

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 628.386

ПОВЫШЕНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПРИРОДНОГО
АЛЮМОСИЛИКАТА МОДИФИКАЦИЕЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ
И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМ ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

© 2023 г. Е. Г. Филатова^{а, *}, А. Д. Чугунов^а, Ю. Н. Пожидаев^а,
Е. Н. Оборина^б, И. А. Ушаков^б, С. Н. Адамович^б

^аИркутский национальный исследовательский технический университет,
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия

^бИркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: efila@list.ru

Поступила в редакцию 02.06.2022 г.

После доработки 09.06.2022 г.

Принята к публикации 16.06.2022 г.

Исследована адсорбция ионов никеля(II) природным алюмосиликатом, модифицированным соляной кислотой с последующей иммобилизацией 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазида (TSC). Серия адсорбентов AS-HCl-TSC получена обработкой AS-HCl растворами TSC с концентрацией 0.5, 1.0, 1.8, 3.5, 4.5, 5.8 мас. %. Адсорбционная способность полученных образцов исследована по отношению к ионам никеля(II). Наибольшая адсорбция ионов никеля(II) 165.7 мг/г соответствует образцу, обработанному раствором, содержащим 1% TSC. Последующее повышение концентрации модификатора приводит к снижению величины адсорбции. Можно предположить, что с увеличением концентрации модификатора, поверхность носителя покрывается более плотным слоем TSC. При этом внутренний объем носителя не участвует в обменных процессах, что в свою очередь способствует снижению величины адсорбции при увеличении концентрации модификатора. Адсорбционное равновесие, отвечающее постоянству составу концентраций ионов металлов в системе адсорбат-алюмосиликат AS-HCl-TSC, составило 90 мин. Для полученных адсорбентов AS-HCl-TSC исследована кинетика адсорбции ионов никеля(II). Получены кинетические уравнения псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Значения коэффициентов детерминации (0.98–0.99) указывают на то, что адсорбция ионов никеля(II) адсорбентом AS-HCl-TSC может быть описана уравнением псевдо-второго порядка. При концентрации модификатора TSC 1% начальная скорость адсорбции ионов никеля(II) составила 0.121 ммоль/(г мин). При этом значение константы скорости адсорбции – 0.082 г/(ммоль мин). Для образцов AS, AS-HCl, AS-TSC и AS-HCl-TSC адсорбционная емкость составила 5.9 мг/г (0.10 ммоль/г), 11.6 мг/г (0.20 ммоль/г) 16.6 мг/г (0.28 ммоль/г) и 165.7 мг/г (2.8 ммоль/г), соответственно.

Ключевые слова: алюмосиликаты модифицированные, активация HCl, кремнийорганический тиосемикарбазид, кинетика адсорбции, ионы никеля(II)

DOI: 10.31857/S0044185622700097, **EDN:** SIXLKY

ВВЕДЕНИЕ

В ряду адсорбционных материалов, предложенных для удаления ионов тяжелых металлов (ИТМ), большую группу составляют природные, синтетические и модифицированные алюмосиликаты [1–3].

Природные алюмосиликаты являются одним из наиболее распространенных видов осадочных пород, ресурсы которых практически не ограничены. Это обеспечивает их широкое применение в решении разнообразных технологических задач [4–6].

Алюмосиликаты представляют собой кристаллические структуры с упорядоченно распределенными микропорами одинакового размера, способные обмениваться анионами и катионами. Вследствие микропористой структуры природных алюмосиликатов большая часть обменных центров расположена внутри, поэтому находится вне досягаемости для крупных ионов и молекул [7].

Многочисленные исследования для обеспечения эффективного функционирования природных алюмосиликатов посвящены различным методам их модификации.

