УДК 544.723.2;66.067.8.081.3;66.081.32;639.331.5;537.621.4

МАГНИТНЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД (*ОБЗОР*)

© 2021 г. М. Д. Веденяпина^{1,*}, А. Ю. Курмышева^{1,2,**}, Ю. Г. Кряжев^{3,***}, В. А. Ершова^{2,****}

¹ ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия
 ² ФГБОУ ВО "МИРЭА – Российский технологический университет", 119454 Москва, Россия
 ³ 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: carbonfibre@yandex.ru ****e-mail: v.ershova@mail.ru Поступила в редакцию 14.01.2021 г. После доработки 01.03.2021 г. Принята к публикации 02.06.2021 г.

В обзоре рассмотрены методы получения и основные характеристики поверхности магнитных углеродсодержащих сорбентов МУС, обобщены данные по применению МУС различного происхождения для извлечения некоторых фармацевтических препаратов, тяжелых металлов и красителей из водных сред. Обсуждены основные факторы, влияющие на адсорбционную эффективность МУС по отношению к данным загрязнителям. Показано преимущество извлечения отработанных МУС перед немагнитными адсорбентами за счет их магнитных свойств.

Ключевые слова: магнитный активированный уголь, магнитный биочар, адсорбция, характеристики сорбентов, очистка сточных вод, магнитная сепарация

DOI: 10.31857/S0023117721050078

введение

По мере развития промышленности растет доля токсичных отходов, попадающих в сточные воды и загрязняющих природные водоемы. Для очистки стоков в настоящее время используются несколько методов, таких как процесс мембранного разделения [1–3], коагуляция и флокуляция [4], фильтрация [5, 6], адсорбция [7–9], реагентная очистка [10]. Однако общегородские очистные сооружения зачастую не подготовлены для полного удаления всего спектра разнообразных загрязнителей, поэтому совершенствование методов водоподготовки с использованием недорогих очистных систем является постоянной целью исследователей [11, 12]. Адсорбционные процессы относятся к одним из наиболее изученных методов, при этом основное внимание уделяется поиску оптимального соотношения между их эффективностью и стоимостью [13-15].

Активированные угли (АУ), а также биочары (БЧ), как недорогие адсорбенты, обычно получают из отходов сельскохозяйственной, пищевой и других видов промышленности, где они доступны в больших количествах [16, 17]. Наиболее распространенной обработкой сырья органического происхождения является химическая или термическая активация [18].

АУ — эффективные адсорбенты для удаления неорганических и органических веществ благодаря их большой удельной площади поверхности и пористой структуре [19, 20]. БЧ — это уголь, получаемый в результате термохимического преобразования (пиролиза) биомассы. Несмотря на то что БЧ имеют меньшую удельную поверхность, чем АУ [21], они представляют значительный интерес в качестве адсорбентов для очистки промышленных стоков [22–25]. БЧ эффективны для удаления таких загрязнителей, как тяжелые металлы, органические соединения, фармацевтические препараты и красители [26–32].

Хотя углеродные адсорбенты обладают удовлетворительными адсорбционными характеристиками, их низкая плотность и склонность к образованию дисперсии в воде затрудняют их извлечение и повторное использование, что приводит к необходимости применения фильтрующего оборудования для удаления отработанного сорбента после процесса очистки. Альтернативой фильтрации является получение АУ или БЧ, содержащих магнитный материал, который позволяет использовать магнитную сепарацию для удаления отработанного адсорбента [33–40]. Придание магнитных свойств АУ и БЧ является эффективным способом для извлечения отработанных сорбентов из водных сред [41, 42]. В последнее время магнитный АУ (МАУ) и магнитный БЧ (МБЧ), приготовленные из сельскохозяйственных отходов, используются для удаления пищевых красителей [43], токсичных органических соединений, [44], тяжелых металлов [45– 47], антибиотиков [48] и As (V) [49].

Необходимое условие для придания магнитных свойств углеродсодержащим сорбентам — это нанесение на них наночастиц оксидов металлов [50]. Для этой цели можно использовать соединения на основе железа (Fe), никеля (Ni) и кобальта (Co). Из-за относительно низкой стоимости и большой доступности обычно используются соединения на основе железа, в частности соли железа [51].

Настоящая работа посвящена обзору имеющихся в литературе данных о влиянии придания магнитных свойств углеродным сорбентам на их характеристики и адсорбционные свойства по отношению к фармацевтическим препаратам ($\Phi\Pi$), тяжелым металлам и красителям. Обзор состоит из разделов и подразделов, в которых описаны основные опубликованные данные исследований: 1) получение магнитных углеродных сорбентов (МУС); 2) влияние включенных в структуру сорбента соединений железа на его поверхностные свойства (удельная площадь поверхности по БЭТ, поверхностные функциональные группы, магнитные свойства); 3) факторы, влияющие на адсорбционную способность МУС по отношению к ФП, тяжелым металлам и красителям.

1. ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Из рассмотренных в литературе способов нанесения оксидов железа на поверхность углеродсодержащих сорбентов наиболее часто используются следующие методы: соосаждение, термохимические методы (пиролиз и прокаливание), механическое перемалывание с соединениями железа. Также в литературе описаны методы нанесения соединений железа на углеродный сорбент методами ультразвука и окислительного гидролиза.

1.1. Метод соосаждения. Совместное осаждение оксидов металлов на углеродной поверхности – простой и эффективный метод, используемый для изготовления МУС. Магнетит (Fe₃O₄) и маггемит (γ-Fe₂O₃) наиболее часто образуются на поверхности МУС [51–54]. Магнетит получают щелочным осаждением солей Fe(II) и Fe(III) на углеродных материалах.

Из-за нестабильности магнетита в окислительной среде этот процесс протекает в бескислородных условиях в инертной атмосфере (например, в токе азота) [55–59], согласно следующим реакциям (1-5) [48]:

$$Fe^{3+} + 3OH^{-} = Fe(OH)_3(TB),$$
 (1)

$$Fe(OH)_3(TB) = FeOOH(TB) + H_2O,$$
 (2)

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} = Fe(OH)_2(TB),$$
 (3)

 $2FeOOH(тв) + Fe(OH)_2(тв) = Fe_3O_4 + 2H_2O,$ (4) в общем виде:

$$2Fe^{3+} + Fe^{2+} + 8OH^{-} =$$
(5)

 $= 2 \operatorname{Fe}(OH)_3 \operatorname{Fe}(OH)_2(TB) \to \operatorname{Fe}_3 O_4(TB) + 2 H_2 O.$

Первоначально происходит быстрая стадия осаждения гидроксидов трехвалентного и двухвалентного железа. Далее гидроксид трехвалентного железа разлагается до FeOOH. Наконец, происходит твердофазная реакция между FeOOH и Fe(OH)₂ в результате которой образуется магнетит. Данная реакция протекает от 10 до 30 мин при комнатной температуре. Общий механизм реакции может быть представлен уравнением динамического равновесия, в котором на количество и размер наночастиц Fe₃O₄ влияют концентрации Fe³⁺, Fe²⁺ и OH⁻ [48].

В присутствии кислорода и в слабокислой среде магнетит может быть окислен до маггемита [52], согласно уравнению (6):

$$4Fe_3O_4(TB) + 2H^+ \rightarrow 5Fe_2O_3(TB) + 2Fe^{2+} + H_2O.$$
 (6)

1.2. Термохимические методы. Среди термохимических методов для получения МУС чаще всего встречаются пиролиз (термообработка в бескислородной среде) и прокаливание.

Пиролиз заключается в обработке углеродного материала при температурах выше 400°С в бескислородной среде. Включение магнитных наночастиц в сорбент может быть выполнено до или после термической обработки [51]. Предварительное нанесение является наиболее часто используемым приемом и состоит из объединения соединений железа с углеродным материалом с последующим пиролизом [60–62]. Во втором случае сорбент сначала подвергается пиролизу, а затем пропитывается магнитным компонентом [63].

Прокаливание — термическое разложение углеродных сорбентов, обработанных солями железа, при постоянной температуре и в течение определенного периода в присутствии ограниченного количества воздуха или кислорода [52, 64]. Этот процесс способствует удалению воды, SO₂, CO₂ и других летучих компонентов из их состава и внедрению магнитных наночастиц в углеродную матрицу [65].

1.3. Механическое измельчение в шаровой мельниие. Механическое измельчение углеродного сорбента вместе с соединениями железа в шаровой мельнице – эффективный метод, позволяющий получать порошковые МУС [66-70]. В работе [71] магнитные частицы железа (Fe, α-Fe₂O₃ или Fe₃O₄) были равномерно диспергированы на углеродистой матрице активированного угля и биочара в шаровой мельнице. Было показано, что диаметр частиц, полученных с помощью этого процесса, зависит от времени измельчения. Кроме того, во время измельчения не только уменьшается размер частиц сорбента, но также значительно повышается однородность порошка адсорбента. Сообщалось [72], что данный способ позволяет включать частицы железа в матрицу сорбента без добавления каких-либо растворителей. Таким образом, шаровая мельница является перспективным и экологически более предпочтительным методом производства МУС.

1.4. Ультразвук. Метод ультразвукового нанесения частиц железа на углеродный материал является эффективным способом модификации углеродных сорбентов для получения МУС [73, 74]. Под действием ультразвуковой волны в растворе, содержащем соединения железа и углеродный материал, происходит образование, рост и схлопывание микропузырьков газа, что способствует массопереносу железа на поверхность сорбента [75–81].

Данный метод позволяет осаждать оксиды железа на поверхность углеродных материалов. Было показано, что методом ультразвуковой обработки раствора, содержащим наночастицы магнетита и активированный уголь, удалось эффективно осадить Fe₃O₄ на поверхности сорбента, что подтверждалось ИК-спектрами полученных МУС [43]. Кроме того, ультразвуковое осаждение оксидов железа на поверхность углеродного сорбента может быть дополнено прокаливанием с целью образования дополнительных микро- и мезопор на его поверхности [82]. Полученный таким образом в [82] образец показал большую адсорбционную способность к молекуле красителя, чем исходный активированный уголь.

1.5. Окислительный гидролиз солей двухвалентного железа. Приготовление МУС может осуществляться путем окислительного гидролиза раствора соли двухвалентного железа в щелочной среде [50, 83]. Магнетит образуется на поверхности углеродного материала согласно следующим реакциям [84, 85, 54]:

 $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2(TB),$ 3Fe(OH)₂(TB) \rightarrow Fe₃O₄(TB) + 2H₂O + H₂. ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2021 Сначала идет осаждение ионов Fe(II) в щелочном растворе с образованием Fe(OH)₂. Затем, при добавлении окислителя, Fe(OH)₂ окисляется до Fe₃O₄. Условиями успешной реакции является постоянный pH, температура и инертная атмосфера [84, 86].

В табл. 1 приведены условия введения ферромагнитных соединений на поверхность сорбентов для различных областей применения. Как видно из данных таблицы, соосаждение является наиболее часто используемым способом получения МУС (около 40% рассмотренных работ). Этот метод прост в исполнении и обычно проводится при температурах ниже 100°С. Для других методов, таких как пиролиз, прокаливание, механическое измельчение и ультразвук, необходимо использование специального оборудования, что ограничивает их применение при изготовлении МУС. Тем не менее 35% МУС были получены термохимическими методами, 10% – механическим измельчением в шаровой мельнице, остальное приходится на ультразвук и окислительный гидролиз. Что касается исходного углеродного сырья, то для производства МУС в 70% рассмотренных работ используются АУ. Введение ферромагнитных соединений на поверхность БЧ происходит в основном с помощью термохимических методов. Это обусловлено тем, что для этих целей может быть использовано то же оборудование, которое было применено в процессе получения исходного сорбента.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ МУС

Придание магнитных свойств углеродным сорбентам соединениями железа приводит к изменению некоторых их характеристик (таких как удельная площадь поверхности по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$), состав функциональных групп), а также к приобретению новых параметров, к которым относятся магнитные свойства.

2.1. Удельная площадь поверхности МУС. Удельная площадь поверхности по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$) является ключевой характеристикой адсорбента. Как правило, высокое значение $S_{\text{БЭТ}}$ коррелирует с высокой эффективностью адсорбции, кроме того, важную роль играет распределение пор по размерам. Обработка углеродных сорбентов соединениями железа обычно приводит к снижению их $S_{\text{БЭТ}}$ [108–112]. По данным [113–115], одной из причин снижения удельной поверхности является уменьшение доли углеродной составляющей адсорбента, кроме того, в [116–118] показано, что соединения железа при нанесении их на углеродную поверхность приводят к блокировке на ней микропор.

