

УДК 544.723.2; 66.067.8.081.3; 66.081.32; 639.331.5

## АДСОРБЦИЯ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ (ОБЗОР)

© 2021 г. М. Д. Веденяпина<sup>1,\*</sup>, А. Ю. Курмышева<sup>1,2,\*\*</sup>, С. А. Кулайшин<sup>1,\*\*\*</sup>, Ю. Г. Кряжев<sup>3,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО Московский политехнический университет, 107023 Москва, Россия

<sup>3</sup> Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040 Омск, Россия

\*e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

\*\*e-mail: aukurm@gmail.com

\*\*\*e-mail: s.kulaishin@mail.ru

\*\*\*\*e-mail: carbonfibre@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.09.2020 г.

После доработки 14.10.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Обобщены последние разработки по применению АУ различного генезиса при очистке стоков от наиболее часто встречающихся в промышленных и общегородских стоках ионов меди, никеля, кадмия и свинца.

Ключевые слова: активированный уголь, адсорбция, характеристики сорбентов, ионы тяжелых металлов, очистка сточных вод

DOI: 10.31857/S0023117721020092

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время загрязнение природных водоемов различными отходами, содержащими соединения тяжелых металлов, стало серьезной экологической проблемой и угрозой благополучию живых организмов [1, 2]. По данным [3], загрязнение тяжелыми металлами окружающей природной среды может происходить естественным либо антропогенным путем. Основные антропогенные источники – это нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, металлургическая и горнодобывающая промышленности [4–7]. Также тяжелые металлы попадают в городскую канализацию вместе с ливневыми стоками, омывающими дорожные участки. На городских дорожных поверхностях тяжелые металлы поступают из различных источников, таких как износ транспортных средств, выхлопные газы двигателей, износ дорог, придорожный грунт [8].

Ионы тяжелых металлов имеют свойство накапливаться в каждом звене трофической цепи, тем самым повышая свою концентрацию на каждом ее этапе [9–11]. Это приводит к многочисленным рискам для здоровья, таким как повреждение легких, почек, печени, поджелудочной железы и нервные расстройства [12, 13].

В настоящее время для очистки промышленных и городских стоков применяют комплексную очистку, которая включает в себя три этапа.

1. Этап предварительной обработки, в котором применяют механические и физические методы (такие как гравитационные сепараторы, флотация растворенного воздуха, фильтрация и осаждение), направленные на удаление нефти и взвешенных частиц из воды [14–16].

2. Второй этап, как правило, включает в себя метод флотации (для удаления эмульсий масла/вода, которые не могут быть удалены гравитационными сепараторами) [17, 18]; электрохимические методы, такие как электрокоагуляция и электрофлотация (коагулируют взвешенные твердые частицы, эмульгированное масло и растворенные загрязнения путем подачи электрического тока) [16, 19–22]. Для извлечения из стоков биологически активных органических соединений и солей металлов используют каталитическую вакуумную дистилляцию [23].

3. На третьем этапе применяют биологические методы, мембранное разделение, электрокоагуляцию, озонирование, современные процессы окисления (АОП) и физико-химические методы, такие как ионный обмен, коагуляция и гибридные технологии [15, 24–28].

**Таблица 1.** Диапазон концентраций некоторых металлов в сточных водах различных отраслей промышленности [36]

Металл	Промышленный источник	Диапазон концентраций в стоках, мг/л	ПДК*, мг/л
Cd	Гальванопроизводство, аккумуляторная промышленность, производство пигментов и фотопроводников, производство пластиковых стабилизаторов и удобрений	0.1–22	0.001
Pb	Производство кислотных аккумуляторов, боеприпасов, металлизация/отделка, керамическая и стекольная промышленность	5–700	0.010
Cu	Целлюлозно-бумажные комбинаты, производство удобрений, нефтеперерабатывающие заводы, литейные цеха по производству металлоконструкций, работы с цветными металлами, автомобильная промышленность	0.4–500	1.000
Ni	Горная и металлургическая промышленность, машиностроение, производство аккумуляторов, производство красок и стекла	0.5–1000	0.020

\*Согласно данным ГН 2.1.5.1315-03, ПДК – предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Ионы тяжелых металлов содержатся не только в городских стоках, но и в питьевой воде [29], например такие компоненты, как ртуть, марганец, свинец и никель обнаруживались в бутилированной воде и воде кулеров [30, 31]. По данным [32] в озере вблизи нефтеперерабатывающего предприятия было обнаружено более 20 металлов, из которых Cd, Sb, V, As и Se уже содержатся в значительных количествах в донных отложениях, а Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Be и Pb оказывают существенное воздействие на озерную экосистему.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что, даже пройдя все ступени очистки, промышленный и городской стоки содержат относительно высокую концентрацию тяжелых металлов. По данным [33], источниками никеля в поверхностных и грунтовых водах (в пределах концентраций 1.6–147.0 мкг/л) являются в том числе и стоки после обработки на очистных сооружениях.

Многочисленное увеличение использования тяжелых металлов за последние несколько десятилетий неизбежно привело к увеличению потока соединений металлов в окружающую среду [34]. При благоприятных значениях pH и других условиях металлы растворяются в воде, загрязняя природные водоемы. По данным [35, 36] ионы Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Ni(II) в том или ином сочетании присутствуют в природных водоемах, попадая из промышленных стоков, зачастую превышая свою предельнодопустимую концентрацию (ПДК). Данные по содержанию некоторых металлов в промышленных стоках представлены в табл. 1. Более того, все перечисленные металлы, известные как канцерогены или коканцерогены [37], являются токсичными [33, 38–41].

Учитывая опасность этих токсичных металлов для живых организмов и экосистем, необходимо

найти подходящий метод очистки промышленных стоков либо для полного извлечения их из воды, либо для снижения их концентрации до минимального допустимого уровня. В последние годы адсорбция стала популярным методом извлечения ионов металлов из стоков благодаря ее эффективности и низкой стоимости [42].

Множество исследований было направлено на изучение адсорбции ионов тяжелых металлов на различных видах сорбентов, таких как зола, отработанный углеродный шлак [43, 44], полипропилен, полиакриламид на основе хитозана, торф, цеолит [16, 19–22, 45]. Также сообщалось, что для удаления ионов металлов из водных растворов использовались нетрадиционные адсорбенты: красный шлак [46], наночастицы железа [47], сфагновый торф [48], осадок сточных вод [49], опилки [50], кремнезем [51], полуккок [52], рисовая шелуха [53], зола [54], синтетическая смола [55], цеолит, модифицированный амином [56], биоадсорбент из спиригиры [57].

Однако из всех перечисленных адсорбентов активированный уголь, обладающий пористой структурой и большой площадью поверхности, нашел наиболее широкое применение в промышленности для извлечения органических загрязнителей и тяжелых металлов из водных сред [58–67]. Активированный уголь применяется в адсорбционной очистке благодаря нескольким его преимуществам, таким как высокая адсорбционная эффективность, простота, низкая стоимость и способность извлекать металлы даже в небольших концентрациях [68, 69]. Кроме того, его поверхность можно легко модифицировать, а сам сорбент может быть изготовлен в виде мелких порошков, гранул, пеллет и волокон [63]. К достоинствам активированных углей также можно от-

нести возможность их производства из широко круга органических веществ. Например, из растительного, каменноугольного, нефтяного сырья [70], а также отходов сельского хозяйства [71–73]. Еще одним из плюсов применения активированного угля является то, что этот материал можно модифицировать посредством химической обработки благодаря его физическим и химическим характеристикам [74].

Несмотря на большое количество исследований адсорбции тяжелых металлов на поверхности активированных углей [75–82], лишь в немногих работах дается оценка факторов, влияющих на адсорбционную способность активированных углей по отношению к тяжелым металлам. Механизмы, по которым тяжелые металлы адсорбируются на активированных углях, могут включать электростатическое взаимодействие [83–85], ионный обмен [86–88], комплексообразование [88–92], осаждение [93–95]. Роль каждого механизма в адсорбции тяжелых металлов значительно варьируется в зависимости от природы сорбтива, pH раствора и структуры самого адсорбента [96–99]. Известно, что тип и количество поверхностных функциональных групп активированного угля могут существенно влиять на процесс адсорбции [79–82, 100].

Настоящая работа посвящена обзору имеющихся в литературе данных по влиянию различных факторов (пористость, удельная площадь поверхности, поверхностные функциональные группы) на адсорбционную способность активированных углей по отношению к Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Ni(II) из водных растворов, учитывая высокую токсичность, канцерогенность и распространенность перечисленных металлов в промышленных стоках и природных водоемах.

Для каждого из указанных металлов имеющиеся в литературе данные систематизированы и сведены в таблицы, в которых приводятся характеристики сырья для получения активированных углей, параметры структуры адсорбента, его адсорбционная способность, значение pH процесса.

#### *Адсорбция ионов меди на активированных углях*

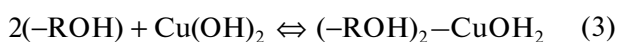
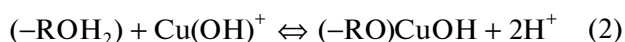
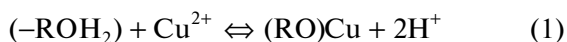
Медь в виде различных ионов попадает в водные системы в результате деятельности многих отраслей промышленности, таких как нефтепереработка, добыча полезных ископаемых, гальванопроизводство и представляет опасность для естественных экосистем [101–103]. Данный вид загрязнений создает серьезные проблемы для всех организмов водной среды, поскольку не является биоразлагаемым, обладает высокой токсичностью и биоаккумуляцией [104–106]. Кроме того, медь как тяжелый металл имеет большую

склонность к образованию соединений с минеральными и органическими веществами в результате ионного обмена, адсорбции и хелатирования, поэтому они накапливаются в окружающей среде, главным образом в отложениях рек, озер и морей [107]. Поэтому Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) ограничила концентрацию выброса этого катиона до менее чем  $0.5 \text{ млн}^{-1}$  [108].

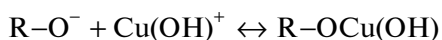
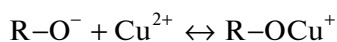
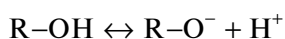
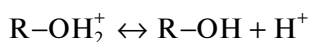
Извлечение катионов меди из сточных вод стало основной задачей для многих промышленных процессов. В настоящее время существует множество вариантов очистки стоков от ионов меди: коагуляция, мембранная фильтрация, флотация, химическое и электрохимическое осаждение [109]. Тем не менее эти методы образуют шламы, которые могут быть опасны вследствие выщелачивания из них ионов металлов. Следовательно, необходимо разработать простые, стабильные и безопасные системы для их удаления. Адсорбция – один из наиболее применяемых подходов избавления от тяжелых металлов из загрязненной воды [109].

В работе [110] в качестве адсорбента для извлечения меди из водной среды был взят отработанный коммерческий образец активированного угля фирмы *ClassicPure*, в состав которого входил уголь из скорлупы кокосового ореха. Поверхность образца имела микропористую структуру с площадью поверхности по БЭТ  $354 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 2, п. 1). Адсорбция  $\text{Cu}^{2+}$  на активированном угле описана моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Обе модели достаточно точно согласуются с результатом эксперимента (коэффициент регрессии в обоих случаях около 0.99). В [110] было сделано предположение, что адсорбционные центры неоднородно распределены на поверхности образца сорбента. Адсорбционная емкость по данным [110] уменьшается с увеличением температуры. В работе сделан вывод, что в монослое физическая адсорбция более вероятна, чем химическая, наиболее точно кинетика процесса описывалась моделью псевдо-первого порядка. Таким образом, в [110] показано, что эффективность адсорбции во многом зависит от функциональных групп на поверхности сорбента и от pH раствора. Так как pH оказывает большое влияние на поверхностный заряд активированного угля, то в зависимости от его изменения функциональные группы на поверхности сорбента могут протонироваться или депротонироваться, образуя соединения с ионами меди. Адсорбционная способность активированного угля к  $\text{Cu}^{2+}$  увеличивалась при увеличении pH раствора от 1 до 5.5. При pH менее 2 адсорбция была незначительной, поскольку при таком pH поверхностные группы активированного угля в основном протонируются, что приводит к меньшему взаимодействию  $\text{Cu}^{2+}$  с адсорбцион-

ными центрами. При увеличении рН раствора от 2 до 5.5 поверхность активированного угля становится отрицательно заряженной, что приводит к более высокой адсорбционной способности из-за сил притяжения между отрицательной поверхностью и катионами. Кроме того, в [110] утверждается, что адсорбция катионов металлов увеличивается с ростом рН в результате пребывания меди в растворе в трех состояниях, которые могут образовывать комплекс с поверхностью посредством ионного обмена (как показано в уравнениях 1 и 2), или взаимодействовать с группами ОН на поверхности через водородные связи в соответствии с уравнением 3 [111]:



Полученные в работе [110] выводы согласуются с результатами в [112], где активированные угли были получены из виноградного жмыха путем активации фосфорной кислотой. В результате исследования влияния рН раствора на величину адсорбции в работе был сделан вывод о том, что зависимость адсорбционной емкости от рН может быть объяснена взаимодействиями  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  с поверхностными функциональными группами активированных углей, следующим образом:



где  $\text{R}$  – участки поверхности активированного угля;  $\text{R}-\text{OH}_2^+$ ,  $\text{R}-\text{OH}$ ,  $\text{R}-\text{O}^-$  – протонированные, нейтральные и ионизированные поверхностные гидроксильные функциональные группы;  $\text{R}-\text{OCu}^+$  и  $\text{R}-\text{OCu}(\text{OH})$  – образования связывающих комплексов. В [112] было сделано заключение, что при низких значениях рН  $\text{H}^+$  конкурирует с ионами меди за взаимодействие с активными центрами поверхности сорбента. Были определены значения удельной площади поверхности и общего объема пор активированного угля, которые составили  $1455 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0.876 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно. Кинетика процесса была описана моделью псевдо-второго порядка, что говорит о том, что ограничивающей скоростью стадий может быть химическая сорбция, а не диффузия. Исследования изотермы адсорбции показали, что обе модели: Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича адекватно описали адсорбцию меди (II) на активированном угле, и было установлено, что максимальная

адсорбционная емкость составляет  $31.3 \text{ мг}/\text{г}$  (табл. 2, п. 2).

