

АДСОРБЦІЙНА АКТИВНІСТЬ НАНОПОРУВАТИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ

Тамаркіна Ю.В., Аніщенко В.М., Редько А.М., Кучеренко В.О.

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

У статті розглядається вплив ступеня метаморфізму (СМ) викопного вугілля на структуру пор та адсорбційні властивості нанопоруватих матеріалів (НПМ), які отримано лужною активацією при однаковому співвідношенні КОН/вугілля (1.0 г/г). Вугілля – зразки зі зростаючим вмістом вуглецю ($C^{daf}=80.0-95.6\%$), який обрано критерієм СМ. Зразки НПМ отримували лужною активацією, що включає імпрегування вугілля водним розчином КОН, термопрограмоване (4 град/хв) нагрівання зразка в аргоні до 800°C та витримку 1 год, охолодження, відмивку від КОН, сушку. На основі низькотемпературних (77 К) ізотерм адсорбції-десорбції азоту визначено загальний об'єм (V_t) і питому поверхню (S) адсорбуючих пор, сумарний об'єм мезо- і макропор V_{me+ma} , об'єми мікропор (V_{mi}) і субнанопор (V_{1nm}), а також їх поверхні. Для НПМ з довгополум'яного вугілля ($C^{daf}=80.0\%$) вивчено кінетику та ізотерми адсорбції метиленового блакитного (МБ) при 25°C . Кінетичні залежності апроксимовано моделями псевдо-першого та псевдо-другого порядків. Ізотерму адсорбції розраховано моделями Ленгмюра, Фрейндліха, Тота та Редліха–Петерсона. Встановлено, що з ростом C^{daf} величини V_t та S змінюються мало для НПМ з вугілля з $C^{daf} = 80.0-86.4\%$ і різко знижуються для антрацитових НПМ. Домінуючий внесок (94.7-99.4%) в величину S вносить поверхня мікропор, таким чином адсорбційні властивості НПМ визначаються їх мікропоруватою структурою. З ростом C^{daf} в діапазоні 80.0-95.6% максимальна адсорбційна ємність за МБ (A_m) зменшується з 241 мг/г (НПМ вугілля з $C^{daf}=81.0\%$) до 113 мг/г антрацитового НПМ. Визначено, що швидкість поглинання МБ лімітується дифузією в мікропорах. Кінетика адсорбції найкраще описується моделлю псевдо-першого порядку ($k_1=0.03$ хв⁻¹, $R^2\geq 0.976$); ізотерма адсорбції – моделлю Тота ($R^2\geq 0.991$). Застосування інших моделей дає значні (до 86%) відхилення від експериментальних даних. Показано, що зростання поверхні НПМ збільшує значення A_m , але знижує питому ємність (в мг/м²). Знайдено загальну закономірність – збільшення СМ викопного вугілля зменшує поруватість та поверхню НПМ, знижує ємність за МБ, але збільшує концентрацію поверхневих адсорбційних центрів при переході до НПМ з антрациту.

Ключові слова: вугілля, лужна активація, нанопоруватий матеріал, адсорбція.

ADSORPTION ACTIVITY OF COAL-BASED NANOPOROUS MATERIALS

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

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Department of Coal Chemistry, Department of Spectrochemical Research, Kyiv, Ukraine, e-mail: Tamarkina@nas.gov.ua