Химическая модификация может осуществляться посредством кислотной-щелочной обработки (влияющей на пористость и посторонние соединения), интеркаляцией и функционализацией посредством ионного обмена солями, редкоземельными металлами, ПАВ, органическими и полимерными веществами, способными к ионному обмену или комплексообразованию с удаляемыми ИТМ [8, 9]. Так, неорганические кислоты (соляная, серная, азотная, щавелевая, лимонная и др. кислоты) активируют поверхность алюмосиликатов посредством растворения алюминия и примесей в порах, частично вытесняя ионы K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} из слоев, что увеличивает пористость носителя. Увеличение концентрации кислоты в процессе модификации способствует улучшению скорости удаления загрязняющих веществ, но чрезмерное количество кислоты может привести к разрушению поверхности алюмосиликата и структуры внутренних пор [10, 11].

Модификация природного алюмосиликата (морденит-клиноптилолит) 12 М HCl с дальнейшим прокаливанием при 400°C позволила увеличить адсорбционную емкость благодаря процессу деалюминирования [12]. Модификация природного иранского клиноптилолита 5 М HCl привела к увеличению его удельной поверхности более чем в 6 раз. Результаты ИК-спектроскопии показали, что после модификации в группе Si—O—Si связи стали прочнее. Удаление кадмия и свинца из сточных вод таким модифицированным адсорбентом составило 85.9 и 98.9%, соответственно [13].

Перспективным методом модификации алюмосиликатов является прививка силанов, содержащих N- или S-функциональные фрагменты. Такой метод обеспечивает прочную иммобилизацию модификатора в полученных продуктах и приводит к повышению адсорбционной активности модифицированных продуктов по отношению к ИТМ за счет присутствия в составе силанов функциональных групп [14].

Ранее нами была осуществлена активация природного алюмосиликата соляной кислотой [15, 16], а также модификация этого минерала кремнийорганическим тиосемикарбазидом [17]. В обоих случаях показано заметное повышение адсорбционной активности модифицированного гейландита по отношению к ИТМ. Исходя из полученных результатов, мы предположили, что одновременное сочетание этих двух методов приведет к синергетическому эффекту, превосходящему сумму эффектов каждого из методов.

Целью данной работы явилось получение алюмосиликатов, модифицированных кремнийорганическим тиосемикарбазидом, предварительно активированных HCl, пригодных для извлечения ИТМ, в частности ионов никеля(II), из водных растворов.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали природные алюмосиликаты (AS) месторождения Восточного Забайкалья. По данным рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии исследуемые алюмосиликаты Забайкальского месторождения состоят из гейландита кальция $Ca[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6H_2O$, а также примесных пород – санидина $KAlSi_3O_8$ и кристобалита SiO_2 [18]. Исследованные цеолиты относятся к группе каркасных алюмосиликатов, кристаллическая решетка которых образуется тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас [19]. Наличие полостей и каналов в микроструктуре минерала, а также достаточно большая свобода движения катионов и молекул воды определяет его адсорбционные свойства. В водной среде алюмосиликаты легко обменивают свои катионы (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и др.) на ИТМ, находящиеся в растворе. В экспериментах использовали предварительно отсеченную на сите фракцию AS размером 0.5 мм.

Для модификации алюмосиликатов использовали 1-(3-триэтоксисилпропил)тиосемикарбазид (TSC) полученный конденсацией 3-триэтоксисилпропиламина с соответствующим тиосемикарбазидом [20].

Перед иммобилизацией TSC природные алюмосиликаты обрабатывали раствором соляной кислоты. Для получения алюмосиликатов, активированных HCl (AS-HCl), использовали методику, описанную в работе [21]. 100 г прогретых до постоянной массы алюмосиликатов при температуре 120–150°C перемешивали в 200 мл 12%-ного раствора HCl в течение двух суток. Затем суспензию фильтровали и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученные модифицированные алюмосиликаты сушили до постоянного веса и анализировали на содержание основных элементов.