Однако согласно [61], пиролиз БЧ с солью железа FeCl₃ позволил получить МБЧ, $S_{\text{БЭТ}}$ которого

Ŷ	Vглеролный материал лля		Условия получения МУС	Область	
ц/п	нанесения соединений железа	соединение железа для нанесения	условия нанесения	применения	Лит.
			Соосаждение		
-	Коммерческий AV (Bravo Green Sdn. Bhd., Malaysia)	${ m FeSO_4}\cdot 7{ m H_2O}$	 Перемешивание, 80°С, 8 ч, КNО₃, NaOH 		[87]
5	АУ из полиэтилентерефталата (ПЭТ)	FeCl ₃	– Перемешивание, комн. темп., 2 ч, этанол, NaOH (до pH 8)	Адсорбцион- ное извлечение	[40]
Э	Коммерческий порошкообраз- ный АУ (Loba Chemie, India))	$FeCl_2 \cdot 4H_2O, FeCl_3 \cdot 6H_2O$	 Получение Fe₃O₄: 80°С, 30 мин, N₂, NH₃ (25%); приготовление МУС: комн. темп., pH 4, 1 ч, N₂ 	ФП из водных сред	[88]
4	Коммерческий АУ Merck Com- pany (Germany)	$\mathrm{FeCl}_2\cdot 4\mathrm{H}_2\mathrm{O}, \mathrm{FeCl}_3\cdot 6\mathrm{H}_2\mathrm{O}$	— Перемешивание в ультразвуковой ванне в атмосфере N $_2$. Затем в смесь добавляли NH $_3$ (25%)		[48]
Ŷ	АУ из кокосовой скорлупы	$FeCl_3 \cdot 6H_2O, FeSO_4 \cdot 7H_2O$	 Перемешивание, комн. темп. 4 ч; нагрев до 50°С, 1 ч, N₂; добавление NH₃ · H₂O до pH 10 	Адсорбцион- ное извлечение	[89]
9	Углеродный адсорбент из мезо- пористого кремнезема	$FeCl_3 \cdot 6H_2O, FeSO_4 \cdot 7H_2O$	– Перемешивание, NaOH (6 M), 12 ч	ламолы мотал- лов из водных сред	[06]
٢	АУ из яичной скорлупы	$FeCl_3 \cdot 6H_2O, FeCl_2 \cdot 4H_2O$	– Перемешивание с добавлением NH $_3$ (2 M), 25°С, 3 ч	[[91]
×	АУ из скорлупы желудей	$FeSO_4 \cdot 7H_2O, FeCl_3 \cdot 6H_2O$	 Перемешивание, 363 К, NaOH 		[92]
6	АУ из скорлупы желудей	$FeSO_4 \cdot 7H_2O, FeCl_3 \cdot 6H_2O$	 Перемешивание, 30 мин, NaOH, 70°C 		[93]
10	Коммерческий AV Merck (India)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O, FeCl_3 \cdot 6H_2O$	— Перемешивание, 20 мин; — NaOH (5 M), 30 мин, 343 К	Адсорбцион- ное извлечение	[94]
11	АУ из водорослей	Соли Fe(II), Fe(III)	 — Перемешивание, 20 мин; — NaOH (3 M), 30 мин, 80–90°С 	красителей из водных сред	[95]
12	АУ из целлюлозы	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O, FeSO ₄ · 7H ₂ O	 Получение Fe₃O₄: T = 30°C, 30 мин, N₂, с добавлением NH₃ (25%) приготовление MYC: комн. темп., 1 ч, N₂ 	•	[96]
		Te	рмохимические методы		
13	АУ из морских водорослей	FeCl ₃ · 6H ₂ O	 Перемешивание, комн. темп., 3 ч; высушивание при 150°С; нагрев до 727.09°С, 120 мин, N₂; перемешивание с HCl 0.1, комн. темп., 30 мин 	Адсорбцион- ное извлечение ФП из водных сред	[97]

Таблица 1. Способы получения МУС нанесением железа на углеродные материалы для извлечения загрязнителей из водных сред

18

ВЕДЕНЯПИНА и др.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА Nº 5 2021

Таблица 1. Продолжение

Q V	Играноний истомияти		Условия получения МУС	OG TO CTT	
	нанесения соединений железа	соединение железа для нанесения	условия нанесения	применения	Лит.
14	БЧ из травы	FeCI ₃	 Перемешивание, 120 мин; сушка при 373 К; натрев 1073, 15 К (8 К/мин), N₂ (2 л/мин) 		[98]
15	БЧ из кожуры помело	K_2FeO_4	 Перемешивание, измельчение; нагрев смеси в вакууме до 300°С (5°С/мин) 		[66]
16	АУ из биомассы	FeCl ₃	 Перемешивание, 100°С, 8 ч; нагрев 800°С, 4 ч 	Адсорбцион-	[100]
17	БЧ из арахисовой скорлупы	FeCl ₃ · 6H ₂ O	 Перемешивание, 30 мин; нагрев при 70°С, 30 мин; пиролиз, 650°С (5°С/мин), N₂ 	ное извлечение тяжелых метал- лов из водных	[101]
18	БЧ из кукурузных отходов	Нитрат железа	 Перемешивание, 3 ч; ультразвуковая обработка, 2ч; сушка, 100°С; прокаливание 800°С, 2 ч 	тэdo	[102]
19	Углеродные адсорбенты из фруктовой кожуры	FeCl ₃	 Перемешивание, 12 ч, 25°С; обработка водой и этанолом; сушка 4 ч, 60°С; прокаливание 1 ч, 600°С, N₂ 		[64]
20	Коммерческий AV Sigma Aldrich	Железо (II) глюконат гид- рат	 Перемешивание, 6 ч; нагрев 410°С, 10 мин 	Адсорбцион- ное извлечение	[103]
21	Коммерческий AV Tra Bac Joint Stock Company, Viet Nam	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	 Перемешивание, 8 ч, 100°С, НNО₃; нагрев 600°С, 1 ч, N₂ 	красителеи из водных сред	[104]
22	АУ из арахисовой скорлупы	FeCl ₃ · 6H ₂ O	 Перемешивание, 12 ч; нагрев 800°С (10°С/мин), СО₂, 90 мин 		[105]
23	Коммерческий АУ (Utchim)	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	 Нагрев 400°С, С₆Н₈О₇, в отсутствие воздуха 		[106]
		Механич	еское нанесение измельчением		
24 25	БЧ кедрового и грецкого ореха Гранулированный АУ на ос- нове кокоса Zhengzhou Yedao Environ-mental Protection Co. (China)	$\mathrm{Fe},\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3,\mathrm{Fe}_3\mathrm{O}_4$	 В шаровую мельницу загружали смесь соединений железа и АУ (БЧ) 40:1; перемалывание 550 об/мин, 2 ч, в воздушной среде 	Адсорбцион- ное извлечение ФП из водных сред	[71]

МАГНИТНЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

19

Vo	Vглемолный материал пла		Условия получения МУС		
п/п	и нанесения соединений железа	соединение железа для нанесения	условия нанесения	применения	Лит.
26	БЧ	e	 - В шаровую мельницу загружали смесь соединений железа и АУ (БЧ) 1,5: 1 - перемалывание 400 об/мин, 6-48 ч, N₂ 	Адсорбцион- ное извлечение тяжелых метал- лов из водных сред	[72]
27	Koммерческий AV (Fisher Sci- entific)	Fe ₃ O ₄	 Массовое соотношение БЧ (АУ)/шары мельницы = 1:100; массовое соотношение БЧ (АУ)/ Fe₃O₄ = 1:3; перемалывание 500 об/мин, 12 ч, в воздушной среде 	Адсорбцион- ное извлечение красителей из водных сред	[107]
		0	кислительный гидролиз		
28	БЧ из сосновых опилок	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	 Перемешивание, 24 ч; добавление КОН (3.33 М), КNO₃ (0.27 М), 90°С, 1 ч, N₂ 	Адсорбцион- ное извлечение	[83]
29	БЧ из сосновых опилок	FeCl ₂ · 4H ₂ O	 Перемешивание, 24 ч; добавление КОН (3.33 М), КNO₃ (0.27 М), 90°С, 1 ч, N₂ 	ФП из водных сред	[50]
		Ул	ьтразвуковое осаждение		
30	AY	Fe ₃ O ₄	 Перемешивание с этанолом при ультразвуковом воздей- ствии, 8 мин перемешивание без ультразвукового воздействия, 12 ч 	Адсорбцион- ное извлечение	[43]
31	Коммерческий АУ	Fe(NO ₃) ₃	 Обработка ультразвуком, 30 мин; сушка, 24 ч, 105°С; микроволновое прокаливание 	красителей из водных сред	[82]

ВЕДЕНЯПИНА и др.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2021

Таблица 1. Окончание

была больше, чем у БЧ до пиролиза, так как хлорид железа является сильной кислотой Льюиса и способствует термическому растрескиванию углеродной матрицы. Следует отметить, что в рассматриваемой работе не указаны параметры сорбента, подвергнутого пиролизу без участия FeCl₃. Другие соли, включая $Fe(NO_3)_3$, FeC_2O_4 , $FeC_6H_5O_7$ и $Fe_2(SO_4)_3$, ингибируют развитие пор, что приводит к более низким значениям $S_{\text{БЭТ}}$. Кроме того, в [61] отмечается, что дальнейшее увеличение доли FeCl₃ по отношению к БЧ в процессе пиролиза приводит к блокированию пор и снижению S_{БЭТ}. По данным [99] окислительный пиролиз с использованием K₂FeO₄ также способен привести к развитию удельной поверхности биочара (с 1 до 36 м²/г).

Известно, что увеличение площади поверхности МБЧ по сравнению с необработанными образцами характерно для модификации их поверхности наночастицами оксидов железа путем их совместного механического измельчения в шаровой мельнице. В работе [71] удельная поверхность полученных МБЧ составляла 365 м²/г, что намного выше, чем у исходного образца (31 M^2/Γ). Примечательно, что общий объем пор МБЧ заметно увеличился, что, по-видимому, указывает на то, что некоторые частицы Fe₃O₄ были раздроблены на поверхности БЧ, что привело к дополнительному порообразованию [71]. Напротив, магнитный активированный уголь (МАУ), полученный таким же путем, имел меньшую удельную поверхность и объем пор, чем исходный АУ, что позволяет предположить, что некоторые поры в АУ могут быть заблокированы наночастицами Fe₃O₄ в процессе измельчения. Подобные результаты получены в [107], где БЧ и АУ модифицировали наночастицами оксида железа аналогичным образом – в шаровой мельнице. С добавлением магнетита удельная площадь поверхности полученных МУС увеличивалась в случае БЧ и снижалась для АУ. В [107] это объясняется тем, что по сравнению с биочаром активированный уголь имеет более жесткую матрицу и более открытую пористую структуру.

В большинстве рассмотренных литературных источников показано, что при модифицировании солями железа поверхности углеродных сорбентов значение их $S_{\text{БЭТ}}$ снижается. Однако данный результат справедлив не для всех способов обработки, большую роль может играть тип используемой соли железа и исходное углеродное сырье.

2.2. Поверхностные функциональные еруппы. ИК-спектры образцов углеродных сорбентов позволяют идентифицировать функциональные группы, присутствующие на их поверхности. Более того, анализ ИК-спектров углеродной поверхности служит для подтверждения включения модификаторов — соединений железа — в углеродную структуру. Согласно литературным данным, интервал полос поглощения $560-598 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям Fe–O-связи [119–122]. Кроме того, слабая полоса поглощения примерно при 448 см⁻¹ указывает на присутствие Fe₃O₄ в составе магнитного углеродного сорбента [123] и согласно [60] полосы поглощения при 449 и 455 см⁻¹ соответствуют валентным колебания связи Fe–O в октаэдрической структуре. Помимо функциональных групп, содержащих железо, для поверхности углеродных сорбентов характерно наличие гидроксильных (3470 см⁻¹) и карбоксильных групп (1642 см⁻¹) [124–126].

2.3. Магнитные свойства МУС. Ключевым параметром, определяющим чувствительность магнитных частиц к воздействию магнитного поля, является магнитная восприимчивость γ_{u} этих частиц [127]. Для определения этого параметра (в частности, для решения многих научно-прикладных задач магнитофореза и/или магнитоконтроля этих частиц) достаточно располагать данными о восприимчивости χ образца, содержащего указанные частицы. При этом необходимо обязательно соблюдать условие обеспечения сравнительно малых (допустимых) значений их объемной доли (концентрации) ү, когда для определения $\chi_{\rm q}$ справедлива простая связь: $\chi_{\rm q} = \chi/\gamma$ [128]. Данные об этом параметре приобретают принципиальное значение и играют важную роль в эффективности МУС [54].

