

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ АКТИВОВАНИМ ВУГІЛЛЯМ

Бордун І.М.¹, Пташник В.В.¹, Чумакевич В.О.¹, Машков О.А.²

¹Національний університет «Львівська політехніка»
вул. Степана Бандери, 12, 79013, м. Львів
chumakevich@ukr.net

²Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління
вул. Митрополита Липківського, 35, 03036, м. Київ
mashkov_oleg_52@ukr.net

Методом спектрофотометричного аналізу досліджено адсорбцію барвників метиленового синього, бромтимолового синього й індигокарміну активованим вугіллям. Отримані ізотерми адсорбції промодельовано рівняннями Ленгмюра й Дубініна-Радушкевича. Установлено на основі аналізу результатів моделювання, що наявність мезопор у вуглецевому матеріалі поряд із розвинутою мікропористою структурою сприяє підвищенню адсорбційної здатності вугілля у водних розчинах, особливо при адсорбції великих молекул. Існування мезопор дозволяє адсорбатам отримати доступ усередину мікропор, які містять адсорбційні центри, що мають більш високу енергію для адсорбції. Це підтверджується великими значеннями як константи рівноваги, так і значеннями адсорбційної енергії, визначеними з рівнянь Ленгмюра й Дубініна-Радушкевича відповідно. *Ключові слова:* активоване вугілля, барвники, адсорбція, спектрофотометричний аналіз, мезопори.

Исследование адсорбции органических красителей активированным углем. Бордун И.М., Пташник В.В., Чумакевич В.А., Машков О.А. Методом спектрофотометрического анализа исследована адсорбция красителей метиленового синего, бромтимолового синего и индигокармина активированным углем. Полученные изотермы адсорбции промоделированы уравнениями Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича. Установлено на основе анализа результатов моделирования, что наличие мезопор в угольном материале совместно с развитой микропористой структурой способствует повышению адсорбционной способности угля в водных растворах, особенно при адсорбции больших молекул. Существование мезопор позволяет адсорбатам получить доступ в середину микропор, которые содержат адсорбционные центры с более высокой энергией для адсорбции. Это подтверждается большими значениями как константы равновесия, так и значениями адсорбционной энергии, определенными из уравнений Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича соответственно. *Ключевые слова:* активированный уголь, красители, адсорбция, спектрофотометрический анализ, мезопоры.

Investigation of organic dyes adsorption on activated carbon. Bordun I.M., Ptashnyk V.V., Chumakevych V.O., Mashkov O.A. The adsorption of methylene blue, bromotymol blue and indigo carmine by activated carbon was investigated by spectrophotometric analysis method. Obtained adsorption isotherms were modeled by Langmuir and Dubinin-Radushkevich equations. Based on the analysis of the modeling results, it was established that the presence of mesopores in activated carbon material along with the developed microporous structure contributes to an increase in the adsorption capacity of carbon in aqueous solutions, especially in cases of large molecules adsorption. The existence of a mesopores allows adsorbates to gain access to micropores that contain adsorption centers with higher energy for adsorption. This is confirmed by the large values of both the equilibrium constant and the values of the adsorption energy determined from the Langmuir and Dubinin-Radushkevich equations, respectively. *Key words:* activated carbon, dye, adsorption, spectrophotometric analysis, mesopores.

Постановка проблеми. Нині вуглецеві матеріали, серед яких важливе місце займає активоване вугілля (далі – АВ), завдяки розвинутій пористій структурі й значній питомій поверхні знаходять широке використання в різних галузях. Найбільш широко АВ застосовується для вирішення екологічних проблем, зокрема в якості високоєфективного сорбенту для очищення рідин і газів від різних забруднюючих домішок, очищення водою і повітря. Однак Україна змушена імпортувати активоване вугілля та різноманітні фільтраційні суміші. Крім того, різні види вугілля та способи його активації дозволяють отримати сорбент зі специфічними властивостями. В Україні чимало сировини, придатної для виробництва активованого вугілля (відходи

сільськогосподарської та деревообробної галузі), просто гниє, що створює низку додаткових екологічних проблем. Однією з причин, що сповільнює виробництво вітчизняного активованого вугілля, є роздрібненість сировинних ресурсів і відсутність ефективних способів контролю параметрів готової продукції, придатних для реалізації на невеликих підприємствах [1–4].