Для сорбции меди в [113] был использован активированный уголь (AC), с размером фракции  $1.5 \text{ мм}$  производства *E. Merck Darmstadt Germany*. Было проведено сравнение сорбционной способности по отношению к меди трех образцов, на основе указанного угля: исходный образец (AC), второй образец получен термообработкой при температуре  $900^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{N}_2$  (образец  $\text{C}-\text{N}_2-900$ ); третий – путем последовательной обработки в токах  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  при  $30^\circ\text{C}$  и в токе  $\text{N}_2$  при  $200^\circ\text{C}$  ( $\text{C}-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{S}-200$ ). Было показано, что площадь поверхности по БЭТ для образцов AC,  $\text{C}-\text{N}_2-900$ ,  $\text{C}-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{S}-200$  равны, соответственно,  $921$ ,  $922$ ,  $764 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 2, п. 3.1–3.3). Образцы демонстрируют практически идентичную пористую структуру и являются микро- и мезопористыми материалами. Процент извлеченных ионов меди при адсорбции составляет  $48.8\%$  для AC и  $56.3\%$  для  $\text{C}-\text{N}_2-900$ , что, по данным [113], напрямую связано с пористой структурой и наличием поверхностных групп, а в образце  $\text{C}-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{S}-200$  низкое значение степени извлечения ионов меди ( $27.7\%$ ) связано с осажденной при активации серой, которая блокирует поры. Однако, так как все образцы сорбентов имеют очень схожую пористую структуру, это позволяет предположить, что пористость не оказывает определяющего влияния на адсорбцию  $\text{Cu}(\text{II})$ . Установлено, что наличие поверхностных групп, по-видимому, является одним из определяющих факторов процесса адсорбции.

Вывод о решающем влиянии функциональных групп нашел подтверждение в исследовании [114], в котором в качестве сорбентов использовали образцы углеродных криогелей (*RF-P400*), которые готовили поликонденсацией резорцина с формальдегидом в водном растворе с последующей лиофилизацией и пиролизом. Порошковые углеродные криогели затем окисляли тремя различными способами: Фентон-окислением (образец *RF-P400-Fenton*); персульфатом аммония в серной кислоте (*RF-P400-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*) и азотной кислотой с перекисью водорода (*RF-P400-HNO<sub>3</sub>*) (табл. 2, п. 4.1–4.4). Пористая структура образцов представлена широким распределением мезопор в диапазоне  $D \approx 5-30 \text{ нм}$  и микропор размером  $<2 \text{ нм}$  (исключение составляет образец, обработанный  $\text{HNO}_3$ , который не является пористым). Образцы активированного угля, обработанные кислотой, имеют большую адсорбционную емкость к ионам меди, в то время как их площадь поверхности и объем пор значительно меньше. Это позволяет сделать вывод [99], что в данном случае преобладает хемосорбция. Из анализа данных ИК-спектроскопии было сделано заключение, что карбоксильные группы и ангидриды

Таблица 2. Порометрические характеристики и состав поверхностных групп образцов активированных углей для извлечения ионов меди

№ п/п	Активированный уголь (АУ)		Состав функциональных групп	Характеристика поверхности		Распределение пор, см <sup>3</sup> /г (микро- и мезопоры)	Кинетическая модель/изотерма	рН среды	Сорбционная емкость
	исходное сырье или производитель	образец		площадь (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	общий объем пор, см <sup>3</sup> /г				
1	Скорлупа кокоса, <i>Classic Pure</i> [110]	АС	-СН, С-Н, С=C, С=О, ОН	354	Нет данных	Нет данных	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр, Фрейндлих	5.5	25.0 мг/г
2	Виноградный жмых [112]	С51-400	ОН, С-О, С=C, С=О, С=C	1455	0.876	0.660	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр, Дубинин-Радушкевич	5.0	31.3 мг/г
3.1	Активированный уголь марки <i>E. Merck Darmstadt-Germany</i> [113]	АС	О-Н, С=О	921	Нет данных	0.367 0.100 0.260	Псевдо-второй порядок/нет данных по модели изотермы	Нет данных	10.0 мг/г
3.2		С-N <sub>2</sub> -900		922		0.367 0.050 0.280			11.6 мг/г
3.3		С-SO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S-200	С=S, S=O	764	То же	0.302 0.090 0.240			5.7 мг/г
4.1	Углеродный криогель [114]	<i>RF-P400</i>	С=C, С=O	577	То же	0.114 0.843	Нет данных	5.0	0.1 ммоль/г
4.2		<i>RF-P400-Fenton</i>		413		0.053 0.838			1.4 ммоль/г
4.3		<i>RF-P400-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>		285		0.040 0.498			1.4 ммоль/г
4.4		<i>RF-P400-HNO<sub>3</sub></i>	С=N, COOH	3	То же	0.000 0.004			1.4 ммоль/г
5.1	Скорлупа грецкого ореха [115]	<i>Raw AC</i>	С-C, С-O, С=O, COOH	1114	0.597	0.553 0.044	Псевдо-второй порядок/нет данных по модели изотермы	5.0	9.3 мг/г
5.2		АС-P2,5	С-C, С-O, С=O, COOH, P-O	1084	0.586	0.542 0.044			21.4 мг/г
5.3		АС-P5		1022	0.579	0.533 0.046			

Таблица 2. Окончание

№ п/п	Активированный уголь (АУ)		Состав функциональных групп	Характеристика поверхности		Распределение пор, см <sup>3</sup> /г (микро- и мезопоры)		Кинетическая модель/изотерма	рН среды	Сорбционная емкость
	исходное сырье или производитель	образец		площадь (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	∫ <sub>микро</sub>	∫ <sub>мезо + макро</sub>			
5.4		АС-Р7,5		1010	0.568	∫ <sub>микро</sub>	0.523	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр		
		∫ <sub>мезо + макро</sub>				0.045				
5.5		АС-Р10		982	0.556	∫ <sub>микро</sub>	0.512	Псевдо-второй порядок/нет данных по модели изотермы		
		∫ <sub>мезо + макро</sub>				0.044				
5.6		АС-Р12,5		971	0.551	∫ <sub>микро</sub>	0.511			
		∫ <sub>мезо + макро</sub>				0.039				
5.7		АС-Р15		960	0.546	∫ <sub>микро</sub>	0.507			
		∫ <sub>мезо + макро</sub>				0.039				
6	Семена крыжовника [116]	GB10	N-O, O-H, N-H, C=O, C-H, C=C	1360	0.425	∫ <sub>микро</sub>	0.292	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	9.6	66.8 мг/г
7.1	Рисовая шелуха [118]	НРС-3-0,5-800	ОН, C=C	2330	1.320	∫ <sub>микро</sub>	0.240	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	5.0	265.0 мг/г
		∫ <sub>мезо</sub>				1.070				
7.2		НРС-4-0,5-800		2329	1.210	∫ <sub>микро</sub>	0.530			Нет данных
		∫ <sub>мезо</sub>				0.690				
7.3		НРС-2-0,5-800		1734	0.990	∫ <sub>микро</sub>	0.290			
						∫ <sub>мезо</sub>	0.710			
8	Оливковые косточки [119]	СОSAC	-ОН, C-H, C=N, C-C, -COOH	1194	Нет данных	Материал в основном микропористый		Псевдо-второй порядок/Редлих-Петерсон	5.0	17.7 мг/г

Таблица 3. Изменение данных из ИК-спектров активированных углей после адсорбции меди

№ п/п	Исходное сырье или производитель	Образец	Поверхностная группа	Волновое число до адсорбции (см <sup>-1</sup> ), ширина	Волновое число после адсорбции (см <sup>-1</sup> ), ширина	Изменение интенсивности характеристических полос на ИК-спектрах, зарегистрированных после адсорбции
1.1	Углеродный криогель [114]	RF-P400	C=O	1710		Незначительный рост интенсивности
			C=C в ароматическом ядре	1600		Снижение интенсивности
RF-P400-Fenton		C=O в ангидридах	1710–1800		Снижение интенсивности полосы	
		C=C в ароматическом ядре	1600	1606	Рост интенсивности	
RF-P400-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		C=O в ангидридах	1710–1800		Снижение интенсивности полосы	
		C=C в ароматическом ядре	1600	1583	Рост интенсивности	
RF-P400-HNO <sub>3</sub>		C=O	1710		Снижение интенсивности	
		C–N в структуре пиролов	1340		Рост интенсивности	
		C=N в структуре пиролов	1603	1594	Рост интенсивности	
2.1		Скорлупа грецкого ореха [115]	AC-P7,5	–COOH	1400	1348
2.2	P–O–C			1270	1246	
2.3	P <sup>+</sup> –O <sup>–</sup> фосфатных эфиров			1120–1047		Снижение интенсивности полосы
3	Семена крыжовника [116]	GB10	P–O–P	980	Нет данных	Нет данных

участвуют в адсорбции ионов Cu(II) для исследуемых сорбентов (табл. 3, п. 1.1–1.4).

Серия образцов активированных углей для сорбции меди была получена из скорлупы грецкого ореха [115]. Первый образец – *Raw AC* – был приготовлен из исходного сырья путем химической активации с помощью H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Raw AC* с диаметром частиц 0.2–0.3 мм отбирали и затем промывали деионизированной водой для удаления ультрадисперсных частиц. Высушенные при 105°C образцы обрабатывали нетепловой плазмой на воздухе в течение 2.5 мин (образец *AC-P2,5*), 5 мин (*AC-P5*), 7.5 мин (*AC-P7,5*), 10 мин (*AC-P10*) 12.5 мин (*AC-P12,5*) и 15 мин (*AC-P15*) соответственно (табл. 2, п. 5.1–5.7). Удельная поверхность полученных образцов определялась методом БЭТ, а методом ИК-спектроскопии определялось содержание поверхностных функциональных групп. Было установлено, что содержание карбоксильных, фосфатных и пирофосфатных групп на поверхности образцов сорбентов заметно увеличилось после модификации

плазмой, тогда как площадь поверхности и общий объем пор адсорбента уменьшились. При этом с увеличением содержания этих функциональных групп адсорбционная емкость Cu(II) на AC значительно увеличилась. Таким образом, в [115] был сделан вывод о том, что поверхностные функциональные группы, такие как карбоксильные группы, фосфатные и пирофосфатные группы, играют ключевые роли в адсорбции Cu(II) (табл. 3, п. 2.1–2.3).

