



УДК 541.183:667.24

Адсорбция органических красителей из водных растворов на цеолитах типа Y

Алехина М.Б., Конькова Т.В., Ахназарова С.Л.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 08.04.2016 г.

В работе представлены данные по адсорбции органических красителей кармуазина и метиленового голубого из водных растворов на цеолитах NaY, HY и их Co- и Fe-катионообменных формах при 20 °С. Показано, что адсорбция кармуазина в интервале концентраций 1-20 мг/л на указанных цеолитах не превышает 0.3 мг/г. Это говорит о минимальной адсорбции анионного красителя на цеолитах Y, рекомендуемых в качестве катализаторов в окислительно-деструктивных процессах очистки сточных вод с участием пероксида водорода.

Ключевые слова: адсорбция, органические красители, цеолиты Y, сточные воды.

Adsorption of organic dyes from aqueous solutions on the type Y zeolites

Alekhina M.B., Kon'kova T.V., Aknazarova S.L.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

The purpose of this study was to measure the adsorption of organic dyes on the type Y zeolite, exhibiting catalytic properties in the oxidation process by hydrogen peroxide. The paper presents data on the adsorption of organic dyes of carmoisine and methylene blue from aqueous solutions on zeolites NaY, HY, and their Co- and Fe-cation forms at 20 °C. To assess the accuracy of the spectrophotometric determination of concentrations of carmoisine in solution method of statistical analysis was used. It is shown that the adsorption of carmoisine in a concentration range 1-20 mg/l at these zeolites does not exceed 0.3 mg/g. This indicates minimal adsorption of anionic dye on the zeolite Y that are recommended as catalysts in the oxidation-destructive processes of wastewater treatment involving hydrogen peroxide.

Keywords: adsorption, organic dyes, zeolites of type Y, waste water.

Введение

Одним из методов очистки сточных вод от органических красителей, которые активно разрабатываются в мире, является окислительная деструкция органических веществ с помощью пероксида водорода на катализаторах типа Фентона [1-3]. Метод основан на каталитическом эффекте разложения пероксида водорода в присутствии ионов переходных металлов с образованием HO• и HOO• радикалов, способных окислять органические вещества. Использование гетерогенных катализаторов, в частности, нанесенных, позволяет проводить окисление красителей в широком диапазоне pH, при этом выделение катализаторов из воды и их последующая реактивация не представляет собой особой сложности. Общими требованиями к

гетерогенным катализаторам окислительно-деструктивных процессов являются их высокая эффективность и стабильность [4,5].

Цеолитовые катализаторы, содержащие ионы переходных металлов, широко исследуются для применения в процессах типа Фентона. Введение ионов переходных металлов в цеолиты – это метод получения изолированных атомов переходных металлов, у которых может совершенно отсутствовать «коллективное» взаимодействие [6]. В дегидратированном цеолите Y двух- и трехвалентные катионы металлов после ионного обмена занимают в первую очередь центры в призмах и кубооктаэдрах [6,7]. Образование кластеров из ионов переходных металлов вероятно только при больших степенях обмена, превышающих 50 %. Однако в гидратированных цеолитах значительная часть катионов располагается в больших полостях и участвует во взаимодействии с молекулами воды, заполняющими эти полости [7].

Особенностью электронного строения ионов переходных металлов является наличие незавершенных *d*-подуровней. Вакантные *d*-орбитали и *d*-электроны могут участвовать в образовании связей, как с атомами решетки цеолитов, так и с адсорбируемыми молекулами. Таким образом, катионы переходных металлов могут быть прочнее связаны с решеткой цеолита по сравнению с равнозарядными щелочными и щелочноземельными катионами близких размеров [7].

Из литературы известно [4,5], что основное назначение гетерогенных (например, цеолитовых) катализаторов в окислительно-деструктивных процессах с участием пероксида водорода – генерирование гидроксил-радикалов из H₂O₂. При этом адсорбция органического субстрата на цеолитах должна быть минимальной. Поэтому при использовании цеолитов в качестве катализаторов окислительной деструкции органических красителей важно знать, какова доля адсорбционной составляющей в суммарном снижении концентрации красителя в растворе.