The article discusses the influence of coal rank (CR) on the pore structure and adsorption properties of nanoporous materials (NPM) prepared by alkaline activation at the same KOH/coal ratio (1.0 g/g). Coals are samples with increasing carbon content (C^{daf} 80.0-95.6%) selected as the CR criterion. The NPM samples were obtained by alkaline activation including coal impregnation with an KOH aqueous solution, thermoprogrammed (4 deg/min) heating of the sample in argon to 800°C and holding for 1 h, 3) cooling, washing from KOH, drying. On the basis of low-temperature (77 K) isotherms of nitrogen adsorption-desorption, total volume (V_t) and specific surface area (S) of adsorbing pores, total volume of meso- and macropores $V_{me\ ma}$, volumes of micropores (V_{mi}) and subnanopores (V_{1nm}) were determined. Concerning NPM of long-flame coal ($C^{daf}=80.0\%$), the kinetics and isotherms of methylene blue (MB) adsorption at 25°C was studied. The kinetic dependences are approximated by pseudo-first and pseudo-second order models. The adsorption isotherm was calculated using the Langmuir, Freundlich, Toth, and Redlich – Peterson models. It was found that increasing C^{daf} results in small changes of V_t and S values for NPM from coal with $C^{daf}=80.0-86.4\%$ and sharply decrease to anthracite NPM. The dominant contribution (94.7-99.4%) to the S value is made by the micropores surface, so that the NPM adsorption properties are determined by their microporous structure. With C^{daf} growth, the maximum adsorption capacity of MB (A_m) decreases from 241 mg/g (NPM of coal with $C^{daf}=81.0\%$) to 113 mg/g of anthracite NPM. The MB adsorption rate was determined to be limited by diffusion through micropores. Adsorption kinetics are best described by the pseudo-first-order model ($k_1=0.03\text{ хв}^{-1}$, $R^2\geq 0.976$); adsorption isotherm - Toth model ($R^2\geq 0.991$). The use of other models gives significant (up to 86%) deviations from the experimental data. It is shown that the increase of the NPM surface increases the A_m value but decreases the specific capacity (in mg/m²). It was found an overall pattern - an CR increase decreases the porosity and surface area of NPMs, decreases the MB adsorptive capacity, but increases the concentration of surface adsorption centers when going to NPM from anthracite.

Keywords: coal, alkali activation, nanoporous material, adsorption.

Нанопоруваті матеріали (НПМ), які отримано лужною активацією – термолізом вуглецевої речовини з КОН, мають розвинену поруватість і значну поверхню ($\geq 1000\text{ м}^2/\text{г}$). Це робить їх ефективними адсорбентами в процесах очищення води в харчовій, хімічній і фармацевтичній промисловості [1]. В силу цього, важливою характеристикою нових видів НПМ є визначення адсорбційної активності відносно до адсорбатів різної природи. У даній роботі отримано серію нових НПМ з викопного вугілля різного ступеня метаморфізму (СМ) методом

лужної активації при невисокому співвідношенні КОН/вугілля (1 г/г) в уніфікованих умовах. Питома поверхня і розподіл пор за розмірами цих НПМ визначають активуємість викопного вугілля як його здатність утворювати нанопоруваті адсорбенти.

Мета дослідження: встановлення впливу СМ вугілля на порувату структуру та адсорбційну активність НПМ відносно до барвника – МБ, що є тестом на здатність НПМ очищувати воду від органічних забруднювачів.

Матеріали і методи дослідження.

У роботі використано зразки вугілля зі зростаючим вмістом вуглецю в діапазоні $C^{daf}=70.4-95.6\%$; докладну характеристику наведено в роботі [2]. Параметр C^{daf} обрано критерієм СМ; індекси вугільних зразків та значення C^{daf} наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Об'єми і питома поверхня різних видів пор НПМ.

Вугілля		Нанопоруватий матеріал							
Індекс	$C^{daf}, \%$	$Y, \%$	Об'єми пор, cm^3/g				Питома поверхня, m^2/g		
			V_t	V_{1nm}	V_{mi}	V_{me+ma}	S	S_{1nm}	S_{mi}
Д	80.0	49.8	0.593	0.421	0.510	0.083	1547	1401	1535
Γ_1	81.0	49.5	0.566	0.420	0.481	0.085	1488	1362	1468
Γ_2	83.5	54.6	0.520	0.381	0.430	0.090	1345	1255	1323
Ж	85.0	55.1	0.564	0.395	0.489	0.075	1486	1366	1471
K_1	86.4	60.2	0.519	0.389	0.457	0.062	1354	1238	1343
K_2	88.6	60.8	0.495	0.380	0.427	0.068	1142	1054	1132
OC_1	89.4	65.5	0.484	0.357	0.416	0.068	1196	1095	1188
OC_3	90.8	70.3	0.448	0.340	0.393	0.055	1009	910	1001
Т	91.2	74.4	0.393	0.312	0.355	0.038	1083	1013	1076
А	93.3	74.5	0.307	0.176	0.251	0.056	681	511	659
A_5	95.6	82.8	0.229	0.036	0.169	0.059	322	77	305