Иммобилизацию TSC на поверхности алюмосиликата проводили следующим образом: 10 г воздушно-сухого алюмосиликата AS-HCl добавляли к 99.5 (99.0; 98.2; 96.5; 94.2) г гексана. К полученной смеси небольшими порциями в течение 10 минут прибавляли 0.5 (1.0; 1.8; 3.5; 4.5; 5.8;) г TSC для получения соответствующих модифицированных алюмосиликатов AS-HCl-TSC. Смесь нагревали до 50°C при перемешивании в течение 1 ч. Продукт фильтровали и промывали последовательно гексаном и этиловым спиртом для удаления избытка свободного TSC. Затем алюмосиликаты с иммобилизованными TSC сушили на воздухе в течение 12 ч и далее в сушильном при 110°C в течение 1 ч.

Исследование адсорбционных свойств модифицированных алюмосиликатов по отношению к

ионам никеля(II) проводили на модельных растворах, приготовленных из $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ квалификации “х. ч.” и дистиллированной воды. Максимальная концентрация ионов никеля(II) составляла 400 мг/л. Выбор исходной концентрации модельных растворов обоснован реальным составом производственных концентрированных растворов гальванического производства, содержащих ИТМ. Содержание ионов никеля(II) в растворах определяли по стандартным методикам [22, 23].

Кинетические исследования выполняли при 25°C. Время перемешивания – 180 минут. Исходная концентрация ионов никеля(II) в растворе составляла 400 мг/л. Масса адсорбента – 0.2 г. Объем раствора – 0.1 л. Поглощение адсорбата в момент времени τ , A_τ (мг/г), рассчитывали по уравнению:

$$A_\tau = \frac{C_0 - C_\tau}{m} V, \quad (1)$$

где C_0 и C_τ – исходная и концентрация адсорбата в растворе в момент времени τ , мг/л; V – объем раствора, л; m – масса адсорбента, г.

Величину адсорбции при достижении адсорбционного равновесия (A , мг/г) вычисляли по уравнению:

$$A = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{m} V, \quad (2)$$

где C_0 и $C_{\text{равн}}$ – исходная и равновесная концентрации металла в растворе, мг/л; V – объем раствора, л; m – масса адсорбента, г.

Температуру поддерживали с помощью термостата УТУ-4, исследования проводили при температуре 25°C. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки (1500 об./мин). Условия перемешивания во всех опытах выдерживали постоянными. Кислотность модельных растворов во всех экспериментах соответствовала pH 5–6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно результатам рентгенофазового анализа алюмосиликаты, активированные HCl, сохраняют в своем составе гейландит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, санидин KAlSi_3O_8 и кристобалит SiO_2 [24]. Рельеф поверхности алюмосиликатов, в том числе гейландита AS, достаточно неоднороден из-за сосуществования различных кристаллических фаз и примесей аморфных материалов [25]. Нами ранее установлено, что при активировании алюмосиликатов HCl более чем в два раза увеличивается их удельная поверхность (от 33 до 75 м²/г) и удельный объем пор (от 0.015 до 0.036 см³/г). Средний размер пор сокращается от 1.8 до 1.6 нм. По данным элементного анализа отношение Si/Al ста-

новится равным 6.8, тогда как для природных аналогов это отношение составляет 3.5 [26]. Вероятно, при кислотной активации происходит растворение примесных пород, а также удаление ионов алюминия, из бесконечного тетраэдрического каркаса сорбента, образованного AlO_4 и SiO_4 . Это приводит к разрушению основного компонента гейландита и уплотнению силикатного слоя сорбента, что сопровождается потерей массы алюмосиликата на 11%.

Повышение удельной поверхности и удельного объема пор алюмосиликата в результате кислотной активации создает благоприятные условия для более эффективного закрепления кремнийорганического модификатора на поверхности AS–HCl в сравнении с исходным алюмосиликатом AS.

Последующую модификацию алюмосиликата, активированного HCl (AS–HCl), проводили в растворах TSC в гексане с массовой долей TSC 0.5; 1.0; 1.8; 3.5; 4.5 и 5.8%. Химическая модификация является результатом гидролиза и конденсации кремнийорганического аппарата с поверхностными гидроксогруппами AS по схеме 1.