В нашей предыдущей работе [8] были исследованы микро-мезопористые цеолиты CoNaY, обладающие каталитической активностью в процессе окисления пероксидом водорода анионного красителя кармуазина в слабо щелочной среде. Из результатов следовало, что в первые 30 мин контакта раствора и цеолита (до ввода пероксида водорода) степень обесцвечивания раствора кармуазина составляла ~ 10 %, что, возможно, было обусловлено адсорбцией кармуазина на внешней поверхности и в транспортных порах цеолита. Испытания CoNaY в циклическом режиме (катализ при 80°C – декантация раствора – заливка свежего раствора субстрата – катализ) показали, что в течение 3–4 циклов катализатор проявлял достаточно высокую активность в процессе окисления кармуазина пероксидом водорода и только в пятом цикле степень окисления кармуазина снизилась до 74 %. Поскольку было показано, что вымывание активного компонента в ходе окисления было незначительно (менее 1 % за пять циклов работы), то мы предположили, что снижение активности катализатора было связано с блокированием активных центров в цеолите, обусловленное адсорбцией красителя и продуктов его деструкции на внешней поверхности и мезопорах цеолита.

В обычных температурных условиях полости цеолитов заполнены молекулами воды, которые, ориентируясь вокруг обменных катионов, за счет водородных связей образуют аквакомплексы, через которые катионы осуществляют ионную связь с отрицательно заряженным каркасом цеолита. Катионы и молекулы воды в полостях цеолита образуют сильно концентрированный «цеолитный раствор». В водных растворах цеолиты проявляют ионообменные свойства и способны обмениваться катионами с раствором. Поглощение анионов органических веществ цеолитами может осуществляться за счет электростатического

взаимодействия с катионами, расположенными в полостях цеолитов. Но, так как поверхность гидрофильного адсорбента всегда полностью занята молекулами воды, то растворенное вещество может адсорбироваться в порах адсорбента, только вытесняя молекулы растворителя с его поверхности.

В литературе имеются сведения о величинах адсорбции катионных (основных) красителей и, в меньшей степени, анионных (кислотных) красителей на монтмориллоните, его модификациях и цеолитах [9-13].

Изотермы адсорбции катионных красителей на цеолитах типа L [11] удовлетворительно описываются моделью Ленгмюра. На основе экспериментальных изотерм были определены термодинамические параметры адсорбции красителей на цеолитах L и было показано, что адсорбционный процесс эндотермичен.

Молекулы анионных красителей, имеющие отрицательные заряды, отталкиваются отрицательно заряженной поверхностью цеолитов и глин. В этом случае величина адсорбции невелика и поэтому, чтобы увеличить адсорбцию анионных красителей алюмосиликатными сорбентами, проводят модифицирование их поверхности катионными ПАВ-ами или кислотами [12, 13].

Цель работы состояла в измерении изотерм адсорбции кармуазина на цеолитах NaY, HY и их катионных формах, проявляющих каталитические свойства в процессе окисления кармуазина пероксидом водорода.

Эксперимент

В работе были использованы гранулированный цеолит NaY без связующих веществ (NaY-BC) с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 4.8-4.9, а также декатионированный цеолит HY (0.97HY-BC), где 0.97 - степень обмена Na^+ на NH_4^+ . Мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в HY 7.1. Образцы были предоставлены Институтом нефтехимии и катализа РАН.

Гранулы цеолита NaY-BC представляли собой черенки диаметром 1.7 мм. Для гранул цеолита NaY-BC характерны транспортные поры размером от 10 до 1000 нм, которые обеспечивают эффективную диффузию молекул реагирующих веществ к активным центрам цеолита. Для гранул цеолита HY-BC (черенки диаметром 1.8 мм) характерны транспортные поры размером от 100 до 1000 нм.

В качестве объектов исследования были использованы кислотный краситель кармуазин ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$) и, в ряде опытов, основной краситель метиленовый голубой ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$). Структурные формулы красителей приведены на рис. 1.