Величина магнитной восприимчивости углеродных сорбентов сильно колеблется и зависит от многих факторов, в том числе от методов их получения и состава магнитных частиц (α -Fe₂O₃, Fe₃O₄) [54]. Более высокие значения магнитной восприимчивости также достигаются путем увеличения массовой доли солей железа в углеродном материале [50, 54].

Простым и эффективным методом отделения отработанного магнитного углеродного сорбента МУС является магнитная сепарация [52, 129]. Магнитные частицы могут быть быстро и легко отделены магнитным воздействием, например, постоянными магнитами [54]. Это свойство имеет решающее значение для практического применения МУС при удалении загрязняющих веществ из большого объема сточных вод [129]. Результативность магнитной сепарации зависит от уровня магнитного воздействия на магнитоактивные частицы, находящиеся в образце [130].

3. АДСОРБЦИЯ ФП НА МУС

В последние десятилетия отмечается рост потребления различных фармацевтических препаратов, а вместе с этим наблюдается увеличение их концентраций в природных водоемах [131], что, в свою очередь, представляет серьезную угрозу для окружающей среды и, следовательно, для здоровья человека [132, 133]. На протяжении последних лет проводилось множество исследований по извлечению ФП из воды [134, 135]. Адсорбция с помощью эффективных и недорогих адсорбентов является одним из наиболее подходящих решений этой проблемы [136] и предметом большого числа научных публикаций [137]. Большой интерес представляет использование в качестве адсорбентов АУ и БЧ с нанесенными на них соединениями железа, поскольку данные материалы достаточно эффективны для извлечения ФП, а их магнитные свойства позволяют упростить процесс сепарации отработанных сорбентов [138-140]. Однако в литературе недостаточно освещен вопрос о том, как влияет природа углеродного материала на адсорбционные свойства МУС. В связи с этим представляет интерес исследование [71], в котором показано, что удельная адсорбционная емкость к лекарственному препарату карбамазепину была больше на образце, приготовленном с использованием АУ, чем у образца из БЧ (табл. 2, п. 3). Это было объяснено разницей в величине удельной площади поверхности полученных сорбентов, которая в случае МАУ была в 1.3 раза больше. В то же время адсорбционная емкость к другому ФП – тетрациклину, была больше у МБЧ. Поскольку тетрациклин имеет больший диаметр молекулы (1.4 нм), чем карбамазепин (0.9 нм), молекулы тетрациклина эффективнее адсорбируются на мезопористом МБЧ, чем на микропористом МАУ. Таким образом, полученный в [71] результат позволяет предположить, что ключевую роль в адсорбции ФП на МУС играют величина удельной поверхности и диаметр пор сорбента. Проанализируем другие факторы, влияющие на эффективность адсорбции ФП на МУС.

3.1. Факторы, влияющие на адсорбцию ФП на МУС

3.1.1. Влияние содержания магнитных частиц на поверхности сорбента. Как показано в [48, 97, 141-143] углеродные материалы, модифицированные частицами железа, являются эффективными адсорбентами для удаления ФП из водных сред. Однако в некоторых случаях включение оксидов железа на поверхность углеродных сорбентов может негативно сказаться на их сорбционной емкости по отношению к ФП. В [88] продемонстрировано, что адсорбционная способность МУС по отношению к карбамазепину снижалась за счет увеличения содержания Fe₃O₄ на поверхности сорбента (табл. 2, п. 1). Это происходит в результате закупорки некоторых пор адсорбента магнетитом [88]. То же самое наблюдали в работе [111], где уменьшение сорбционной емкости к карбамазепину происходило за счет увеличения

массовой доли у-Fe₂O₃ на поверхности АУ. Согласно [144], добавление Fe₃O₄ к БЧ приводило к снижению удельной площади поверхности S_{БЭТ} (по мере увеличения доли $Fe_3O_4S_{FOT}$ уменьшалась с $298 \text{ м}^2/\text{г}$ для МБЧ до 97 м²/г) и к уменьшению числа адсорбционных центров для сульфаметоксазола и, следовательно, к снижению сорбционной емкости биочара. В [50] также была показана обратная линейная зависимость алсорбшионной емкости МБЧ от процентного содержания Fe_3O_4 на его поверхности (табл. 2, п. 2). Было установлено, что активированный уголь может адсорбировать тетрациклин и карбамазепин за счет гидрофобного и л-л-взаимодействия [145, 146], но присутствие Fe₃O₄ на поверхности углеродного адсорбента по данным [71] приводило к снижению доступности гидрофобной поверхности адсорбента для ФП (табл. 2, п. 3). В [83] снижение сорбционной емкости МУС по сульфаметоксазолу по сравнению с исходным немагнитным сорбентом объяснялось уменьшением удельной площади поверхности сорбента за счет содержания на нем Fe₃O₄, который сам по себе практически не адсорбирует сульфаметоксазол (табл. 2, п. 4). Более низкая адсорбционная эффективность МУС по сравнению с немагнитными углеродными материалами также наблюдалась в других исследованиях [147, 148].

Показано, что на удельную адсорбционную емкость (q_e) активированного угля (AC) по отношению к фармацевтическим препаратам в равновесном состоянии влияет природа наночастиц в его структуре (Fe, Fe₃O₄ или α -Fe₂O₃) [71]. А именно: q_e (AУ-Fe₃O₄) > q_e (AУ-Fe₂O₃) > q_e (AУ-Fe). Для МБЧ в этом же исследовании наблюдалась аналогичная зависимость.

Однако в литературе также есть данные о том, что МУС могут обладать более высокой сорбционной емкостью к некоторым ФП, чем их немагнитные прекурсоры. В первую очередь это связано с увеличением удельной поверхности в процессе модификации соединениями железа [87, 98, 129, 141, 149]. В [141] увеличение S_{БЭТ} было объяснено как следствие измельчения магнитных образцов в процессе их изготовления (табл. 2, п. 5). В работе [98] при пиролизе биочара с солью FeCl₃, $S_{\text{БЭТ}}$ полученного сорбента увеличивалась по мере увеличения доли железа на его поверхности, что, по данным [98], было связано со свойством FeCl₃ способствовать развитию микропор на углеродной поверхности (табл. 2, п. 6). Рост содержания железа (FeCl₃/биочар, г/г) с 0.5 до 1 приводил к увеличению площади поверхности сорбента с 823 до 1014 м²/г, вместе с этим увеличивалась и сорбционная емкость по отношению к сульфаметоксазолу. Однако при росте соотношения FeCl₃/биочар (г/г) от 1 до 3, хотя и наблюдался

				-		
е сырье	Название образца МУС	Удельная площадь поверхности сор- бента ($S_{\rm E3T}$), ${\rm m}^2/{\rm r}$	Сорбируемое вещество	рН раствора	Адсорбционная емкость, мг/г	Лит.
кообраз-	MAY (MAC 1:8)	1241		Нет	182.9	1001
QIID	AY (AC)	1378	Кароамазепин	данных	274	88
	MB4 (25-MPSB)	298		Г	12.56	1021
	BY (0-MPSB)	252	CylibipameTUKCa3011	~	18.95	[nc]
	MFU (Biochar Fe.O.)	365	Карбамазепин		62.7	
седрового	(4) (1 minor) 1 min		Тетрациклин		94.2	
	EU (Riochar)	5	Карбамазепин		Нет	
	(Innova) La	ň	Тетрациклин	~	данных	[11]
	MAV(4C/Fe ₂ O.)	486	Карбамазепин	t	135.1	[1/]
engzhou otection	17.1.7.2.41	000	Тетрациклин	1	45.3	
		700	Карбамазепин	L	Нет	
			Тетрациклин		данных	
	MB4 (MPSB)	126		~	13.83	1021
	BY (PSB)	298		t	17.49	[[[[[[[[[[[[[[[[[[[[
	MEU	83	Тетрациклин	y	70.63	
		0	Доксициклин	þ	89.5	[14]
	КЧ	02	Тетрациклин	9	46.21	Ē
			Доксициклин	>	59	
	MBY (IA-BC2.0)	1013	Теттовини	،	252.81	[08]
	B4 (BC800)	86	тырацимин	C C	14.45	

Таблица 2. Характеристика МУС для адсорбции некоторых лекарственных препаратов

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2021

МАГНИТНЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

23

Истиния площадь	И Удельная площадь	Удельная площадь					
00 00	00	Название разца МУС	поверхности сор- бента ($S_{\rm E3T}$), ${\rm M}^2/{\rm \Gamma}$	Сорбируемое вещество	<i>pH</i> раствора	Адсороционн емкость, мг/	ая Г
				Карбамазепин	8	114.3	
MAY	MAY	(MPPAC-TEPS)	960	Ибупрофен	2	166.7	
рованный <i>вы</i> д				Клофибриновая кислота	2	78.7	õ
D114.,				Карбамазепин	8	107.6	0
AV (PI	AV (PI	AC)	777	Ибупрофен	2	117.9	
				Клофибриновая кислота	2	58.1	
() MAN () TEIL	MAY (1	<i>M-PETAC</i>)	289	Цефалексин	6.8	71.42	[10]
AV(PE)	AV (PE	TAC)	660			21.27	
ый микро- MBЧ (F	MBY (F	e ₃ O ₄ / <i>MFX</i>)	49	Тетрациклин	9	56.04	[129,
BY (MFX	EY (MFX	0	Нет данных	Тетрациклин	9	36.27	149]
MBY (14	MBY (IA	-BC2.0)	1013		3	252.81	
$\overline{\mathrm{B}}\mathrm{H}\left(BC8\right)$	БЧ (<i>BC</i> 8	(00)	86			14.45	[98]
				Тетрациклин			
MAV (M	MAV (M	AC)	941	Эритромицин	6	248.909	[157
MYC (N	MVC (N	fagFePC-700)	Нет данных	Тетрациклин	7.1	1301	[142]
бразный AV МА (1F0	MA (1F0	ONP-PAC)	190	Тетрациклин	3	140.2	[162
MAY (A	MAV (A	C/Fe-MC)	Нетданных	Аспирин	3	68	[97]
erck Ger- MAV (P	MAV (P	AC-MNP)	Нет данных	Цефтриаксон	Э	29	[48]

Таблица 2. Окончание

24

ВЕДЕНЯПИНА и др.

незначительный рост удельной поверхности, но адсорбционная емкость не росла. В этом случае, по данным [98], происходило разрушение существующих пор и закупорка микропор МУС избытком железа. Аналогичные результаты наблюдались и в работах [150, 151]. Более высокая сорбционная способность МУС к ФП в [87] была объяснена предварительной обработкой МУС триэтоксифенилсиланом (табл. 2, п. 7). Такая обработка привела к увеличению удельной площади поверхности сорбента и образованию гидроксильных групп на магнетите через гидролиз органосилановых групп. Введенные ОН-группы, по предположению, выдвинутому в [87], усиливают гидрофобность поверхности сорбента, что способствует адсорбции ФП путем п-п-взаимодействий.

Имеются данные [40], что несмотря на уменьшение $S_{\text{БЭТ}}$ МУС в сравнении с его немагнитным прекурсором, сорбционная емкость МУС к цефалексину возрастала (табл. 2, п. 8). По результатам анализа ИК-спектров сорбентов до и после адсорбции было показано, что более высокая сорбционная емкость обусловлена наличием на поверхности МУС железосодержащих функциональных групп, которые взаимодействуют с молекулами цефалексина.

3.1.2. Влияние pH раствора адсорбтива. Электростатические взаимодействия в системе магнитный углеродный адсорбент-адсорбат играют важную роль в процессах адсорбции и зависят от pH раствора. Например, при pH > pH точки нулевого заряда поверхность углеродного сорбента, модифицированная частицами железа, заряжена положительно, а при pH < pH точки нулевого заряда — отрицательно [143]. Кроме того, pH раствора адсорбтива влияет на ионное состояние молекулы фармацевтических препаратов в зависимости от их pK_a (анионное, нейтральное и катионное) и, следовательно, это существенно сказывается на их взаимодействиях с углеродными сорбентами [129].

В работе [144] была исследована сорбционная емкость магнитных биочаров по отношению к антибиотику сульфаметоксазол. Благодаря своему р K_a (1.25 и 5.29) и в зависимости от pH раствора данный фармацевтический препарат может существовать в катионных, нейтральных неионизированных и анионных формах [152]. При сорбции сульфаметоксазола электростатическое притяжение может быть одним из основных механизмов сорбции, поскольку на эффективность извлечения влияет значение pH раствора. Подобно сульфаметоксазолу, тетрациклин также представляет собой амфотерную молекулу с множеством ионизируемых функциональных групп [153, 154]. В ряде работ [71, 153] было показано, что адсорбция тетрациклина снижалась при увеличении рН раствора с 3 до 10 и с 4 до 9.