Актуальність дослідження. Отже, розроблення ефективних методик вивчення синтезованого вугілля дозволить модифікувати технологію та запропонувати нові галузі використання готового продукту

Зв'язок авторського доробку із важливими науковими та практичними завданнями. Характер і глибина протікання адсорбційних процесів визнача-

ються величиною, хімічним складом і структурними особливостями вуглецевої поверхні. Основними характеристиками дисперсних вуглецевих матеріалів є питома поверхня і вміст поверхневих функціональних груп кислотного й основного характеру. Пориста структура сорбентів є особливо важливим чинником. Припустимо, що найменший розмір адсорбованої молекули не перевищує ширини щілиноподібної мікропори. Оскільки мікропори АВ формуються під час вигорання високодисперсних кристалітів, які хаотично розміщені в гранулі вихідного карбонізованого матеріалу, стінки зв'язаних між собою мікропор не можуть знаходитися в одній площині. Тому адсорбована молекула може проникнути в другу мікропору тільки в разі, якщо розмір пори дозволяє їй змінити свою орієнтацію так, щоб довша вісь молекули розміщувалася перпендикулярно до перерізу входу в другу мікропору [5]. Отже, мікропори, розміри яких менші від молекул розчинених речовин, не можуть брати участь у процесі адсорбції, і тому під час адсорбції великих молекул органічних речовин (наприклад, під час адсорбції ПАР, барвників або полімерів) є пасивною частиною пористої структури, тоді як під час адсорбції відносно невеликих молекул об'єм мікропор становить основну частину адсорбційного об'єму пор адсорбента. У зв'язку із цим вивчення морфології поверхні й пористої структури АВ є особливо актуальним для прогнозування ефективності їх практичного використання.

Однак точне кількісне визначення багатьох параметрів АВ пов'язане з низкою труднощів. Наприклад, одним із найоб'єктивніших методів визначення питомої поверхні порошоків є метод низькотемпературної адсорбції азоту чи інертних газів (метод БЕТ), однак цей метод тривалий, трудомісткий і вимагає досить складного апаратного забезпечення. Метод повітропроникності є більш швидким, простішим із технічного погляду, але дозволяє визначити лише величину так званої «зовнішньої» питомої поверхні, яка є істотно меншою порівняно з її істинним значенням. Із погляду об'єктивності одержуваних результатів і простоти реалізації методики вимірювань викликає інтерес дослідження поверхні дисперсних матеріалів, що базується на застосуванні адсорбції з розчинів різних органічних речовин [6]. У якості адсорбатів найчастіше використовують барвники, які мають інтенсивні смуги поглинання в ультрафіолетовій і видимій областях спектра. Величину адсорбції визначають за допомогою спектрофотометричного вимірювання, за зміною концентрації барвника в розчині після досягнення адсорбційної рівноваги. Однак у деяких випадках однозначна інтерпретація отриманих результатів істотно ускладнюється, оскільки величина адсорбції барвника на твердій поверхні залежить як від величини цієї поверхні, так і від її хімічного складу – природи і вмісту поверхневих функціональних груп [7].

Новизна. Порівняння даних адсорбції різних барвників можна використати для якісної характеристики активних центрів на поверхні вуглецевих матеріалів, визначення величини питомої поверхні й особливостей пористої структури. Однак наявні дані щодо адсорбції барвників мають суперечливий характер, що не дозволяє використовувати їх для однозначної інтерпретації фізико-хімічного стану вуглецевої поверхні. Тому в роботі проведено аналіз експериментальних результатів із визначення адсорбційних властивостей трьох видів АВ щодо різних барвників і оцінено застосовність відповідних теоретичних моделей.

Виклад основного матеріалу. Методика експерименту. Як вихідну сировину для піролізу використано березову стружку. Спочатку стружку механічно подрібнювали до розміру частинок у 5–10 мм. Далі її промивали в дистильованій воді кімнатної температури до візуально чистого зливу. Висушували в сушильній шафі в повітряній атмосфері за температури 100...110°C до постійної маси. Піроліз сировини проводили в сталевому тиглі, розташованому в трубчастому реакторі. І тигель, і реактор виготовлено з неіржавіючої сталі марки Х18Н10Т. Активація відбувалася за допомогою водяної пари, носієм якої був аргон. Тривалість активації становила 2 години за температури $800 \pm 5^\circ\text{C}$. Одержане АВ, яке в подальшому описано як САВ, промивали гарячою дистильованою водою з постійним перемішуванням і висушували в повітряній атмосфері.

