



УДК 544.723

Сорбционные свойства MgCo/AlFe слоистых двойных гидроксидов

Рыльцова И.Г., Тарасенко Е.А., Нестройная О.В., Лебедева О.Е.

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»,
Белгород

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/747>

Выполнена оценка сорбционной способности мультиметаллических MgCo/AlFe слоистых двойных гидроксидов (СДГ) по отношению к анионному красителю конго красному. Показано, что на эффективность сорбции практически не влияет присутствие незначительного количества посторонней фазы, предположительно обуславливающей магнитные свойства СДГ. Определены кинетические параметры сорбции. Установлено, что сорбция красителя на всех образцах протекает в смешаннодиффузионном режиме. Проанализированы изотермы адсорбции, показано, что в выбранном концентрационном интервале они удовлетворительно описываются моделью Ленгмюра.

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды, железо, кобальт, конго красный, сорбция

Sorption properties of MgCo/AlFe layered double hydroxides

Ryltsova I.G., Tarasenko E.A., Nestroinaia O.V., Lebedeva O.E.

*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
«Belgorod State National Research University», Belgorod*

The subjects of the research are MgCo/AlFe layered double hydroxides (LDHs) with hydrotalcite structure. The increase in the atomic fraction of cobalt and iron in the structure of metal hydroxide layers of the LDHs leads to generating ferrimagnetic properties. The main purpose of the research is the investigation of influence of the presence of a magnetic phase on the sorption properties of a material based on LDH. The sorption properties of the samples of LDH obtained by coprecipitation method with different content of cobalt and iron cations are compared in the article.

Sorption capacity of the samples towards anionic dye Congo red was determined by static method. Dyes concentration in the solutions was determined spectrophotometrically. The experimental data on sorption of dye onto LDH has been processed using known models of chemical (pseudo-first and pseudo-second order, Elovich equation) and diffusion kinetics.

Sorption of dye onto samples of LDH was found to occur in mixed diffusion mode. Sorption of Congo red onto single-phase MgCo/AlFe – LDHs could be satisfactorily described by pseudo-second order equation. In the case of a sample containing magnetic phase, the sorption kinetics is better described by Elovich equation. It is widely used for chemical sorption cases and is suitable for describing systems with a non-uniform adsorbing surface.

Sorption isotherms of Congo red were analyzed. It was shown that the sorption isotherms for all samples in the concentration range under study are described by Langmuir model. It was determined that the presence of a magnetic phase in the sorbent derived from LDH does not reduce the sorption capacity towards anionic dye.

The results obtained can be applied in the processes of water purification. The conclusion was made that the LDHs were prospective materials for preparation of sorbents with high sorption capacity towards anionic dyes capable of removal by magnetic separation.

Keywords: layered double hydroxides, iron, cobalt, Congo red, sorption

Введение

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), также именуемые гидроталькитоподобными соединениями, обладают структурой, особенности которой обуславливают их специфические ионообменные и сорбционные свойства. Общая формула для данного класса соединений может быть представлена следующим образом:

$[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$, где M^{2+} и M^{3+} – катионы металлов, A^{n-} – межслоевые анионы различной природы [1,2]. Специфика заключается в том, что анионы, свободно располагающиеся в межслоевом пространстве, легко подвергаются обмену, тогда как поглощению органических катионов препятствует положительный заряд бруситоподобных слоев. Доказана возможность ионного обмена введенных при синтезе СДГ анионов на практически любой неорганический и многочисленные органические анионы; единственным ограничением является размер аниона [3].

Сорбционные свойства СДГ различного состава описаны в многочисленных публикациях. Общепризнанная точка зрения на механизм поглощения анионов слоистыми гидроксидами заключается в рассмотрении этого процесса как сложного, включающего не только ионный обмен, но и сорбцию за счет электростатического притяжения анионов положительно заряженными бруситоподобными слоями. Установлено, что природа анионов межслоевого пространства влияет на их способность к ионному обмену, наименее склонны к обмену карбонаты [4]. Так, в работе [5] продемонстрировано, что Mg/Al-СДГ в нитратной форме обладают большей, чем Mg/Al-СДГ в карбонатной форме, сорбционной способностью по отношению к азокрасителю амаранту. При этом, по мнению авторов, в случае Mg/Al-NO₃ СДГ поглощение обусловлено преимущественно ионным обменом, а для Mg/Al-CO₃ СДГ азокраситель, вероятно, участвует в процессе сорбции.