Зразки НПМ отримували термопрограмованою лужною активацією, що включає: 1) імпрегнування сухого вугілля водним розчином КОН ($R_{\text{КОН}}=1.0$ г/г) з наступною сушкою ($120\pm 10^\circ\text{C}$, ≥ 2 ч), 2) термопрограмоване (4 град/мин) нагрівання зразка (~ 40 г) в атмосфері аргона до 800°C та витримку 1 год, 3) охолодження, відмивку від КОН, сушка [3]. Вихід НПМ позначено як $Y(\%)$; отримані зразки – як НПМ(X), де X-індекс вугілля (табл. 1). Характеристики поруватої структури НПМ визначено на основі ізотерм низькотемпературної (77 K) адсорбції – десорбції азоту (прилад Micromeritics ASAP 2020). Перед вимірюванням зразки НПМ дегазували 20 год при 200°C . Загальний об'єм пор V_t (cm^3/g) визначали за кількістю N_2 , адсорбованого при відносному тиску $p/p_0 \sim 1,0$. Величину питомої поверхні S (m^2/g), об'єми мікропор (V_{mi} , cm^3/g) і субнанопор (V_{1nm} , cm^3/g), а також розподіл пор за розмірами визначали використовуючи інтегральні та диференціальні залежності наведених характеристик від середньої ширини пор (W , нм), які отримано методом 2D-NLDFT [4]. Сумарний об'єм мезо- і макропор розраховували за різницею $V_{\text{me+ma}}=V_t - V_{\text{mi}}$. Аналогічно вираховували питому поверхню субнанопор (S_{1nm}), мікропор (S_{mi}) та сумарну поверхню мезо- і макропор ($S_{\text{me+ma}}$).

Адсорбційну ємність за МБ (A , мг/г) визначали аналогічно методиці [5]. Наважку НПМ ($m=0.100$ г) вміщували в конічну колбу, вводили розчин МБ ($V=100$ cm^3) заданої концентрації ($C_0=100-2000$ мг/дм³) та струшували при $25\pm 1^\circ\text{C}$. Через певний час суміш фільтрували, вимірювали оптичну щільність розчину (Perkin-Elmer Lambda 20, довжина хвилі 665 нм) і визначали концентрацію МБ порівнянням з калібрувальним графіком. Кількість адсорбованого МБ розраховували за формулою $A=(C_0 - C) \cdot V/m$, де C – кінцева концентрації МБ, що є поточною C_t при заданому часі t (хв) або рівноважною C_e (при реєстрації ізотерм адсорбції). Питому адсорбційну ємність визначали як $A_S=A/S$ ($\text{mг}/\text{m}^2$), що є оцінкою концентрації адсорбційних центрів (АЦ) на поверхні НПМ. Додатково розраховували поверхню ($S_{\text{МБ}}$) моношару МБ, який може утворювати кількість МБ, що визначається ємністю A . Також оцінювали ступінь заповнення поверхні $S_{\text{МБ}}/S$ за припущенням, що молекули МБ

вкладаються паралельно поверхні і щільно одна до одної. Молекула МБ має площу 1.29 nm^2 [6] або 1.37 nm^2 [7]. В цій роботі прийнято середню площу – $1.33 \pm 0.04 \text{ nm}^2$ і площу поверхні моношару МБ – $801.1 \text{ m}^2/\text{ммоль}$.

Результати дослідження.