В [116] в качестве адсорбента использовали активированный уголь на основе семян крыжовника (*GB10*). Площадь поверхности образца составила 1360 м<sup>2</sup>/г при общем объеме пор 0.425 см<sup>3</sup>/г. Максимальная сорбционная емкость исследуемого сорбента составила 66.8 мг/г (табл. 2, п. 6). Экспериментальные данные были описаны с помощью моделей псевдо-второго порядка и модели Еловича с коэффициентами корреляции  $R^2 = 0.998$  и  $0.997$ , соответственно, что свидетельствует о химической адсорбции. В работе [116] было показано, что наличие функциональных

**Таблица 4.** Недостатки существующих методов очистки стоков от ионов никеля [131]

Метод очистки	Недостаток
Окисление стоков с применением реагента фентона	Образование осадка
Озонирование	Короткий период взаимодействия с загрязнителями (около 20 мин)
Фотохимическая очистка	Образование побочных продуктов
Электрохимические методы	Большой расход электроэнергии, дороговизна процесса
Мембранная очистка	Образование концентрированного шлама
Ионный обмен	Эффективен только для ограниченного числа загрязнителей
Облучение	Требует большого количества растворенного в воде кислорода
Электрокоагуляция	Образование концентрированного шлама, дороговизна процесса

групп, в частности фосфатных групп, на поверхности АК способствует адсорбции ионов металлов (табл. 2, п. 6, табл. 3, п. 3).

Выводы, полученные в приведенных выше исследованиях, подтверждают предположение, выдвинутое в [117]. Согласно [117], адсорбция ионов меди на активированных углях связана в большей степени с дополнительным образованием кислородсодержащих поверхностных групп, тогда как пористая структура поверхности сорбента оказывает меньшее влияние на сорбционную емкость.

Таким образом, приведенные выше результаты [113, 115–119] свидетельствуют о значительном влиянии полярных функциональных групп на поверхности активированных углей на их сорбционную емкость по отношению к ионам металлов.

В то же время нельзя исключать влияние параметров пористой структуры адсорбента на сорбцию ионов меди. Это наглядно иллюстрируется данными, полученными при использовании биоуглей, изготовленных из рисовой шелухи [118]. Очищенную рисовую шелуху сушили при 105°C в течение 24 ч. Далее материал подвергали пиролизу при 500°C в течение 1 ч в атмосфере азота, а затем помещали в раствор гидроксида натрия (10%) и выдерживали при 100°C в течение 4 ч. Затем осадок фильтровали, промывали деионизированной водой до достижения pH 7 и сушили при 105°C. Подготовленный таким образом материал последовательно обрабатывали гидроксидом натрия, гидроксидом калия и соляной кислотой при различных условиях и соотношениях, в зависимости от которых полученные сорбенты были обозначены *HPC 2-0.5-800*, *HPC 3-0.5-800*, *HPC 4-0.5-800*. Полученные сорбенты показали высокую сорбционную емкость по Cu(II), следуя порядку *HPC 3-0.5-800* – *HPC 4-0.5-800* – *HPC 2-0.5-800* (табл. 2, п. 7.1–7.3). Например, образец *HPC 3-0.5-800* показал максимальную сорбционную емкость 265 мг/г, что намного выше, чем у двух других об-

разцов *HPC*. Как видно из данных табл. 2, удельная площадь поверхности и соотношение мезопор играют важную роль в адсорбции ионов Cu(II) на образцах *HPC*. Одна из возможных причин состоит в том, что более высокая удельная поверхность может обеспечить больше активных центров для адсорбции ионов Cu(II), в то время как присутствие мезопор может более эффективно переносить ионы Cu(II) из мезопор в микропоры.

#### *Адсорбция ионов никеля на активированных углях*

Никель существует в природе в виде атома или ионов в составе солей и других соединений. Концентрация Ni в почве составляет в среднем 17.2 мг/кг [120]. Ni может содержаться до 5–10 мкг/л в питьевой воде и накапливается в организме человека [120]. Ni является одной из основных причин респираторных заболеваний, а также заболеваний сердца и почек [121]. По данным Министерства здравоохранения Российской Федерации, Агентства по охране окружающей среды США (EPA), Агентства по регистрации токсичных веществ и болезней (ATSDR) и Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), ПДК никеля в питьевой воде, составляют 0.02 мг/л [122, 123].

Из сточных вод Ni можно удалить с помощью химического осаждения, коагуляции, ионного обмена, флокуляции, мембранного разделения, адсорбции и электрохимического осаждения [124, 125]. Из всех методов адсорбция является наиболее экономичной [126, 127]. Было проведено несколько исследований для сравнения характеристик адсорбции с другими методами извлечения никеля из стоков [128, 129]. Эти исследования показывают ряд преимуществ адсорбции по сравнению с другими методами с точки зрения эффективности, стоимости и длительности эксплуатации очистных установок [130].

Обобщенные данные по способам очистки от никеля представлены в табл. 4.



В качестве исходного сырья для изготовления активированных углей для адсорбции ионов никеля в работе [132] использовали полистирол (*PS*). На первом этапе сырье измельчали и нагревали до температуры точки плавления *PS* (~240°C) при постоянном перемешивании и добавлении по каплям концентрированной  $H_2SO_4$ . После охлаждения полученный материал карбонизовали при скорости нагрева 10°C мин<sup>-1</sup> в атмосфере азота до достижения температуры в 600°C. Полученный образец был обозначен как *S-MPS*. Полученный уголь активировали двумя способами: низкотемпературное окисление воздухом (образец *A-ACMPS*) и высокотемпературная паровая активация (образец *S-ACMPS*). По результатам исследования параметров поверхности видно, что *S-ACMPS* характеризуется большей площадью поверхности ( $S_{BET}$ ) и большим общим объемом пор в отличие от *A-ACMPS*.  $S_{BET}$  *SACMPS* составляет около 842 м<sup>2</sup>/г, в то время как  $S_{BET}$  *A-ACMPS* — 567 м<sup>2</sup>/г (табл. 5, п. 1.1–1.2). Было показано, что Ni(II) в воде существует в виде четырех основных частиц: Ni<sup>2+</sup>, Ni(OH)<sup>+</sup>, Ni(OH)<sub>2(s)</sub>, Ni(OH)<sup>3-</sup>, распределение которых зависит от pH раствора. В данном исследовании при pH 2–8 доминирующей формой Ni(II) является Ni<sup>2+</sup>. Ni<sup>2+</sup> может адсорбироваться с помощью механизмов прямого комплексообразования или катионного обмена в зависимости от свойств поверхности сорбента и его заряда в водном растворе [133–135]. В [132] было обнаружено, что активированный уголь *S-ACMPS* показывает наибольшую сорбционную емкость для Ni(II), вероятно, из-за его большей площади поверхности и природы поверхностных групп. Исходя из полученных результатов, оптимальный pH для адсорбции составил 5.5. Расчетная адсорбционная емкость моно слоя по Ленгмюру для *S-ACMPS* составляет 40.8 мг/г.

В работе [136] в качестве материала для изготовления сорбентов был использован тростник *Phragmites Australis* (*PA*). Первый образец готовили путем замачивания *PA* в растворе  $H_3PO_4$  в соотношении 1:2 (г *PA*/г  $H_3PO_4$ ) в течение 10 ч. Затем образец нагревали до 450°C в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры образец промывали дистиллированной водой и высушивали. Полученный адсорбент был обозначен *AC*. Вторым образцом готовили аналогичным образом, только к раствору фосфорной кислоты добавляли *MFH* (гидрат формиата марганца) в соотношении 1:2:0.3 (г *PA*/г  $H_3PO_4$ /ммоль *MFH*). Полученный таким образом материал был обозначен *AC-MFH*. Площадь поверхности сорбента *AC*, измеренная по методу БЭТ, больше, чем у *AC-MFH*: 1109 м<sup>2</sup>/г и 928 м<sup>2</sup>/г соответственно. Однако сорбционная

емкость *AC-MFH* была выше, чем у *AC* (табл. 5, п. 2.1–2.2). В [136] было сделано предположение, что химический состав поверхности *AC-MFH* сыграл решающую роль в адсорбции Ni(II), а основные механизмы адсорбции Ni(II) на *AC-MFH* включают электростатическое взаимодействие, катионный обмен и комплексообразование поверхности. С целью выявления функциональных групп на поверхностях адсорбентов в исследовании проанализировали результаты ИК-спектроскопии образцов. Интерпретацию спектров проводили, основываясь на данных, представленных в [137–140]. Было установлено снижение интенсивности колебаний функциональных групп у образца сорбента *AC-MFH* после адсорбции на нем ионов никеля (табл. 6, п. 1).

Схожие выводы о влиянии химического состава поверхности сорбента на адсорбцию иона никеля были сделаны в исследовании [141]. Для адсорбции никеля был использован активированный уголь на основе отработанного кофе (образец *SAC*) и кофейной шелухи (*HAC*). Образцы сырья подвергали пиролизу в атмосфере азота в реакторе при непрерывном перемешивании, для активации полученный материал нагревали в атмосфере азота до 800°C со скоростью 20°C/мин, далее образцы обрабатывали паром в течение 30 мин. Порометрический анализ показал, что *SAC* обладает гораздо более развитой пористостью по сравнению с *HAC*. Площадь поверхности по БЭТ составляет 464 и 383 м<sup>2</sup>/г, а объем микропор 0.197 и 0.176 см<sup>3</sup>/г для *SAC* и *HAC* соответственно (табл. 5, п. 3.1–3.2). Оба типа *AC* имеют микропористую природу, и *SAC* имеет большую удельную поверхность, но адсорбционная емкость для *HAC* была выше, чем для *SAC*. При проведении элементного анализа образцов и для оценки функциональных групп, вовлеченных в механизм адсорбции, были проведены РФЭС-анализ и ИК-спектроскопия (табл. 5, п. 3.1–3.2, табл. 6, п. 2.1–2.2). По результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено наличие калия на поверхности сорбентов. ИК-спектры образцов сорбентов до и после адсорбции показали, что для *HAC* и *SAC* полосы, соответствующие группе O–H, менее выражены после процесса адсорбции, что указывает на взаимодействие ионов Ni с этими функциональными группами, при этом на поверхности *HAC* гидроксогрупп изначально было больше. После адсорбции содержание калия в растворе возрастало для *SAC* и *HAC*, что указывает на процесс ионного обмена между ионом калия и Ni(II). По-видимому, это, а также большее количество O–H групп, присутствующих на поверхности *HAC*, оказывает существенное влияние на процесс адсорбции Ni-ионов.

Таблица 5. Порометрические характеристики и состав поверхностных групп образцов сорбентов для извлечения ионов никеля

№ п/п	Активированный уголь (АУ)		Состав функциональных групп	Характеристика поверхности		Распределение пор, см <sup>3</sup> /г (микро- и мезопоры)		Кинетическая модель/изотерма	рН среды	Сорбционная емкость, мг/г
	исходное сырье или производитель	образец		площадь (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	пор, см <sup>3</sup> /г	мезо			
1.1	Полистирол [132]	A-ACMPS	C-H (аром.), -CH <sub>2</sub> , C=C	567	0.343	V <sub>мезо</sub>	0.135	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	5.5	Нет данных
1.2		S-ACMPS	C-H (аром.), -CH <sub>2</sub> , C=C	842	0.682	V <sub>мезо</sub>	0.368			40.8
2.1	Тростник [136]	AC	-OH, C=O, C-H, C=O	1109	1.110	V <sub>микро</sub>	0.240	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	8.0	12.3
2.2		AC-MFH	-OH, C=O, C-H, C=O	928	0.870	V <sub>микро</sub>	0.460			21.0
3.1	Отработанный кофе [141]	НАС	C-C, C=O, O-H, -COOH	383	0.176	Нет данных	Нет данных	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	5.5	57.1
3.2		SAC	C-C, C=O, O-H, -COOH	464	0.197	То же	То же			51.9
4	Кожа мангустина [142]	BTMC	-OH, C-H, C≡C, -CO	209*	Нет данных	То же	То же	Нет данных по псевдо-порядку реакции/Ленгмюр	5.0	57.1
5.1	Отходы кожевенной промышленности [143]	HWAC	C=C, C-O, -COOH, -OH	1804	0.991	V <sub>микро</sub>	0.731	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	7.0	35.2
5.2		HW SAC	C=C, C-O, -COOH, -OH	1361	0.739	V <sub>микро</sub>	0.540			61.9
6	Лакрица [144]	ACGGR	-OH, C=O, C-O	1483	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	8.0-10.0	166.7
7	Опилки дерева Гевея бра-зильская [145]	ACHB	Нет данных	1674	То же	То же	То же	Псевдо-второй порядок/Фрейндлих	6.0	26.0
8	Ядра вишни и черешни [147]	CS CPA	N-H, O-H, -CH, C=O, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> , C-O	657	Нет данных	То же	То же	Псевдо-второй порядок/Фрейндлих	6.0	77.7

\*Метод определения неизвестен.