Після цього вугілля подрібнювали механічним способом у кульовому млині й просівали через набір сит за допомогою просівної машини. Відібрані фракції різних розмірів використовували для подальших досліджень адсорбційних властивостей.

Параметри пористої структури синтезованого САВ (питома площа поверхні, загальний об'єм пор, об'єм мікропор, середній діаметр пор) визначали за допомогою ізотермічної адсорбції/десорбції азоту за температури кипіння ($T = -196^\circ\text{C}$) із використанням автоматизованого аналізатора Quantachrome Autosorb (Nova 2200e) (табл. 1). Перед вимірюванням проводилася попередня дегазация зразків матеріалів у вакуумі за температури 180°C упродовж 20 годин.

Крім САВ, для дослідження використовували й АВ промислового виробництва марок Norit DLC 30 Super і Norit DLC 30 Supra. Виміряні аналогічно до САВ параметри цього вугілля також наведені в табл. 1.

Визначення водневого показника рН водної витяжки вугілля проводилося за методикою, описаною у [8] для деревного вугілля. У роботі для вимірювання рН було використано рН-метр марки рН-301. Установлено, що всі види досліджуваного АВ мають основні властивості поверхні, оскільки синтезоване САВ дає рН 9,3, Norit DLC 30 Super – рН 8,6, а Norit DLC 30 Supra – рН 8,9.

Частку гідрофільних пор визначали за кількістю поглинутої води зразком, виготовленим з АВ, після довготривалого вимочування. Загальний об'єм доступних для рідини пор визначали після вимочування в гептані, який добре змочує поверхню АВ. Розрахунок гідрофільно-гідрофобних властивостей здійснено за методикою [9]. Результати вимірювань і розрахунків наведені в табл. 2.

З аналізу табл. 2 видно, що вугілля Norit DLC 30 Super має найбільшу гідрофільність, що опосередковано узгоджується з найменшим показником рН водної витяжки, оскільки більша кількість кисневмісних груп на поверхні вугілля збільшує його гідрофільність.

Для дослідження використано низку барвників: метиленовий синій, бромтимоловий синій водорозчинний та індигокармін. Різноманіття властивостей цих барвників дозволило забезпечити взаємодію з досить широким спектром кислотно-основних центрів на поверхні активованого вугілля, оскільки метиленовий синій має $pK_a = 4,8$, бромтимоловий синій – $pK_a = 7,1$, індигокармін – $pK_a = 12,8$. З усіх барвників готувалися водні розчини з різними концентраціями. Забарвлення розчинів барвників

сильно залежить від значення рН, тому для контролю цього показника використано рН-метр рН-301.

Дослідження адсорбції барвників проведено за спектрофотометричною методикою з використанням однопроменевого спектрофотометра СФ-46. Для дослідження використано кювети з довжиною оптичного ходу 10 мм. Також необхідно мінімізувати негативний вплив на кінцеве визначення концентрації барвника частинок вугілля, які є додатковими розсіювальними центрами та разом із розчином барвників утворюють досліджувану суспензію. Тому було проведено додаткове розділення суспензії шляхом центрифугування протягом 10 хв у центрифугу ОПн-8 із частотою 8000 об/хв.

Результати й обговорення. Вибрані для досліджень барвники характеризуються максимумами оптичного поглинання в області 600–700 нм. Однак максимумами поглинання метиленового синього можуть мати різну інтенсивність, яка залежить від концентрації. Максимум при 612–614 нм відповідає димерній формі молекул метиленового синього, а при 660–668 нм – мономерній формі [10]. Отримані спектральні залежності оптичної густини D розчинів барвників із різною концентрацією в

Таблиця 1

Параметри пористої структури досліджуваного АВ

Активоване вугілля	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2\text{г}^{-1}$	V_{total} , $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	V_{micro} , $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	Середній діаметр пор, нм
СAB	699	0,45	0,279	3,14
Norit DLC 30 Super	1580	0,823	0,623	2,08
Norit DLC 30 Supra	1865	0,865	0,73	1,86