З ростом СМ вугілля вихід НПМ збільшується (табл. 1) при переході від вугілля Д до антрацитів та описується кореляційним рівнянням $Y = 2.151 \cdot C^{\text{daf}} - 125.2$ ($R^2 = 0.953$). Загальний об'єм адсорбуючих пор V_t зменшується при переході від НПМ(Д) до НПМ(А₅).

Аналогічна тенденція прослідковується і для об'єма мікропор V_{mi} : зразки НПМ з найбільшою мікропоруватістю утворює вугілля з $C^{\text{daf}} = 80.0\text{-}86.4\%$. В ряду НПМ частка мікропор V_{mi}/V_t збільшується майже лінійно до 90.3% у НПМ(Т), а при переході до антрацитового НПМ знижується до 74.8% , але залишається домінуючою. Субнанопори присутні у всіх зразках, але в НПМ(А₅) їх об'єм $V_{1\text{nm}}$ є мінімальним. Частка цих пор в загальному об'ємі пор НПМ(А₅) становить 15.7% , у НПМ(А) – 57.3% , тоді як у інших НПМ варіюється в інтервалі $65.9\text{-}79.4\%$. Об'єм $V_{\text{me+ma}}$ з ростом C^{daf} проявляє тенденцію до лінійного зниження ($R^2 = 0.812$). Питома поверхня S є максимальною у НПМ з кам'яного вугілля ($C^{\text{daf}} = 80.0\text{-}86.4\%$) і зменшуються при переході до антрацитових НПМ (табл. 1). Домінуючий внесок ($94.7\text{-}99.4\%$) в величину S вносить поверхня мікропор. Для НПМ також є високою частка поверхні субнанопор ($90.2\text{-}93.5\%$), але знижується до $(S_{1\text{nm}}/S) = 23.9\%$ у НПМ(А₅). Поверхня мезо- і макропор є малою (табл. 1), отже адсорбційні властивості будуть визначатися властивостями мікропоруватої структури НПМ.

Для НПМ(Д) з найменш метаморфізованого вугілля Д вивчено кінетику та ізотерми адсорбції МБ (рис. 1). Зі збільшенням часу адсорбційна ємність за МБ збільшується (рис. 1а) до максимального значення $A_m = 224 \text{ мг/г}$. Кінетичні дані апроксимовано двома моделями (табл. 2). Кінетика адсорбції МБ краще описується моделлю псевдо-першого порядку: експериментальне значення $A_m = 224 \text{ мг/г}$ співпадає з розрахунковим ($A_m = 223.06 \text{ мг/г}$).