Противоэпилептический препарат карбамазепин имеет $pK_{a1} = 2.3$ и $pK_{a2} = 13.9$ и в диапазоне рН от 3 до 13 основная форма этого ФП является нейтральной [54]. По данным [71], адсорбционная емкость МБЧ и МАУ по отношению к карбамазепину оставалась постоянной в пределах рН от 4 до 9, так как дзета-потенциал обоих образцов сорбентов имел отрицательные значения, что свидетельствовало об отсутствии электростатических взаимодействий между карбамазепином и отрицательно заряженными поверхностями адсорбентов. В этом случае механизм адсорбции может включать гидрофобные и $\pi - \pi$ -взаимодействия [71]. Эту же тенденцию наблюдали в [87] в диапазоне рН от 2 до 12, где сорбция карбамазепина на МУС была стабильной и, как показали результаты исследования, преобладали гидрофобные и п-п-взаимодействия между адсорбентом и карбамазепином.

В [87] максимальная сорбционная емкость МБЧ к ибупрофену наблюдалась при pH = 2, при котором молекула ибупрофена находится в нейтральной форме. Сорбционная емкость снижалась по мере увеличения pH, из-за электростатического отталкивания между молекулами ибупрофена и отрицательно заряженной поверхности МУС. Максимальное снижение адсорбции наблюдалось при pH = 12, при котором ибупрофен депротонирован, а поверхность биочара была заряжена отрицательно.

На адсорбцию эритромицина на МУС влияют pH и природа адсорбата [155, 156]. В работе [157] значение pH точки нулевого заряда для образца MУС составляло 3.0, а значение pK_a эритромицина — 8.5, следовательно, в кислой среде он находится в протонированной форме [158]. Таким образом, низкая адсорбционная способность МУС обусловлена по предположению, сделанному в работе, электростатическим отталкиванием между молекулами эритромицина и поверхностью MУС. При повышении pH от 3.0 до 8.3 дегидратация эритромицина усиливается, а вместе с тем усиливается его сродство к активным центрам сорбента, что аналогично выводам, сделанным в работах [159, 160].

Таким образом, на основе приведенных данных, для адсорбционного извлечения ФП из водных сред следует учитывать pH раствора и количество нанесенного на поверхность сорбента железа. Ключевую роль в процессе адсорбции ФП играет величина удельной поверхности сорбента [161]. В табл. 2 приведены данные по оптимальному значению pH для адсорбции различных ФП на МУС с указанием исходного сырья адсорбента и его максимальной сорбционной емкости для извлекаемого ФП.

4. АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА МАГНИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ

Красители являются одними из распространенных загрязнителей воды и представляют собой химические соединения, большинство из которых имеют сложную органическую молекулярную структуру [163–165]. Некоторые из этих веществ не поддаются биологическому разложению, токсичны и являются канцерогенами, что угрожает здоровью живых организмов [165, 166]. С развитием промышленности производство и использование красителей становятся все более обширными, поэтому загрязнение воды этими веществами стало серьезной проблемой [167]. МУС относятся к эффективным сорбентам для извлечения красителей из водных сред [168, 169]. В данном разделе рассмотрены основные факторы, влияющие на адсорбционную емкость МУС по отношению к красителям.

4.1. Факторы, влияющие на адсорбцию красителей на МУС

4.1.1. Влияние содержания магнитных частиц на поверхности сорбента. При модификации углеродного сорбента соединениями железа состав его поверхностных групп и удельная площадь поверхности могут меняться, что, в свою очередь, влияет на параметры адсорбции различных веществ, в том числе красителей [170]. Как следует из [170], чем выше пористость углеродного материала, тем больше он содержит активных центров, что приводит к более высокой адсорбционной способности к красителям. Модифицирование железом углеродных сорбентов увеличивает число функциональных групп на их поверхности, но способствует уменьшению величины удельной поверхности адсорбента. Таким образом, существует зависимость между характеристиками адсорбции и количеством добавленного металла [104]. При небольших включениях железа в структуру углеродного сорбента некоторые его поры становятся занятыми частицами металла, но вновь образованные функциональные группы могут восполнить значение адсорбционной способности МУС [171]. При увеличении количества металла на МУС активационного эффекта становится недостаточно для восполнения потерянной части адсорбционной способности из-за уменьшения удельной поверхности и объема пор. В [172] адсорбционная емкость исходного АУ к метилоранжу (МО) составляла 384 мг/г (табл. 3, п. 1). Удельная адсорбционная емкость АУ после модификации соединениями железа снижалась до 324 мг/г, поскольку наночастицы Fe₃O₄ замещают поровые пространства, что аналогично результатам, полученным в [173, 174].

В [105] показано, что с увеличением количества железа на поверхности сорбента эффективность адсорбции красителя малахитовый зеленый сначала возрастала, а затем снижалась, когда количество железа достигало 10 мас. %. По данным [105] это связано с тем, что новые адсорбционные центры (после нанесения соединений железа) на МУС дополняют общие характеристики сорбентов и способствуют адсорбции. Когда количество металла превышало 10 мас. %, адсорбционная способность снижалась, что было вызвано уменьшением удельной поверхности и объема пор. Аналогичный результат был получен в [104] (табл. 3, п. 2). Однако МУС может показывать большую сорбционную емкость к красителям по сравнению с исходным углеродным сорбентом в следующих случаях: 1) увеличение его удельной поверхности при модификации железом [92]; 2) в результате возникновения электростатического притяжения между магнетитом и катионным красителем [175] (табл. 3, п. 3 и 4).

Следовательно, существует оптимальное соотношение количества железа на поверхности сорбента и свободной от металла углеродной матрицы, также следует учитывать природу исходного сырья и способ нанесения соединений железа на поверхность сорбента, что продемонстрировано на примере работы [107], в которой исследовали адсорбционную способность МБЧ, и МАУ по отношению к метиленовому синему (МС). Введение ферромагнитных соединений на исходные образцы сорбентов проводили путем измельчения их вместе с соединениями железа в шаровой мельнице. Удельная адсорбционная емкость МБЧ была почти в 27 раз выше, чем у исходного немодифицированного биочара. Было показано, что измельчение БЧ приводит к увеличению его удельной поверхности. А анализ ИК-спектров выявил увеличение количества кислородсодержащих групп и групп, содержащих С-С-связи, на поверхности МБЧ, что могло усилить адсорбцию за счет механизмов электростатического притяжения и/или ионного обмена, а также через π - π взаимодействия [107]. В отличие от БЧ введение ферромагнитных компонентов на АУ перемалыванием вместе с соединениями железа в шаровой мельнице не улучшило его адсорбционную способность к МС. Было сделано предположение [107], что это связано с уменьшением S_{БЭТ} МАУ по сравнению с исходным АУ и со снижением электроотрицательности его поверхности (табл. 3, п. 5).

4.1.2. Влияние pH раствора адсорбтива. Одним из основных механизмов адсорбции красителей на углеродных сорбентах является электростатическое притяжение [176], что во многом связано с pH раствора [177]. С одной стороны, pH влияет на строение молекул красителя, а с другой — на ионизацию кислородсодержащих функциональ-

		•					
Ис	ходное сырье	Название образца сорбента	Удельная площадь поверхности сор- бента $(S_{\rm B3T}), {\rm m}^2/{\rm r}$	Сорбируемое вещество	<i>pH</i> раствора	Адсорбционная емкость, мг/г	Лит.
Коммерч	еский АУ	MAY (Fe ₃ O ₄ /AC)	705	Метиловый оранжевый	5	324	[172]
(Showa C	hemical Co., Japan)	AV (AC)	799			384	
Коммерч	неский AV (TraBac	MAY (10Fe ₃ O ₄ / <i>PAC</i> -HNO ₃)	1110	Метиловый оранжевый	3—4	303.03	[104]
Joint Stoc	k Comp., Vietnam)	AV (PAC-HNO ₃)	1365			384.62	
Скорлуг	іа желудей	MAY (Fe-AC)	940	Метиленовый синий	4	357.1	[92]
		AV (AC)	870			303.0	
Коммер	ческий АУ (Bravo	MAY (MPBAC)	424	Метиленовый синий	Нет данных	163.3	[175]
Green Sd Malaysia	'nBhd, Kuching,)	AY (PBAC)	732			218.6	
Дерево		MBY (MBM-BC)	362	Метиленовый синий	10	500.5	[107]
		E4 (BM-BC)	319			218.0	
		EY (BC)	277			18.3	
Коммер	ческий AV (Fisher	MAY (MBM-AC)	302			304.2	
Scientific		AY (BM-AC)	545			298.7	
		AV (AC)	744			111.9	
Коммер	ческий АУ	MAY (Fe-AC)	1013	Метиленовый синий	Нет данных	253.81	[82]
		AV (Raw-AC)	912			178.25	
Целлюл	038	MAY (m-Cell/Fe ₃ O ₄ /ACCs)	12	Конго красный	4	66	[96]
Коммер Aldrich)	ческий AV (Sigma	MAY ($AC/\alpha Fe_2O_3$)	Нет данных	Желтый кислый 17	8	71.43	[103]
Byphie N	исорские водоросли	MBY (M-BC)	337	Оранжевый кислый 7	5	38.48	[09]
Полуко	KC	MyC		Родамин б	9	526	[190]
			347	Метиловый фиолетовый		244.82	
				Метиленовый синий		262	
				Малахитовый зеленый		476	
Водорое	сли	MAY (ACSO/Fe ₃ O ₄)	201	Метиленовый синий	7	9.09	[95]
			/71	Метиловый фиолетовый		59.88	



МАГНИТНЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

27

Таблиц	а 3. Окончание						
л≙ п/п	Исходное сырье	Название образца сорбента	Удельная площадь поверхности сорбента ($S_{\rm B3T}$), ${\rm m}^2/{\rm r}$	Сорбируемое вещество	<i>pH</i> раствора	Адсорбционная емкость, мг/г	Лит.
12	Арахисовая скорлупа	MAY (CO ₂ - <i>MAC10</i>)	722	Малахитовый зеленый	46	747.03	[105]
13	Скорлупа желудей	MAV (Fe ₃ O ₄ -AC)	389	Малахитовый зеленый	7	217.68	[93]
14	Коммерческий AV (Merck)	MAV (Fe ₃ O ₄ CC)	387	Метиленовый синий	6	127.51	[94]
15	Нет данных	MAV (Fe ₃ O ₄ -MNPs-AC)	Нет данных	Апельсиновый желтый s	4	76.37	[43]
				Метиленовый синий	9	78.76	
				Эозин b	5	102.0	
16	Кожура яблока	SI	Нет данных	Метиленовый синий	Нет данных	97.85	[64]
				Конго красный		500.55	
				Родамин б		254.77	
	Кожура банана	S2		Метиленовый синий		135.72	
				Конго красный		433.83	
				Родамин б		270.71	
	Кожура апельсина	S3		Метиленовый синий		183.05	
				Конго красный		337.98	
				Родамин б		196.14	
17	Нет данных	MAY (Fe ₃ O ₄ /AC)	1000	Родамин б	5	182.48	[176]
			0071	Метиловый оранжевый		150.35	
18	Коммерческий AV (Utchim)	MAY (MNC4)	909	Оранжевый кислый	2.3	126.19	[106]
				Метиленовый синий		118.15	
19	Кукурузная оболочка	MBY (nZVI/BC)	80	Малахитовый зеленый	9	512.8	[191]

28

ВЕДЕНЯПИНА и др.

ных групп на поверхности адсорбента [163, 178, 179]. Таким образом, адсорбционная способность МУС может быть охарактеризована значением pH в точке нулевого заряда и pH раствора адсорбтива [180, 181]. Когда значение pH точки нулевого заряда выше, чем значение pH раствора, поверхностный заряд адсорбента является положительным, что способствует адсорбции анионных красителей. Напротив, когда значение pH точки нулевого заряда ниже, чем значение pH раствора, поверхностный заряд является отрицательным, что способствует адсорбции катионных красителей [163, 166, 178, 182].

Было показано [183, 184], что адсорбционная емкость МУС к МО больше при низком значении pH, так как MO – анионный краситель, и при низком значении рН механизм его адсорбции обусловлен электростатическим притяжением между положительно заряженной поверхностью адсорбента (в результате процесса протонирования) и отрицательно заряженной молекулой красителя. Важно отметить высокую эффективность адсорбции МО при нейтральном рН, что предполагает другой механизм, включающий неэлектростатические взаимодействия между делокализованными π-электронами на поверхности адсорбента и свободными электронами молекулы красителя, присутствующих в ароматическом кольце [185, 40]. Аналогичные результаты относительно влияния рН на адсорбцию МО были получены в [186].