Ранее нами было показано, что поглощение конго красного кобальт-магний-алюминиевыми СДГ осуществляется как за счет ионного обмена на карбонаты, так и путем сорбции сверхстехиометрического (по отношению к карбонатам) количества конго красного, которая, вероятно, носит электростатический характер и не соотносится с определенными сорбционными центрами [6]. Было установлено, что площадь удельной поверхности образцов, измеренная методом низкотемпературной адсорбции азота по БЭТ, колеблется в пределах 70-116 м²/г, с ростом содержания кобальта меняется незакономерно и не коррелирует с величиной предельной адсорбции. На основании полученных данных было сделано заключение, что важнейшими факторами, влияющими на поглощение анионов конго красного, являются размер межслоевого пространства гидроксида и заряд бруситоподобных слоев, причем последний коррелирует с величиной мольного отношения M^{2+}/M^{3+} . В зависимости от величины указанных параметров стехиометрическое количество анионов конго может быть не достигнуто, но может быть и существенно превышено.

Широко изученной областью применения СДГ стала ионообменная и сорбционная очистка воды [7]. Одной из основных проблем использования порошковых сорбентов является необходимость последующего их удаления из очищенной воды. В последнее время особое внимание уделяется разработке сорбентов, которые могут быть удалены магнитной сепарацией [8,9]. Публикации о получении магнитных сор-

бентов на основе СДГ пока единичны. Так, в работе [10] сообщается об исследовании магнитного сорбента на основе FeNi-СДГ. Авторами [11] синтезированы и охарактеризованы $Mg_{6-y}Co_y/Al_{2-x}Fe_x$ СДГ, обладающие магнитными свойствами, причем эти свойства проявлялись только при одновременном введении в состав образца катионов железа и кобальта в значительных количествах. Авторы объясняют этот эффект специфическими ферромагнитными взаимодействиями $Co^{2+}-O^{2-}-Co^{2+}$ в сочетании с антиферромагнитным спариванием с участием катионов железа и кобальта.

Целью настоящей работы было изучение сорбционных свойств слоистых двойных гидроксидов состава MgCo/AlFe с различным содержанием катионов железа и кобальта. Ожидалось, что повышение содержания этих катионов положительно повлияет на формирование магнитных свойств. В то же время вызывало опасение возможное снижение сорбционной способности образцов СДГ, вполне реальное в случае, если магнетизм является следствием образования новой фазы.

Эксперимент

Синтез образцов слоистых двойных гидроксидов MgCo/AlFe проводили по методике, описанной в работе [12], методом соосаждения компонентов из растворов при переменном рН посредством добавления к раствору, содержащему нитраты четырех металлов, раствора осадителя (мольное отношение $NaOH/Na_2CO_3=8$) со скоростью 2–3 см³/мин при непрерывном перемешивании со скоростью 800 об/мин. до достижения значения рН раствора порядка 10. Три различных образца были получены путем варьирования степени замещения катионов магния и алюминия в структуре гидроталькита катионами кобальта и железа, соответственно; для этого готовили растворы солей, содержавшие возрастающие концентрации как нитрата кобальта, так и нитрата железа. Мольное отношение ионов металлов в реакционной смеси сохраняли постоянным, оно составляло $Me^{2+}/Me^{3+}=3/1$. Образцы после осаждения выдерживали при комнатной температуре 24 ч, затем – 2 суток под маточным раствором при 98°C. После охлаждения маточный раствор декантировали, к осадку добавляли насыщенный раствор карбоната натрия для завершения обмена остаточных нитрат-анионов на карбонат-анионы. Полученные образцы отмывали на фильтре дистиллированной водой и сушили при 110-120°C.

Катионный состав синтезированных образцов схематически изображается формулой $Mg_{1-x}Co_x/Al_{1-y}Fe_y$, где x и y – степени замещения катионов магния и алюминия в структуре гидроталькита катионами Co^{2+} и Fe^{3+} , соответственно, рассчитанные по данным энергодисперсионного анализа. Далее в тексте будут использоваться сокращенные обозначения синтезированных образцов слоистых двойных гидроксидов формата Co_x/Fe_y .