Таблиця 2

Гідрофільно-гідрофобні властивості досліджуваного АВ

Вид АВ	Заповнення вільного простору гептаном, %	Заповнення вільного простору водою, %	Гідрофільні пори, %	Гідрофобні пори, %
СAB	69	39	57	43
Norit DLC 30 Super	87	71	81	19
Norit DLC 30 Supra	80	62	77	23

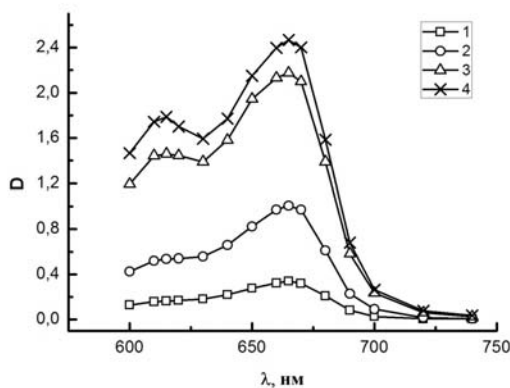


Рис. 1. Спектральні залежності оптичної густини розчинів метиленового синього з концентрацією $0,5 \cdot 10^{-5}$ М (1), $1,5 \cdot 10^{-5}$ М (2), $3,5 \cdot 10^{-5}$ М (3), $5 \cdot 10^{-5}$ М (4)

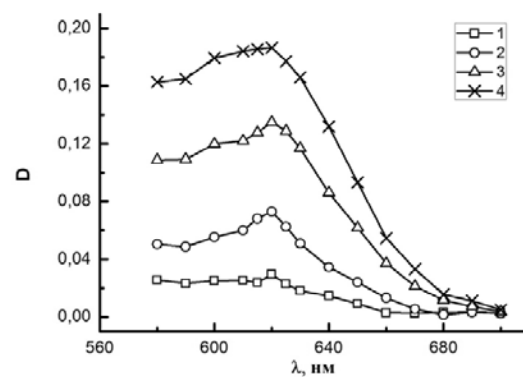


Рис. 2. Спектральні залежності оптичної густини розчинів бромтимолового синього з концентрацією $1,5 \cdot 10^{-4}$ М (1), $2,5 \cdot 10^{-4}$ М (2), $4,5 \cdot 10^{-4}$ М (3), $6 \cdot 10^{-4}$ М (4)

досліджуваному діапазоні довжин хвиль наведено на рис. 1–3.

Як видно з наведених залежностей, максимуми поглинання для досліджуваних розчинів барвників знаходяться за таких довжин хвиль: метиленовий синій – 665 нм, бромтимоловий синій – 620 нм, індигокармін – 615 нм, що відповідає даним [11]. На основі цих результатів для кожного з барвників проведено побудову калібрувального графіка залежності оптичної густини від концентрації барвників у досліджуваному розчині при довжині хвилі, що відповідають максимуму поглинання.

Величину адсорбції кожного барвника розраховували за різницею концентрацій до й після контакту з вугільним адсорбентом упродовж 24 год. за постійного перемішування. Знаючи початкову концентрацію C_0 , рівноважну залишкову концентрацію розчину C_e , об'єм розчину V і масу адсорбента m , можна обчислити адсорбовану кількість речовини. Величина адсорбції розраховувалася за формулою [12]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

де q_e – кількість адсорбату на вугіллі при рівновазі, ммоль/г;

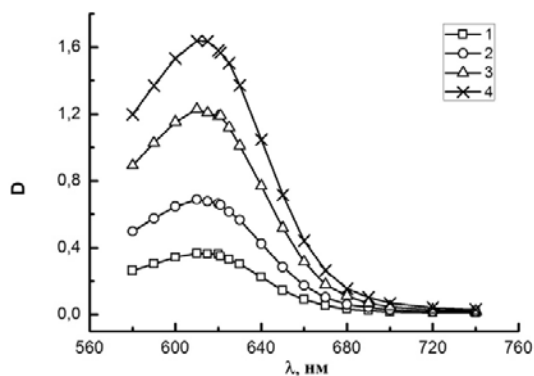


Рис. 3. Спектральні залежності оптичної густини розчинів індигокарміну з концентрацією $0,3 \cdot 10^{-4}$ М (1), $0,6 \cdot 10^{-4}$ М (2), $1,2 \cdot 10^{-4}$ М (3), $1,5 \cdot 10^{-4}$ М (4)