Таблица 6. Изменение ИК-спектров активированных углей после адсорбции никеля

№ п/п	Исходное сырье или производитель	Образец	Поверхностная группа	Волновое число до адсорбции (см <sup>-1</sup> ), ширина	Волновое число после адсорбции (см <sup>-1</sup> ), ширина	Изменение интенсивности характеристических полос на ИК-спектрах, зарегистрированных после адсорбции
1	Тростник [136]	<i>AC-MFH</i>	–ОН карбоксильной, лактонных групп или H <sub>2</sub> O	3425	3401	Снижение интенсивности
			C–O	1169	1168	
			C-Внеплоскостные	691	671	
			C=O карбоксильной, лактонной или сопряженной карбонильной группы	1559, 1693	1558, 1687	
2.1	Отработанный кофе [141]	<i>HAC</i>	O–H	1440, 1364, 698, 626		Снижение интенсивности
2.2	Кофейная шелуха [141]	<i>SAC</i>	C=O, COOH	1725		
			O–H	1440, 1364, 698, 626		
3	Кожура мангустина [142]	<i>BTMC</i>	–ОН	3425	3394	Сдвиг для большинства характеристических полос
			C–H	2981	Пик отсутствует	
			C≡C	2372	2380	
			S=Осульфоновых кислот	1427	1404	
			–CO	1222	1219	
4.1	Отходы кожевенной промышленности [143]	<i>HWAC</i>	O–H	3424	3421	Снижение интенсивности и сдвиг характеристических полос
C–Ni			1023	1041		
4.2		<i>HWSAC</i>	O–H	3424	3421	
			C–Ni	1023	1037	

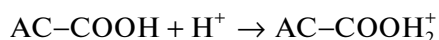
Таким образом, исходя из рассмотренных работ, площадь поверхности и размер пор сорбентов, по-видимому, не являются определяющими факторами в процессе адсорбции ионов никеля. Данное предположение нашло подтверждение в работах [142, 143] и [144].

В [142] сорбент изготавливали из кожуры фрукта мангустина. Кожуру промывали дистиллированной водой, высушивали до 110°C, затем обрабатывали серной кислотой в массовом соотношении 1:1, карбонизовали при 150°C в течение 24 ч и промывали дистиллированной водой. Полученный адсорбент был обозначен как *BTMC* (табл. 5, п. 4). При проведении анализа результатов ИК-спектроскопии поверхности образцов до и после адсорбции было показано, что несколько откликов, присутствующих на спектрах исходного образца, сдвигаются или исчезают после процесса адсорбции ионов никеля (табл. 6, п. 3). В

[142] было сделано предположение, что такое снижение интенсивности пиков может свидетельствовать о взаимодействии между катионами никеля и функциональными группами, а механизм адсорбции соответствует ионообменной модели.

В [143] в качестве сырья для сорбента использовали отходы кожевенного производства (*HW*), которые обрабатывали K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> в соотношении 2:1 (г *HW*/г K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 12 ч, а затем при 105°C в течение 30 мин. После этого образец выдерживали при 700°C в течение 1 ч, далее материал промывали горячей водой до значения pH 7. Затем образец высушивали при 105°C в течение 10 ч и измельчали до частиц размером 0.12–0.15 мм. Образец был обозначен как *HWAC*. Способ приготовления второго образца был следую-

щим: сырье, а именно *HW*, нагревали в автоклаве при 120°C в течение 60 мин, а затем высушивали при 75°C. После этого материал измельчали до частиц размером 0.4 мм. Модифицированный материал был назван *HWSAC*. *HWAC* имел более высокое значение площади поверхности  $S_{BET}$  (1804 м<sup>2</sup>/г) и более высокую площадь микропор (1564.82 м<sup>2</sup>/г), в то время как доля микропор достигла 86.72% (табл. 5, п. 5.1–5.2). В рассматриваемой работе было получено распределение частиц Ni(II) при различных значениях pH, как и в работе [132]. Когда pH ниже 7, в растворе никель присутствует в виде катиона Ni<sup>2+</sup>. По данным эксперимента, адсорбционная емкость возрастает с увеличением pH, и *HWSAC* имеет более высокую адсорбционную способность, чем *HWAC*. По результатам ИК-спектроскопии на поверхности сорбента были выявлены карбоксильные (-COOH) и гидроксильные (-OH) группы (табл. 6, п. 4.1–4.2). Когда значение pH низкое, поверхность активированного угля заряжена положительно и протонируется:



При этом протонированная поверхность угля будет отталкивать Ni<sup>2+</sup>, что приводит к низкой адсорбционной способности. Таким образом, электростатическое притяжение между отрицательно заряженной поверхностью угля и положительно заряженным ионом Ni(II) является основной причиной, которая привела к возрастанию адсорбции Ni(II) с увеличением pH. На основании приведенных выше результатов в [143] было отмечено, что основным механизмом адсорбции являются ионный обмен и электростатическое притяжение. Максимальная адсорбционная емкость иона Ni(II) для *HWAC* и *HWSAC* достигла 35.2 мг/г и 61.9 мг/г соответственно.

В [144] адсорбент для извлечения никеля и свинца изготавливали из растительных отходов переработки растительного сырья (лакрицы, *glycyrrhizaglabra*). Промытое сырье сушили при 60°C в течение 10 ч и измельчали. После этого материал пропитывали раствором ZnCl<sub>2</sub>. Подготовленные образцы карбонизовали в течение 1 ч при 450°C в атмосфере азота (образец *ACGGR*). Площадь поверхности *ACGGR*, измеренная методом БЭТ, составила 1483 м<sup>2</sup>/г (табл. 5, п. 6, табл. 9, п. 6). Таким образом, по данным [144], адсорбция ионов никеля и свинца на поверхности сорбента может происходить посредством взаимодействий с функциональными группами на поверхности активированного угля. Максимальная адсорбционная емкость ионов Pb(II) и Ni(II) на *ACGGR* составила 200 и 166.7 мг/г соответственно.

В качестве сырья для изготовления активированного угля в работе [145] использовали опилки Гевеи бразильской, *Heveabrasiliensis* (образец *HBSD*) – вида каучуконосных деревьев. Исходное сырье пропитывали фосфорной кислотой в массовом соотношении 1:2 и выдерживали в течение 24 ч. Смесь сушили при 110°C, а затем подвергали температурной обработке в муфельной печи при температуре 400°C в течение 1 ч. Полученные таким образом угли промывали последовательно дистиллированной водой и 1% раствором NaHCO<sub>3</sub> для удаления остаточной кислоты. Далее материал просеивали таким образом, чтобы средний размер частиц составлял 1 мм [146]. Полученный активированный уголь был обозначен как *ACHB* с высоким значением удельной поверхности по БЭТ (1674 м<sup>2</sup>/г) (табл. 5, п. 7). Адсорбционная емкость по отношению к никелю составила 26 мг/г при pH 6. На ИК-спектре образца в [145] не было обнаружено пиков, соответствующих какой-либо функциональной группе. Это было объяснено их удалением в виде летучих соединений в процессе термообработки в присутствии фосфорной кислоты.

#### Адсорбция ионов кадмия на активированных углях

Кадмий является одним из наиболее токсичных элементов в водной среде, который может легко накапливаться в различных органах человеческого тела и вызывать серьезные заболевания, такие как гипертония, рак почек и печени [148, 149]. ПДК кадмия согласно ВОЗ и Министерству здравоохранения РФ в питьевой воде составляет 0.03 мг/л и 0.001 мг/л соответственно [122, 150]. Кадмий не поддается биологическому разложению и может попасть в окружающую среду в сточных водах производства сплавов, при добыче металлов, в гальванопроизводстве [151]. Существует множество методов удаления кадмия из сточных вод, таких как мембранные процессы, химическое осаждение, твердофазная экстракция, экстракция растворителем, электрохимическая обработка, ионный обмен и адсорбция [152–157]. При этом адсорбция является наиболее приемлемым методом также, как и для других рассмотренных выше металлов [158–160].

В [161] активированный уголь для извлечения кадмия готовили с использованием косточек финиковой пальмы (семена *Phoenixdactylifera*). Сырье обрабатывали 15 М раствором HNO<sub>3</sub> при 60°C в течение 5 ч при непрерывном перемешивании, затем отфильтровывали и промывали до достижения нейтрального pH фильтрата, и сушили при 50°C. Подготовленный таким образом материал обрабатывали триаминотриэтоксисиланом (*TATS*). Полученный сорбент (*TATS@AC*) фильтровали и

Таблица 7. Порометрические характеристики и состав поверхностных групп образцов сорбентов для извлечения ионов кадмия\*

№ п/п	Активированный уголь (АУ)		Состав функциональных групп	Характеристика поверхности		Кинетическая модель/изотерма	рН среды	Сорбционная емкость, мг/г
	исходное сырье или производитель	образец		площадь (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	общий объем пор, см <sup>3</sup> /г			
1	Косточки финиковой пальмы триаминаотриэтоксисилан [161]	TATS@AC	-NH <sub>2</sub> , C-H, -NH, C-N, Si-O-Si	Нет данных	0.03	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	7.5	177.3
2.1		AC	-OH, C=O, C=C, C-OH, C-O-C	306	0.22	Нет данных		~11.0
2.2		2wt%PEI/AC		245	0.18			~14.0
2.3	Угольфирмы Guanghua Technology Co., Ltd. (Guangdong, China) [163]	4wt%PEI/AC		196	0.16		6.0	~20.0
2.4		6wt%PEI/AC	-OH, C=O, C=C, C-OH, C-O-C, C-H, C-N, -NH, -NH <sub>2</sub>	146	0.13	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр		~28.0
2.5		8wt%PEI/AC		119	0.11			~40.0
2.6		10wt%PEI/AC		113	0.11			~45.0
3	Угольфирмы Chemviron Carbon (образец F-400) [165]	CGAC	C≡C, C=O, C-C, C-H, N-H, C=N, N=O, -COOH	4273	2.66	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	7.0	27.3
4	Оливковые косточки [119]	COSAC	-OH, C-H, C=N, C-C, -COOH	1194	Нет данных	Псевдо-второй порядок/Редлих-Петерсон	5.0	57.1
5	Ядра вишни и черешни [147]	CScPA	N-H, O-H, -CH, C=O, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> , C-O	657	То же	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	6.0	198.7
6	Древесина дуба [170]	AC	O-H, C-H, C=O, C=C, -COOH, C-OH	69	То же	Псевдо-второй порядок/Фрейндлих	7.0	3.1

\* Данные по распределению пор на поверхности адсорбентов отсутствуют.

Таблица 8. Изменение ИК-спектров активированных углей после адсорбции ионов кадмия

№ п/п	Исходное сырье или производитель	Образец	Поверхностная группа	Волновое число до адсорбции (см <sup>-1</sup> ), ширина	Волновое число после адсорбции (см <sup>-1</sup> ), ширина	Изменение интенсивности характеристических полос на ИК-спектрах, зарегистрированных после адсорбции
1	Косточки финиковой пальмы триамина триэтоксисилан [161]	TATS@AC	C–N	1384	1430	Снижение интенсивности
			–NH <sub>2</sub> перекрывающихся с гидроксильной группой	3590	3535	
2	Угольфирмы ChemvironCarbon (образец F-400) [165]	CGAC	C≡C	2368	2318	Снижение интенсивности
				2155	2137	
				Нет данных	3280	
			C=O	2083	2073	Образование нового пика
Предположительно: N–H или C=N в амидах, Или N=O Или NO <sub>2</sub> Или O–C–O	Нет данных	1550				

промывали дистиллированной водой и ацетоном; затем адсорбент сушили при 50°C (табл. 7, п. 1). Анализ результатов ИК-спектроскопии поверхности сорбента до и после адсорбции ионов кадмия показал, что в адсорбционном процессе участвуют преимущественно функциональные группы –NH<sub>2</sub> (введенные в состав адсорбента по приведенной выше методике обработки), так как соответствующие им полосы пропускания были смещены и уменьшены по интенсивности после адсорбции Cd(II) (табл. 8, п. 1). Результат адсорбционных исследований показал, что адсорбция Cd(II) на TATS@AC сильно зависит от pH: количество Cd(II), адсорбированного на TATS@AC, увеличилось с 1.1 до 14.1 мг/г при повышении pH от 2 до 10. По данным, приведенным в исследовании [161], это связано с тем, что в кислой среде функциональные группы (–NH<sub>2</sub>), находящиеся на поверхности TATS@AC, были протонированы. Таким образом, положительно заряженные частицы могут конкурировать с ионом Cd(II) в кислой среде и предотвращать связывание ионов Cd(II) на поверхности TATS@AC, что также подтверждается в работе [150]. С ростом pH группы –NH<sub>2</sub> становились депротонированы, что приво-

дило к повышению адсорбционной способности [162].