Физико-химическая характеристика синтезированных слоистых двойных гидроксидов представлена в работе [12]. Идентификацию структуры и фаз полученных образцов проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku (CuK α -излучение) с шагом сканирования по 2θ 0.02°. Содержание катионов металлов в синтезированных образцах определяли с использованием энергодисперсионного анализатора сканирующего электронного микроскопа QUANTA 3D при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Сорбционную способность образцов определяли по отношению к анионному красителю конго красному. Этот азокраситель является распространенным модельным сорбатом, который часто используют в исследованиях сорбционных свойств СДГ [13,14] и продуктов их термической деструкции [15]. Изучение кинетики сорбции осуществляли путем анализа изменения концентрации красителя в растворе с

течением времени. Концентрацию красителя в растворах определяли спектрофотометрически с использованием прибора SPECORD 50, регистрируя оптическую плотность растворов при 500 нм.

Определение сорбционной способности осуществляли статическим методом. Во всех экспериментах к 0.05 г СДГ добавляли 25 см³ раствора конго красного с заданной концентрацией, тщательно перемешивали и оставляли при заданной температуре до установления равновесия. Временем установления равновесия считали промежуток времени, по истечении которого концентрация красителя в растворе перестает изменяться. Этот промежуток времени определяли в специальных предварительных экспериментах; установлено, что он составлял 96 часов. По истечении 96 часов сорбент отделяли от раствора центрифугированием. Все эксперименты выполняли при температуре 25±2°С.

Обсуждение результатов

По данным РФА продукты синтеза $\text{Co}_{0.16}/\text{Fe}_{0.14}$ и $\text{Co}_{0.31}/\text{Fe}_{0.26}$ являются однофазными и представляют собой слоистые двойные гидроксиды со структурой гидроталькита (рис.1). Для образца $\text{Co}_{0.56}/\text{Fe}_{0.53}$ на дифрактограмме помимо всех рефлексов, отвечающих гидроталькитоподобной фазе, детектируется присутствие незначительного количества посторонней фазы, базальные отражения которой соответствуют магнетиту Fe_3O_4 .

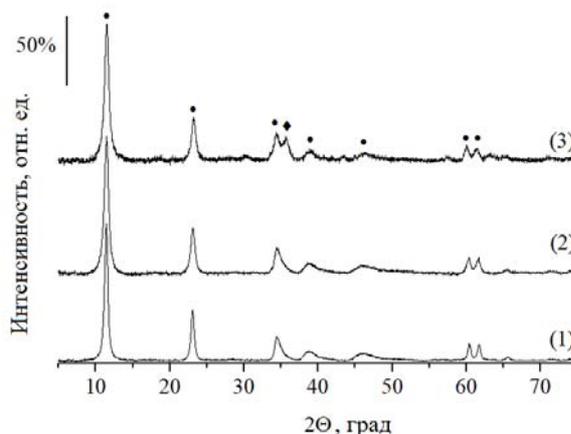


Рис. 1. Дифрактограммы образцов СДГ: 1 – $\text{Co}_{0.16}/\text{Fe}_{0.14}$; 2 – $\text{Co}_{0.31}/\text{Fe}_{0.26}$; 3 – $\text{Co}_{0.56}/\text{Fe}_{0.53}$ (● - фаза гидроталькита, ◆ - предположительно, Fe_3O_4)

Заключение о магнитных свойствах образцов основывалось на их способности притягиваться к стальному полосовому лабораторному магниту при комнатной температуре. Такой способностью обладает единственный из трех полученных образцов - $\text{Co}_{0.56}/\text{Fe}_{0.53}$. Вероятно, присутствие фазы магнетита является причиной особого поведения данного образца в магнитном поле.

Сравнение сорбционных характеристик было выполнено для трех образцов, содержащих возрастающие количества кобальта и железа. Образцы несколько различались также по параметру M^{2+}/M^{3+} (таблица 1). Необходимо отметить, что отношение количества двух- и трехзарядных катионов определяет нескомпенсированный заряд бруситоподобного слоя, и, как следствие, количество анионов в межслоевом пространстве, способных к ионному обмену, а также может влиять на электростатические взаимодействия с адсорбируемыми анионами.