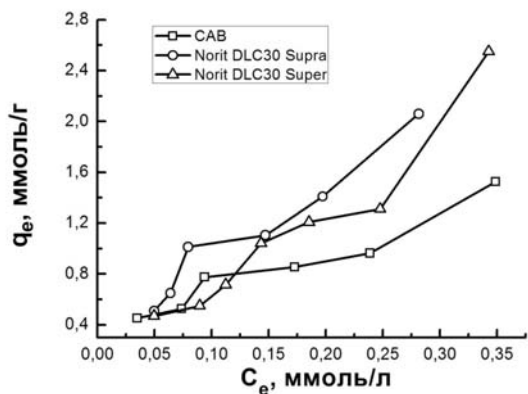


Рис. 5. Ізотерми адсорбції бромтимолового синього

C_0 – початкова концентрація вихідного розчину, ммоль/л;

C_e – залишкова концентрація рівноважного розчину, ммоль/л;

V – об'єм водного розчину, л;

m – кількість вуглецю, який було використано, г.

На основі отриманих величин адсорбції побудовано функціональні залежності $q_e = f(C_e)$, тобто ізотерми адсорбції, які наведено на рис. 4 – рис. 6.

Як видно із цих рисунків, характер зміни адсорбційної ємності суттєво залежить від використаного діапазону концентрацій. Тому аналіз цих кривих не дозволяє однозначно встановити матеріал із найкращими адсорбційними властивостями. Також раніше зазначалося, що площа поверхні за BET для адсорбентів є важливим фактором під час визначення адсорбційної здатності [13]. Питому поверхню вугілля Norit Super є значно більшою за питому поверхню вугіллям CAB, а вугілля Norit Supra дещо переважає вугілля Norit Super за цим показником, однак з отриманих ізотерм важко судити про тенденцію змін адсорбційних властивостей. Очевидно, що поряд із площею поверхні за BET адсорбційна здатність визначається й пористістю вуглецю.

Прийнято вважати, що в мікропорах знаходяться адсорбційні центри для водних розчинів, тоді як