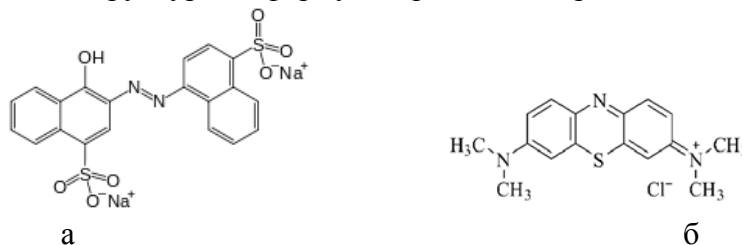


Рис. 1. Структурные формулы красителей:
а) кармуазин; б) метиленовый голубой

Исходные цеолиты NaY и HY дробили и отсеивали фракцию с размером частиц 1-2 мм, после чего цеолиты дегидратировали при 350°C в токе азота.

Модифицирование цеолита NaY (получение образцов CoNaY и FeNaY) проводили путем ионного обмена с использованием 0.1 н водных растворов солей

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и FeSO_4 в реакторе с мешалкой. В реактор загружали дегидратированный цеолит и раствор соли соответствующего металла. Отношение Т:Ж составляло 1:10. Ионный обмен на кобальт осуществляли при 80°C , время перемешивания составляло 1.5 ч. Ионный обмен на Fe^{2+} осуществляли при 60°C , время перемешивания составило 4 ч, при значении рН, равном 1-2 (в систему добавляли 2М раствор H_2SO_4).

Получение образцов FeHY и CoHY из цеолита HY осуществляли ионным обменом с использованием 0.1 н растворов FeSO_4 и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, при 60°C , времени перемешивания 4 ч, рН 1.5-2. После этого цеолиты отделяли, промывали дистиллированной водой и прокаливали при 400°C .

Характеристики пористой структуры образцов цеолитов были рассчитаны на основании изотерм адсорбции азота при 77 К, полученных на установке Nova 1200e производства фирмы Quantachrome. Навески образцов составляли ~ 0.03 г. Перед снятием изотерм образцы дегазировали при 400°C , остаточном давлении 10^{-3} мм рт.ст. в течение 4 ч. Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) рассчитывали по уравнению БЭТ, объем адсорбционного пространства микропор (W_0) и характеристическую энергию адсорбции (E_0) – по уравнению Дубинина-Астахова.

Элементный состав образцов определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе INCA ENERGY (Oxford Instruments, Великобритания) в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Изотермы адсорбции кармуазина на образцах цеолитов определяли при 20°C . Для исследования были приготовлены растворы кармуазина различной концентрации в диапазоне 1-25 мг/дм³. Навески образцов цеолитов после прокаливания массой 0.1 г были помещены в пробирки, куда были добавлены растворы кармуазина объемом 10 см³. Далее пробирки закрывали крышками и помещали в шейкер. Встряхивание в шейкере продолжалось в течение 3 ч. Время установления равновесия было определено в предварительных экспериментах. После встряхивания цеолит отфильтровывали, раствор центрифугировали и подвергали анализу. Концентрацию кармуазина в исходном и равновесном растворах определяли с помощью спектрофотометра Spekol 1500 UV/VIS при длине волны 517 нм. Величину избыточной адсорбции кармуазина рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_p) \cdot V}{g}, \quad (1)$$

где Γ – величина избыточной адсорбции кармуазина, мг/г; c_0 – концентрация исходного раствора, мг/дм³; c_p – концентрация равновесного раствора, мг/дм³; V – объем раствора, дм³; g – масса адсорбента, г.

Определение значений ζ - потенциала поверхности образцов цеолитов в воде производили с помощью прибора Malvern Zetasizer Nano при 25°C . Для измерений использовали суспензии частиц цеолита в дистиллированной воде, масса образца 0.01 г, объем воды 10 см³. Измерения ζ - потенциала каждого образца проводились 3-6 раз. Ошибка эксперимента не превышала 14 %.

Испытания образца FeHY по обесцвечиванию красителей (кармуазина и метиленового голубого) проводили в термостатируемом реакторе периодического действия с мешалкой при следующих условиях: 60°C , объем растворов 50 см³, концентрация растворов красителей – 10 мг/дм³, масса цеолита 0.23 г. Порционный ввод пероксида водорода (4-х кратный избыток по отношению к стехиометрическому) осуществляли на 30 мин, после измерения концентраций красителей в растворе, и далее через 30 мин. Подробно методика изложена в [8].