Таблица 1. Параметры кинетических моделей сорбции красителя конго красного на СДГ

Образец	Co _{0.16} /Fe _{0.14}	Co _{0.31} /Fe _{0.26}	Co _{0.56} /Fe _{0.53}
M ²⁺ /M ³⁺	2.37	2.60	1.9
Модель псевдопервого порядка			
k	1.1·10 ⁻³	1.9·10 ⁻³	1.1·10 ⁻³
R ²	0.88	0.83	0.98
Модель псевдвторого порядка			
k	3.1·10 ⁻⁵	1.5·10 ⁻⁴	1.6·10 ⁻⁶
R ²	0.95	0.99	0.65
Модель Еловича			
R ²	0.92	0.96	0.98
α (мг/(г·мин))	0.24	2.82	0.09
β (г/мг)	0.09	0.13	0.05

Кинетические кривые сорбции конго красного на исследуемых образцах тетраметаллических СДГ представлены на рис.2. Из приведенных зависимостей видно, что начальная скорость сорбции зависит от состава образца, но при этом изменяется незакономерно: для образца с промежуточным содержанием железа и кобальта зафиксирована максимальная скорость сорбции. В случае образца Co_{0.56}/Fe_{0.53} на кинетической кривой наблюдается перегиб. Обычно такой характер кривых связывают с формированием адсорбционного слоя [16].

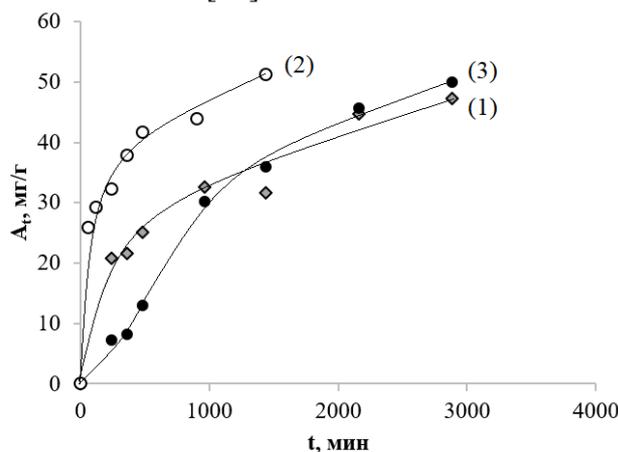


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции конго красного из растворов красителя с концентрацией 104.5 мг/дм³: 1 - Co_{0.16}/Fe_{0.14}; 2 - Co_{0.31}/Fe_{0.26}; 3 - Co_{0.56}/Fe_{0.53}

Для описания кинетики сорбции часто используют модели псевдопервого (1) и псевдвторого порядка (2), а также уравнение Еловича (3) [17-19], в линеаризованной форме представленные следующими уравнениями:

$$\ln(A_e - A_t) = \ln A_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{t}{A_e} \quad (2)$$

$$A_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \quad (3)$$

где A_e – количество сорбированного вещества в момент достижения сорбционного равновесия (мг/г), A_t – количество сорбированного вещества в момент времени t (мг/г), k_1 – константа скорости сорбции псевдопервого порядка (мин⁻¹), k_2 – кон-

станта скорости сорбции псевдвторого порядка ($\text{г}\cdot\text{мг}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$), α – константа, связанная со скоростью хемосорбции, и β – константа, показывающая степень заполнения поверхности, t – время (мин).

В таблице 1 приведены результаты расчета параметров моделей псевдопервого, псевдвторого порядка и уравнения Еловича для процесса сорбции конго красного на СДГ. Как следует из представленных данных, к образцам $\text{Co}_{0.16}/\text{Fe}_{0.14}$ и $\text{Co}_{0.31}/\text{Fe}_{0.26}$ применимо кинетическое уравнение псевдвторого порядка во всем интервале концентраций. Это может быть связано с более упорядоченной структурой данных образцов [16]. Кинетика сорбции конго красного на образце $\text{Co}_{0.56}/\text{Fe}_{0.53}$ лучше описывается уравнением Еловича. Кинетическая модель Еловича предложена для случаев химической сорбции и подходит для описания систем с неоднородной адсорбирующей поверхностью [16, 19].

В целом процесс сорбции может контролироваться одной или несколькими стадиями, такими как внешняя или пленочная диффузия и диффузия внутри пор. Для получения определенных представлений о механизмах и лимитирующих стадиях, влияющих на кинетику сорбции, экспериментальные данные по адсорбции конго красного были сопоставлены с моделями внешней диффузии и внутренней диффузии. В рамках указанных моделей диффузионной кинетики были построены зависимости $-\ln(1-F)=f(t)$ (рис.3) и $F=f(t^{1/2})$ (рис. 4), где F – степень завершения процесса, рассчитываемая по формуле $F = \frac{a_t}{a_e}$, в которой a_e и a_t – количество адсорбата на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t .