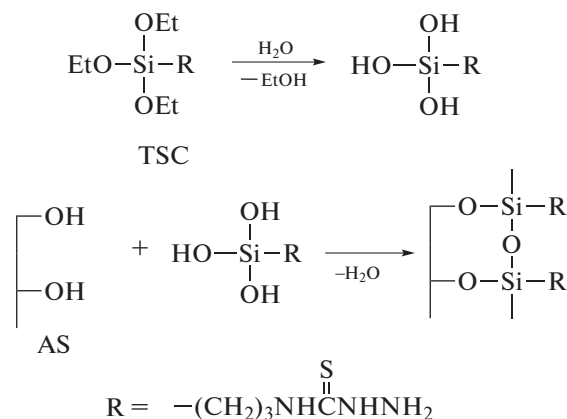


Схема 1. Модификация алюмосиликата AS–HCl кремнийорганическим тиосемикарбазидом TSC.

Фиксация TSC на поверхности носителя подтверждена данными сканирующей электронной микроскопии СЭМ, ИК спектроскопии и анализом энергодисперсионных рентгеновских спектров ЭДС [17].

Степень модификации кремнийорганическим тиосемикарбазидом алюмосиликата, активированного соляной кислотой, оценивали по увеличению массы AS–HCl в процессе графтирования TSC на его поверхности. Содержание модификатора в алюмосиликате линейно увеличивается в соответствии с повышением концентрации раствора TSC (табл. 1).

Адсорбционная способность алюмосиликатов AS–HCl модифицированных TSC (AS–HCl–TSC) исследована по отношению к ионам никеля(II). На гистограмме (рис. 1) представлена за-

Таблица 1. Степень модификации AS–HCl кремнийорганическим тиосемикарбазидом TSC (исходная масса AS–HCl 10 г)

Массовая доля (TSC) в растворе, %	Масса AS–HCl–TSC, г	Прирост массы, г	Массовая доля (TSC) в AS–HCl–TSC, %
0.5	10.31	0.31	3.0
1.0	10.50	0.50	4.8
1.8	10.93	0.93	8.5
3.5	11.74	1.74	14.8
4.5	11.99	1.99	16.6
5.8	12.08	2.08	17.2

висимость адсорбции Ni(II) от массовой доли TSC в растворе модификатора.

Как видно из представленных данных, для модифицированного продукта AS–HCl–TSC отсутствует корреляция между степенью модификации алюмосиликата и адсорбцией ионов никеля(II) (рис. 1). Наибольшее значение величины адсорбции 165.7 мг/г соответствует образцу, обработанному раствором, содержащим 1% TSC. Последующее повышение концентрации модификатора приводит к снижению величины адсорбции. Можно предположить, что с увеличением концентрации модификатора, поверхность носителя покрывается более плотным слоем TSC, препятствующем диффузии ионов металла внутрь зерна. При этом внутренняя поверхность носителя не участвует в обменных процессах, что в свою очередь способствует снижению величины адсорбции при увеличении концентрации модификатора.

На рис. 2 представлены кинетические кривые адсорбции ионов никеля(II) адсорбентом AS–HCl–TSC, полученные при разных концентрациях модификатора TSC.

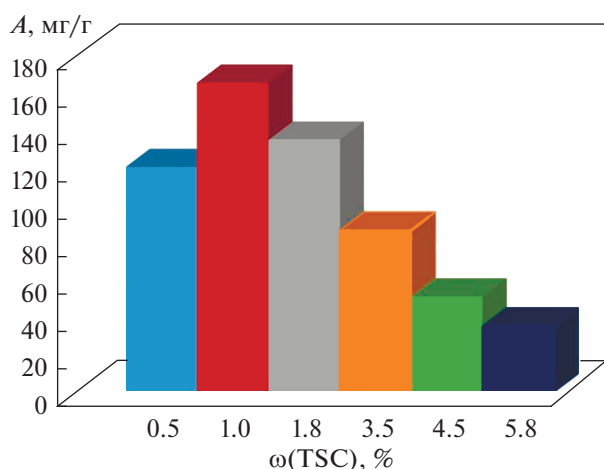


Рис 1. Зависимости адсорбции ионов никеля(II) от концентрации модификатора TSC.