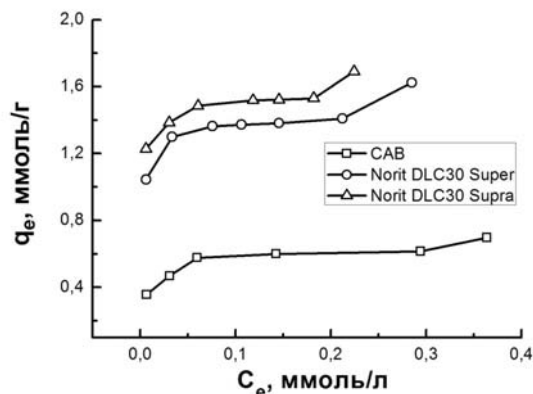


Рис. 4. Ізотерми адсорбції метиленового синього

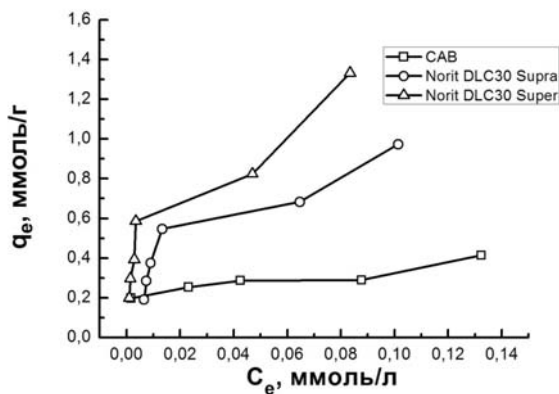


Рис. 6. Ізотерми адсорбції індигокарміну

у мезопорах спостерігається тільки слабка адсорбція [14]. Таким чином, адсорбція на АВ буде проходити через послідовність кроків дифузії в мезопорах, а потім – у мікропорах. Наші дослідження гідрофільності показали, що поверхня мікропор не може бути повністю використана для адсорбції (табл. 2). Крім того, покриття поверхні мікропор може залежати від довжини дифузійного шляху [15]. У процесі дифузії в мікропорах блокування пор може відбутися шляхом агрегації молекул адсорбату. Цей процес також залежить від площі поперечного перерізу пори, оскільки вузькі проходи в мікропорах є занадто малими для проникнення адсорбату [16]. Таким чином, довший шлях дифузії в мікропорах підвищує ймовірності блокування пор і таким чином зменшує проникання адсорбату в них. За наявності мезопор в АВ довжина шляху для дифузії в мікропорах із мезопор углиб вуглецевої частинки буде скорочуватися. Тому мезопори можуть відігравати певну роль не лише в прискоренні дифузії в мікропори, а й у збільшенні рівноважного покриття поверхні мікропор.

Підтвердженням цього висновку може слугувати рис. 6, на якому показані ізотерми адсорбції індигокарміну. Послідовність адсорбційних ємностей досліджуваних матеріалів є такою: Super > Supra > САВ. Крім того, отримані значення є значно меншими порівняно з адсорбцією метиленового синього та бромтимолового синього. Це можна пояснити тим, що молекули індигокарміну мають найбільші молекулярні розміри серед використовуваних адсорбатів. У цьому разі мезопори відіграють значну роль у забезпеченні полегшення доступу адсорбатів до внутрішніх мікропор. Оскільки вплив мезопор на адсорбційні процеси посилюється зі збільшенням розміру молекул адсорбату, вугілля САВ має значно менші значення ємності під час адсорбції індигокарміну, на відміну від вугілля марок Norit DLC30 Supra й Norit DLC30 Super. Водночас у вугіллі Norit DLC 30 Super об'єм мезопор майже в 1,5 рази більший, ніж у вугілля Norit DLC 30 Supra (табл. 1). Саме цей факт і є причиною того, що адсорбційна ємність вугілля Norit DLC30 Super є більшою за адсорбційну ємність Norit DLC30 Supra.

Ізотерми адсорбції якісно показали, що існування мезопор відіграє важливе значення в підвищенні адсорбційної здатності АВ у водних розчинах, особливо в разі адсорбції великих молекул. Для того, щоб кількісно зрозуміти вплив структури пор на адсорбційну ємність, було проведено подальшу інтерпретацію отриманих даних із використанням типових моделей адсорбції.

Із рис. 4-рис. 6, видно, що всі отримані ізотерми належать до II типу ізотерм адсорбції. Це дозволяє використати для їх аналізу модель Ленгмюра. Рівняння Ленгмюра часто застосовують для опису експериментальних ізотерм адсорбції в такій формі [12]:

(2)

де q_m – гранична кількість поглинутого барвника;
 K_L – стала рівноваги процесу взаємодії адсорбату з адсорбентом (стала Ленгмюра).

Для аналізу експериментальних ізотерм адсорбції зручно використовувати лінійну форму рівняння Ленгмюра:

(3)

Побудувавши ізотерми адсорбції в координатах $1/q_e = f(1/C_e)$, одержимо пряму лінію, яка відтинає на осі ординат відрізок, що дорівнює $1/q_m$. За значенням q_m можна розрахувати площу питомої поверхні адсорбенту S за формулою:

$$S = \omega q_m N_A, \quad (4)$$

де ω – площа на поверхні вуглецевого матеріалу, яку займає одна молекула барвника;

N_A – число Авогадро.

Граничну кількість поглинутого пористою структурою барвника q_m вугілля можна визначити з аналізу лінійної апроксимації ізотерм адсорбції. Параметри рівняння Ленгмюра, разом із коефіцієнтом кореляції (r^2), для адсорбції барвників на різних адсорбентах наведені в табл. 3.

Табл. 3 показує, що рівняння Ленгмюра досить добре описує ізотерми адсорбції метиленового синього ($r^2 = 0,918...0,987$) та індигокарміну ($r^2 = 0,909...0,935$), натомість ситуація з адсорбцією бромтимолового синього зовсім інша. Отже, для опису адсорбції бромтимолового синього вугіллями марки Norit така модель не застосовується.