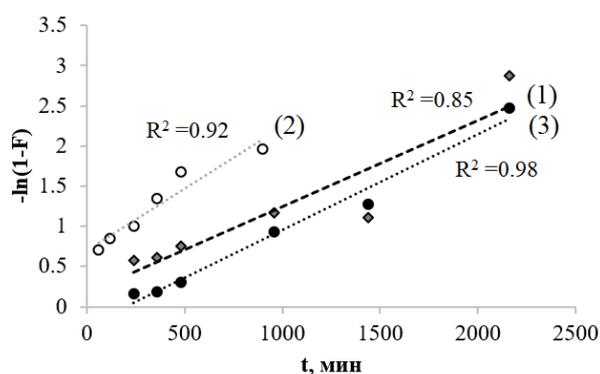


Рис. 3. Модель внешней диффузии для сорбции красителя конго красного на СДГ: 1 - $\text{Co}_{0.16}/\text{Fe}_{0.14}$; 2 - $\text{Co}_{0.31}/\text{Fe}_{0.26}$; 3 - $\text{Co}_{0.56}/\text{Fe}_{0.53}$

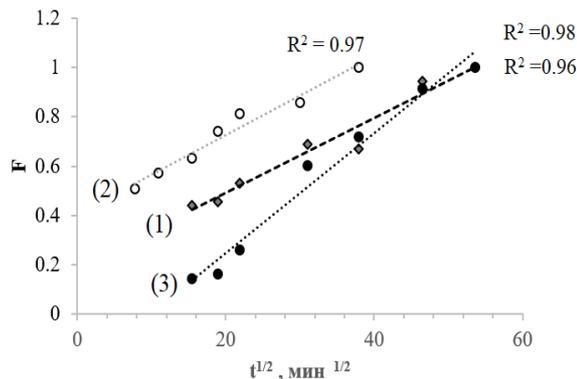


Рис. 4. Модель внутренней диффузии для сорбции красителя конго красного на СДГ: 1 - $\text{Co}_{0.16}/\text{Fe}_{0.14}$; 2 - $\text{Co}_{0.31}/\text{Fe}_{0.26}$; 3 - $\text{Co}_{0.56}/\text{Fe}_{0.53}$

Известно, что в случае преобладания внешнедиффузионного лимитирования процесса сорбции линейной является первая из приведенных зависимостей. Если лимитирующей стадией сорбции является внутренняя диффузия, то наблюдается линейная корреляция во втором случае [20, 21]. В нашем случае для образцов $\text{Co}_{0.31}/\text{Fe}_{0.26}$ и $\text{Co}_{0.56}/\text{Fe}_{0.53}$ удовлетворительные коэффициенты линейной корреляции получены для обеих зависимостей, однако наблюдается существенное отклонение большинства экспериментальных точек от линии тренда. Это позволяет предположить, что процесс протекает в смешаннодиффузионном режиме. В случае образца $\text{Co}_{0.16}/\text{Fe}_{0.14}$ коэффициент линейной корреляции имеет более высокое значение в координатах $F=f(t^{1/2})$. По-видимому, для данного образца большой вклад в общую скорость процесса вносит внутренняя диффузия молекул красителя в поры сорбента.

На рис.5 показаны изотермы сорбции конго красного на СДГ. Как следует из

представленных данных, сорбционная емкость у всех образцов сопоставима. Наличие незначительного количества посторонней фазы, предположительно обуславливающей магнитные свойства образца $\text{Co}_{0.56}/\text{Fe}_{0.53}$, не приводит, вопреки опасениям, к снижению сорбционной активности. Напротив, величина максимальной сорбции для магнитного образца $\text{Co}_{0.56}/\text{Fe}_{0.53}$ несколько превышает значение для остальных образцов, однако это, вероятно, обусловлено не фазовым составом, а меньшим по сравнению с другими образцами значением отношения $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ (таблица 2). Чем меньше отношение $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$, тем больше избыточный положительный заряд металлгидроксидного слоя СДГ, который, в свою очередь, способен вызвать электростатическое притяжение большего количества противоионов, то есть анионов конго красного.