Адсорбционное равновесие, отвечающее постоянству составу концентраций ионов металлов в системе адсорбат–алюмосиликат AS–HCl–TSC, составило 90 мин (рис. 2). Полученные результаты по кинетике адсорбции ионов никеля(II) были соотнесены с аналогичными результатами для адсорбентов AS [27] и AS–HCl [24] и AS–TSC [17]. В табл. 2 приведены данные по времени достижения адсорбционного равновесия и адсорбционной способности для природных и модифицированных алюмосиликатов по отношению к ионам ионом никеля(II).

Как видно из представленных данных (табл. 2) модификация алюмосиликатов кремнийорганическим аппретом TSC, предварительно активированных HCl, приводит к повышению адсорбционной активности полученных адсорбентов AS–HCl–TSC по отношению к ионам Ni(II) в 28 раз в сравнении с природными образцами AS; в 14 раз в сравнении с адсорбентами, активированными AS–HCl и 10 раз в сравнении с модифицированными образцами AS–TSC. Для образцов AS, AS–HCl, AS–TSC и AS–HCl–TSC адсорбции

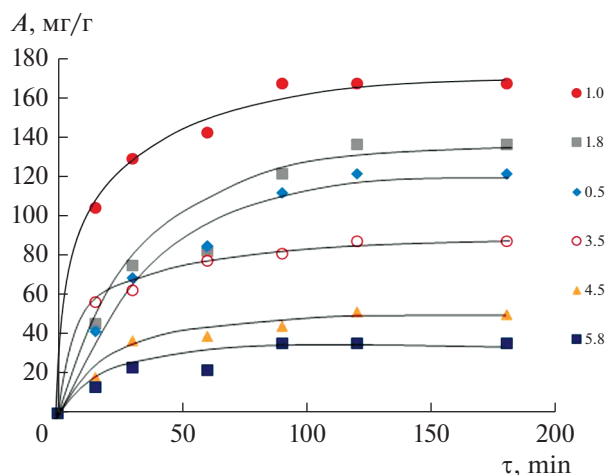


Рис 2. Кинетические кривые адсорбции ионов никеля(II) адсорбентом AS–HCl–TSC (0.5; 1.0; 1.8; 3.5; 4.5; 5.8% – концентрация модификатора TSC).

онная емкость составила 5.9 мг/г (0.10 ммоль/г), 11.6 мг/г (0.20 ммоль/г), 16.6 мг/г (0.28 ммоль/г) и 165.7 мг/г (2.8 ммоль/г) соответственно.

Полученные кинетические кривые адсорбции ионов никеля(II) адсорбентом AS–HCl–TSC обработаны с применением уравнения псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Кинетику адсорбции обычно описывают уравнением псевдо-первого порядка [28]:

$$\lg(A - A_t) = \lg A - k\tau/2.303, \quad (3)$$

где A – адсорбция, ммоль/г; A_t – адсорбция за время τ , ммоль/г; k – константа скорости адсорбции псевдо-первого порядка, мин^{-1} .

Для определения константы скорости адсорбции k и коэффициента детерминации R^2 использованы линейные зависимости $\lg(A - A_t) = f(\tau)$ (рис. 3).

По тангенсу угла наклона, представленных зависимостей (рис. 3) получены значения констант скоростей адсорбции никеля(II) в зависимости от концентрации модификатора TSC 0.5; 1.0; 1.8; 3.5; 4.5; 5.8%. Определены коэффициенты детерминации R^2 (табл. 3).

Максимальное значение константы скорости адсорбции ионов никеля(II) соответствует 0.030 мин^{-1} при этом концентрация модификатора TSC составила 1%. Значения коэффициентов детерминации в интервале от 0.94 до 0.96 (табл. 3) свидетельствует о том, что кинетика адсорбции ионов никеля(II) рассматриваемыми алюмосиликатами адекватно описывается уравнением псевдо-второго порядка.

Уравнение адсорбции псевдо-второго порядка имеет вид [29]:

$$\tau/A_t = 1/h + \tau/A, \quad (4)$$

где A – адсорбция, ммоль/г; A_t – адсорбция за время τ , ммоль/г; h – начальная скорость адсорбции при $\tau \rightarrow 0$ $h = kA^2$, ммоль/(г мин); k – константа скорости адсорбции псевдо-второго порядка, г/(ммоль мин).

По величине отрезков, полученных при пересечении представленных прямых с осью ординат (рис. 4), определены значения начальной скорости адсорбции и константы скорости псевдо-второго порядка для ионов никеля(II). Получены коэффициенты детерминации R^2 (табл. 4).

Начальная скорость адсорбции ионов никеля(II) составила $0.121 \text{ ммоль}/(\text{г мин})$ при концентрации модификатора TSC равной 1%. При этом значение константы скорости адсорбции – $0.082 \text{ г}/(\text{ммоль мин})$. Значения коэффициентов детерминации составляет 0.98–0.99 (табл. 4). Отсюда можно сделать заключение, что адсорбция ионов никеля(II) алюмосиликатом AS–HCl–TSC может быть описана уравнением псевдо-второго

Таблица 2. Величина адсорбции и время адсорбционного равновесия

Адсорбент	Время достижения равновесия, мин	A , мг/г
AS [29]	120	5.9
AS–HCl [26]	90	11.6
AS–TSC [17]	120	16.6
AS–HCl–TSC	90	165.7

Таблица 3. Константы скорости уравнения псевдо-первого порядка

Концентрация модификатора, %	k , мин^{-1}	R^2
0.5	0.026	0.96
1.0	0.030	0.95
1.8	0.022	0.94
3.5	0.028	0.94
4.5	0.027	0.95
5.8	0.026	0.96

порядка. Это предполагает лимитирование процесса адсорбции химической реакцией ионов никеля(II) с поверхностными функциональными группами алюмосиликата.

Совокупность полученных результатов, а также анализ кинетических кривых адсорбции ионов никеля(II) и данные ИК спектроскопии [17] позволяют предположить, что адсорбция ионов никеля(II) на поверхности модифицированных алюмосиликатов сопровождается образованием хелатных комплексов (состава 1 : 1) за счет донор-

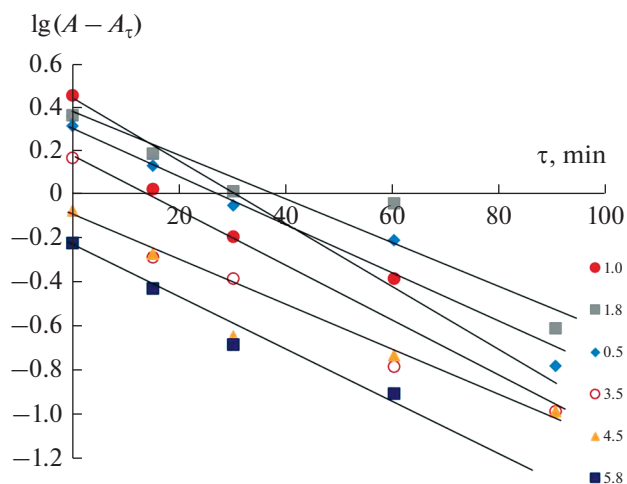


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции ионов никеля(II) псевдо-первого порядка (0.5; 1.0; 1.8; 3.5; 4.5; 5.8% – концентрация модификатора TSC).