Обсуждение результатов

Измеренные характеристики образцов цеолитов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики образцов цеолитов

Образец	Содержание переходного металла, мас. %.	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Параметры уравнения Дубинина-Астахова		ζ-потенциал поверхности, mV
			E _o , кДж/моль	W _o , см ³ /г	
NaY	-	549.6	33.9	0.28	-13.9
HY	-	494.7	25.2	0.31	-1.17
FeHY	2.66	318.2	18.5	0.22	+4.77
FeNaY	0.92	216.0	20.3	0.17	-32.1
CoNaY	3.50	533.4	29.8	0.28	-15.2
CoHY	0.40	466.0	20.2	0.30	-6.69

Из табл. 1 следует, что введение ионов переходных металлов в цеолиты NaY и HY привело к снижению значений удельной поверхности, объема микропор и характеристической энергии адсорбции азота.

Для оценки точности экспериментального определения значений концентраций кармуазина в растворе был использован метод статистического анализа [14]. В табл. 2-3 приведены результаты статистической обработки спектрофотометрического определения начальной и равновесной концентраций кармуазина в водных растворах.

Таблица 2. Определение ошибки спектрофотометрического определения значений начальной концентрации кармуазина в водных растворах

n	Значения начальной концентрации в параллельных опытах, c _{oi} , мг/дм ³				\bar{c}_o , мг/дм ³	s ² _{c_o}
1	0.528	0.889	1.389	0.950	0.939	0.1247
2	2.278	2.056	1.722	2.300	2.089	0.0720
3	3.528	2.889	2.694	3.037	3.037	0.1268
4	5.555	4.694	4.833	4.300	4.847	0.2746
5	8.917	7.917	7.111	7.982	7.982	0.5456
6	10.083	8.028	7.667	9.200	8.744	1.2248
7	11.889	10.806	8.833	11.200	10.682	1.7192
8	13.250	12.694	11.028	12.324	12.324	0.8916
9	15.556	15.361	15.222	13.000	14.785	1.4343
10	17.056	15.778	16.694	15.400	16.232	0.5969
11	18.333	19.250	18.861	17.600	18.511	0.5101
12	23.556	22.910	22.778	22.400	22.911	0.2314

По результатам параллельных опытов (строчки табл. 2) были вычислены средние значения начальной концентрации кармуазина для каждого раствора:

$$\bar{c}_o = \sum_{i=1}^m c_{oi} / m, \quad (2)$$

где c_{oi} – значения концентрации в строке (i = 1, 2, ..., m), m – число параллельных измерений концентрации; а также выборочные дисперсии:

$$s_{c_o}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (c_{o_i} - \bar{c}_o)^2}{m-1}. \quad (3)$$

Однородность выборочных дисперсий проверяли по критерию Кохрена [14]:

$$G = \frac{s_{max}^2}{\sum_{i=1}^n s_i^2}, \text{ где } n = 1, 2, \dots, 12.$$

Таблица 3. Определение ошибки спектрофотометрического определения значений равновесной концентрации кармуазина в водных растворах

n	Значения равновесной концентрации в параллельных опытах, c_{pi} , мг/дм ³				\bar{c}_p , мг/дм ³	$s_{c_p}^2$
1	0.667	1.972	0	1.550	1.047	0.783
2	1.750	3.083	1.944	2.700	2.369	0.394
3	3.333	3.361	2.528	3.074	3.074	0.149
4	4.583	5.472	4.667	4.500	4.806	0.202
5	7.528	7.361	7.806	7.565	7.565	0.034
6	8.667	9.028	9.111	8.500	8.826	0.085
7	9.889	10.083	9.444	10.200	9.904	0.110
8	11.417	11.389	11.500	11.435	11.435	0.002
9	12.889	13.167	12.528	12.000	12.646	0.254
10	14.333	14.917	15.028	13.800	14.519	0.323
11	15.750	16.722	15.957	15.400	15.957	0.313
12	19.556	19.868	20.250	19.800	19.868	0.083

Для начальной концентрации растворов кармуазина сумма дисперсий составила $\sum_{i=1}^n s_i^2 = 7.7522$. Критерий Кохрена, рассчитанный для значений табл. 2, составил $G = 1.7192 / 7.7522 = 0.2218$. $G_{1-p}(n, f)$ – значение критерия Кохрена для уровня значимости $p = 0.05$, где n – число суммируемых дисперсий; $f = m - 1$. Для $1 - p = 0.95$; $n = 12$, $f = 3$ табличное значение критерия Кохрена составляет $G_{0.95}(12; 3) = 0.3264$ [14, Приложение, табл. 6]. Так как найденное значение $G < 0.3264$, то выборочные дисперсии однородны и в качестве дисперсии воспроизводимости, оценивающей точность эксперимента, можно взять среднюю арифметическую дисперсию, равную 0.6460.