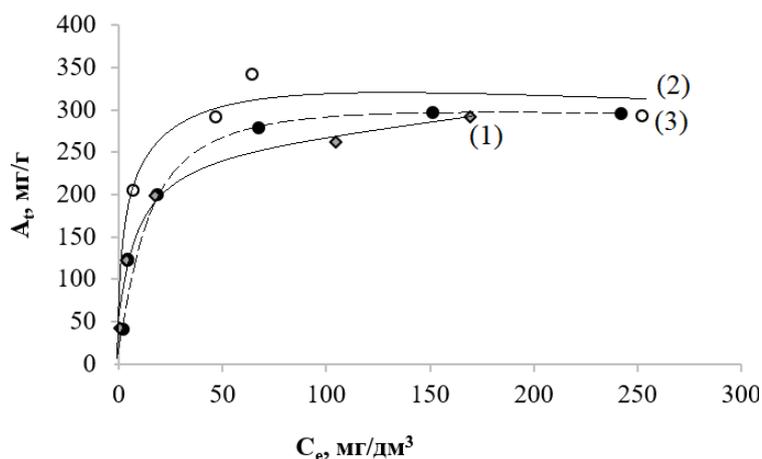


Рис. 5. Изотермы сорбции красителя конго красного на СДГ:
1 - $\text{Co}_{0.16}/\text{Fe}_{0.14}$; 2 - $\text{Co}_{0.31}/\text{Fe}_{0.26}$; 3 - $\text{Co}_{0.56}/\text{Fe}_{0.53}$

Таблица 2. Параметры изотерм сорбции красителя конго красного на образцах СДГ, рассчитанные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

Образец	$\text{Co}_{0.16}/\text{Fe}_{0.14}$	$\text{Co}_{0.31}/\text{Fe}_{0.26}$	$\text{Co}_{0.56}/\text{Fe}_{0.53}$
$\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$	2.37	2.60	1.9
Модель Ленгмюра			
K_l	0.154	1.214	0.106
R^2	0.996	0.997	0.999
A_{\max} (мг/г)	294.1	294.1	312.5
Модель Фрейндлиха			
K_f	63.96	119.26	50.69
$1/n$	0.3211	0.2031	0.3662
R^2	0.93	0.71	0.82

Для анализа полученных экспериментальных данных были применены уравнения адсорбции Ленгмюра (4) и Фрейндлиха (5), которые в линейной форме выражаются следующими формулами:

$$\frac{C_e}{A_t} = \frac{1}{K_l A_{\max}} + \frac{C_e}{A_{\max}} \quad (4)$$

$$\lg A_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (5)$$

где C_e и A_e – концентрация красителя в растворе ($\text{мг}/\text{дм}^3$) и количество сорбированного вещества ($\text{мг}/\text{г}$) в момент достижения сорбционного равновесия, соответственно; A_{\max} – максимальная сорбционная емкость ($\text{мг}/\text{г}$); K_l – константа Ленгмюра; K_f и $1/n$ – константы изотермы Фрейндлиха.

Параметры изотерм, рассчитанные в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха, представлены в таблице 2. Можно видеть, что сорбция конго красного на всех изученных СДГ в выбранном интервале концентраций адекватно описывается уравнением Ленгмюра.

Как следует из данных таблицы 2, предельная адсорбция конго красного на образцах тетраметаллических слоистых двойных гидроксидов, рассчитанная с применением уравнения Ленгмюра, сопоставима для всех образцов и достигает примерно 300 мг/г. Это значение свидетельствует о высокой поглотительной способности синтезированных образцов. Например, авторы [22] сообщают, что максимальная адсорбция конго красного на активированных углях составляла 100 мг/г, что заметно меньше величины, полученной для СДГ.

Заключение

В данной работе изучены сорбционные свойства четырехметаллических слоистых двойных гидроксидов с различным содержанием железа и кобальта. Показано, что увеличение степени замещения магния и алюминия в структуре гидроталькита катионами кобальта и железа приводит к формированию фазы магнетита, которая, по-видимому, определяет способность материала притягиваться к магниту. Наличие посторонней фазы не сказалось существенным образом на сорбционной способности образцов слоистых двойных гидроксидов.

Таким образом, слоистые двойные гидроксиды являются перспективными материалами для получения магнитных сорбентов с высокой сорбционной способностью по отношению к анионным красителям. Сорбция красителя конго красного протекает в смешаннодиффузионном режиме и адекватно описывается кинетической моделью псевдвторого порядка для однофазных образцов MgCo/AlFe-СДГ и моделью Еловича в случае образца СДГ, содержащего незначительное количество магнитной фазы. Адсорбция красителя в широком диапазоне концентраций удовлетворительно описывается моделью Ленгмюра.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-12103 МК.