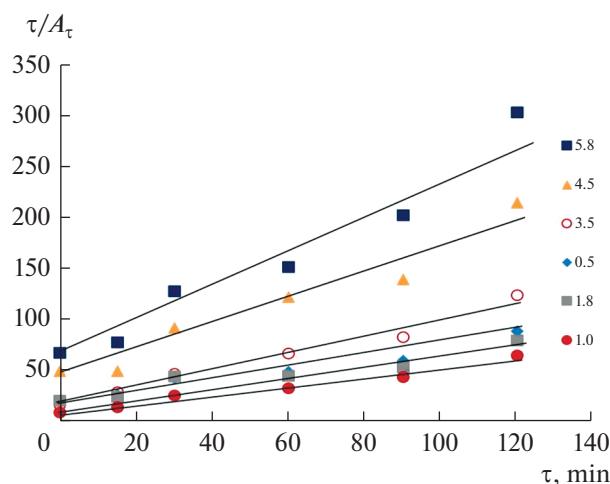


Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции ионов никеля(II) псевдо-второго порядка (0.5; 1.0; 1.8; 3.5; 4.5; 5.8% — концентрация модификатора TSC).

но-акцепторного взаимодействия ионов металла с атомами азота и серы тиосемикарбазидного фрагмента (схема 2).

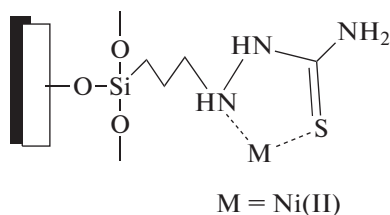


Схема 2. Строение хелатных комплексов ионов никеля(II) на поверхности AS-TSC.

Выше сказано, что при активации алюмосиликатов HCl происходит удаление ионов алюминия, из бесконечного тетраэдрического каркаса сорбента, образованного AlO_4 и SiO_4 . Это приводит к разрушению основного компонента гейландита и уплотнению силикатного слоя сорбента, а, следовательно, и увеличению адсорбционной способности. Вероятно, наложение двух составляющих таких как предварительная активация HCl и иммобилизация TSC на поверхности алюмосиликатов AS приводит к значительному увеличению

сорбционной способности полученных адсорбентов AS-HCl-TSC.

Полученные результаты исследований подтверждают высокую эффективность использования полученных адсорбентов AS-HCl-TSC пригодных для извлечения ИТМ, в частности ионов никеля(II) из концентрированных водных растворов.

ВЫВОДЫ

1. Иммобилизацией 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазида (TSC) на поверхности природного алюмосиликата, предварительно активированного HCl, получены модифицированные адсорбенты AS-HCl-TSC. Модифицированные алюмосиликаты демонстрируют существенное повышение адсорбционной активности по отношению к ионам никеля(II). Для образцов AS-HCl-TSC, полученных при концентрации модификатора TSC 1%, адсорбция ионов никеля(II) составила 165.7 мг/г (2.8 ммоль/г), что в 28 раз выше аналогичного показателя исходного алюмосиликата AS.

2. Исследована кинетика адсорбции ионов никеля(II) адсорбентом AS-HCl-TSC. Получены кинетические уравнения псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Значения коэффициентов детерминации (0.98–0.99) указывают на то, что адсорбция ионов никеля(II) адсорбентом AS-HCl-TSC может быть описана уравнением псевдо-второго порядка. При концентрации модификатора TSC 1% начальная скорость адсорбции ионов никеля(II) составила 0.121 ммоль/(г мин). При этом значение константы скорости адсорбции – 0.082 г/(ммоль мин).

3. Адсорбция ионов никеля(II) на поверхности модифицированных алюмосиликатов AS-HCl-TSC сопровождается образованием хелатных комплексов (состава 1 : 1) за счет донорно-акцепторного взаимодействия ионов металлов с атомами азота и серы тиосемикарбазидного фрагмента.