Эффективность адсорбции катионных красителей, таких как метиловый фиолетовый (МФ) и МС, возрастает с увеличением рН, а максимальная эффективность адсорбции достигается при рН ≥ 7 [95]. Результаты анализа ИК-спектров показали, что на поверхности МУС присутствуют группы – СООН и Fe–OH [95]. Эти функциональные группы могут трансформироваться в -COO- и Fe-O- и взаимодействовать с катионными красителями. повышая эффективность процесса адсорбции. В кислой среде ион H⁺ конкурирует с катионным красителем за активные центры адсорбента, тем самым снижая его эффективность [187]. Кроме того, в кислых средах функциональные группы, такие как -СООН и Fe–OH, имеют положительный заряд. В результате между магнитным сорбентом и молекулой красителя возникает электростатическое отталкивание, и, таким образом, эффективность адсорбции снижается [188]. Несмотря на это при pH = 2 молекулы MC и M Φ были адсорбированы с эффективностью 62.43 и 67.53% соответственно. Это может быть обусловлено π-π-взаимодействиями между поверхностью МУС и катионными красителями. О схожих результатах сообщалось в [189].

Таким образом, исходя из рассмотренных данных для оптимальных условий адсорбции красителей на МУС, следует учитывать, во-первых, ионную форму самого красителя, во-вторых, наличие функциональных групп на поверхности сорбента, его удельную поверхность и рН точки нулевого заряда, в-третьих, рН раствора адсорбтива. Также немаловажную роль может сыграть особенность молекулы красителя. Например, в работе [64] сравнили адсорбционную способность МУС к трем органическим красителям (МС, конго красный (КК), родамин Б (РБ). Было показано, что удельная адсорбционная емкость КК была выше, чем у двух других красителей, так как КК, по данным [64], адсорбируется за счет солержания в его молекулах атомов азота, которые могут образовывать водородные связи с поверхностными функциональными группами адсорбента.

5. АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА МАГНИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ

Сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов, чрезвычайно токсичны для человека и природных экосистем [192–194]. Методы очистки стоков от данного вида загрязнителей, как правило, включают химическое осаждение, электрокоагуляцию, мембранную фильтрацию, адсорбцию, ионный обмен и т.д. Среди всего перечисленного адсорбция является наиболее простым, эффективным и недорогим методом во многом благодаря тому, что в качестве сорбентов для ионов тяжелых металлов широкое применение нашли АУ и БЧ, полученные из отходов различных областей промышленности [195-198]. Придание углеродным сорбентам магнитных свойств способно упростить процесс адсорбции, так как магнитные свойства позволяют легко удалять отработанные адсорбенты из водного раствора вместе с загрязняющими веществами, с помощью магнитной сепарации [39]. В данном разделе рассмотрены литературные данные о влиянии нанесения железа на поверхность углеродного сорбента на адсорбцию тяжелых металлов.

5.1. Факторы, влияющие на адсорбцию тяжелых металлов на МУС

5.1.1. Влияние содержания магнитных частиц на поверхности сорбента. В работе [199] исследовано влияние содержания Fe_3O_4 на поверхности биочара на его адсорбционную способность по отношению к ионам свинца. Адсорбция Pb^{2+} на МБЧ возрастала с увеличением содержания на его поверхности Fe_3O_4 до массового соотношения 1 : 3 (биочар: Fe_3O_4). При дальнейшем увеличении содержания Fe_3O_4 адсорбция Pb^{2+} не менялась. Дан-

ная зависимость, исходя из результатов ИК-спектроскопии, была объяснена координирующим влиянием Fe-O-групп. В ИК-спектрах наблюдалось смещение пика при 580 см^{-1} , соответствующего группе Fe-O [200, 201] исходного МБЧ, до 655 см⁻¹ в спектре того же образца сорбента после адсорбции ионов свинца. Пик при 655 см⁻¹ соответствует Рb-О-группе, что свидетельствовало об образовании связи Fe-O-Pb на поверхности МБЧ [202]. Этот результат подтверждает механизм координационной адсорбции Fe-O и объясняет увеличение адсорбционной емкости по отношению к Pb²⁺(табл. 4, п. 1). Аналогичный результат наблюдался в работе [99], где МБЧ получали путем окислительного пиролиза с использованием соли K₂FeO₄ (табл. 4, п. 2). Адсорбционная способность сорбента возрастала, когда дозировка K₂FeO₄ была увеличена с 1:5 г/г (K₂FeO₄: магнитный биочар) до 2:5 г/г, но уменьшалась при соотношении 3:5.

Показано, что S_{БЭТ} не является решающим фактором в адсорбции ионов тяжелых металлов на МУС. В работе [89] были изготовлены магнитные образцы углеродных сорбентов с разным массовым соотношением активированного угля (образец AC) к Fe₃O₄ 1 : 0.5, 1 : 1 и 1 : 2, обозначенные как AF1, AF2 и AF3 соответственно. Сорбционная способность образцов к ионам меди изменялась в следующем порядке: AF1 (23.9 мг/г) > $> AF2 (20.7 \text{ M}\Gamma/\Gamma) > AC (20.2 \text{ M}\Gamma/\Gamma) > AF3 (15.5 \text{ M}\Gamma/\Gamma).$ Удельная поверхность сорбентов при этом не пропорциональна адсорбционной способности (647, 516, 444, 202 м²/г для AC, AF1, AF2 и AF3 соответственно), а адсорбция Cu²⁺ в основном происходила в результате хемосорбции, а не физической адсорбции [89, 203]. В случае образца AF1 закупорка пор Fe₃O₄ менее значительна, и данный образец не только сохранял исходную структуру пор, но также приобретал дополнительные активные центры для хемосорбции за счет наночастиц магнетита [89]. Напротив, чрезмерная загрузка Fe_3O_4 (например, адсорбент *AF3*) способствовала закупорке пор адсорбента АС, затрудняя доступ к его поверхности для ионов Cu²⁺. Схожие результаты и выводы были получены в работе [199] для свинца, в [99, 101, 204] для шестивалентного хрома, в [102] для кадмия.

Согласно [205], удельная сорбционная емкость МАУ по отношению к ионам Cr(VI) была немного ниже, чем у исходного АУ (192.31 и 208.33 мг/г соответственно) (табл. 4, п. 3). Это по предположению, выдвинутому в [205], может быть связано с тем, что большое количество частиц Fe₃O₄, которые занимают некоторые активные центры на МУС, практически не способны адсорбировать Cr(VI), что приводило к снижению адсорбционной емкости. По результатам анализа рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов сорбентов до и после адсорбции было сделано заключение, что большая часть адсорбированного Cr(VI) восстанавливается до малотоксичного Cr(III) за счет окисления кислородсодержащих групп, таких как гидроксил, карбоксил и C=C, при низком pH, и далее адсорбируется на протонированной поверхности МУС, образуя комплексы с функциональными группами.

5.1.2. Влияние pH раствора адсорбтива. pH влияет на химический состав адсорбируемых ионов металлов и на поверхностные группы адсорбента [206]. Например, по данным [207] Pb(II) может быть представлен в виде Pb²⁺, Pb(OH)⁺, Pb(OH)⁰₂ и Pb(OH)⁻₃, в зависимости от pH раствора. В случае более высоких значений pH (pH > 7) свинец обычно присутствует в нескольких формах с раз-

личным зарядом, включая $Pb(OH)^+$ и $Pb(OH)_2^0$. Было показано, что зависимость величины адсорбции ионов свинца от рН раствора была одинаковой как для углеродных сорбентов, модифицированных соединениями железа, так и для исходных образцов [199]. При рН = 2 адсорбционная способность образцов к Pb²⁺ была низкой. Это связано с тем, что поверхность образцов при более низком значении рН заряжена положительно, что создает электростатическое отталкивание по отношению к Pb²⁺. Кислородсодержащие функциональные группы, такие как -СООН и -ОН, присутствующие на поверхности МУС, протонируются и отталкивают Pb²⁺. С увеличением значения pH (2 < pH < 5) содержание H⁺ в растворе уменьшается, что ослабляет конкурентную адсорбцию, а кислородсодержащие функциональные группы МБЧ могут адсорбировать Pb²⁺ посредством реакции комплексообразования, что приводит к значительному увеличению адсорбируемого Pb²⁺ [199]. При pH выше 5 величина адсорбции Pb²⁺ немного снижалась, поскольку увеличение ОН- в растворе может способствовать образованию Pb(OH)⁺, который снижает количество адсорбированного Pb²⁺ на МУС [199].

Аналогично, повышение pH приводит к снижению адсорбционной способности углеродных сорбентов к ионам хрома. Эта зависимость связана с поверхностным зарядом магнитных углеродных материалов и образованием ионов Cr(VI) в соответствии с различными значениями pH [208– 210]. Влияние pH раствора на адсорбцию шестивалентного хрома схожее для магнитного и немагнитного образца углеродного сорбента [99]. И в том и в другом случае адсорбция была максимальной при низком значении pH. Было выдвинуто предположение [99], что это происходит в результате: 1) увеличения окислительной способности шестивалентного хрома; 2) образования

Таблица 4	. Характеристика МУС для адсорбции 1	некоторых тяжелых металл	OB				
№ п/п	Исходное сырье	Название образца сорбента	Удельная площадь поверхности сор- бента $(S_{\rm B3T}), m^2/\Gamma$	Сорбируемое вещество	рН раствора	Адсорбционная емкость, мг/г	Лит.
	Стебли пшеницы	MBY (WB +Fe ₃ O ₄)	31	Свинец		179.85	[199]
		E4 (WB)	14		v	160.39	
	Коммерческий AV	MAY (AC + Fe ₃ O ₄)	491		с Г	43.38	
		AV (AC)	459			39.15	
2	Кожура помело	MB4 (<i>MBC300</i>)	36	Xpom (VI)	~	147.02	[66]
		E4 (PBC300)	1		ŧ	93.74	
3	Арахисовая скорлупа	MAY (MPAC)	2430	Xpom (VI)	0	192.31	[205]
		AV (PAC)	3051		0	208.33	
4	Кокосовая скорлупа	MAY (AFI)	516	Медь	v	23.9	[89]
		AV (AC)	647		J	20.2	
5	Отходы жизнедеятельности термитов	MAY (<i>MAC-800</i>)	669	Xpom (VI)	~	99	[100]
		AY (AC-600)	351		t	67	
9	Мезопористый кремнезем	MYC (<i>M-0-MC</i>)	179	Медь	v	50.5	[06]
		YC (0-MC)	503		D.	Нет данных	
7	Арахисовая скорлупа	MB4 (BC650mag)	145	Xpom (VI)	v	77.54	[101]
		E4 (<i>BC650</i>)	145		D	~	
8	Стебли хлопка, железный шлам	MB4 (Fe-CS)	129	Xpom (VI)	-	67.44	[204]
		E4 (OCS)	17		-	40.91	
6	Солома из кукурузных отходов	MBY (MBC800)	314	Кадмий	y	46.9	[102]
		BY (BC800)	94		þ	14.32	
10	Koммерческий AV (Calgon WPH)	MAY	790	PTyTb	4.5	91%	[219]
11	Дубильная кислота	MYC (Fe-TA)	512	Xpom (VI)	2	336.7	[211]
12	Яичная скорлупа	MAY (IOM-ESCFC)		Кадмий		76.3	[91]
				Медь		56.5	
			668	Свинец	5.5	113.3	
				Никель		32.6	
				Цинк		45.5	
13	Углеродная нанотрубка	MyC(MWCNT/ironoxide)	89	Никель	8	9.18	[220]

МАГНИТНЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2021

31

 $HCrO_4^-$; 3) формирования положительного заряда поверхности углеродного сорбента. Полученная зависимость адсорбции ионов шестивалентного хрома от pH раствора согласуется с результатами [100]: при pH в диапазоне 2–6 преобладает $HCrO_4^-$. По мере увеличения pH $HCrO_4^-$ превращается в CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$. Следовательно, адсорбция Cr(VI) максимальна в кислом диапазоне pH, так как это приводит к увеличению концентрации ионов H⁺ и к электростатическому притяжению между положительно заряженной поверхностью адсорбента и ионами хрома. С увеличением pH адсорбция ионов Cr(VI) уменьшается, что связано с более высокой концентрацией ионов OH⁻, присутствующих в растворе, которые конкурируют с ионами CrO_4^{2-} на поверхности сорбента. Данные результаты подтверждаются в [211].

Аналогичные зависимости величины алсорбции от рН раствора применимы к другим металлам [212-214]. В частности, в [89] было установлено, что адсорбционная способность МУС к ионам Cu²⁺ может быть значительно повышена с увеличением значения рН. При адсорбции в низких значениях рН конкуренция между высокой концентрацией ионов H⁺ и Cu²⁺ за адсорбционные центры на поверхности сорбента усиливается, приводя к низкой адсорбционной способности к ионам металла. Увеличение значения рН приводит к уменьшению количества Н⁺ в водном растворе, что дает больше активных центров для адсорбции ионов Cu²⁺, тем самым повышая адсорбционную способность МУС. Подобные результаты были опубликованы в [215-217].