Список литературы

1. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. // *Catal. Today*. 1991. Vol. 11. pp.173-301. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
2. Forano C., Hibino T., Leroux F., Taviot-Guého C. *Developments in Clay Science: Handbook of Clay Science*. Editor(s): Faïza Bergaya, Benny K.G. Theng, Gerhard Lagaly, Elsevier. 2006. Vol. 1. pp. 1021-1095. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01039-1](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01039-1).
3. Wang Y., Gao H. // *J. Colloid Interf. Sci*. 2006. Vol. 301. pp. 19-26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.061>.
4. Miyata S. // *Clays and Clay Minerals*. 1983. Vol. 31. No 4. pp. 305-311. DOI: 10.1346/CCMN.1983.0310409.
5. Abdellaoui K., Pavlovic I., Bouhent M., Benhamou A. et al. // *Applied Clay Science*. 2017. Vol. 143. pp. 142-150. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.019>.
6. Рыльцова И.Г., Матяш Ю.Н., Лебедева О.Е. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т.10. № 1. С. 108-114.
7. Goh K.-H., Lim T.-T., Dong Z. // *Water Research*. 2008. Vol.42. pp. 1343-1368 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>
8. Sharma M., Kalita P., Senapati K.K., Garg A. *Emerging Pollutants - Some Strategies for the Quality Preservation of Our Environment* Edited by Sonia Soloneski. IntechOpen. 2018. pp. 61-78. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.75700>.

9. Ambashta R.D., Sillanpää M. // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 180. No 1-3. pp. 38-49. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.105>.
10. Nakahira A., Kubo T., Murase H. // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2007. Vol. 43. No 6. pp. 2442-2444. DOI: <https://doi.org/10.1109/TMAG.2007.894359>.
11. Li Q., Xing L., Lu X., Li N., Xu M. // *Inorg. Chem. Commun.* 2015. Vol. 52. pp. 46-49. DOI: [10.1016/j.inoche.2014.12.014](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.12.014).
12. Nestroinaya O.V., Ryl'tsova I.G., Lebedeva O.E., Uralbekov B.M. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. No 2. pp. 163-167. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070363217020025>.
13. Lafi R., Charradi K., Djebbi M.A., Amara A.B.H. et al. // *Advanced Powder Technology*. 2016. Vol. 27. No 1. pp. 232-237. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2015.12.004>.
14. Chilukoti S., Thangavel T. // *Inorganic Chemistry Communications*. 2019. Vol. 100. pp. 107-117. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.12.027>.
15. Huang W., Yu X., Li D. // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. pp. 84937-84946. DOI: [10.1039/c5ra13922h](https://doi.org/10.1039/c5ra13922h).
16. Синяева Л.А., Карпов С.И., Беланова Н.А., Roessner F. и др. // *Журнал физической химии*. 2015. Т. 89. № 12. С. 1923-1930. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044453715120298>.
17. Ho Y.S. // *Scientometrics*. 2004. Vol. 59. No 1. pp. 171-177. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>.
18. Ho Y.S., McKay G. // *Process Biochemistry*. 1999. Vol. 34. No 5. pp. 451-465. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
19. Wu F.-C., R.-L. Tseng, R.-S. Juang // *Chem. Eng. J.* 2009. Vol. 150. pp. 366-373. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>.
20. Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 5. С. 784-794.
21. Алосманов Р.М. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т. 10. № 3. С. 427-432.
22. Belhachemia M., Addoun F. // *Desalination and Water Treatment*. 2012. Vol. 37. pp. 122-129. DOI: [10.1080/19443994.2012.661263](https://doi.org/10.1080/19443994.2012.661263).