Аналогичные расчеты были проведены для экспериментальных значений равновесной концентрации растворов кармуазина после встряхивания суспензий в шейкере и разделения фаз. Дисперсия воспроизводимости для равновесной концентрации равна 0.0239.

Таким образом, критерий Кохрена позволяет считать, что точность анализа не зависит от значений концентрации в диапазоне исследований.

Точность измерения значений величины избыточной адсорбции Γ определили по закону накопления ошибок. Дисперсию воспроизводимости величины избыточной адсорбции определяли по формуле:

$$s_{\Gamma}^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c_o} \right)^2 s_{c_o}^2 + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c_p} \right)^2 s_{c_p}^2 \quad (4)$$

Ошибка воспроизводимости при этом равна:
 $s_{\Gamma} = 0.1 \sqrt{s_{C_o}^2 + s_{C_p}^2} = 0.1 \sqrt{0.646 + 0.0239} = 0.082$.

На рис. 2 представлена изотерма избыточной адсорбции кармуазина из водных растворов на цеолите NaY при 20°C. Символы – экспериментальные данные, линия – аппроксимационная кривая.

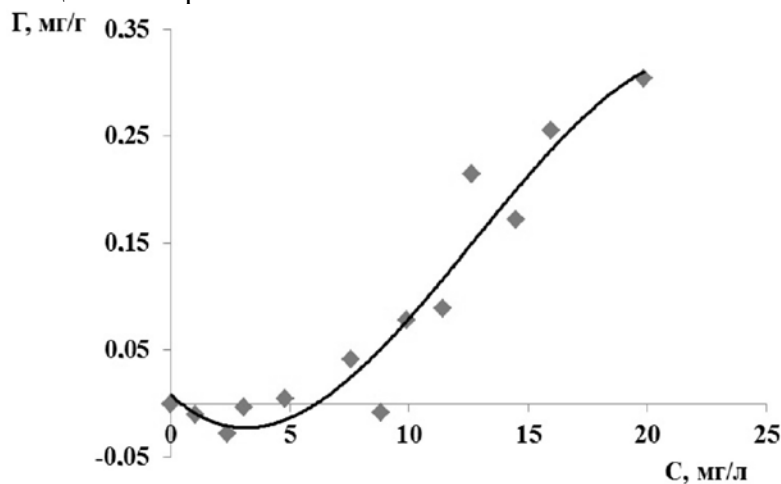


Рис. 2. Изотерма избыточной адсорбции кармуазина из водных растворов на цеолите NaY при 20 °С.

Как видно из рисунка, изотерма адсорбции имеет S-образную форму и относится к S-группе по классификации Джайлса [15]. Вогнутый характер начального участка изотермы связан с наличием отрицательной избыточной адсорбции кармуазина при малых концентрациях в растворе. Явление объясняется тем [17,18], что энергия дисперсионного взаимодействия органических молекул с гидрофильным адсорбентом существенно меньше энергии водородной связи адсорбента с молекулами воды. Соответственно, на поверхности раздела гидрофильный адсорбент – водный раствор преимущественно концентрируются молекулы воды и отношение количеств молекул органического компонента и воды в равновесном растворе после адсорбции возрастает. Имея в виду точность определения избыточной адсорбции, можно считать, что этот участок изотермы находится в области ошибки эксперимента. При $C_p > 7$ мг/л происходит вытеснение воды молекулами красителя и адсорбция кармуазина постепенно возрастает. По-видимому, адсорбция кармуазина осуществляется как за счет образования водородных связей с кислородом поверхности цеолита, так и за счет дисперсионного взаимодействия. Вытеснив с адсорбционных центров молекулы воды, молекулы красителя могут затем образовать между собой агрегаты в объеме мезопор.

