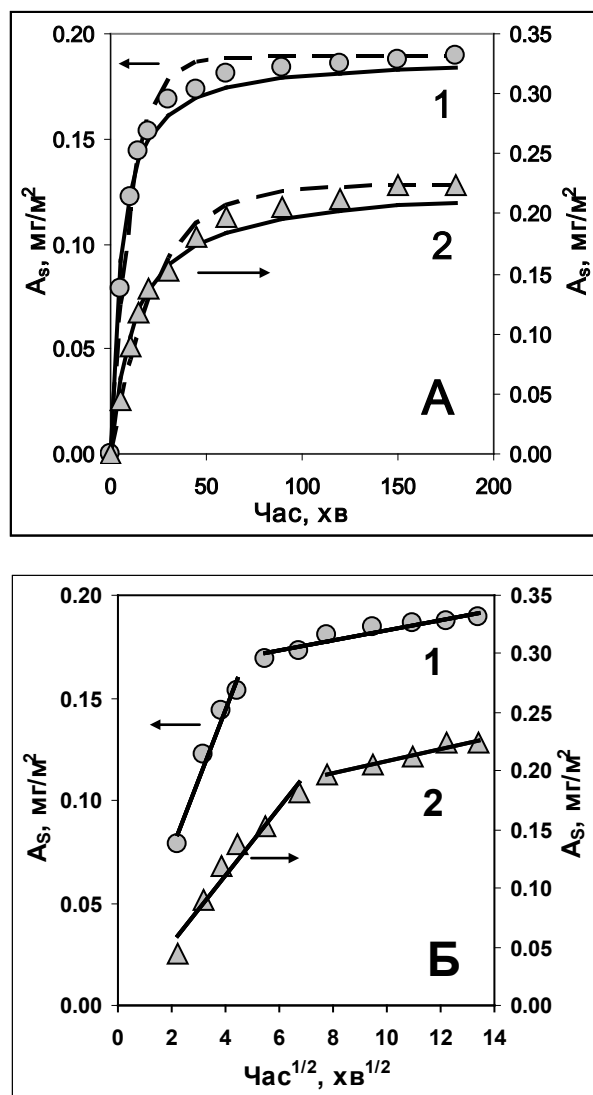


Рисунок 1. Кінетика адсорбції фенолу (А) і модель внутрішньочастинкової дифузії (Б): 1 - НПМ (Д); 2 - НПМ (Т); для А: пунктирна лінія - модель I, суцільна лінія-модель II.

Коефіцієнти детермінації  $R^2$  показують (табл. 2), що в ряду зразків від НПМ (БВ) до НПМ( $A_5$ ) застосовність кінетичної моделі псевдо-першого порядку поліпшується, а модель псевдо-другого порядку стає менш коректною. В цьому ж ряду константа швидкості  $k_1$  зменшується приблизно в 10 разів, а константа  $k_2$  – в 29 разів. Тобто, зростання СМ вихідного вугілля викликає істотне зниження швидкості адсорбції фенолу зразками НПМ.

Таблиця 2. Параметри кінетичних моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядку адсорбції фенолу зразками НПМ ( $C_0=3.0$  мг/см<sup>3</sup>).

Параметр	НПМ(БВ)	НПМ(Д)	НПМ(Т)	НПМ( $A_5$ )
Модель псевдо-першого порядку				
$k_1 \cdot 10^{-2}$ , хв <sup>-1</sup>	24.7±2.3	9.4±0.5	4.30±0.24	2.39±0.13
$R^2$	0.888	0.957	0.973	0.983
Модель псевдодругого порядку				
$k_2$ , м <sup>2</sup> ·мг <sup>-1</sup> ·хв <sup>-1</sup>	2.47±0.16	1.00±0.08	0.346±0.031	0.086±0.016
$R^2$	0.974	0.963	0.961	0.920

Таким чином, в строго однакових умовах лужної активації з КОН утворюються пористі матеріали з поверхнею, адсорбційна активність якої істотно різна і сильно знижується з ростом СМ вихідного вугілля.

Застосування ВД-моделі показує дві лінійних ділянки на залежностях  $A$  від  $\tau^{1/2}$  (рис. 1Б). Перші ділянки зазвичай відносять до дифузії фенолу в пористу систему з константами  $k_{d1}$ , які для НПМ (Д), НПМ (Т) і НПМ ( $A_5$ ) передаються рядом наступних значень (мг·м<sup>-2</sup>·хв<sup>-0.5</sup>): 0.0340; 0.0293; 0.0512. Величини відсічених відрізків  $C$  малі, тобто швидкість адсорбції фенолу лімітується внутрішньочастинковою дифузією. Другі лінійні ділянки можна віднести до дифузії в мікропористу систему. Тут значення  $k_{d2}$  істотно нижче, збільшуються з ростом СМ і передаються рядом (мг·м<sup>-2</sup>·хв<sup>-0.5</sup>): 0.0025; 0.0051; 0.0192. Співвідношення  $k_{d1}/k_{d2}$  знижується як  $13.7 > 5.7 > 2.7$ , тобто у

НПМ з високометаморфізованого вугілля відмінності в швидкостях адсорбції фенолу на початкових та завершальних стадіях нівелюються.