Таким образом, pH раствора оказывает влияние на сорбционную емкость углеродных сорбентов вне зависимости от того, модифицирована ли поверхность сорбентов частицами железа или нет. Как было отмечено в предыдущем разделе, адсорбция металлов на поверхности сорбентов обусловлена в основном комплексообразованием между ионами металлов и поверхностными функциональными группами сорбента, а также электростатическим взаимодействием ион металла—поверхность угля, тогда как площадь поверхности и структура пор образца сорбента играют второстепенную роль [218].

Влияние исходного сырья для изготовления МУС на адсорбцию тяжелых металлов в литературе описано недостаточно. Представляет интерес работа [199], в которой была исследована адсорбция ионов свинца на МБЧ и МАУ, модифицированных соединениями железа в одинаковых условиях. Было показано, что наибольшей сорбционной емкостью обладал МБЧ (несмотря на значительно меньшую удельную поверхность). Это, по-видимому, обусловлено большим количеством различных функциональных групп на поверхности исходного БЧ, приготовленного из стеблей пшеницы (включающих Са, К, Si) [199].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены и обобщены литературные данные по применению магнитных углеродных адсорбентов для извлечения фармацевтических препаратов, красителей и тяжелых металлов из водных сред.

Было показано, что способ модификации соединениями железа в некоторых случаях способен оказывать влияние на поверхностные характеристики углеродного материала и, следовательно, на его сорбционную емкость по отношению к загрязнителям. В целом нанесение соединений железа на углеродный сорбент приводит к уменьшению его удельной площади поверхности посредством блокировки микропор оксидами железа (в большей степени это характерно для АУ в качестве прекурсора МУС, чем для БЧ). Однако в некоторых случаях, например, при дополнительном измельчении или при пиролизе углеродного сорбента с солью FeCl₃ это способно привести к увеличению S_{БЭТ}. Исходя из данных работ, рассмотренных в обзоре, удельная площадь поверхности играет ключевую роль в адсорбции фармацевтических препаратов, а ее снижение или увеличение в результате придания ферромагнитных свойств сорбенту может сказаться на сорбционной емкости МУС по отношению к данным загрязнителям, соответственно, отрицательно или положительно.

Нанесение соединений железа на углеродные сорбенты приводит к появлению на их поверхности дополнительных функциональных групп, таких как Fe-O и Fe-OH, которые могут также участвовать в процессах адсорбции и способствовать ее эффективности, в особенности для ионов тяжелых металлов и красителей. Количество функциональных групп на МУС напрямую зависит от количества включенного в его структуру соединений железа, а также от природы исходного углеродного сырья и метода его обработки. До определенных соотношений включение железа способствует образованию новых функциональных групп, а избыток железа приводит к блокировке уже существующих пор и, соответственно, к недоступности поверхностных функциональных групп, что затрудняет адсорбцию ионов тяжелых металлов и красителей на МУС.

МУС представляют большой интерес для исследований по очистке воды благодаря их магнитным свойствам, которые позволяют эффективно отделить сорбент от отработанной водной фазы путем приложения внешнего магнитного поля. Для немагнитных адсорбентов разделение обычно достигается фильтрацией или центрифу-

гированием, что увеличивает стоимость всего процесса очистки. Таким образом, МУС являются хорошей альтернативой другим сорбентам для очистки стоков. Тем не менее важно установить баланс между преимуществами магнитных свойств МУС и соответствующими последствиями введения ферромагнитных соединений на их поверхность, влияющими на их адсорбционную способность по отношению к загрязнителям. Кроме того, в литературе все еще недостаточно освещены вопросы эффективности МУС в многокомпонентных системах и в реальных сточных водах. И, хотя во многих рассмотренных в настоящем обзоре работах магнитные свойства сорбентов изучены, а также показана возможность их магнитного извлечения из водных растворов, все еще отсутствуют данные о целесообразности использования МУС в промышленных масштабах. Таким образом, техническую и экономическую применимость МУС еще предстоит оценить.

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 годы 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).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере науки – проект № 0706-2020-0024.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Geise G.M., Lee H.-S., Miller D.J., Freeman B.D., McGrath J.E., Paul D.R. // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 2010. V. 48. I. 15. P. 1685.
- Bruggen B.V., Vandecasteele C., Gestel T.V., Doyen W., Leysen R. // Environ. Prog. 2003. V. 22. I. 1. P. 46–56.
- 3. *Madsen H.T.* // Chemistry of Advanced Environmental Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water. Elsevier. 2014. P. 199–248.
- 4. *Bratby J.* Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment. London: IWA Publishing, 2006. 2nd Edition, 450 p.
- Ratnayaka D.D., Brandt M.J., Johnson K.M. // Water Supply. Elsevier. 2009. P. 315–350.
- 6. *Scholz M*. Rapid filtration Wetland Systems to Control Urban Runoff. Elsevier. 2006. P. 73–79.
- 7. *Gupta V., Ali I.* Environmental Water: Advances in Treatment, Remediation and Recycling. Elsevier. 2013. P. 29–91.
- Gupta V., Ali I. Environmental Water: Advances in Treatment, Remediation and Recycling. Elsevier. 2013. P. 93–116.

- 9. Karanfil T. // Int. Sci. Technol. 2006. V. 7. P. 345-373.
- 10. *Yargeau V.* Water and wastewater treatment: chemical processes, in: *F. Zeman* (Ed.), Metropolitan Sustainability: Understanding and Improving the Urban Environment, Elsevier, 2012. P. 390–405.
- Lim A.P., Aris A.Z. // Environ. Sci. Biotechnol. 2014. V. 13. P. 163.
- Lytras G., Lystras C., Argyropoulou D., Dimopoulos N., Malavetas G., Lyberatos G. // J. Hazard. Mater. 2017. V. 336. P. 41–51.
- Uddin T., Rahman A., Islam A. // Appl. Water Sci. 2017. V. 7. P. 2831–2842.
- 14. *Habineza A., Zhai J., Ntakirutiman T., Qiu F.P., Li X., Wang Q.* // Desal. Water Treat. 2017. V. 78. P. 192–214.
- Tavares D.S., Lopes C.B., Coelho J.P., Sanchez M.E., Garcia A.I., Duarte A.C., Otero M., Pereira E. // Water Air Soil Poll. 2012. V. 223. P. 2311–2321.
- Yahya M.A., Al Qodah Z., Ngah C.W.Z. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2015. V. 46. P. 218–235.
- Wong S., Lim Y., Ngadi N., Mat R., Hassan O., Inuwa I.M., Mohamed N.B., Hor J. // Powder Technol. 2018. V. 338. P. 878–886.
- Anastopoulos I., Bhatnagar A., Hameed B.H., Ok Y.S., Omirou M. // J. Mol. Liq. 2017. V. 240. P. 179–188.
- Weidemann E., Niinipuu M., Fick J., Jansson S. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2018. V. 25. P. 15793–1580.
- 20. Romantsova I.V., Burakov A.E., Neskoromnaya E.A., Tkachev A.G., Kucherova A.E., Babkin A.V. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. V. 52. № 5. P. 782–785.
- Falco C., Marco-Lozar J.P., Salinas-Torres D., Morallon E., Cazorla-Amoros D., Titirici M.M., Lozano-Castello D. // Carbon. 2013. V. 62. P. 346–355.
- Inyang M.I., Gao B., Yao Y., Xue Y., Zimmerman A., Mosa A., Pullammanappallil P., Ok Y.S., Cao X. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2015. V. 46. P. 406–433.
- 23. *Li Y., Liu X., Zhang P., Wang X., Cao Y., Han L. //* Bioresour. Technol. 2018. V. 270. P. 545–553.
- 24. Yek P.N.Y., Liew R.K., Osman M.S., Lee C.L., Chuah J.H., Park Y.K., Lam S.S. // J. Environ. Manag. 2019. V. 236. P. 245–253.
- 25. Zhang T., Zhu X., Shi L., Li J., Li S., Lu J., Li Y. // Bioresour. Technol. 2017. V. 235. P. 185–192.
- Ding Z., Wan Y., Hu X., Wang S., Zimmerman A.R., Gao B. // J. Ind. Eng. Chem. 2016. V. 37. P. 261–267.
- Ouyang J., Zhou L., Liu Z., Heng J.Y.Y., Chen W. // Separation and Purification Tech. 2020. V. 253. P. 117536.
- Silos-Llamas A.K., Duran-Jimenez G., Hernandez-Montoya V., Montes-Moran M.A., Rangel-Vazquez N.A. // J. Molecular Liquids. 2020. V. 298. P. 112069.
- Yao X., Ji L., Guo J., Ge S., Lu W., Chen Y., Cai L., Wang Y., Song W. // Bioresour. Technol. 2020. V. 318. 124082.
- 30. Zhu X., Liu Y., Qian F., Zhou C., Zhang S., Chen J. // Bioresour. Technol. 2014. V. 154. P. 209–214.
- Zhang M., Gao B., Yao Y., Xue Y., Inyang M. // Sci. Total Environ. 2012. 435–436. P. 567–572.

- Shan R., Shi Y., Gu J., Wang Y., Yuan H. // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2020. V. 28. I. 5. P. 1375–1383.
- Benzigar M.R., Talapaneni S.N., Naidu N., Joseph S., Ramadass K., Singh G., Scaranto J., Ravon U., Al-Bahilyc K., Vinu A. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 2680–2721.
- Mehtaa D., Mazumdar S., Singha S.K. // J. Water Process Eng. 2015. V. 7. P. 244–265.
- Thines K.R., Abdullah E.C., Mubarak N.M., Ruthiraan M. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2017. V. 67. P. 257–276.
- 36. Zhu Z.Q., Zhu Y.N., Qin H., Li Y.H., Liang Y.P., Deng H., Li H.L. // Mater. Manuf. Processes. 2015. V. 3. P. 285–291.
- Qu X.L., Alvarez P.J.J., Li Q.L. // Water Res. 2013. V. 12. P. 3931–3946.
- Srivastava N.K., Majumder C.B. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 151. P. 1–8.
- Cazetta A.L., Pezoti O., Bedin K.C., Silva T.L., Paesano Junior A., Asefa T., Almeida V.C. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. V. 4. P. 1058–1068.
- Rai P., Singh K.P. // J. Environ. Manag. 2018. V. 207. P. 249–261.
- Ifthikar J., Wang J., Wang Q., Wang T., Wang, H., Khan A., Jawad A., Sun T., Jiao X., Chen Z. // Bioresour. Technol. 2017. V. 238. P. 399–406.
- Zhou Z., Liu Y., Liu S., Liu H., Zeng G., Tan X., Yang C., Ding Y., Yan Z., Cai X. // Chem. Eng. J. 2017. V. 314. P. 223–231.
- Bagheri A.R., Ghaed M., Asfaram A., Bazrafshan A.A., Jannesar R. // Ultrason. Sonochem. 2017. V. 34. P. 294–304.
- 44. Bhatia D., Datta D., Joshi A., Gupta S., Gote Y. // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. P. 436–445.
- 45. Zhang S., Wang Z., Chen H., Kai C., Jiang M., Wang Q., Zhou Z. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 440. P. 1277–1285.
- 46. Gong K., Hu Q., Yao L., Li M., Sun D., Shao Q., Qiu B., Guo Z. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 7283–7291.
- Parlayici S., Pehlivan E. // Powder Technol. 2017. V. 317. P. 23–30.
- Badi M.Y., Azari A., Pasalari H., Esrafili A., Farzadkia M. // J. Mol. Liq. 2018. V. 261. P. 146–154.
- 49. Wen T., Wang J., Yu S., Chen Z., Hayat T., Wang X. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 4371–4380.
- Reguyal F., Sarmah A.K. // Environ. Pollut. 2018. V. 233. P. 510–519.
- Siddiqui M.T.H., Nizamuddin S., Baloch H.A., Mubarak N.M., Al-Ali M., Mazari S.A., Bhutto A.W., Abro R., Srinivasan M., Griffin G. // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7.
- Thines K.R., Abdullah E.C., Mubarak N.M., Ruthiraan M. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2017. V. 67. P. 257–276.
- Yazdani F., Seddigh M. // Mater. Chem. Phys. 2016.
 V. 184. P. 318–323.
- Rocha L.S., Pereira D., Sousa E., Otero M., Esteves V.I., Calisto V. // Sci. Total Environ. 2020. V. 718. 137272.