Изотермы адсорбции кармуазина на других катионных формах цеолита Y при 20°C приведены в табл. 4. Величины избыточной адсорбции рассчитывались с использованием средних равновесных концентраций.

Результаты, приведенные в табл. 4, показывают, что различия значений величин избыточных адсорбций, полученных в разных системах при различных равновесных составах растворов красителя, незначимы и находятся в пределах ошибки измерений.

В присутствии цеолита FeHY проводили опыты по обесцвечиванию кармуазина и метиленового голубого (табл. 5).

Таблица 4. Изотермы адсорбции кармуазина на катионных формах цеолита Y при 20 °С

CoNaY		HY		FeHY	
\bar{c}_p , мг/дм ³	Г, мг/г	\bar{c}_p , мг/дм ³	Г, мг/г	\bar{c}_p , мг/дм ³	Г, мг/г
0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
1.0	-0.01	2.5	0.00	2.1	0.04
2.2	0.01	4.8	0.02	4.6	0.04
4.4	-0.01	7.5	0.04	6.7	0.12
8.6	0.06	9.7	0.05	9.2	0.10
10.9	0.03	12.5	0.07	12.4	0.08
12.9	0.01	14.5	0.13	14.0	0.18
14.4	0.10	17.1	0.08	17.0	0.09
17.1	0.05	18.5	0.16	18.2	0.19
21.8	0.06	22.2	0.05	20.9	0.18
-	-	24.5	0.07	22.7	0.24

Таблица 5. Обесцвечивание кармуазина и метиленового голубого в водных растворах в присутствии FeHY

Время от начала контакта, мин	0	30	60	90
Концентрация кармуазина в растворе, мг/дм ³	10	9.1	0.2	0.1
Концентрация метиленового голубого в растворе, мг/дм ³	10	5.7	0.8	0.2

Из табл. 5 видно, что концентрация катионного красителя метиленового голубого в присутствии образца FeHY на 30 минуте после ввода цеолита в раствор снизилась практически в 2 раза, тогда как концентрация кармуазина – на 9 %, что соответствует величине избыточной адсорбции 0.2 мг/г. Этот результат говорит о том, что вклад адсорбционной составляющей в обесцвечивании растворов катионных красителей значительно выше, чем анионных красителей.

Заключение

Представленные результаты свидетельствуют о минимальной адсорбции анионного красителя кармуазина на поверхности цеолитов типа Y в водных растворах.

Ионы переходных металлов, введенные в цеолит путем ионного обмена, вероятно, находятся в полостях цеолита Y, в которые крупная молекула кармуазина проникнуть не может в силу стерических причин, поэтому блокировка активных центров (ионов переходных металлов) вследствие адсорбции кармуазина на внешней поверхности частиц и в объеме транспортных пор маловероятна. Однако, фрагменты деструкции молекул кармуазина, образующиеся во время каталитического окисления красителя пероксидом водорода и имеющие существенно меньшие размеры, могут проникать в полости цеолита Y и адсорбироваться на катионах, тем самым блокируя активные центры, что приводит к постепенному снижению каталитической активности цеолитов в процессе циклической работы.

*Авторы благодарят профессора Б.И. Кутенюва
(Институт нефтехимии и катализа РАН) за предоставленные образцы
цеолитов и помощь в работе.*

Список литературы

1. Liu Y., Sun D. // *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 143. No 1-2. pp. 448-454.
2. Soon A.N., Hameed B.H. // *Desalination*. 2011. Vol. 269. pp. 1-16.
3. Hassan H., Hameed B.H. // *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 171. No 3. pp. 912-918.
4. Соловьева А.А., Лебедева О.Е., Рёсснер Ф. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9. Вып. 1. С. 74-79.
5. Лебедева О.Е., Соловьева А.А. // *Вода: химия и экология*. 2011. № 12. С. 63-66.
6. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 288 с.
7. Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия. 1981. 264 с.
8. Алехина М.Б., Папкина М.В., Конькова Т.В., Кутепов Б.И. // *Журн. прикл. химии*. 2013. Т. 86. Вып. 11, С. 1792-1797.
9. Rytwo G., Ruiz-Hitzky E. // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2003. Vol. 71. pp. 751-759.
10. Vinod V.P., Anirudhan N.S. // *Water, air & soil pollution*. 2003. Vol. 150. No 1-4. pp. 193-217.
11. Insuwan W., Rangsrivatananon K. // *J. Porous Mater.* 2014. Vol. 21, No 3. pp. 345-354.
12. Ma J. et al. // *Chem. Eng. J.* 2012. Vol. 200-202. pp. 97-103.
13. Alver E., Metin A.U. // *Chem. Eng. J.* 2012. Vol. 200-202. pp. 59-67.
14. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 327 с.
15. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир. 1970. 407 с.
16. Толмачев А.М. Адсорбция газов, паров и растворов. М.: ООО «Изд. Группа «Граница». 2012. 240 с.
17. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир. 1986. 488 с.
18. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.