Застосування моделей ізотерм адсорбції оцінено за даними таблиці 3. Модель Ленгмюра виходить з хімічної однорідності поверхні і відповідності максимальної ємності насиченому моношару молекул фенолу. Вона добре описує ізотерми НПМ(Д) і НПМ(Т), але для буровугільного НПМ придатна погано. Модель Фрейндліха передбачає багатошарову адсорбцію на хімічно неоднорідній поверхні і для НПМ(Д) і НПМ(Т) дає найменші величини  $R^2$ . Експериментально отримані значення  $n_F=2.59-3.75$  вказують на фізичну адсорбцію фенолу.

ТР-модель враховує ефект взаємодії молекул адсорбата, добре описує ізотерми НПМ(Д) і НПМ(Т) ( $R^2=0.997$ ) і показує близькі значення констант  $k_{TR}$  і  $B$ . РР-модель передбачає відхилення від ідеальної моделі мономолекулярної адсорбції, на що вказує відхилення коефіцієнта  $g$  від одиниці ( $0 < g < 1$ ). Порівняння параметрів різних адсорбційних моделей (табл. 3) показує, що ізотерми адсорбції фенолу кам'яновугільними НПМ добре описуються моделями Ленгмюра і Редліха-Петерсона.

Таблиця 3. Параметри моделей ізотерм адсорбції фенолу зразками НПМ(БВ), НПМ(Д) и НПМ(Т).

Модель	Параметр	НПМ(БВ)	НПМ(Д)	НПМ(Т)
L-модель	$A_L, \text{мг}\cdot\text{м}^{-2}$	$0.202\pm 0.010$	$0.229\pm 0.003$	$0.271\pm 0.003$
	$k_L \times 10^3, \text{дм}^3\cdot\text{мг}^{-1}$	$10.2\pm 0.26$	$2.23\pm 0.08$	$2.14\pm 0.08$
	$\Delta A_e, \%$	46.4	3.2	2.0
	$R^2$	0.921	0.996	0.997
F-модель	$k_F \times 10^3, \text{мг}\cdot\text{м}^{-2}$	$28.9\pm 2.3$	$10.9\pm 1.7$	$12.2\pm 2.2$
	$n_F$	$3.75\pm 0.17$	$2.64\pm 0.15$	$2.59\pm 0.17$
	$\Delta A_e, \%$	18.2	10.0	11.4



	$R^2$	0.983	0.971	0.969
ТР-модель	$k_{TP} \times 10^2, \text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1}$	116±31	2.27±0.14	2.11±0.10
	$B \times 10^3$	25.1±1.2	49.5±1.0	59.6±0.9
	$\Delta A_e, \%$	27.1	3.3	2.0
	$R^2$	0.958	0.995	0.997
РР-модель	$A_{RP} \times 10^3, \text{дм}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	35±14	0.57±0.04	0.65±0.05
	$B_{RP} \times 10^3, (\text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1})^{-g}$	970±450	3.9±1.4	3.8±1.3
	$g$	0.767±0.014	0.943±0.035	0.942±0.034
	$\Delta A_e, \%$	6.5	2.4	1.6
	$R^2$	0.990	0.998	0.998

Питома ємність  $A_S$ , яка характеризує адсорбційну здатність поверхні НПМ, мало змінюється в діапазоні  $C^{\text{daf}}=80-88\%$ , але помітно збільшується в інтервалі  $C^{\text{daf}}=88-96\%$  при переході до антрацитових НПМ (рис. 2, лінія 1).

Найбільш метаморфізоване вугілля – антрацит  $A_5$  трансформується в НПМ з відносно невеликою питомою поверхнею, найменшою ємністю за фенолом  $A_m=141 \text{ мг/г}$  (табл. 1), але підвищеною (в 1.5-2.0 рази) концентрацією поверхневих адсорбційних центрів.