Для адсорбции ионов кадмия в работе [163] коммерческий образец активированного гранулированного угля обрабатывали раствором 8.0 мас. % HNO<sub>3</sub> и нагревали до 50°C при непрерывном перемешивании в течение 8 ч. Далее материал промывали деионизированной водой и высушивали в вакууме при 110°C. Подготовленный таким образом сорбент добавляли к раствору полиэтиленimina в этаноле с концентрацией от 1.0 до 10.0 г/л и диспергировали в ультразвуковом очистителе в течение 30 мин, а затем перемешивали при 300 об/мин в течение 2 ч. Полученную смесь нагревали при 50°C до полного испарения этанола, затем промывали деионизированной водой и сушили при 50°C в течение 12 ч. Полученные образцы PEI/AC содержали полиэтиленimina от 2 до 10% по массе. Образцы были обозначены как 2 wt % PEI/AC, 4 wt % PEI/AC, 6 wt % PEI/AC, 8 wt % PEI/AC, 10 wt % PEI/AC соответственно (табл. 7, п. 2.1–2.6). Удельная площадь поверхности и объем пор активированного угля до обработки полиэтилениминном составляли 306 м<sup>2</sup>/г и 0.22 см<sup>3</sup>/г соответственно. После обработки удельная площадь поверхности образцов умень-

Таблица 9. Порометрические характеристики и состав поверхностных групп образцов сорбентов для извлечения ионов свинца

№ п/п	Активированный уголь (АУ)		Состав функциональных групп	Характеристика поверхности		Распределение пор, см <sup>3</sup> /г (микро- и мезопоры)	Кинетическая модель/изотерма	рН среды	Сорбционная емкость, мг/г
	исходное сырье или производитель	образец		площадь (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	общий объем пор, см <sup>3</sup> /г				
1	Сосновые шишки [182]	РСАС	O-H, C=O, O-C, P=O, P=OON	Нет данных	Нет данных	0.395 0.701	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	5.2	27.5
2.1	Семена черного тмина [183]	ВСС	-C=O, -COOH, -CO, HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , -CCO <sup>-</sup>	То же	Нет данных			9.0	17.2
2.2		ВСАС-10							
2.3		ВСАС-20							
3	Семена финика [187]	DPAC	-OH, -C=O, -C-N	1.1670	317		Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	6.0	115.8
4.1	Отходы виноградного производства [190]	GP-AC	C-H, C-O, OH, C=C, -CCO <sup>-</sup> , C=O	0.0990	266	0.095 0.001	Нет данных по псевдо-порядку реакции/Фрейндлих	8.0	399.5
4.2		GS-AC		0.1280	300	0.114 0.006			
4.3		GL-AC		0.4420	798	0.342 0.093			
5	Обработанный сорбент со станций общегородской водоочистки [191]	SBAC-5	O-C=O, C-OH, -COO <sup>-</sup>	0.3513	486	0.199 0.287	Псевдо-второй порядок/Фрейндлих	5.2	27.5
6	Лакрица [144]	ACGGR	-OH, C=O, C-O	Нет данных	1483	Нет данных	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	5.0-7.0	200.0
7	Уголь фирмы Chemviron Carbon (образец f-400) [165]	CGAC	C≡C, C=O, C-C, C-H, N-H, C=N, N=O, -COOH	2.6600	4273	2.040 0.620	Псевдо-второй порядок/Ленгмюр	7.0	20.3
8	Оливковые косточки [119]	COSAC	-OH, C-H, C=N, C-C, -COOH	Нет данных	1194	Преобразование микропор	Псевдо-второй порядок/Редлих-Петерсон	5.0	147.5
9	Ядра вишни и черешни [147]	CSsPA	N-H, O-H, -CH, C=O, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> , C-O	То же	657	Нет данных	Псевдо-второй порядок/Фрейндлих	6.0	180.3

Таблица 10. Изменение ИК-спектров активированных углей после адсорбции ионов свинца

№ п/п	Исходное сырье или производитель	Образец	Поверхностная группа	Волновое число до адсорбции (см <sup>-1</sup> ), ширина	Волновое число после адсорбции (см <sup>-1</sup> ), ширина	Изменение интенсивности характеристических полос на ИК-спектрах, зарегистрированных после адсорбции
1	Семена черного тмина [183]	BCAC-20	-C=O в кетонах	1743	1736, 1737	Образование нового пика
			-NH <sub>2</sub>	1529	Нет данных	Пик отсутствует
			-COOH	1455	1458	Нет данных
			HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	853	869	
2	Семена финика [187]	DPAC	-OH	3411	Нет данных	Пик отсутствует
			-C=O карбоксильной группы	1769	1761	Снижение интенсивности
			-C=O карбонильной группы	1059	1047	
			R-Hal алкилгалогениды	1287	1279	Нет данных
			-C-H, -COO	908	893	
			Pb-O	Нет данных	516	Образование нового пика
3	Отработанный сорбент со станций общегородской водоочистки [191]	SBAC-5	C-OH	3200–3600		Повышение интенсивности характеристических полос
			C-O-C	1385		
			(H)O-C=O	1665–1565		Снижение интенсивности характеристических полос
			C=O	1020–1300		
4	Уголь фирмы Chemviron Carbon (образец f-400) [165]	CGAC	C≡C	2368	2346	Снижение интенсивности
				2155	2134	
			C=O	2083	2054	
			C=C, C=O карбонильной группы	Нет данных	1655	Образование нового пика

шалась с увеличением долиполиэтиленimina: для 2 wt % PEI/AC, 4 wt % PEI/AC, 6 wt % PEI/AC, 8 wt % PEI/AC, и 10 wt % PEI/AC она составила 245, 196, 146, 119, 113 м<sup>2</sup>/г соответственно. Но при этом, с уменьшением площади поверхности, сорбционная емкость к ионам кадмия увеличивалась. В работе отмечено, что это может быть связано с тем, функциональные группы -NH и -NH<sub>2</sub> на поверхности модифицированного полиэтиленимина сорбента могут взаимодействовать с Cd(II) в растворе путем обмена электронными парами, что играет важную роль в процессе адсорбции и нашло подтверждение в работе [164]. С ростом pH увеличивалась доля сорбированного кадмия; процесс адсорбции был описан моделью изотермы адсорбции Ленгмюра и кинетическим

уравнением псевдо-второго порядка, указывающим, что адсорбция Cd(II) на PEI/AC представляет собой химический процесс.

Коммерческий гранулированный активированный уголь фирмы-производителя Chemviron Carbon (CGAC) на основе агломерированного угля в исследовании [165] использовали для сорбции ионов Cd(II) и Pb(II). Он использовался в том виде, в котором он был приобретен у производителя, т.е. без какой-либо дополнительной предварительной обработки. Удельная площадь поверхности образца ( $S_{BET}$ ) составляла 4273 м<sup>2</sup>/г, с общим объемом пор 2.66 см<sup>3</sup>/г (табл. 7, п. 3, табл. 9, п. 7). Столь высокая величина удельной поверхности и малая величина адсорбционной емкости исследуемого образца могут свидетель-



ствовать либо о возможности абсорбции азота на этом материале, либо о непригодности модели БЭТ для его исследования. Сорбент имел в основном мезопористую структуру. На основании полученных ИК-спектров и данных [166–169] в [165] сделан вывод, что некоторые из функциональных групп на активированном угле, такие как  $C \equiv C$  и  $C = O$ , могут быть активными центрами для сорбции ионов  $Cd(II)$  и  $Pb(II)$  из адсорбата. Смещение пиков, соответствующих этим группам, по данным спектров ИК, полученных после адсорбции, указывает на возможное их взаимодействие с ионами металлов (табл. 8, п. 2, табл. 10, п. 4). При сравнении с другими промышленными углями данный образец имеет несоизмеримо высокую площадь поверхности и при этом достаточно низкую адсорбционную емкость по отношению к ионам кадмия и свинца.

В работе [119] для адсорбции тяжелых металлов (кадмий, свинец, медь) использовали оливковые косточки в качестве основы для сорбента. Необработанные измельченные оливковые косточки пропитывали раствором фосфорной кислоты (50 мас. %) при  $110^\circ C$  в течение 9 ч. После сушки пропитанный материал подвергали термической обработке при температуре  $380^\circ C$  в течение 2.5 ч в атмосфере азота. Полученный активированный уголь, обозначенный как *COSAC*, промывали дистиллированной водой и сушили при  $60^\circ C$ . Объемы микропор и мезопор полученного сорбента были равны  $0.552$  и  $0.009$   $см^3/г$  соответственно, микропоры занимают около 98.4% от общего объема пор. Таким образом, *COSAC* является материалом с микропористой структурой. Удельная площадь поверхности *COSAC* была равна  $1194$   $м^2/г$  (табл. 7, п. 4, табл. 2, п. 8, табл. 9, п. 8). В результате полученных результатов адсорбционных исследований в [119] показано, что количество извлеченного металла зависит от pH. Было обнаружено, что максимальная адсорбция происходит при pH 5.0. Кинетика адсорбции металла на *COSAC* соответствует модели псевдо-второго порядка. Данные по равновесной адсорбции лучше всего соответствуют модели Редлиха-Петерсона, а адсорбционная емкость *COSAC* уменьшается в следующем порядке:  $Pb(II)$  ( $147.5$   $мг/г$ ) >  $Cd(II)$  ( $57.1$   $мг/г$ ) >  $Cu(II)$  ( $17.7$   $мг/г$ ).

В исследовании [147] косточки вишни/черешни (в соотношении 1 : 1) использовали в качестве материала для приготовления активированного угля для адсорбции кадмия, свинца и никеля. Косточки промывали дистиллированной водой, измельчали и сушили в течение 2 ч при  $105^\circ C$ . В качестве активирующего агента была использована фосфорная кислота. Пятьдесят граммов ядер плодов были пропитаны 50 мас. %  $H_3PO_4$  при  $22^\circ C$  в соотношении 2.66:1.00 (вес). После 24 ч

пропитки смесь фильтровали для удаления остаточной кислоты, затем сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 2 ч. Далее полученный материал нагревали со скоростью  $10^\circ C/мин$  до  $180^\circ C$  и выдерживали при этой температуре в течение 45 мин. На втором этапе полученный материал нагревали со скоростью  $10^\circ C/мин$  до  $500^\circ C$  и выдерживали в течение следующих 60 мин при постоянной температуре. Далее активированный уголь многократно промывали деионизированной водой до тех пор, пока pH фильтрата не достигал значения выше 4. Подготовленный активированный уголь после обработки  $H_3PO_4$  обозначен как *CScPA* (табл. 7, п. 5, табл. 5, п. 8, табл. 9, п. 9). По данным [147], эффективность адсорбции кадмия на адсорбентах указанного типа зависит от пористости, а также от состава поверхностных функциональных групп, наличие которых подтверждается ИК-спектрами исходного образца сорбента (табл. 7, п. 5). Аналогично [119, 163, 165] эффективность адсорбции растет с увеличением pH раствора. Поверхность полученного сорбента являлась, в основном, микропористой. Площадь поверхности по БЭТ составила  $657$   $м^2/г$ . Адсорбция кадмия была описана моделью Ленгмюра, а никеля и свинца – моделью Фрейндлиха. Максимальные адсорбционные емкости были равны 180.3, 198.7 и 77.7  $мг/г$  для  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  соответственно.

Аналогичные выводы были сделаны в [170]: не только пористость сорбента оказывает влияние на адсорбцию ионов кадмия, но также и наличие различных функциональных групп, таких как гидроксильная, карбонильная, карбоновая группы. Для адсорбции ионов кадмия в данном исследовании использовали активированный уголь, полученный из древесины дуба путем ее обработки азотной кислотой. В работе [170] не приводятся детали получения активированного угля, но сообщается, что был получен адсорбент с площадью поверхности, измеренной методом БЭТ,  $69$   $м^2/г$  (табл. 7, п. 6).

#### *Адсорбция ионов свинца на активированных углях*

Свинец является одним из наиболее токсичных химических загрязнителей в сточных водах горнодобывающей, металлургической, нефтеперерабатывающей промышленности, а также в бытовых отходах. Этот загрязнитель не может быть извлечен из водных систем естественными процессами, потому что свинец, как и другие тяжелые металлы, не является биоразлагаемым [171]. Свинец оказывает негативное влияние на нервную и сердечно-сосудистую системы, а также приводит к поражению почек и печени. Благода-

ря своим размерам и ионному заряду он может замещать кальций, накапливаясь в костях [172, 173].

Для извлечения ионов свинца также, как и других тяжелых металлов из сточных вод, используются многие методы, в том числе и адсорбция [174]. Адсорбционная очистка считается одним из самых эффективных методов, имеющим множество преимуществ [175–181].

Активированный уголь, полученный из шишек европейской черной сосны (*Pinus nigra*), использовали в качестве адсорбента для удаления ионов свинца (II) из водной среды в работе [182]. Измельченное сырье пропитывали 85 мас. %  $H_3PO_4$  в весовом соотношении 1:3. Полученную смесь нагревали до  $500^\circ C$  в атмосфере азота. Конечный продукт несколько раз промывали дистиллированной водой, пока промывные растворы не показали  $pH = 5$ . Промытый уголь сушили при  $110^\circ C$  (табл. 9, п. 1). Адсорбционная емкость образца к ионам свинца составила 27.5 мг/г. Анализ структуры поверхности сорбента методом ИК показал, что карбоксильные группы являются наиболее распространенными из всех кислородсодержащих функциональных групп и, по данным [182], вовлечены в процесс адсорбции. При этом эффективность адсорбции в большей степени зависела от  $pH$  раствора, так как повышение  $pH$  уменьшает положительный заряд поверхности адсорбента и усиливает адсорбцию ионов свинца (II).

Аналогичные выводы были сделаны в работе [183], где в качестве сырья для изготовления активированного угля для извлечения ионов свинца из раствора использовали семена черного тмина (*BCC*). Вымытые и измельченные семена карбонизовали при  $300^\circ C$  в атмосфере азота (образец *BCC*, табл. 9, п. 2.1). Полученный углеродный материал (*BCC*) пропитывали  $H_2SO_4$  (10%) и выдерживали при комнатной температуре в течение суток, затем промывали водой и сушили. Образец был обозначен как *BCAC-10* (табл. 9, п. 2.2). Аналогично готовили образец *BCAC-20* с использованием 20% раствора серной кислоты (табл. 9, п. 2.3). Было установлено, что адсорбционная способность *BCC*, *BCAC-10*, *BCAC-20* по отношению к ионам Pb(II) повышалась с увеличением  $pH$ . Это может быть связано с тем, что при низком  $pH$  (1–5) поверхность адсорбента протонируется, что приводит к увеличению силы отталкивания положительно заряженного  $Pb^{2+}$  [184]. Однако, когда  $pH$  раствора увеличивается до 7, поверхность постепенно депротонируется, т.е. усиливается сила притяжения между адсорбентом и  $Pb^{2+}$ . При  $pH$  9 поверхность, по-видимому, полностью депротонируется, и адсорбционная способность соответственно достигает максимума для  $Pb^{2+}$ .

Чтобы лучше понять механизм адсорбции ионов свинца на образцах данного угля, в исследовании была проведена ИК-спектроскопия поверхности сорбентов до и после адсорбции (табл. 10, п. 1). Отмеченные изменения произошли для кетонной группы ( $-C=O$ ), пик которой сместился к меньшему волновому числу на поверхности *BCAC-20* после адсорбции ионов Pb(II). Было предположено, что данное смещение может свидетельствовать о том, что кетонная группа ( $-C=O$ ) может быть вовлечена в процесс адсорбции, аналогично данным [185]. Пики, соответствующие группам ( $-NH_2$ ), ( $C=O$ ), ( $HSO_4^-$ ) на ИК-спектре, снятого с *BCAC-20* после адсорбции ионов Pb(II) сместились или снизили свою интенсивность, что позволило предположить, что данные группы также вовлечены в процесс адсорбции. Кинетика адсорбции соответствовала модели псевдо-первого порядка для образца *BCC* и псевдо-второго порядка для *BCAC-10* и *BCAC-20*. Модель Фрейндлиха лучше всего описывает изотермы адсорбции на всех образцах. По данным [183], а также данным, приведенным в [177, 186], сдвиг пиков указывает на электростатическое взаимодействие между адсорбатом и адсорбентами.

В качестве сырья для изготовления сорбента для сорбции свинца были использованы также семена финиковой пальмы [187]. Измельченные и промытые водой после сушки пропитывали фосфорной кислотой (85%  $H_3PO_4$ ) в соотношении 1:2.5. Затем материал карбонизовали в течение 12 ч в атмосфере азота. Образцы полученного угля промывали до нейтрального  $pH$  фильтрата. Площадь поверхности полученного сорбента (*DPAC*), измеренная методом БЭТ, составила  $317 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 9, п. 3). Данные ИК-спектроскопии образца сорбента до и после адсорбции ионов свинца показали, что функциональные группы  $-COO$ ,  $-CO$  и  $-CH$  активно участвовали в адсорбции Pb(II), что также подтверждалось в работе [188, 189]. Изменение в ИК-спектре образца после адсорбции представлено в п. 2 табл. 10.

В работе [190] активированный уголь готовили из виноградного жмыха, виноградных стеблей и косточек. Исходный материал карбонизовали в бескислородной среде при температуре 773 К в течение двух часов. Активацию проводили водяным паром в атмосфере азота. Таким образом было получено три образца из разных отходов виноградной промышленности: *GP-AC*, *GS-AC* и *GL-AC* (из жмыха, стеблей и косточек соответственно) (табл. 9, п. 4.1–4.3). Было показано, что площадь поверхности и распределение пор по диаметру не оказывали существенного влияния на адсорбцию свинца. Активированный уголь из виноградного жмыха (*GP-AC*) показал самую высокую сорбционную емкость к ионам свинца не-

смотря на то, что этот материал имел самую низкую площадь по БЭТ ( $266 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Согласно [190], именно функциональные группы поверхности играют большую роль в адсорбции свинца, что также было отмечено в ранее рассмотренных исследованиях [144, 165, 119, 147].

Прикладное значение может иметь исследование, направленное на изучение возможности использования отработанного коммерческого активированного угля (после пятилетней эксплуатации при очистке общегородских стоков) для извлечения ионов свинца из водных растворов [191]. Исследованный образец (обозначен как *SBAC-5*) показал сорбционную емкость по отношению к ионам свинца (табл. 9, п. 5). В результате проведенной ИК-спектроскопии поверхности сорбента до и после адсорбции ионов свинца было выявлено, что оба спектра не имели значительных различий, хотя интенсивность спектра образца после адсорбции была заметно меньше, чем у образца до адсорбции свинца. В [191] было выдвинуто предположение, что в основе механизма адсорбции лежит ионообменный процесс. В результате проведенной рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было сделано заключение, что группы (Н)  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}-\text{OH}$  участвуют в сорбции иона  $\text{Pb}(\text{II})$ , т.е. группы (Н)  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}-\text{OH}$  на поверхности угля депротонировались ( $-\text{COO}-$  и  $-\text{O}-$ ), образовав  $-(\text{COO})_2\text{Pb}$ ,  $-\text{COOPb}^+$  и  $-(\text{O})_2\text{Pb}$ ,  $-\text{OPb}^+$ , а также  $-(\text{RO})_2\text{Pb}$ , что согласуется с литературными данными о том, что карбоксильные ( $-\text{COOH}$ ), гидроксильные ( $-\text{OH}$ ), фенольные ( $\text{R}-\text{OH}$ ) группы обычно принимаются в качестве групп, способствующих координации ионов тяжелых металлов, таких как  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$  и  $\text{Pb}(\text{II})$  на поверхности сорбента [192, 193]. На основании полученных результатов был сделан вывод, что связывание ионов свинца в рассматриваемом случае может быть обусловлено как ионным обменом, так и комплексообразованием металлов с функциональными поверхностными группами адсорбента *SBAC-5*.

Таким образом, подтверждается общая закономерность для всех рассмотренных в данном обзоре процессов извлечения ионов металлов углеродными сорбентами, которая заключается в том, что высокая эффективность сорбции обеспечивается наличием функциональных групп на поверхности активированного угля. Следует отметить, что при выборе активных углей для сорбции органических соединений, в отличие от адсорбции металлов на них, первостепенную роль обычно играют параметры пористой структуры материала — величина удельной поверхности и распределение пор по размерам [194].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщены литературные данные об использовании активированных углей для извлечения некоторых тяжелых металлов, являющихся распространенными токсичными загрязнителями воды. Показана высокая эффективность активированных углей различного генезиса для решения этой актуальной задачи. Сорбционная емкость по отношению к указанным металлам обеспечивается в основном присутствием функциональных групп, способных к комплексообразованию, ионному обмену, электростатическому взаимодействию. В ряде случаев отмечается соответствующая корреляция между содержанием функциональных групп и сорбционной емкостью. К функциональным поверхностным группам, способствующим сорбции металлов, могут относиться кислородсодержащие (карбонильные, карбоксильные и т.д.) и такие гетероатомные группы, как азотсодержащие [114, 116, 119, 147, 161, 163, 165, 183], серосодержащие [113, 183], фосфорсодержащие [115, 116, 182]. Наибольший интерес представляют кислородсодержащие группы в связи с их высокой эффективностью для адсорбции тяжелых металлов. Максимальные значения сорбционной способности по отношению к металлам достигаются в нейтральной и слабощелочной средах. Отмечается характерное различие в закономерностях сорбции на активированных углях между ионами тяжелых металлов и органическими соединениями: для металлов сорбционная способность определяется наличием функциональных групп, тогда как для органических соединений первостепенную роль играют параметры пористой структуры — площадь поверхности и размеры пор адсорбента.

Работы по исследованию адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на активированных углях обычно включают в себя изучение кинетики процесса и анализ изотерм адсорбции. Практически во всех рассмотренных работах в данном обзоре, независимо от природы углеродного сорбента или иона сорбируемого металла, модель псевдо-второго порядка лучше всего соответствует данным кинетики адсорбции, а хемосорбция является преобладающим механизмом адсорбции. Для построения изотерм адсорбции тяжелых металлов наиболее часто используют уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. Модель Ленгмюра, предполагающая однослойную адсорбцию на углеродной поверхности, применяется чаще, чем изотерма Фрейндлиха.

Учитывая объем промышленных и общегородских стоков, а также ужесточение требований для сбросов сточных вод в окружающую среду, следует рекомендовать для адсорбции тяжелых металлов углеродные адсорбенты из доступных видов