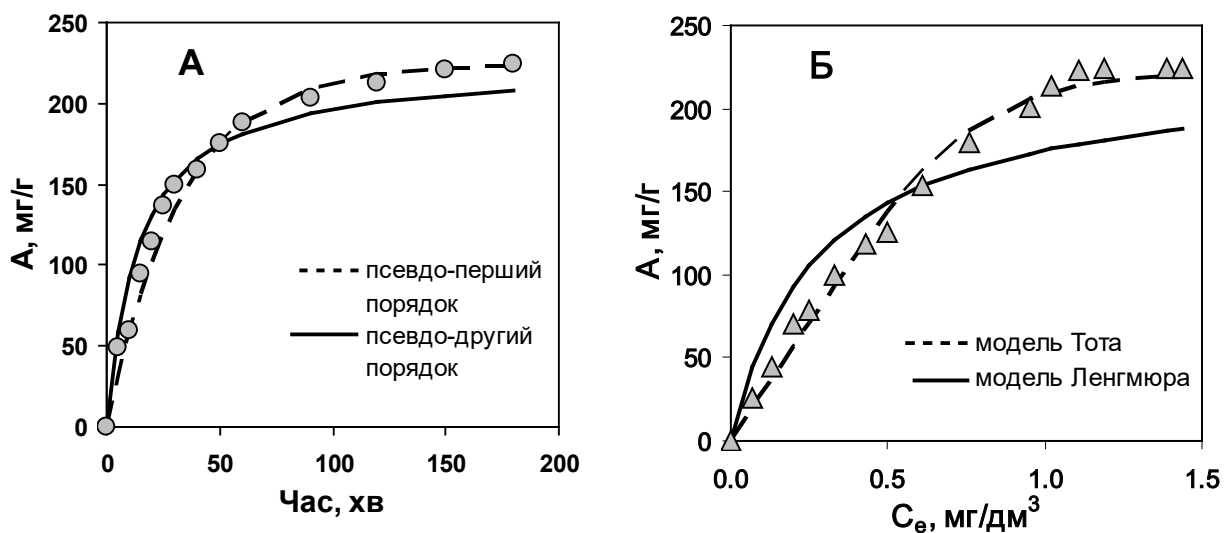


Рисунок 1. Кінетика (а) та ізотерма (б) адсорбції МБ зразком НПМ(Д).

Модель псевдо-другого порядку придатна гірше (табл. 2).

Таблиця 2. Параметри моделей кінетики та ізотерми адсорбції МБ.

Модель	Параметри			R ²
I-порядок	A _m , мг/г	k ₁ , хв ⁻¹	h ₀ , мг·г ⁻¹ · хв ⁻¹	0.981
	223.06	0.03	6.81	
II-порядок	A _m , мг/г	k ₂ , г·мг ⁻¹ · хв ⁻¹	h ₀ , мг·г ⁻¹ · хв ⁻¹	0.956
	207.71	0.00032	15.95	
Ленгмюра	A _m , мг·г ⁻¹	k _L , дм ³ ·мг ⁻¹	-	0.880
	187.4	3.55	-	
Фрейндліха	-	k _F , мг·г ⁻¹	n _F	0.987
	-	201.2	1.56	
Тота	A _m , мг·г ⁻¹	b _T	n _T	0.991
	220.1	1.27	0.236	
Редліха-Петерсона	A _{RP} , (дм ³ ·мг ⁻¹) ^g	B _{RP} , дм ³ ·г ⁻¹	g	0.995
	398.7	0.954	1	

Отримані значення k_1 та k_2 знаходяться в інтервалах, наведених в літературі для адсорбції МБ на НПМ (для $C_0=100-1000$ мг/дм³): $k_1=0.016-0.50$ хв⁻¹, $k_2=3.2 \times 10^{-5}-0.231$ г·мг⁻¹·мин⁻¹ [5, 8-10]. З огляду на надзвичайно високу чутливість величин k_1 та k_2 до властивостей НПМ, ці константи можна розглядати в якості індивідуальних характеристик НПМ, але їх залежності від властивостей адсорбентів досі не встановлено.

Для розрахунку ізотерми адсорбції (рис. 1б) використовували наступні дво- і трипараметрові моделі (табл. 2) [5, 8].

За моделлю Ленгмюра поверхня НПМ є хімічно однорідною, а максимальна ємність A_m відповідає насиченому моношару МБ. Для багатьох НПМ [8, 11] вона найбільш підходить для опису поглинання МБ, але в нашому випадку придатна погано: $R^2 \leq 0.88$, розрахункова величина A_m на ~16% нижча за експериментальну (табл. 2). Модель Фрейндліха передбачає багат шарову адсорбцію на хімічно неоднорідній поверхні, а фактор неоднорідності n_F указує на хімічну ($n_F < 1$) або фізичну ($n_F > 1$) адсорбцію [8]. Ця модель задовільно описує наш випадок, а значення $n_F=1.56-1.58$ (табл. 2) вказують на фізичну адсорбцію барвника. Модель Тота – модифікація моделі Ленгмюра, де параметр n_T характеризує поверхневу неоднорідність при значних відхиленнях від одиниці ($n_T \ll 1$) [8]. Для НПМ(Д) значення $n_T=0.236$ (табл. 2), тобто поверхня суттєво неоднорідна. В цілому, модель Тота добре описує адсорбцію МБ ($R^2 \geq 0.991$) і дає розрахункові значення A_{MB} близькі до експериментальних. Для опису ізотерм адсорбції МБ іноді придатна модель Редліха-Петерсона [15], застосування якої для НПМ(Д) дає найвище значення R^2 , але дуже завищене (в 1.85 раз) розрахункове значення $A_m=398.7$ мг/г (табл. 2). З цих причин, для опису ізотерм адсорбції МБ зразком НПМ(Д) найбільш придатною є модель Тота. В цілому, дані свідчать про структурну неоднорідність поверхні НПМ(Д), а швидкість адсорбції лімітується дифузиею МБ скрізь мікропорувату систему.