Це забезпечує більш високу ступінь заповнення поверхні фенолом ( $CF \approx 70\%$ ). Залежність  $A_S$  від питомої поверхні НПМ (рис. 2, лінія 2) показує монотонне зниження адсорбційної активності відповідно до степеневою залежністю  $A_S=10.729 \cdot S^{-0.5532}$  ( $R^2 = 0.992$ ). Характер залежностей параметру  $A_S$  від питомої поверхні мікропор  $S_{mi}$  і субнанопоп  $S_{1nm}$  аналогічний:  $A_S=9.541 \cdot (S_{mi})^{-0.5376}$  ( $R^2 = 0.993$ ) і  $A_S=1.666 \cdot (S_{1nm})^{-0.296}$  ( $R^2 = 0.954$ ). Можна зробити висновок, що фенол однаково адсорбується на поверхні пор будь-якого діаметру.

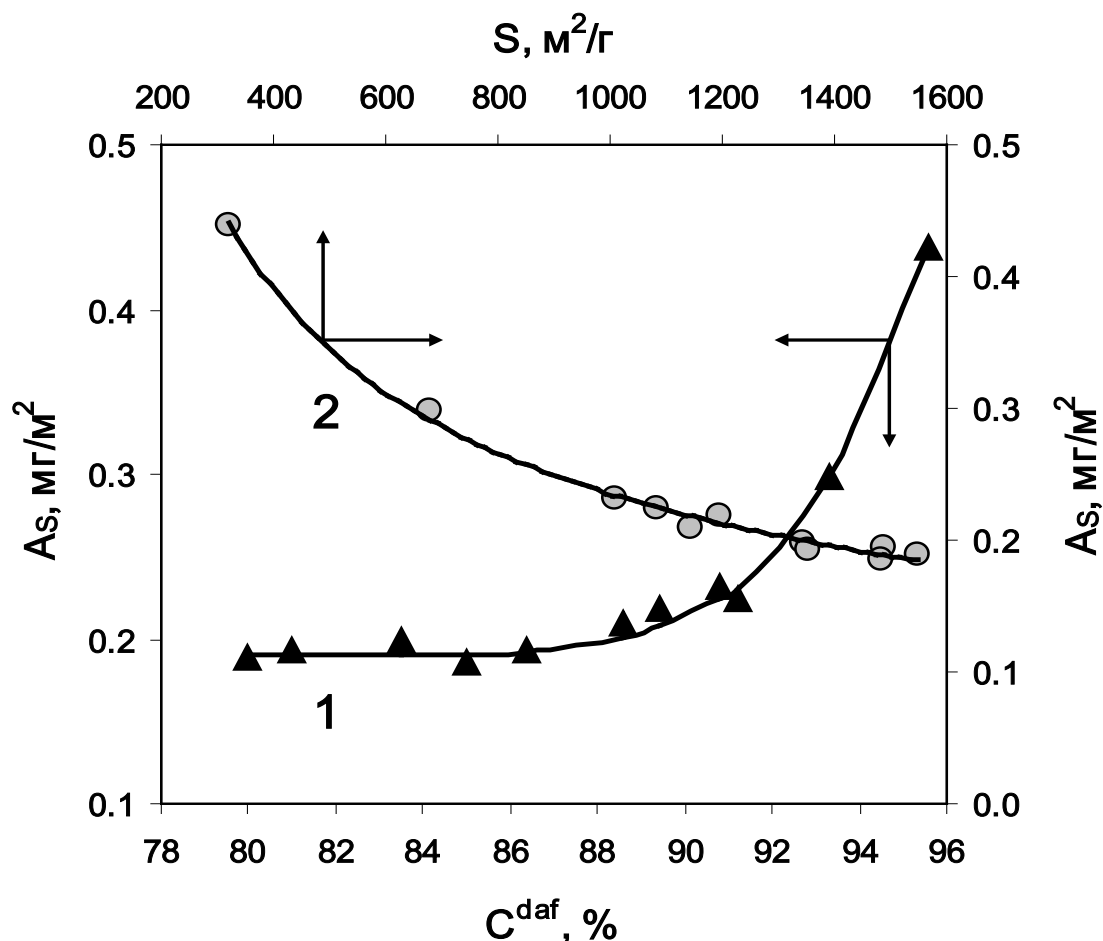


Рисунок 2. Залежності питомої адсорбційної ємності по фенолу  $A_s$  від вмісту вуглецю вихідного вугілля (1) і питомої поверхні НПМ (2).

Поглинання фенолу зразками НПМ визначають наступні основні процеси: 1)  $\pi$ - $\pi$ -взаємодія електронів фенольного кільця і внутрішньокаркасного графену, 2) формування електронно-донорно-акцепторних комплексів фенолу з оксигенними групами, 3) утворення водневих зв'язків з ОН групами фенолу [12]. Можна постулювати, що адсорбція фенолу на НПМ включає всі перераховані вище процеси, але їх вклад змінюється з ростом СМ вугілля. При адсорбції фенолу в субнанопорах домінуючим процесом можна вважати  $\pi$ - $\pi$ -взаємодію з графенами, які просторово розташовані на відстані менше 1 нм один від одного і жорстко пов'язані одинарними аріленовими  $C_{ar}$ - $C_{ar}$  зв'язками [13].