Таблица 4. Константы скорости уравнения псевдо-второго порядка

Концентрация модификатора, %	$1/h$	h , ммоль/(г мин)	k , г/(ммоль мин)	R^2
0.5	20.51	0.049	0.133	0.99
1.0	8.27	0.121	0.082	0.98
1.8	20.59	0.049	0.085	0.99
3.5	16.4	0.061	0.581	0.99
4.5	41.14	0.024	2.273	0.98
5.8	56.69	0.018	6.336	0.98

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang S., Peng Y. // *Chemical Engineering Journal*. 2010. V. 156. № 1. P. 11–24.
2. Irannajad M., Kamran Haghghi H. // *Environmental Processes*. 2020. V. 8. № 1. P. 1–29.
3. Malamis S., Katsou E. // *J. hazardous materials*. 2013. V. 252. P. 428–461.
4. Bacakova L., Vandrovцова M., Kopova I., Jirka I. // *Biomaterials Science*. 2018. V. 6. P. 974–989.
5. Jiang N., Shang R., Heijman S.G.J., Rietveld L.K. // *Water Research*. 2018. V. 144. P. 145–161.
6. Ghasemi Z., Sourinejad I., Kazemian H., Rohani S. // *Reviews in Aquaculture*. 2018. V. 10. № 1. P. 75–95.
7. Reeve P.J., Fallowfield H.J. // *J. Environmental Management*. 2018. V. 205. P. 253–261.
8. Corda N., Srinivas Kini M. // *Separation Science and Technology*. 2020. V. 55. № 15. P. 2679–2698.
9. Yuna Z. // *Environmental Engineering Science*. 2016. V. 33. № 7. P. 443–454.
10. Prabhu P.P., Prabhu B.A. // *International Conference on Research in Mechanical Engineering Sciences*. 2018. V. 144. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814402021>
11. Vengris T., Binkiene R., Sveikauskaite A. // *Applied Clay Science*. 2001. V. 18. № 3–4. P. 183–190.
12. Wahono S.K., Stalin J., Addai-Mensah J., Skinner W., Vinu A., Vasilev K. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. V. 294. P. 109871.
13. Binabaj M., Nowee S.M., Ramezani N. // *International J. Environmental Science and Technology*. 2017. V. 15. № 7. P. 1509–1520.
14. Wamba A.G.N., Kofa G.P., Koungou S.N., Thue P.S., Lieta E.C., Dos Reis G.S., Kayem J.G. // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2018. V. 6. № 2. P. 3192–3203.
15. Филатова Е.Г., Помазкина О.И., Пожидаев Ю.Н. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53. № 6. С. 596–601.
16. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52. № 3. С. 285–289.
17. Adamovich S.N., Filatova E.G., Pozhidaev Yu.N., Ushakov I.A., AlChugunov A.D., Oborina E.N., Rozentsveig I.B., Verpoort F. // *J. Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2021. V. 129. P. 396–409.
18. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. Т. 56. № 5. С. 479–484.
19. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 782 с.
20. Власова Н.Н., Оборина Е.Н., Белоусова Л.И., Ларина Л.И. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. Т. 54. № 1. С. 78–84.
21. Хальченко И.Г., Шапкин Н.П., Свистунова И.В., Токкарь Э.А. // *Бутлеровские сообщения*. 2015. Т. 41. № 1. С. 74–82.
22. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. *Химический анализ производственных сточных вод*. М.: Химия, 1974. 336 с.
23. Марченко. З. *Фотометрическое определение элементов*. М.: Мир, 1971. 502 с.
24. Филатова Е.Г., Помазкина О.И., Пожидаев Ю.Н. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53. № 6. С. 596–601.
25. Kantiranis N., Sikalidis K., Godelitsas A., Squires C., Papastergios G., Filippidis A. // *J. Environ. Manag.* 2011. V. 92. P. 1569–1576.
26. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52. № 3. С. 285–289.
27. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. Т. 50. № 3. С. 262–267.
28. Shirzadi H., Nezamzadeh-Ejhih A. // *J. Molecular Liquids*. 2017. V. 230. P. 221–229.
29. Anari-Anaraki M., Nezamzadeh-Ejhih A. // *J. Colloid and Interface Science*. 2015. V. 440. P. 272–281.