Попередні дослідження [17] показали, що для коректного порівняння питомих площ поверхні, розрахованих за формулою (4) й отриманих за адсорбцією газів, необхідно враховувати гідрофільність АВ. Результати також наведено в табл. 3.

Процес адсорбції, що описується моделлю Ленгмюра, можна виразити в символах:



де А – молекула адсорбату в рідкій фазі;

C^* – наявні адсорбційні центри;

$C^*(A)$ – центри, зайняті адсорбатом.

Сума чисел C^* і $C^*(A)$ є загальною кількістю центрів адсорбції, що еквівалентна величині q_m . Константа Ленгмюра K_L є константою рівноваги процесу (5). Із табл. 3 видно, що ленгмюрівська константа зростає зі збільшенням адсорбційної здатності вугілля. Отже, більші значення параметрів q_m і K_L для вуглецевих адсорбентів указують на кращу адсорбцію з водних розчинів, особливо за наявності значного об'єму мезопор [2].

Адсорбції також можна інтерпретувати рівнянням Дубініна–Радушкевича (D-R) [18]. Використовуємо лінійне представлення цього рівняння:

$$\ln(q_e) = \ln(q_{DR}) - B \epsilon^2, \quad (6)$$

Таблиця 3

Параметри адсорбції барвників за моделлю Ленгмюра

Тип вугілля	q_m , ммоль/г	K_L , л/ммоль	r^2	S, м ² /г Формула (4)	S, м ² /г Урахування гідрофільності
<i>Адсорбція метиленового синього</i>					
CAB	0,513	3,411	0,987	327	574
Norit DLC30 Supra	1,673	7,954	0,980	1066	1385
Norit DLC30 Super	1,338	7,079	0,918	853	1053
<i>Адсорбція індигокарміну</i>					
CAB	0,147	1,341	0,909	167	293
Norit DLC30 Supra	1,099	4,417	0,935	1250	1623
Norit DLC30 Super	1,285	8,139	0,925	1462	1804
<i>Адсорбція бромтимолового синього</i>					
CAB	1,123	1,634	0,991	623	1092
Norit DLC30 Supra	9,728	7,152	0,548	5399	7011
Norit DLC30 Super	3,912	4,197	0,215	2171	2680

Таблиця 4

Параметри адсорбції за моделлю Дубініна–Радушкевича

Тип вугілля	q_{DR} , ммоль/г	E, кДж/моль	r^2
<i>Адсорбція метиленового синього</i>			
CAB	0,278	12,9	0,896
Norit DLC30 Supra	1,574	15,8	0,886
Norit DLC30 Super	9,582	25	0,9045
<i>Адсорбція індигокарміну</i>			
CAB	0,0065	9,1	0,795
Norit DLC30 Supra	4,243	12,9	0,885
Norit DLC30 Super	4,825	12,9	0,903
<i>Адсорбція бромтимолового синього</i>			
CAB	3,10	7,9	0,930
Norit DLC30 Supra	12,07	10	0,838
Norit DLC30 Super	34,99	12,9	0,941

Із лінійної ділянки залежності $\ln(q_e)$ від квадрата потенціалу Поляні ϵ^2 можна легко визначити значення мольної диференціальної роботи адсорбції q_{DR} і константу B , а з неї - середнє значення вільної енергії адсорбції E :

$$E = (2 \cdot B)^{-\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

Визначені параметри рівняння D-R представлені в табл. 4. Коефіцієнти кореляції, які також наведені в табл. 4, показують, що ця модель досить добре описує адсорбцію всіх барвників.

Результати, наведені в табл. 4, показують, що максимальну адсорбційну здатність різних атомів вуглецю для кожного адсорбату можна впорядкувати так: Super > Supra > БАУ. Наведені вище результати не лише відображають важливу роль мезопор у підвищенні адсорбційної здатності, але й показують, як впливають мезопори на підвищення адсорбційних ємностей зі збільшенням розміру адсорбату.

Цей результат також узгоджується з результатами аналізу за моделлю Ленгмюра, який дозволив знайти константу рівноваги для адсорбції та показав, що вона зростає зі збільшенням пористого об'єму АВ.