сырья с простейшей технологией их подготовки. Это подтверждается наблюдаемой тенденцией к использованию побочных продуктов деревообрабатывающей и сельскохозяйственной промышленности для изготовления углеродных адсорбентов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН и ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. по направлениям V.46 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117040310050-4) и V. 45, проект V.45.2.8 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А19-119050790074-9).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sharififard H., Nabavinia M., Soleimani M.* // *Adv. Environ. Technol.* 2016. V. 2. I. 4. P. 215.
2. *Saleh T.A., Gupta V.K.* // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2012. V. 19. P. 1224.
3. *Jacob J.M., Karthik C., Saratale R.G., Kumar S.S., Prabakar D., Kadirvelu K., Pugazhendhi A.* // *J. Environ. Manage.* 2018. V. 217. P. 56.
4. *Gupta N., Khan D.K., Santra S.C.* // *World Rev Sci Tech Sustain Dev.* 2010. V. 7. № 4. P. 328.
5. *Aloulou F., Kallell M., Belayouni H.* // *Environ. Forensics.* 2011. V. 12. I. 3. P. 290.
6. *Wake H.* // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 2005. V. 62. I. 1–2. P. 131.
7. *Sprovieri M., Feo M.L., Prevedello L., Manta D.S., Sammartino S., Tamburrino S., Marsella E.* // *Chemosphere.* 2007. V. 67. I. 5. P. 998.
8. *Hong N., Zhu P., Liu A., Zhao X., Guan Y.* // *Environ. Pollut.* 2018. V. 243. P. A. P. 410.
9. *Rosales-Hoz L., Cundy A.B., Bahena-Manjarrez J.L.* // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 2003. V. 58. I. 1. P. 117.
10. *Kang C.-H., So J.-S.* // *Ecol. Eng.* 2016. V. 97. P. 304.
11. *Manafi Z., Abdollahi H., Majd M.Z., Golbang N., Emtiazi G., Olson G.J.* // *Int. J. Min. Process.* 2012. V. 112. P. 43.
12. *Arivalagan P., Singaraj D., Haridass V., Kaliannan T.* // *Ecol. Eng.* 2014. V. 71. P. 728.
13. *Kumar P., Kim K.-H., Bansal V., Lazarides T., Kumar N.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2017. V. 54. P. 30.
14. *Kirby S., Mohr P.E.* // *Separations Research, Inc. Lewisville, TX Tennessee,* 1998.
15. *Jafarinejad S.* *Petroleum Waste Treatment and Pollution Control.* Oxford: Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, 2017. 378 p.
16. *Murali Krishna I.V., Manickam V.* *Environmental Management. Science and Engineering for Industry,* first ed. Cambridge: Butterworth-Heinemann, Elsevier, 2017. 664 p.
17. *Ranade V.V., Bhandari V.M.* *Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse.* Amsterdam: Elsevier, 2014. 576 p.
18. *Karhu M., Leiviskä T., Tanskanen J.* // *SeP. Purif. Technol.* 2014. V. 122. P. 231.
19. *Yan L., Wang Y., Li J., Ma H., Liu H., Li T., Zhang Y.* // *Desalination.* 2014. V. 341. P. 87.
20. *Jamaly S., Giwa A., Hasan S.W.* // *J. Environ. Sci.* 2015. V. 37. P. 15.
21. *Yang C.-L.* // *SeP. Purif. Technol.* 2007. V. 54. I. 3. P. 388.
22. *Ahmadun F.-R., Pendashteh A., Abdullah L.C., Biak D.R.A., Madaeni S.S., Abidin Z.Z.* // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 170. I. 2–3. P. 530.
23. *Yan L., Ma H., Wang B., Mao W., Chen Y.* // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 178. I. 1–3. P. 1120.
24. *Diya'uddeen B.H., Daud W.M.A.W., Abdul Aziz A.R.* // *Process Saf. Environ. Prot.* 2011. V. 89. I. 2. P. 95.
25. *Santos C.E., Fonseca A., Kumar E., Bhatnagar A., Villar V.J.P., Botelho C.M.S., Boaventura R.A.R.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2015. V. 3. I. 3. P. 2095.
26. *El-Naas M.H., Alhajja M.A., Al-Zuhair S.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. V. 2. I. 1. P. 56.
27. *Hami M.L., Al-Hashimi M.A., Al-Doori M.M.* // *Desalination.* 2007. V. 216. I. 1–3. P. 116.
28. *El-Naas M.H., Surkatti R., Al-Zuhair S.* // *J. Water Process Eng.* 2016. V. 14. P. 71.
29. *Chowdhury S., Jafar Mazumder M.A., Al-Attas O., Husain T.* // *Sci. Total Environ.* 2016. V. 569–570. P. 476.
30. *Al-Saleh I., Al-Doush I.* // *Sci. Total Environ.* 1998. V. 216. I. 3. P. 181.
31. *Alabdula'aly A., Khan M.A.* // *Environ. Monit. Assess.* 2009. V. 157. P. 23.
32. *Zhang Z., Wang J.J., Tang C., DeLaune R.D.* // *J. Geochem. Explor.* 2015. V. 159. P. 93.
33. Перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды УТВЕРЖДЕН распоряжением Правительства Российской Федерации от 8 июля 2015 года № 1316-р (с изменениями на 10 мая 2019 года). М.: Правительство РФ. 2015.
34. *Devi P., Saroha A.K.* // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 578. P. 16.
35. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2019 год под ред. Г.М. Черногаевой. М.: Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (росгидромет). 2019. 227 с.
36. *Argun M.E., Dursun S., Karatas M.* // *Desalination.* 2009. V. 249. I. 2. P. 519.
37. Канцерогенные факторы и основные требования к профилактике канцерогенной опасности Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы

- СанПиН 1.2.2353-08. М.: Главный государственный санитарный врач РФ. 2008.
38. ATSDR, Toxicological profile for cadmium, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (<http://www.atsdr.cdc.gov>), Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, GA, 1999.
  39. ATSDR, Draft toxicological profile for copper, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (<http://www.atsdr.cdc.gov>), Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, GA, 2002.
  40. Приложение № 1 к приказу Министерства труда и социальной защиты РФ от 24 января 2014 г. № 33н Методика проведения специальной оценки условий труда с изменениями и дополнениями от: 20 января, 7 сентября 2015 г., 14 ноября 2016 г. М.: Мин. труд РФ. 2014.
  41. ATSDR, Draft Toxicological profile for nickel, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (<http://www.atsdr.cdc.gov>), Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, GA, 2003.
  42. Donat R., Akdogan A., Erdem E., Cetisli H. // J. Colloid and Interface Sci. 2005. V. 286. I. 1. P. 43.
  43. Gupta V.K., Rastogi A., Nayak A. // J. Colloid Interface Sci. 2010. V. 342. I. 1. P. 135.
  44. Gupta V.K., Nayak A. // Chem. Eng. J. 2012. V. 180. P. 81.
  45. Ali I., Asim M., Khan T.A. // J. Environ. Manag. 2012. V. 113. P. 170.
  46. Gupta V.K., Gupta M., Sharma S. // Water Res. 2001. V. 35. I. 5. P. 1125.
  47. Azzam A.M., El-Wakeel S.T., Mostafa B.B., El-Shahat M.F. // J. Environ. Chem. Eng. 2016. V. 4. I. 2. P. 2196.
  48. Ho Y.S., Porter J.F., McKay G. // Water Air Soil Pollut. 2002. V. 141. P. 1.
  49. Pan S.-C., Lin C.-C., Tseng D.-H. // Resour. Conserv. Recycl. 2003. V. 39. I. 1. P. 79.
  50. Yu L.J., Shukla S.S., Dorris K.L., Shukla A., Margrave J.L. // J. Hazard. Mater. 2003. V. 100. I. 1–3. P. 53.
  51. Chiron N., Guilet R., Deydier E. // Water Res. 2003. V. 37. I. 13. P. 3079.
  52. Ko D.C.K., Cheung C.W., Choy K.K.H., Porter J.F., McKay G. // Chemosphere. 2004. V. 54 I. 3. P. 273.
  53. Tarley C.R.T., Arruda M.A.Z. // Chemosphere. 2004. V. 54. I. 7. P. 987.
  54. Gupta V.K., Ali I. // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 271. I. 2. P. 321.
  55. Gupta V.K., Singh P., Rahman N. // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 275. I. 2. P. 398.
  56. Wingenfelder U., Nowack B., Furrer G., Schulin R. // Water Res. 2005. V. 39. I. 14. P. 3287.
  57. Gupta V.K., Rastogi A., Saini V.K., Jain N. // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 296. I. 1. P. 59.
  58. Lu X., Jiang J., Sun K., Xie X. // B. Korean Chem. Soc. 2014. V. 35. I. 1. P. 103.
  59. Paraskeva P., Kalderis D., Diamadopoulos E. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2008. V. 83. I. 5. P. 581.
  60. Dolores L.-C., Juan P.M.-L., Falco C., Titirici M.-M., Diego C.-A. // Sustainable Carbon Materials From Hydrothermal Processes. 2013. V. 1. P. 100.
  61. Tamez C., Hernandez R., Parsons J.G. // Microchem. J. 2016. V. 125. P. 97.
  62. Sharifpour E., Khafri H.Z., Ghaedi M., Asfaram A., Jan-nesar R. // Ultrason. Sonochem. 2018. V. 40. P. A. P. 373.
  63. Deliyanni E.A., Kyzas G.Z., Triantafyllidis K.S., Matis K.A. // Open Chem. 2015. V. 13. P. 699.
  64. Gupta V.K., Nayak A., Bhushan B., Agarwal S. // Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 2015. V. 45. I. 6. P. 613.
  65. Rao M.M., Ramesh A., Rao G.P.C., Seshaiiah K. // J. Hazard. Mater. 2006. V. 129. I. 1–3. P. 123.
  66. Deiana C., Granados D., Venturini R., Amaya A., Sergio M., Tancredi N. // Ind. Chem. Eng. Resour. 2008. V. 47. I. 14. P. 4754.
  67. Deiana A.C., Sardella M.F., Silva H., Amaya A., Tancredi N. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 172. I. 1. P. 13.
  68. He Z.-Y., Nie H.-L., Branford-White C., Zhu L.-M., Zhou Y.-T., Zheng Y. // Bioresour. Technol. 2008. V. 99. I. 17. P. 7954.
  69. Li Y., Du Q., Wang X., Zhang P., Wang D., Wang Z., Xia Y. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 183. I. 1–3. P. 583.
  70. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
  71. Sharma Y.C., Gode U.F. // J. Chem. Eng. Data 2010. V. 55. I. 9. P. 3991.
  72. Yang T., Lua A.C. // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 100. I. 2–3. P. 438.
  73. Foroushani F.T., Tavanai H., Hosseini F.A. // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 230. P. 39.
  74. Nejadshafiee V., Islami M.R. // Materials Science and Engineering: C. 2019. V. 101. P. 42.
  75. Machida M., Fotoohi B., Amamo Y., Ohba T., Kanoh H., Mercier L. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 221–222. P. 220.
  76. Liu C., Tang Z., Chen Y., Su S., Jiang W. // Bioresour. Technol. 2010. V. 101. I. 3. P. 1097.
  77. De Celis J., Amadeo N.E., Cukierman A.L. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 161. I. 1. P. 217.
  78. Guo M., Qiu G., Song W. // Waste Manage. 2010. V. 30. I. 2. P. 308.
  79. Aguayo-Villarreal I.A., Bonilla-Petriciolet A., Muñoz-Valencia R. // J. Mol. Liq. 2017. V. 230. P. 686.
  80. Dong L., Liu W., Jiang R., Wang Z. // Desalin. Water Treat. 2016. V. 57. I. 17. P. 7812.
  81. Ahn C.K., Park D., Woo S.H., Park J.M. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 164. I. 2–3. P. 1130.
  82. Mohan D., Singh K.P., Singh V.K. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 152. I. 3. P. 1045.
  83. Fu R., Liu Y., Lou Z., Wang Z., Baig S.A., Xu X. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. V. 62. P. 247.