Для вугільних НПМ отримано максимальні ємності за МБ (A_m) (табл. 3). В широкому інтервалі $C^{daf}=70.4-91.2\%$ (кам'яне вугілля) адсорбційна ємність A_m

проявляє слабку тенденцію до зростання, проте різко знижується (в ~2 рази) зі збільшенням вмісту вуглецю в інтервалі $C^{daf}=91.2-95.6\%$ (рис. 2, лінія 1). Залежність питомої ємності A_S від C^{daf} демонструє помітне зростання в інтервалі $C^{daf}=85-95.6\%$ (рис. 2, лінія 2). Бачимо, що в прийнятих умовах активації вугілля від Д до Т утворює НПМ з близькими характеристиками поруватої структури (табл. 1) та адсорбційної активності (табл. 3).

Таблиця 3. Адсорбційні властивості НПМ з викопного вугілля.

Індекс	Д	Г ₁	Г ₂	Ж	К ₁	К ₂	ОС ₁	ОС ₃	Т	А	А ₅
A_m , мг/г	224	241	228	227	206	222	231	209	228	167	113
A_S , мг/м ²	0.14	0.16	0.17	0.15	0.15	0.19	0.19	0.21	0.21	0.25	0.35
S_{MB}/S	0.36	0.41	0.43	0.38	0.38	0.49	0.50	0.52	0.53	0.61	0.88

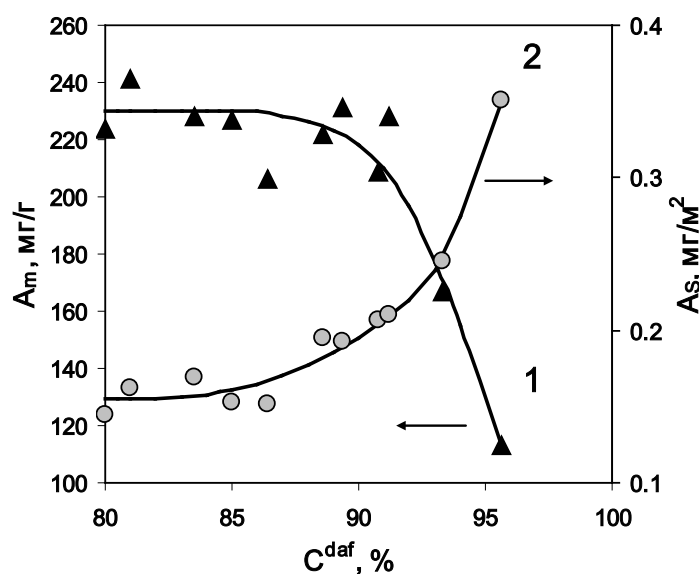


Рисунок 2. Залежності адсорбційної ємності за метиленовим блакитним A_m (1) і A_S (2) НПМ від вмісту вуглецю вихідного вугілля.

Найбільш метаморфізоване вугілля – антрацит A_5 трансформується в НПМ з меншою (в 3-5 рази) питомою поверхнею і, як наслідок, мінімальною ємністю за МБ. Але, судячи з більш високих величин питомої ємності A_S (табл. 3), число АЦ на поверхні антрацитового НПМ в 1.5-2.0 рази вище, ніж у інших зразків. Це

забезпечує більше заповнення поверхні при адсорбції МБ ($S_{MB}/S=0.88$). Оскільки каркас антрациту складається з просторово агрегованих поліаренових структур (графенових фрагментів), можна припустити, що антрацитові НПМ успадковують цю властивість вихідного матеріалу.