- Bandhu A., Mukherjee S., Acharya S., Modak S., Brahma S., Das D., Chakrabarti P. // Solid State Communications. 2009. V. 149. P. 1790–1794.
- Valenzuela R., Fuentes M.C., Parra C., Baeza J., Duran N., Sharma S., Knobel M., Freer J. // J. Alloys Compd. 2009. V. 488. P. 227–231.
- Gnanaprakash G., Philip J., Jayakumar T., Raj B. // The Journal of Physical Chemistry B. 2007. V. 111. P. 7978– 7986.
- Gnanaprakash G., Mahadevan S., Jayakumar T., Kalyanasundaram P., Philip J., Raj B. // Mater. Chem. Phys. 2007. V. 103. P. 168–175.
- Vereda F., de Vicente J., Hidalgo-Alvarez R. // Langmuir. 2007. V. 23. P. 3581–3589.
- Jung K.W., Choi B.H., Song K.G., Choi J.W. // Chemosphere. 2019. V. 215. P. 432–443.
- Qian F., Zhu X., Liu Y., Hao S., Ren Z.J., Gao B., Zong R., Zhang S., Chen J. // J. Mater. Chem. 2016. A 4. 18942– 18951.
- 62. Wang B., Jiang Y., Song Li, Yun F., Yang D. Yue // Bioresour. Technol. 2017. V. 233. P. 159–165.
- 63. Singh K.P., Gupta S., Singh A.K., Sinha S. // Chem. Eng. J. 2010. V. 165. P. 151–160.
- 64. *Ma J., Sun S., Chen K.* // Bioresour. Technol. 2017. V. 233. P. 110–115.
- Saucier C., Karthickeyan P., Ranjithkumar V., Lima E.C., dos Reis G.S., de Brum I.A.S. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2017. V. 24. P. 5918–5932.
- Ramanujan R.V., Purushotham S., Chia M.H. // Mater. Sci. Eng. 2007. V. C 27. P. 659–664.
- 67. *Choi H., Wang L., Cheon D., Lee W. //* Compos. Sci. Technol. 2013. V. 74. P. 91–98.
- Matsui Y., Yoshida T., Nakao S., Knappe D.R.U., Matsushita T. // Water Res. 2012. V. 46. P. 4741–4749.
- Ellerie J.R., Apul O.G., Karanfil T., Ladner D.A. // J. Hazard. Mater. 2013. V. 261. P. 91–98.
- Lemine O.M., Ghiloufi I., Bououdina M., Khezami L., M'hamed M.O., Hassan A.T. // J. Alloys Compd. 2014. V. 588. P. 592–595.
- Shan D., Deng S., Zhao T., Wang B., Wang Y., Huang J., Wiesner M.R. // J. Hazard. Mater. 2016. V. 305. P. 156– 163.
- 72. Wang K., Sun Y., Tang J., He J., Sun H. // Chemosphere. 2020. V. 241. 125044.
- 73. *Bennici S., Gervasini A., Ragaini V. //* Ultrason. Sonochem. 2003. V. 10. P. 61–64.
- 74. Dou J.X., Yu J.L., Tahmasebi A., Yin F., Gupta S., Li X.C., Lucas J., Na C., Wall T. // Fuel Processing Technology. 2015. V. 135. P. 187–194.
- Fernandes J.P.d.S., Carvalho B.S., Luchez C.V., Politi M.J., Brandt C.A. // Ultrason. Sonochem. 2011. V. 18. P. 489–493.
- Asfaram. A., Ghaedi M., Hajati S., Goudarzi A., Bazrafshan A.A. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015. V. 145. P. 203– 212.
- Jamshidi M., Ghaedi M., Dashtian K., Hajati S., Bazrafshan A.A. // Ultrason. Sonochem. 2016. V. 32. P. 119– 131.

- Dashamiri S., Ghaedi M., Dashtian K., Rahimi M.R., Goudarzi A., Jannesar R. // Ultrason. Sonochem. 2016. V. 31. P. 546–557.
- 79. Dil E.A., Ghaedi M., Asfaram A., Goudarzi A. // New J. Chem. 2015. V. 39 (4727). P. 815–818.
- Asfaram A., Ghaedi M., Hajati S., Goudarzi A. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 72300–72320.
- Li K., Kobayashi T. // Ultrason. Sonochem. 2016. V. 28. P. 39–46.
- Cheng S., Zhang L., Xia H., Peng J., Shu J., Li C. // RSC Advances. 2016. V.6 (82). P. 78936–78946.
- Reguyal F., Sarmah A.K., Gao W. // J. Hazard. Mater. 2017. V. 321. P. 868–878.
- 84. Burstein G.T. // Corros. Sci. 1992. V. 33. I. 7. P. 1189.
- Olowe A.A., G., J.M.R. // Corros. Sci. 1991. V. 32 (7). P. 965–984.
- Cornell R.M., Schwertmann U. // Synthesis. 2003. 2nd Ed.
- Wong K.T., Yoon Y., Snyder S.A., Jang M. // Chemosphere. 2016. V. 152. P. 71–80.
- 88. Baghdadi M., Ghaffari E., Aminzadeh B. // J. Environ. Chem. Eng. 2016. V. 4. P. 3309–3321.
- Gu S.-Y., Hsieh C.-T., Gandomi Y.A., Yang Z.-F., Li L., Fu C.-C., Juang R.-S. // Molliq. 2018. V. 277. P. 499– 505.
- 90. Yi I.-G., Kang J.-K., Lee S.-C., Lee C.-G., Kim S.-B. // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 279. P. 45–52.
- Rahmani-Sani A., Singh P., Raizada P., Claudio Lima E., Anastopoulos I., Giannakoudakis D.A., Sivamani S., Dontsova T.A., Hosseini-Bandegharaei A. // Bioresour. Technol. 2019. V. 297. P. 122452.
- 92. Altintig E., Altundag Huseyin, Tuzen M., Sari A.// Chemical Engineering Research and Design. 2017. V. 122. P. 151–163.
- 93. Altintig E., Muge O., Sari A., Altundag Huseyin, Tuzen M. // Materials Chemistry and Physics. 2018. V. 220. P. 313–321.
- Md. Juned K. Ahmed, Ahmaruzzaman M., // Journal of Environmental Management. 2015. V. 163. P. 163–173.
- 95. Foroutan R., Mohammadi R., Razeghi J., Ramavandi B. // Algal Research. 2019. V. 40. 101509.
- 96. Zhu H.-Y., Fu Y.-Q., Jiang R., Jiang J.-H., Xiao L., Zeng G.-M., Zhao S.-L., Wang Y. // Chemical Engineering Journal. 2011. V. 173. I. 2. P. 494–502.
- Jung K.-W., Choi B.H., Song K.G., Choi J.-W. // Chemosphere. 2019. V. 215. P. 432–443.
- 98. Zeng S., Choi Y.-K., Kan E. // Sci. Total Environ. 2021. V. 750.
- Yin Z., Xu S., Liu S., Xu S., Li J., Zhang Y. // Bioresour. Technol. 2020. V. 300. 122680.
- 100. Demarchi C.A., Michel B.S., Nedelko N., Slawska-Waniewska A., Duzewski P., Kaleta A., Minikayev R., Strachowski T., Lipinska L., Dal Magro J., Rodrigues C.A. // Powder Technol. 2019. V. 354. P. 432– 441.
- 101. Han Y., Cao X., Ouyang X., Sohi S. P., Chen J. // Chemosphere. 2016. V. 145. P. 336–341.
- 102. Khan Z.H., Gao M., Qiu W., Islam M.S., Song Z. // Chemosphere. 2019. 125701.

- 103. Ranjithkumar V., Sangeetha S., Vairam S. // J. Hazard. Mater. 2014. V. 273. P. 127–135.
- 104. Do M.H., Phan N.H., Nguyen T.D., Pham T.T.S., Nguyen V.K., Vu T.T.T., Nguyen T.K.P. // Chemosphere. 2011. V. 85 (8). P. 1269–1276.
- 105. Feiqiang G., Xiaolei L., Xiaochen J., Xingmin Z., Chenglong G., Zhonghao R. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2018. V. 555. P. 43–54.
- 106. Ianos R., Pacurariu C., Muntean S.G., Muntean E., Nistor M.A., Niznansky D. // J. Alloys Compd. 2018. V. 741. P. 1235–1246.
- 107. Li Y., Zimmerman A.R., He F., Chen J., Han L., Chen H., Hu X., Gao B. // Sci. Total Environ. 2020. V. 722. 137972.
- 108. Jiang Y., Xie Q., Zhang Y., Geng C., Yu B., Chi J. // International J. of Mining Sci. and Technol. 2019. V. 29. I. 3. P. 513–519.
- 109. Xu Z., Zhou Y., Sun Z., Zhang D., Huang Y., Gu S., Chen W. // Chemosphere. 2020. V. 241. 125120.
- Kakavandi B., Esrafili A., Mohseni-Bandpi A., Jafari A.J., Kalantary R.R. // Water Sci. Technol. 2014. V. 69. P. 147–155.
- 111. Lompe K.M., Vo Duy S., Peldszus S., Sauve S., Barbeau B. // J. Hazard. Mater. 2018. V. 360. P. 349–355.
- 112. Chen B., Chen Z., Lv S. // Bioresour. Technol. 2011. 102 (2). P. 716–723.
- 113. Zhuqing Feng, Huilun Chen, Haiqing Li, Rongfang Yuan, Fei Wang, Zhongbing Chen, Beihai Zhou // Science of The Total Environment. 2020 V. 713. 136423.
- 114. Luo H., Zhang Y., Xie Y., Li Y., Qi M., Ma R., Yang S., Wang Y. // Bioresour. Technol. 2019. V. 282. P. 310– 317.
- Moaca E.-A., Mihali C.-V., Ioana-Macasoi G., RacoviceanuBabuta R., Soica C., Dehelean C.-A., Pacurariu C., Florescu S. // Molecules. 2019. V. 24. P. 2–18.
- 116. Lompe K.M., Menard D., Barbeau B. // Water Res. 2017. V. 123. P. 30–39.
- 117. Huang C., Ju Y., Zhu H., Qi Y., Yu K., Sun Y., et al. // Minerals. 2019. V. 9. 356.
- Dewage N.B., Liyanage A.S., Pittman C.U., Mohan D., Mlsna T. // Biores. Technol. 2018. V. 263. P. 258–265.
- 119. *Han X., Chen J., Li Z., Qiu H. //* Analytica Chimica Acta. 2019. V. 1078. P. 78–89.
- 120. Frohlich A.C., Foletto E.L., Dotto G.L. // J. Clean. Prod. 2019. V. 229. P. 828–837.
- 121. Ji J., Chen G., Zhao J., Wei Y. // Fuel. 2020. V. 282. 118715.
- 122. Wu Y., Yang X.-T., Fang X., Cheng X.-R., Hu A., Lin L.-F., Yu C.-P. // J. of Colloid and Interface Sci. 2020. V. 578. P. 717–725.
- 123. Danalioglu S.T., Bayazit S., KerkezKuyumcu O., Salam M.A. // J. Mol. Liq. 2017. V. 240. P. 589–596.
- 124. Ji Y.B., Li T.H., Zhu L. // Applied Surface Science. 2007. V. 254. P. 506–512.
- 125. Moniruzzaman M., Ono T. // Bioresour. Technol. 2013. V. 127. P. 132–137.
- 126. *Kong J.J., Yue Q.Y., Huang L.H.* // Chem. Eng. J. 2013. V. 221. P. 62–71.