## Висновки.

1. Вміст вуглецю викопного вугілля ( $C^{daf}$ ) визначає характеристики пористої структури і адсорбційні властивості нанопористих матеріалів (НПМ), що утворюються при термопрограмованій активації з КОН ( $800^{\circ}\text{C}$ ).

2. Збільшення  $C^{daf}$  в діапазоні 80.0-95.6% знижує максимальну адсорбційну ємність за фенолом НПМ з 293 мг/г до 141 мг/г, але збільшує питому ємність з  $0.189\text{ мг/м}^2$  до  $0.438\text{ мг/м}^2$ , особливо в інтервалі  $C^{daf} > 88\%$ .

3. З ростом СМ застосовність кінетичної моделі псевдо-першого порядку поліпшується, а модель псевдо-другого порядку стає менш коректною. Константи швидкості зменшуються в 10 разів ( $k_1$ ) та в 28.7 разів ( $k_2$ ). Ізотерми адсорбції фенолу найкращим чином описуються моделлю Редліха–Петерсона.

4. З ростом площі поверхні НПМ питома ємність  $A_S$  знижується відповідно до рівняння  $A_S = 10.729 \cdot S^{-0.5532}$  ( $R^2 = 0.992$ ). Характер залежностей  $A_S$  від  $S_{mi}$  і  $S_{1nm}$  аналогічний, так що фенол однаково адсорбується на поверхні пор будь-якого діаметру.

5. При адсорбції в субнанопорах домінує  $\pi$ - $\pi$ -взаємодія фенолу з графенами, які просторово розташовані один від одного на відстані менше 1 нм і жорстко пов'язані одинарними аріленовими  $C_{ar}$ - $C_{ar}$  зв'язками.

## Список літератури.

1. Juang R.-S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review // J. Environm. Management. 2009. Vol. 90. Is. 3. P. 1336-1349. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.09.003
2. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water / V.S. Tran, H.H. Ngo, W. Guo, J. Zhang, S. Liang,

- C. Ton-That, X. Zhang // *Bioresource Technology*. 2015. Vol. 182. P. 353-363. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.02.003
3. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. В трех томах. Том 1. Органические вещества. Под ред. Н.В. Лазарева и Э.Н. Левиной. Л.: Химия. 1976. 592 с.
  4. Bansal R.C., Goyal M. Activated carbon adsorption. Tayler&Francis Group: Boca Raton, 2005. 472 p.
  5. Phenol adsorption on active carbons prepared under thermolysis of brown coal with potassium hydroxide / L.N. Isaeva, Y.V. Tamarkina, D.V. Bovan, V.A. Kucherenko, // *SibFU Journal*. 2009. Vol. 2. Is. 1. P.25-32. DOI: <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/1301>
  6. Fedorova N.I., Manina T.S., Ismagilov Z.R. Adsorption of phenol by carbon sorbents based on oxidized coals // *Solid Fuel Chem*. 2015. Vol. 49. Is. 1. P. 30-35. DOI: 10.3103/S0361521915010048
  7. Адсорбційні властивості викопного вугілля, активованого гідроксидом калію / Ю.В. Тамаркіна, В.М. Аніщенко, А.М. Редько, В.О. Кучеренко // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2020. Т. 11. № 2. С. 175-189. DOI: 10.15407/hftp11.02.175
  8. 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. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.12.011
  9. Lorenc-Grabowska E., Rutkowski P High basicity adsorbents from solid residue of cellulose and synthetic polymer co-pyrolysis for phenol removal: Kinetics and mechanism // *Appl. Surf. Sci*. 2014. Vol. 316. P. 435-442. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.08.024

10. Significance of microporosity on the interaction of phenol with porous graphitic carbon / P. Hadi, K.Y. Yeung, J. Barford, K.J. An, G. McKay // Chem. Eng. J. 2015. Vol. 269. P.20-26. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.090
11. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review / M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana // J. Hazard. Mater. 2020. Vol. 393. Article 122383. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383
12. Nitrogen-doped hierarchical porous biochar derived from corn stalks for phenol-enhanced adsorption // Y. Li, B. Xing, X. Wang, K. Wang, L. Zhu, S. Wang // Energy Fuels. 2019. Vol. 33. Is. 12. P. 12459-12468.  
  
DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b02924
13. Kucherenko V.A., Tamarkina Yu.V., Sabierova V.A. Formation of the porous structure of fossil coals upon alkaline activation with thermal shock // Solid Fuel Chem. 2020. Vol. 54. Is. 2. P. 79-86.  
  
DOI: 10.3103/S0361521920020068