Енергетичний аналіз лише підтверджує важливу роль, яку вуглецеві пори (а особливо – мезопори) відіграють в адсорбції з водних розчинів.

Головні висновки. Проведені дослідження ізотерм адсорбції барвників різними АВ якісно показали, що існування мезопор поряд із розвинутою мікропористою структурою відіграє важливе значення в підвищенні адсорбційної здатності активованого вугілля у водних розчинах, особливо в процесі адсорбції великих молекул. Існування мезопор дозволяє адсорбатам отримати доступ всередину мікропор, які містять адсорбційні центри з вищою енергією адсорбції. Це припущення додатково підтверджується великими значеннями як константи рівноваги, так і значенням адсорбційної енергії, що визначені з рівняння Ленгмюра й рівняння Дубініна–Радушкевича відповідно. Установлено, що вплив мезопор на адсорбційну здатність є більшим для великих молекул адсорбатів. Цей факт пов'язаний із тим, що мезопори полегшують дифузійний шлях у мікропори, а довжина цього шляху, як правило, має значний вплив на дифузію великих молекул.

Література

1. Кингле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Ленинград: Химия, 1984. 216 с.
2. Hsieh C.-T., Teng H. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. *Carbon*. 2000. V. 38. P. 863–869.
3. Kumar M., Gupta R.C. Industrial Use of Wood Char. *Energy Sources*. 1998. Vol.20, № 7. P. 575–589.
4. Беляев Е. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях. Химия растительного сырья. 2000. № 2. С. 5–15.
5. Лупашку Ф., Мамченко А., Ропот В. Исследование адсорбции водорастворимых красителей активными углями с различной пористой структурой. *Коллоидный журнал*. 1984. Т. 46, № 2. С. 364–368.
6. Джайлс Ч., Итром Б., Клюпи Дж., Парфит Г., Рендалл Г., Рочестер К., Флир Г., Хесселинк Ф., Хоу Д. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. Москва: Мир, 1986. 488 с.
7. Паховчишин С., Черныш И., Гриценко В. Некоторые ограничения применения индикаторного метода при изучении поверхности частиц графита. *Коллоидный журнал*. 1991. Т. 53, № 2. С. 284–289.
8. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. Москва: Комитет стандартизации и метрологии, 1976. 22 с.
9. Баранов А., Штейнберг Г., Багоцкий В. Исследование гидрофобизированного активного слоя газодиффузионного электрода. *Электрохимия*. 1971. Т. 7, № 3. С. 387–390.
10. Impert O., Katafias A., Kita P., Mills A., Pietkiewicz-Graczyk A., Wrzeszcz G. Kinetics and mechanism of a fast leuco-Methylene Blue oxidation by copper(II)-halide species in acidic aqueous media. *Dalton. Trans.* 2003. № 3. P. 348–353.
11. Плехова Е., Лесишина Ю. Кислотно-основные центры адсорбции поверхности пористых углеродных материалов из растительного сырья. Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія «Хімія і хімічна технологія». 2010. № 14. С. 155–159.
12. Lowell S., Shields J. Powder surface area and porosity. London: Chapman & Hall; Kluwer, 1998. 252 pp.
13. Noll K., Gournaris V., Hou W. Adsorption technology for air and water pollution control. Chelsea: Lewis Publishers, 1992. 283 p.
14. Yang O., Kim J., Lee J., Kim Y. Use of activated carbon fiber for direct removal of iodine from acetic acid solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1993. Vol. 32. P. 1692–1697.
15. Teng H., Hsieh C.-T. Influence of Surface Characteristics on Liquid-Phase Adsorption of Phenol by Activated Carbons Prepared from Bituminous Coal *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1998. Vol. 37. P. 3618–3624.
16. McKay G., Bino M., Altamemi A. The adsorption of various pollutants from aqueous solutions onto activated carbon. *Water Res.* 1985. Vol. 19. P. 491–495.
17. Бордун І., Садова М., Городня Т. Визначення питомої площі поверхні активованих вуглецевих матеріалів на основі адсорбції метиленового синього. *Slovak international scientific journal*. 2017. № 11. P. 17–21.
18. Дубинин М. Адсорбция и пористость. Москва: Наука, 1976. 360 с.