References

1. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., *Catal. Today.*, 1991, Vol. 11, pp.173-301. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
2. Forano C., Hibino T., Leroux F., Taviot-Guého C., *Developments in Clay Science: Handbook of Clay Science*, Editor(s): Faïza Bergaya, Benny K.G. Theng, Gerhard Lagaly, Elsevier, 2006, Vol. 1, pp. 1021-1095. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01039-1](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01039-1).
3. Wang Y., Gao H., *J. Colloid Interf. Sci.*, 2006, Vol. 301, pp. 19-26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.061>.
4. Miyata S., *Clays and Clay Minerals*, 1983, Vol. 31, No 4, pp. 305-311. DOI: [10.1346/CCMN.1983.0310409](https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310409).
5. Abdellaoui K., Pavlovic I., Bouhent M., Benhamou A. et al., *Applied Clay Science*, 2017, Vol. 143, pp. 142-150. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.019>.
6. Ryl'tsova I.G., Matyash J.N., Lebedeva O.E., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2010, Vol. 10, No 1, pp. 108-114.
7. Goh K.-H., Lim T.-T., Dong Z., *Water Research*, 2008, Vol. 42, pp. 1343-1368 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>.
8. Sharma M., Kalita P., Senapati K.K., Garg A. *Emerging Pollutants - Some Strategies for the Quality Preservation of Our Environment*, Edited by Sonia Soloneski. IntechOpen. 2018. pp. 61-78. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.75700>.
9. Ambashta R.D., Sillanpää M., *Journal of Hazardous Materials*, 2010, Vol. 180, I. 1-3, pp. 38-49. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.105>.
10. Nakahira A., Kubo T., Murase H., *IEEE Transactions on Magnetics*, 2007, Vol. 43, No 6, pp. 2442-2444. DOI: <https://doi.org/10.1109/TMAG.2007.894359>.
11. Li Q., Xing L., Lu X., Li N., Xu M., *Inorg. Chem. Commun.*, 2015, Vol. 52, pp. 46-49. DOI: [10.1016/j.inoche.2014.12.014](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.12.014).
12. Nestroinaya O.V., Ryl'tsova I.G., Lebedeva O.E., Uralbekov B.M. et al., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, Vol. 87, No 2, pp. 163-167. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070363217020025>.
13. Lafi R., Charradi K., Djebbi M.A., Amara A.B.H., Hafiane A., *Advanced Powder Tech-*

- nology*, 2016, Vol. 27, No 1, pp. 232-237. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ap.2015.12.004>.
14. Chilukoti S., Thangavel T., *Inorganic Chemistry Communications*, 2019, Vol. 100, pp. 107-117. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.12.027>.
15. Huang W., Yu X., Li D., *RSC Advances*, 2015, Vol. 5, pp. 84937-84946. DOI: [10.1039/c5ra13922h](https://doi.org/10.1039/c5ra13922h).
16. Sinyaeva L.A., Karpov S.I., Belanova N.A., Roessner F. et al., *Russ. J. Phys. Chem.*, 2015, Vol. 89, No 12, pp. 1923-1930. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044453715120298>.
17. Ho Y.S., *Scientometrics*, 2004, Vol. 59, No 1, pp. 171-177. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>.
18. Ho Y.S., McKay G., *Process Biochemistry*, 1999, Vol. 34, No 5, pp. 451-465. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
19. Wu F.-C., R.-L. Tseng, R.-S. Juang, *Chem. Eng. J.*, 2009, Vol. 150, pp. 366-373. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>.
20. Krizhanovskaya O.O., Sinyaeva L.A., Karpov S.I., Selemenev V.F. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 5, pp. 784-794.
21. Alosmanov R.M., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2010, Vol. 10, No 3, pp. 427-432.
22. Belhachemia M., Addoun F., *Desalination and Water Treatment*, 2012, Vol. 37, pp. 122-129. DOI: [10.1080/19443994.2012.661263](https://doi.org/10.1080/19443994.2012.661263).

Рыльцова Ирина Геннадьевна – доцент кафедры общей химии, к.х.н., Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород

Тарасенко Евгения Андреевна – ассистент кафедры общей химии, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород

Нестройная Ольга Владимировна – аспирант кафедры общей химии, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород

Лебедева Ольга Евгеньевна – профессор кафедры общей химии, д.х.н., профессор, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород

Ryltsova Irina G. – Ph.D. (chemistry), associate prof., Department of General Chemistry, Belgorod State National Research University, Belgorod, e-mail: ryltsova@bsu.edu.ru

Tarasenko Evgeniya A. – assistant professor, Department of General Chemistry, Belgorod State National Research University, Belgorod, e-mail: tarasenko_ea@bsu.edu.ru

Nestroinaia Olga V. – the postgraduate student, Department of General Chemistry, Belgorod State National Research University, Belgorod, e-mail: ne-stroynaya91@gmail.com

Lebedeva Olga E. – Professor, Doctor of chemical science, Department of General Chemistry, Belgorod State National Research University, Belgorod, e-mail: OLEbedeva@bsu.edu.ru