В цьому випадку можлива сильніша електронодонорно-акцепторна взаємодія катіону МБ з π -системою графену [12], що й обумовлює підвищені значення питомої адсорбційної ємності A_S . Якщо абстрагуватись від S_M вихідного вугілля і взяти до уваги тільки величину питомої поверхні НПМ, то з ростом S спостерігаються збільшення значень A_m і зниження A_S (рис. 3).

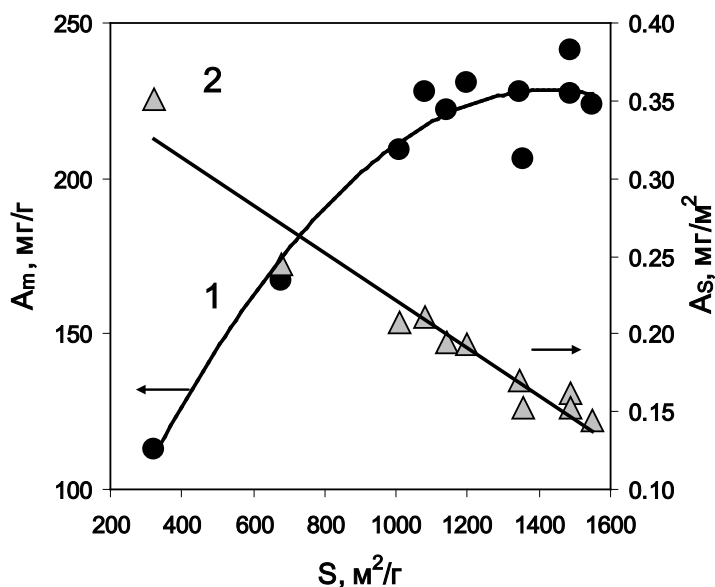


Рисунок 3. Залежності адсорбційної ємності за метиленовим блакитним A_m (1) і A_S (2) від величини питомої поверхні АВ.

Розміри молекули МБ великі і поверхня деяких субнанопор може бути недосяжна. Тоді реальний ступінь заповнення поверхні, що визначається параметром S_{MB}/S , може значно перевищувати розрахунковий, аж до формування декількох адсорбційних шарів барвника. Це можна прийняти для усіх випадків експериментально спостережених високих значень A_m . Наприклад, величина $A_m=751$ мг/г [13] для НПМ з $S=1369$ м²/г еквівалентна ступеню

заповнення поверхні (S_{MB}/S)=1.37. Величина $A_m=704$ мг/г для НПМ з $S=1534$ м²/г еквівалентна (S_{MB}/S)=1.15 [5]. Для НПМ з більш високою питомою поверхнею ($S \geq 1800$ м²/г) зазвичай виконується умова (S_{MB}/S)<1, наприклад, (S_{MB}/S)=0.56 для АВ з $S=1940$ м²/г та (S_{MB}/S)=0.80 для АВ з $S=2885$ м²/г [8]. При наявності в АВ щелеподібних пор можна припустити розміщення в них молекул МБ по типу «сендвічевих» структур з сильною донорно-акцепторною взаємодією з π -системою графенових фрагментів просторового каркасу НПМ.

Висновки.

1. Ступінь метаморфізму викопного вугілля визначається вмістом вуглецю (C^{daf}), що суттєво впливає на характеристики поруватої структури та адсорбційні властивості НПМ, які отримано термолізом з КОН (800°C) при невисокому співвідношенні КОН/вугілля (1 г/г).

2. З ростом C^{daf} у діапазоні 80.0-95.6% максимальна адсорбційна ємність за метиленовим блакитним (224-241 мг/г) характерна для НПМ із вугілля з $C^{daf}=80$ -85% і знижується до 113 мг/г у антрацитового НПМ.