84. Lv D., Liu Y., Zhou J., Yang K., Lou Z., Baig S.A., Xu X. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 428. P. 648.
85. Cui L., Wang Y., Gao L., Hu L., Yan L., Wei Q., Du B. // Chem. Eng. J. 2015. V. 281 P. 1.
86. El kaby M., Shokry H., Hamad H. // RSC Adv. 2016. V. 6. I. 85. P. 82244.
87. Chen Y., Zhang W., Yang S., Hobiny A., Alsaedi A., Wang X. // Sci. China Chemistry 2016. V. 59. P. 412.
88. Dong L., Hou L., Wang Z., Gu P., Chen G., Jiang R. // J. Hazard. Mater. 2018. V. 359. P. 76.
89. Peng W., Li H., Liu Y., Song S. // J. Mol. Liq. 2017. V. 230. P. 496.
90. Liu T., Han X., Wang Y., Yan L., Du B., Wei Q., Wei D. // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 508. P. 405.
91. Li Y., Liu F., Xia B., Du Q., Zhang P., Wang D., Wang Z., Xia Y. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 177. I. 1–3. P. 876.
92. Шаров А.В., Букмухаметова Р.Р., Филустеев О.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 2.
93. Inyang M., Gao B., Ding W., Pullammanappallil P., Zimmerman A.R., Cao X. // Sep. Sci. Technol. 2011. V. 46. I. 12. P. 1950.
94. Wang H., Gao B., Fang J., Ok Y.S., Xue Y., Yang K., Cao X. // Ecol. Eng. 2018. V. 121. P. 124.
95. Inyang M., Gao B., Yao Y., Xue Y., Zimmerman A.R., Pullammanappallil P., Cao X. // Bioresour. Technol. 2012. V. 110. P. 50.
96. Li H., Dong X., da Silva E.B., de Oliveira L.M., Chen Y., Ma L.Q. // Chemosphere 2017. V. 178. P. 466.
97. Yang X., Xu Y., Xue B., Jiang Y., Li F. // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 265. P. 219.
98. Shariful M.I., Sepehr T., Mehrali M., Ang B.C., Amlina M.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135. I. 7. P. 45851.
99. Yang X., Wan Y., Zheng Y., He F., Yu Z., Huang J., Wang H., Ok Y.S., Jiang Y., Gao B. // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 366. P. 608.
100. Tansel B., Nagarajan P. // Adv. Environ. Res. 2004. V. 8. I. 3–4. P. 411.
101. Singh N., Gupta S.K. // Int. J. Innovative Res. Sci. Eng. Technol. 2016. V. 5. P. 2267.
102. Dekov V.M., Araújo F., Van Grieken R., Subramanian V. // Sci. Total Environ. 1998. V. 212. I. 2–3. P. 89.
103. Förstner U., Ahlf W., Calmano W. // Water Science & Technology 1993. V. 28 (8–9). P. 307.
104. Murray K.S. // Environ Geol. 1996. V. 27. P. 54.
105. Moalla S.M.N., Awadallah R.M., Rashed M.N., Soltan M.E. // Hydrobiologia. 1997. V. 364. P. 31.
106. Purves D. Trace elements contamination of the environment. Elsevier. 1985. P. 260.
107. Förstner U., Prosi U. Metal pollution in the aquatic. New York 1981. P. 486.
108. Lahot P., Tiwari D.P. // J. Res. Sci. Technol. Eng. Manage. 2016. V. 2. P. 5–8.
109. Fu F., Wang, Q. // J. Environ. Manage. 2011. V. 92. I. 3. P. 407.
110. Da'na E., Awad A. // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. I. 4. P. 3091.
111. Romero L.C., Bonomo A., Gonzo E.E. // Adsorpt. Sci. Technol. 2004. V. 22. № 3. P. 237.
112. Demiral H., Güngör C. // J. Clean. Prod. 2016. V. 124. P. 103.
113. Macías-García A., Gómez Corzo M., Alfaro Dom'inguez M., Alexandre Franco M., Martínez Naharro J. // J. Hazard. Mater. 2017. V. 328. P. 46.
114. Hotová G., Slovák V., Zelenka T., Maršálek R., Parchaňská A. // Sci. Total Environ. 2020. V. 711. P. 135436.
115. Wu L., Wan W., Shang Z., Gao X., Kobayashi N., Luo G., Li Z. // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 197. P. 156.
116. Mondal S., Majumder S.K. // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7. I. 4. P. 103236.
117. Puzyr A.M., Poddubnaya O., Martínez-Alonso A., F Suárez-García, Tascón J.M.D. // Carbon. 2003. V. 41. I. 6. P. 1181.
118. Cuong D.V., Liu N.-L., Nguyen V.A., Hou C.-H. // Sci. Total Environ. 2019. V. 692. P. 844.
119. Bohli T., Ouederni A., Fiol N., Villaescusa I. // Cr. Chim. 2015. V. 18. I. 1. P. 88.
120. Cempel M., Nikel G. // Pol. J. Environ. Stud. 2006. V. 15. № 3. P. 375.
121. Lakherwal D. // Int. J. Environ. Res. Dev. 2014. V. 4. P. 41.
122. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
123. Acheampong M.A., Pereira J.P.C., Meulepas R.J.W., Lens P.N.L. // Environ. Technol. 2012. V. 33. I. 4. P. 409.
124. Afroz S., Sen T.K. // Water Air Soil Pollut. 2018. V. 229. № 225. P. 2309.
125. Gunatilake S. // J. Multidiscip. Eng. Sci. Stud. 2015. V. 1. I. 1. P. 12.
126. Ungureanu G., Santos S., Boaventura R., Botelho C. // J. Environ. Manage. 2015. V. 151. P. 326.
127. Bansal R.C., Goyal M. Activated Carbon Adsorption. CRC press. 2005. 520 p.
128. Abbas M.N., Al-Madhhachi A.-S.T., Esmael S.A. // Int. J. Hydro. Sci. Technol. 2019. V. 9. № 5. P. 550.
129. Altmann J., Ruhl A.S., Zietzschmann F., Jekel M. // Water Res. 2014. V. 55. P. 185.
130. Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. // Bioresour. Technol. 2001. V. 77. I. 3. P. 247.
131. Nsaif M., Saeed F. // WSEAS Trans. Environ. Dev. 2013. I. 4 V. 9. P. 301.
132. Gonsalvesh L., Marinov S.P., Gryglewicz G., Carleer R., Yperman J. // Fuel Process. Technol. 2016. V. 149. P. 75.
133. Krishnan K.A., Sreejalekshmi K.G., Baiju R.S. // Bioresour. Technol. 2011. V. 102 I. 22. P. 10239.

134. *Kadirvelu K., Thamaraiselvi K., Namasisvayam C.* // *SeP. Purif. Technol.* 2001. V. 24. I. 3. P. 497.
135. *Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M.* // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2009. V. 48. P. 370.
136. *Yu J., Zhang J., Song S., Liu H., Guo Z., Zhang C.* // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2018. V. 560. P. 84.
137. *Khan M.N., Wahab M.F.* // *J. Hazard. Mater* 2007. V. 141. I. 1. P. 237.
138. *El-Hendawy A.-N.A.* // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2006. V. 75. I. 2. P. 159.
139. *Ma H., Zhu Z., Dong L., Qiu Y., Zhao J.* // *SeP. Sci. Technol.* 2010. V. 46. I. 1. P. 130.
140. *Min S.H., Han J.S., Shin E.W., Park J.K.* // *Water Research.* 2004. V. 38. I. 5. P. 1289.
141. *Rodriguez M.H., Yperman J., Carleer R., Maggen J., Dadi D., Gryglewicz G., Bart Van der Bruggen, Hern'andez J.F., Calvis A.O.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. I. 1. P. 1161.
142. *Anitha D., Ramadevi A., Seetharaman R.* // *Mater. Today-Proc.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.748>
143. *Kong J., Gu R., Yuan J., Liu W., Wu J., Fei Z., Yue Q.* // *Ecotox. Environ. Safe.* 2018. V. 156 P. 294.
144. *Mohammadi S.Z., Hamidian H., Moeinadini Z.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. V. 20. I. 6. P. 4112.
145. *Kalavathy H., Karthik B., Miranda L.R.* // *Colloid. Surface. B.* 2010. V. 78. I. 2. P. 291.
146. *Kalavathy M.H., Karthikeyan T., Rajgopal S., Miranda L.R.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 292. I. 2. P. 354.
147. *Pap S., Radonić J., Trifunović S., Adamović D., Miha-jlović I., Miloradov M.V., Sekulić M.T.* // *J. Environ. Manage.* 2016. V. 184. P. 2. P. 297.
148. *Naushad A.A.A.M., Abdalla M.A., Ahamad T., ALOthman Z.A., Alshehri S.M., Ghfar A.A.* // *J. Cleaner Prod.* 2017. V. 156. P. 426.
149. *Bao S., Yang W., Wang Y., Yu Y., Sun Y.* // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 381. P. 120914.
150. *Kataria N., Garg V.K.* // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 271. P. 228.
151. *Zhang S., Cui M., Chen J., Ding Z., Wang X., Mu Y., Meng C.* // *Mater. Lett.* 2019. V. 236. P. 233.
152. *Niu Y., Qu R., Sun C., Wang C., Chen H., Ji C., Zhang Y., Shao X., Bu F.* // *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 244–245. P. 276.
153. *Ren B., Ke W., Zhang B., Hanyu L., Yuzhong N., Hou C., Zhenglong Y., Xuzhao L., Zhang H.* // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2019. V. 101. P. 80.
154. *Vital B., Bartacek J., Ortega-Bravo J.C., Jeison D.* // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 332. P. 85.
155. *Yan T., Sun M., Liu H., Wu T., Liu X., Yan Q., Xu W., Du B.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 634. P. 223.
156. *Zhou Q., Liao B., Lin L., Qiu W., Song Z.* // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 615. P. 115.
157. *Zuman P., Ludvik J.* // *Electroanalysis.* 2000. V. 12. I. 12. P. 879.
158. *Ebisike K., Okoronkwo A.E., Alaneme K.K.* // *Environ. Technol. Innov.* 2019. V. 14. P. 100337.
159. *Kumar A., Kumar A., Sharma G., Naushad M., Stadler F.J., Ghfar A.A., Dhiman P., Saini R.V.* // *J. Cleaner Prod.* 2017. V. 165. P. 431.
160. *Overah L.C., Iwegbue C.M., Babalola J.O., Martincigh B.S.* // *Environ. Technol. Innov.* 2019. V. 13. P. 11.
161. *Naushad Mu., Alqadami A.A., Ahamad T.* // *Environ. Technol. Inno.* 2020. V. 18. P. 100686.
162. *Sharma G., Naushad M., Al-Muhtaseb A.H., Kumar A., Khan M.R., Kalia S., Shweta, Bala M., Sharma A.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2017. V. 95. P. 484.
163. *Xie X., Gao H., Luo X., Su T., Zhang Y., Qin Z.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. V. 7. I. 3. P. 103183.
164. *Wang X.-L., Wang M., Jia Y.X., Wang B.-B.* // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 174. P. 1113.
165. *Asuquo E., Martin A., Nzerem P., Siperstein F., Fan X.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. I. 1. P. 679.
166. *Paduraru C., Tofan L., Teodosiu C., Bunia I., Tudorachi N., Toma O.* // *Process Saf. Environ. Protect.* 2015. V. 94. P. 18.
167. *Chand P., Shil A.K., Sharma M., Pakade Y.B.* // *Int. Biodeterior. Biodegr.* 2014. V. 90. P. 8.
168. *Simonescu M.C.* Application of FTIR spectroscopy in environmental studies, in: A.M. Farrukh (Ed.), *Advanced Aspects of Spectroscopy*, New York: Intech Publishers, 2012, 49–84 p.
169. *Iqbal M., Saeed A., Zafar S.I.* // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 164. I. 1. P. 161.
170. *Hajati S., Ghaedi M., Yaghoubi S.* // *J Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 21. P. 760.
171. *Roundhill D.M.* // *J. Chem. Educ.* 2004. V. 81. I. 2. P. 275.
172. *Callaghan M.U., Bhambhani K.* // *J. Pediatr.* 2009. V. 154. P. 581.
173. *Bobrowska-Grzesik E., Jakóbi-Kolona A.* // *J. Food Compos. Anal.* 2008. V. 21. I. 4. P. 326.
174. *Saifuddin N.M., Palanisamy K.* // *Electron. J. Biotechnol.* 2005. V. 8. I. 1. P. 43.
175. *Zaini M.A.A., Amano Y., Machida M.* // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 180. I. 1–3. P. 552.
176. *Kadirvelu K., Kavipriya M., Karthika C., Vennilamani N., Pattabhi S.* // *Carbon.* 2004. V. 42. I. 4. P. 745.
177. *Macías-García A., Valenzuela-Calahorro C., Espinosa-Mansilla A., Bernalte-García A., Gómez-Serrano V.* // *Carbon.* 2004. V. 42. I. 8–9. P. 1755.
178. *Mahmoud M.E., Al-Bishri H.M.* // *Chem. Eng.* 2011. V. 166. P. 157.
179. *Al-Bishri H.M., Abdel-Fattah T.M., Mahmoud M.E.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2012. V. 18. № 4. P. 1252.
180. *Mahmoud M.E., Yakout A.A., Abdel-Aal H., Osman M.M.* // *Bioresour. Technol.* 2012. V. 106 P. 125.

181. *Mahmoud M.E., Abdelwahab M.S., Fathallah E.M.* // Chem. Eng. J. 2013. V. 223. P. 318.
182. *Momčilović M., Purenović M., Bojić A., Zarubica A., Randelović M.* // Desalination. 2011. V. 276. I. 1–3. P. 53.
183. *Thabede P.M., Shooto N.D., Naidoo E.B.* // SAJCE. 2020. V. 33. P. 39.
184. *Aichour A., Zaghouane-Boudiaf H., Iborra C.V., Polo M.S.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 256. P. 533.
185. *Shooto N.D., Nkutha C.S., Guilande N.R., Naidoo E.B.* // SAJCE. 2020. V. 31. P. 33.
186. *Wang H., Yao Q., Wang C., Fan B., Sun Q., Jin C., Xiong, Y., Chen Y.* // Sci. ReP. 2016. V. 6. P. 35549.
187. *Krishnamoorthy R., Govindan B., Banat F., Sagadevan V., Purushothaman M., Show P. L.* // J Biosci. Bioeng. 2019. V. 128. I. 1. P. 88.
188. *Lalhruaitluanga H., Jayaram K., Prasad M.N.V., Kumar K.K.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 175. I. 1–3. P. 311.
189. *Bosca M., Pop L., Borodi G., Pascuta P., Culea E.* // J. Alloy. Comp. 2009. V. 479. P. 579.
190. *Sardella F., Gimenez M., Navas C., Morandi C., Deiana C., Sapag K.* // J. Environ. Chem. Eng. 2015. V. 3. I. 1. P. 253.
191. *Dong L., Pan S., Liu J., Wang Z., Hou L., Chen G.* // J. Water Process Eng. 2020. V. 36. P. 101255.
192. *Tao H.C., Zhang H.-R., Li J.-B., Ding W.-Y.* // Biore-sour. Technol. 2015. V. 192. P. 611.
193. *Kołodzyńska D., Krukowska J., Thomas P.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 307. P. 353.
194. *Zhao Y., Choi J.W., Bediako J.K., Song M-Hee, Lin S., Cho C.W., Yun Y-Sang* // J. Hazard. Mater. 2018. V. 360. P. 529.