- 127. Sandulyak A.A., Sandulyak D.A., Polismakova M.N., Sandulyak A.V., Kiselev D.O., Ershova V.A. // J. Eng. Phys. Thermophy. 2017. V. 90, V. 4. P. 845–850.
- 128. Sandulyak A.A., Polismakova M.N., Kiselev D.O., Sandulyak D.A., Sandulyak A.V. // Fine chemical technologies. 2017. V. 12. I. 3. P. 58–64.
- 129. Pi S., Li A., Wei W., Feng L., Zhang G., Chen T., Ma F. // Bioresour. Technol. 2017. V. 245. P. 471–476.
- 130. Sandulyak A.V., Polismakova M.N., Sandulyak A.A., Snedkov A.B., Ershova V.A., Sandulyak D.A., Pamme N. // Glass and Ceramics. 2020. V. 77. I. 7–8. P. 67–72.
- 131. Maldonado-Torres S., Gurung R., Rijal H., Chan A., Acharya S., Rogelj S., Piyasena M., Rubasinghege G. // Environ. Health Insights. 2018. 12. 117863021879583.
- 132. Zenker A., Cicero M.R., Prestinaci F., Bottoni P., Carere M. // J. Environ. Manag. 2014. V. 133. P. 378– 387.
- 133. Ebele A.J., Abou-Elwafa Abdallah M., Harrad S. // Emerg. Contam. 2017. V. 3. P. 1–16.
- 134. Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ferro-garcia M., Prados-joya G., Ocampo-Perez R. // Chemosphere. 2013. V. 93. P. 1268–1287.
- 135. Yang Y., Ok S.Y., Kim K., Kwon E.E., Fai Y. // Sci. Total Environ. 2017. V. 596–597. P. 303–320.
- 136. Bolong N., Ismail A.F., Salim M.R., Matsuura T. // DES. 2009. V. 239. P. 229–246.
- 137. Quesada H.B., Takaoka A., Baptista A., Cusioli L.F., Seibert D., Bezerra C.D.O. // Chemosphere. 2019. V. 222. P. 766–780.
- 138. Mohan D., Sarswat A., Ok Y.S., Pittman C.U. // Bioresour. Technol. 2014. V. 160. P. 191–202.
- 139. Ren X., Chen C., Nagatsu M., Wang X. // Chem. Eng. J. 2011. V. 170. P. 395–410.
- 140. Chowdhury S., Balasubramanian R. // Adv. Colloid Interface Sci. 2014. V. 2014. P. 35–56.
- 141. Wei J., Liu Y., Li J., Zhu Y., Yu H., Peng Y. // Chemosphere. 2019. V. 236. 124254.
- 142. Gu W., Huang X., Tian Y., Cao M., Zhou L., Zhou Y., Lu J., Lei J., Zhou Y., Wang L., Liu Y., Zhang J. // Applied Surface Science. 2021. V. 538. 147813.
- 143. Xie A., Cui J., Chen Y., Lang J., Li C., Yan Y., Dai J. // J. Alloys Compd. 2019. V. 784. P. 76–87.
- 144. *Reguyal F., Sarmah A.K.* // Sci. Total Environ. 2018. 628–629. 722–730.
- 145. Choi K.J., Kim S.G., Kim S.H. // Environ. Technol. 2008. V. 29. P. 333–342.
- 146. *Li X., Hai F.I., Nghiem L.D.* // Bioresour. Technol. 2011. V. 102. P. 5319–5324.
- 147. Oliveira L.C., Rios R.V., Fabris J.D., Garg V., Sapag K., Lago R.M. // Carbon. 2002. V. 40. P. 2177–2183.
- 148. Mohan D., Kumar S., Srivastava A. // Ecol. Eng. 2014. V. 73. P. 798–808.
- 149. *Li A., Pi S., Wei W., Chen T., Yang J., Ma F.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2016. V. 23 (24). P. 25084–25092.
- 150. Fu K., Yue Q., Gao B., Wang Y., Li Q. // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2017. V. 529. P. 842–849.
- 151. Zhang X., Li Y., Li G., Hu C. // RSC Adv. 2015. V. 5 (7). P. 4984–4992.
- 152. Wu M., Pan B., Zhang D., Xiao D., Li H., Wang C., Ning P. // Chemosphere. 2013. V. 90 (2). P. 782–788.

- 153. Rattanachueskul N., Saning A., Kaowphong S., ChumhaNawapongChuenchom L. // Bioresour. Technol. 2017. V. 226. P. 164–172.
- 154. Zhu X., Liu Y., Qian F., Zhou C., Zhang S., Chen J. // Bioresour. Technol. 2014. V. 154. P. 209–214.
- 155. Khanday W., Hameed B. // Fuel. 2018. V. 215. 499.
- 156. Acosta R., Fierro V., YusoA.M.d., Nabarlatz D., Celzard A. // Chemosphere. 2016. V. 149. 168.
- 157. Gholamiyan S., Hamzehloo M., Farrokhnia A. // Sustain. Chem. Pharm. 2020. V. 17. 100309.
- Caserta F, Brown M., McAuley W. // Eur. J. Pharmaceut. Sci. 2019. V. 132. 55.
- 159. Hamzehloo M., Karimi J., Aghapoor K., Sayahi H., Darabi H.R. // J. Porous Mater. 2018. V. 25. 1275.
- 160. Ou H., Chen Q., Pan J., Zhang Y., Huang Y., Qi X. // J. Hazard Mater. 2015. V. 289. 28.
- 161. Vedenyapina M.D., Kurmysheva A.Y., Rakishev A.K., Kryazhev Yu. G. // Solid Fuel Chem. 2019. V. 53. P. 382–394.
- 162. Zhou J., Ma F., Guo H. // Chem. Engineering J. 2020. V. 384. 123290.
- 163. Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M. // Adv. Colloid Interface Sci. 2014. V. 209. P. 172–184.
- 164. Brillas E., Martínez Huitle C.A. // Appl. Catal. B Environ. 2015. V. 166–167. P. 603–643.
- 165. Leon O., Munoz-Bonilla A., Soto D., Perez D., Rangel M., Colina M., Fernandez-García M. // Carbohydr. Polym. 2018. V. 194. P. 375–383.
- 166. Xiao W., Garba Z.N., Sun S., Lawan I., Wang L., Lin M., Yuan Z. // J. Clean. Prod. 2020. V. 253.
- 167. Sen T.K., Afroze S., Ang H.M. // Water Air Soil Pollut. 2011. V. 218. P. 499–515.
- 168. Saleh T.A., Al-Absi A.A. // J. Mol. Liq. 2017. V. 248. P. 577–585.
- 169. Tuzen M., Sari A., Saleh T.A. // J. Environ. Manage. 2018. V. 206. P. 170–177.
- 170. Kang D., Yu X., Ge M., Xiao F., Xu H. // J. Environ.Sci. (China). 2017. V. 54. P. 1–12.
- 171. Tan P., Jiang Y., Sun L.B., Liu X.Q., Albahily K., Ravon U., Vinu A. // J. Mater. Chem. 2018. V. A 6. P. 23978–24012.
- 172. Juang R.-S., Yei Y.-C., Liao C.-S., Lin K.-S., Lu H.-C., Wang S.-F., Sun A.-C. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 2018. V. 90. P. 51–60.
- 173. Oliveira L.C.A., Rios R.V.R.A., Fabris J.D., Garg V., Sapag K., Lago R.M. // Carbon. 2002. V. 40. I. 12. P. 2177–2183.
- 174. *Ma F., Zhou J.H., Guo H.J., Yang L.* // J Harbin Inst Technol. 2016. V. 48. P. 50–60.
- 175. Wong K.T., Eu N.C., Ibrahim S., Kim H., Yoon Y., Jang M. // J. Cleaner Production. 2016. V. 115. P. 337– 342.
- 176. Liu X., Tian J., Li Y., Sun N., Mi S., Xie Y., Chen Z. // J. Hazard. Mater. 2019. V. 373. P. 397–407.
- 177. Xiao W., Jiang X., Liu X.// Journal of Cleaner Production. 2020. In press.
- 178. Garba Z.N., Zhou W., Lawan I., Xiao W., Zhang M., Wang L., Chen L., Yuan Z. // J. Environ. Manag. 2019. V. 241. P. 59–75.

- 179. Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K. // Appl. Clay Sci. 2009. V. 42. P. 583–590.
- 180. Babic B.M., Milonjic S.K., Polovina M.J., Kaludierovi B.V. // Carbon N. Y. 1999. V. 37. P. 477–481.
- 181. Tran H.N., Wang Y.F., You S.J., Chao H.P. // Process Saf. Environ. Protect. 2017. V. 107. P. 168–180.
- 182. *Kim J.R., Santiano B., Kim H., Kan E. //* Am. J. Anal. Chem. 2013. V. 4. P. 115–122.
- 183. Istratie R., Stoia M., Pacurariu C., Locovei C. // Arabian Journal of Chemistry. 2019. V. 12. I. 8. P. 3704– 3722.
- 184. Asuha S., Gao Y.W., Deligeer W., Yu M., Suyala B., Zhao S. // J. Porous Mater. 2011. V. 18. P. 581–587.
- 185. Belhachemi M., Addoun F. // Appl. Water Sci. 2011. V. 1. P. 111–117.
- 186. Chen H., Zhao J., Wu J., Dai G. // J. Hazard. Mater. 2011. V. 192. P. 246–254.
- 187. Bayat M., Javanbakht V., Esmaili J. // Int. J. Biol. Macromol. 2018. V. 116. P. 607–619.
- 188. Rahimi K., Mirzaei R., Akbari A., Mirghaffari N. // J. Clean. Prod. 2018. V. 178. P. 373–383.
- 189. Liu S., Ge H., Wang C., Zou Y., Liu J. // Sci.Total Environ. 2018. V. 628. P. 959–968.
- 190. *Gao X., Zhang Y., Dai Y., Fu F., Li W.* // J. Solid State Chem. V. 239. P. 265–273.
- 191. Eltaweil A.S., Mohamed H.Ali, El-MonaemE.M.Abd., El-Subruiti G.M. // Advanced Powder Technol. 2020. V. 31. I. 3. P. 1253–1263.
- 192. *Muhammad S., Shah M.T., Khan S. //* Microchem. J. 2011. V. 98. P. 334–343.
- 193. *Luo X., Lei X., Cai N., Xie X., Xue Y., Yu F.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. V. 4. P. 3960–3969.
- 194. Ihsanullah A., Abbas A.M., Al-Amer T., Laoui M.J., Al-Marri M.S., Nasser M., AtiehKhraisheh M.A. // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 157. P. 141–161.
- 195. Donat R., Akdogan A., Erdem E., Cetisli H. // J. Colloid and Interface Sci. 2005. V. 286. I. 1. P. 43.
- 196. 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.
- 197. 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.
- 198. Foroushani F.T., Tavanai H., Hosseini F.A. // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 230. p. 39.
- 199. *Li Y., Zhang X., Zhang P., Liu X., Han L. //* Journal of Cleaner Production. 2020. V. 262. 121350.
- 200. Hoseini S.J., Nasrabadi H., Azizi M., Beni A.S., Khalifeh R. // Synth. Commun. 2013. V. 43. P. 1683–1691.

- 201. Zhao Y., Zhang R., Liu H., Li M., Chen T., Chen D., Zou X., Frost R.L. // Chem. Eng. J. 2019. V. 375. 122011.
- 202. Rajput S., Pittman Jr. C.U., Mohan D. // J. Colloid Interface Sci. 2016. V. 468. P. 334–346.
- 203. Chen R., Chai L., Li Q., Shi Y., Wang Y., Mohammad A. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2013. V. 20. P. 7175–7185.
- 204. *Duan S., Ma W., Pan Y., Meng F., Yu S., Wu L. //* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017. V. 80. P. 835–841.
- 205. *Cai W., Li Z., Wei J., Liu Y. //* Chemical Engineering Research and Design. 2018. V. 140. P. 23–32.
- 206. Fu R. et al. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2016. V. 62. P. 247–258.
- 207. Weng C.H. // J Colloid Interf Sci. 2004. V. 272. P. 262– 70.
- 208. Li Y., Zhu S.M., Liu Q.L., Chen Z.X., Gu J.J., Zhu C.L., Lu T., Zhang D., Ma J. // Water Res. 2013. V. 47. P. 4188–4197.
- 209. Zhao J., Li Z.Y., Wang J.F., Li Q.X., Wang X.G. // J. Mater. Chem. 2015. V. 3. P. 15124–15132.
- 210. Gao G., Nie L.J., Yang S.J., Jin P.K., Chen R.Z., Ding D.H., Wang X.C.C., Wang W.W., Wu K., Zhang Q.H. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 457. P. 1208–1217.
- Wang G., Gao G., Yang S., Wang Z., Jin P., Wei J. // Microporous and Mesoporous Materials. 2021. V. 310. 110623.
- 212. Tan P., Wen J., Hu Y., Tan X. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 79641–79650.
- 213. Dichiara A.B., Webber M.R., Gorman W.R., Rogers R.E. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 7. P. 15674– 15680.
- 214. Handley-Sidhu S., Mullan T.K., Grail Q., Albadarneh M., Ohnuki T., Macaskie L.E. // Sci. Reports. 2016. V. 6. P. 23361.
- 215. Barczak M., Michalak-Zwierz K., Gdula K., Tyszczuk-Rotko K., Dobrowolski R., Dąbrowski A. // Micro. Meso. Mater. 2015. V. 211. P. 162–173.
- 216. Guo W., Meng X., Liu Y., Ni L., Hu Z., Chen R., Meng M., Wang Y., Han J., Luo M. // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 21. P. 340–349.
- 217. Hamad H., Ezzeddine Z., Lakis F., Rammal H., Srour M., Hijazi A. // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 178. P. 57–64.
- 218. Веденяпина М.Д., Курмышева А.Ю., Кулайшин С.А., Кряжев Ю.Г. // ХТТ. 2021. № 2 [Solid Fuel Chemistry. 2021. V. 2] в печати
- Faulconer E.K., Hoogesteijn von Reitzenstein N.V., Mazyck D.W. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 199–200. P. 9– 14.
- 220. Chen C., Hu J., Shao D., Li J., Wang X. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 164. I. 2–3. P. 923–928.