3. Кінетика адсорбції МБ при 25°C підпорядковується моделі псевдо-першого порядку з константою $k_1=0.30$ хв⁻¹. Швидкість адсорбції лімітується дифузією МБ через мікропорувату систему. Ізотерма адсорбції МБ найкраще описуються моделлю Тота.

4. З ростом питомої поверхні НПМ адсорбційна ємність за МБ проявляє тенденцію до збільшення, але лінійно ($R^2=0.924$) зменшується питома ємність (мг/м²), що пропорційна концентрації поверхневих адсорбційних центрів.

5. Для НПМ з кам'яного вугілля відслідковується загальна закономірність – збільшення СМ зменшує поруватість та питому поверхню, знижує ємність за МБ, але збільшує концентрацію поверхневих адсорбційних центрів при переході до НПМ з антрацитів.

Список літератури.

1. Novel Carbon Adsorbents / Ed. J.M.D.Tascon. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – 686 p.
2. Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Фролова И.Б. Чернышова М.И.; Саберова В.А. Реорганизация структуры каменных углей при импрегнировании гидроксидом калия // Углекимический журнал. – 2017. – № 1-2. – С. 10-17.
3. Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Раенко Г.Ф. Влияние гидроксида калия на структуру и развитие поверхности бурого угля при щелочной активации // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2017. – Т. 8, №2. – С. 133-142. DOI:0.15407/hftp08.02.133.
4. Jagiello J. Olivier J.P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation // Carbon. – 2013. – V. 55. – P. 70-80. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.12.011
5. Bedin K.C., Martins A.C., Cazetta A.L., Pezoti O., Almeida V.C. KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal // Chemical Engineering Journal. – 2016. – V. 286. – P. 476-484. DOI: [10.1016/j.cej.2015.10.099](https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.099).
6. Arias M., López E., Nuñez A., Rubino D., Soto B., Barral M.T., Díaz-Fierros F. Adsorption of methylene blue by red mud, an oxide-rich byproduct of bauxite refining // Effect of mineral-organic-microorganism interactions on soil and freshwater environments. – Boston: Springer, 1999. – P. 361-365. DOI: 10.1007/978-1-4615-4683-2.
7. Jia P., Tan H., Liu K., Gao W. Removal of methylene blue from aqueous solution by bone char // Appl. Sci.– 2018. – V. 8, No 10. – P. 1903-1913. DOI: [https://10.3390/app8101903](https://doi.org/10.3390/app8101903).

8. Cazetta A.L., Vargas A.M.M., Nogami E.M., Kunita M.H., Guilherme M.R., Martins A.C., Silva T.L., Moraes J.C.G., Almeida V.C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 174, No 1. – P. 117-125. DOI: [10.1016/j.cej.2011.08.058](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.058).
9. Hameed B.H., Din A.T.M., Ahmad A.L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies // *J. Hazardous Materials*. – 2007. – V. 141, No 3 – P. 819-825. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2006.07.049](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.049).
10. Foo K.Y., Hameed B.H. Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue // *Fuel Processing Technology*. – 2012. – V. 99 – P. 103-109. DOI: [10.1016/j.fuproc.2012.01.031](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.031).
11. Cherifi H., Fatiha B., Salah H. Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons // *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 282. – P. 52-59. DOI: [10.1016/j.apsusc.2013.05.031](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.031).
12. Mahadevi A.S., Sastry G.N. Cation- π Interaction: Its role and relevance in chemistry, biology, and material science // *Chem. Review*. – 2013. – V. 113, No 3. – P. 2100-2138. DOI: [10.1021/cr300222d](https://doi.org/10.1021/cr300222d).
13. Karaçetin G., Sivrikaya S., Imamoğlu M. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride // *J. Anal. and Appl. Pyrolysis*. – 2014. – V. 110. – P. 270-276. DOI: [10.1016/j.jaap.2014.09.006](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.09.006).