References

1. Liu Y., Sun D., *J. of Hazard. Mater.*, 2007, Vol. 143, No 1-2, pp. 448-454.
2. Soon A.N., Hameed B.H., *Desalination*, 2011, Vol. 269, pp. 1-16.
3. Hassan H., Hameed B.H., *Chem. Eng. J.*, 2011, Vol. 171, No 3, pp. 912-918.
4. Solovyeva A.A., Lebedeva O.E., Roessner F., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009, Vol. 9, No 1, pp. 74-79 (in Russian).
5. Lebedeva O.E., Solovyeva A.A., *Voda: himija i jekologija*, 2011, No 12, pp. 63-66 (in Russian).
6. Krylov O.V., Kiselev V.F., Adsorbicija i kataliz na perehodnyh metallah i ih oksidah., M., Himija, 1981, 288 p. (in Russian).
7. Zhdanov S.P., Khvoshhev S.S., Samulevich N.N., *Sinteticheskie ceolity*, M., Himija, 1981, 264 p. (in Russian).
8. Alekhina M.B., Papkova M.V., Kon'kova T.V., Kutepov B.I., *Russ. J. Applied Chem.*, 2013, Vol. 86, No 11, pp. 1741-1745.
9. Rytwo G., Ruiz-Hitzky E., *J. Therm. Analysis and Calorimetry*, 2003, Vol. 71, pp. 751-759.
10. Vinod V.P., Anirudhan N.S., *Water, air & soil pollution*, 2003, Vol. 150, No 1-4, pp. 193-217.
11. Insuwan W., Rangsrivatananon K., *J. Porous Mater.*, 2014, Vol. 21, No 3, pp. 345-354.
12. Ma J., Qi J., Yao C., Cui B., Zhang T., Li D., *Chem. Eng. J.*, 2012, Vol. 200-202, pp. 97-103.
13. Alver E., Metin A.U., *Chem. Eng. J.*, 2012, Vol. 200-202, pp. 59-67.
14. Akhnazarova S.L., Kafarov V.V., *Metody optimizatsii eksperimenta v khimii i khimicheskoi tekhnologii (Methods of Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering)*, M., Vysshaya Shkola, 1985, 327 p. (in Russian).

15. Gregg S.J., Sing K.S.W., Adsorption, surface area and porosity, 2nd ed. Academic press, 1982, 304 p.

16. Tolmachev A.M., Adsorbcija gazov, parov i rastvorov, M., ООО «Izd. Gruppya «Granica», 2012, 240 p. (in Russian).

Алехина Марина Борисовна – д.х.н., доц., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Москва

Конькова Татьяна Владимировна – к.т.н., доцент, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Москва

Ахназарова Светлана Лазаревна - к.т.н., доцент, доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов, Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Москва

17. Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface, Edit. by G.D. Parfitt and C.H. Rochester, Academic press, 1983, 475 p.

18. Koganovskij A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Roda I.G., Adsorbcija organicheskikh veshhestv iz vody, L., Himija, 1990, 256 p. (in Russian).

Alekhina Marina B. - doctor of chemical Sciences, associate Professor, Professor of the Department of technology of inorganic substances and electrochemical processes, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, E-mail: mbalekhina@yandex.ru

Kon'kova Tatiana V. - candidate of technical Sciences, associate Professor, associate Professor, Department of technology of inorganic substances and electrochemical processes, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Aknazarova Svetlana L. - candidate of technical Sciences, associate Professor, associate Professor of Department Cybernetics of chemical technology processes, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow