

**Для цитирования:**

Земскова Л.А., Войт А.В., Шлык Д.Х., Баринов Н.Н. Углеродные волокна, модифицированные оксидами переходных металлов, для удаления из растворов мышьяка (V). *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 31–37.

**For citation:**

Zemskova L.A., Voit A.V., Shlyk D.H., Barinov N.N. Carbon fibers modified with transition metal oxides for As (V) removal from solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 31–37.

УДК 544.72

**Л.А. Земскова, А.В. Войт, Д.Х. Шлык, Н.Н. Баринов**

Лариса Алексеевна Земскова (✉), Алексей Владимирович Войт

Лаборатория сорбционных процессов, Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Россия, 690022

E-mail: zemskova@ich.dvo.ru (✉), avoit@ich.dvo.ru

Дарья Хамитовна Шлык

Лаборатория молекулярного и элементного анализа, Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская федерация, 690022

E-mail: daria79@list.ru

Николай Николаевич Баринов

Лаборатория микро- и наноисследований, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская федерация, 690022

E-mail: nickolai.barinov2013@yandex.ru

**УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ МЫШЬЯКА(V)**

*Рассмотрены перспективы использования модифицированных оксидами переходных металлов активированных углеродных материалов в процессах очистки воды от мышьяка. Приведены изотермы сорбции для двух типов гибридных сорбентов на основе углеродного волокна, модифицированного оксидом марганца в форме бернессита, а также волокна и хитозан-углеродных материалов на его основе, модифицированных молибденом, определяющим средство сорбентов к арсенат-ионам.*

**Ключевые слова:** углеродное волокно, оксиды марганца, оксиды молибдена, хитозан, сорбция, мышьяк(V)

**L.A. Zemskova, A.V. Voit, D.H. Shlyk, N.N. Barinov**

Larisa A. Zemskova (✉), Alexey V. Voit

Laboratory of Sorption Processes, Institute of Chemistry of FEB of RAS, pr. 100-letiya Vladivostoka, 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: zemskova@ich.dvo.ru (✉), avoit@ich.dvo.ru

Darya H. Shlyk

Laboratory of Molecular and Elemental Analysis, Institute of Chemistry of FEB of RAS, pr. 100-letiya Vladivostoka, 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: daria79@list.ru

Nikolaiy N. Barinov

Laboratory of Micro- and Nanoscale Researches, Far East Geological Institute of FEB of RAS, pr. 100-letiya Vladivostoka, 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: nickolai.barinov2013@yandex.ru

## **CARBON FIBERS MODIFIED WITH TRANSITION METAL OXIDES FOR As(V) REMOVAL FROM SOLUTIONS**

*Perspectives of use of activated carbon materials modified with transition metal oxides for purification of water from arsenic were considered. Sorption isotherms for two types of hybrid sorbents based on carbon fibers modified with manganese oxide as birnessite as well as on fiber and chitosan-carbon materials on its basic modified with molybdenum determining affinity of the sorbents to arsenate-ions are presented.*

**Key words:** carbon fiber, manganese oxides, molybdenum oxides, chitosan, sorption, arsenic

Мышьяк – токсичный элемент, который повсеместно встречается в рудах, почвах, воде. Высокие концентрации мышьяка, обнаруживаемые в окружающей среде, обусловлены природными процессами, связанными с геотермальной активностью и процессами выветривания минералов, или поступлением из антропогенных источников. Диапазон концентраций мышьяка, присутствующего в загрязненных природных водах, лежит в пределах 0,5-5000 мкг·л<sup>-1</sup>. Мышьяк обнаруживается в природных водах преимущественно в виде неорганических форм As(V) и As(III) (более подвижной и токсичной), соотношение между которыми определяется окислительно-восстановительным потенциалом и pH среды [1, 2].

Для удаления мышьяка из воды и растворов используются различные способы (ионный обмен, химическое осаждение, обратный осмос, мембранная фильтрация и др.), из которых в области низких концентраций < 1 мг/дм<sup>3</sup> наиболее эффективным является адсорбционный метод. Практика показывает, что активированные углеродные

материалы (АУМ) более всего подходят для водоподготовки благодаря их высокой удельной поверхности, хорошо развитой пористой структуре и поверхностным свойствам. АУМ предпочтительно использовать для извлечения органических соединений, по отношению к неорганическим примесям адсорбционные емкости материалов обычно невелики. Улучшение адсорбционной эффективности по металлам и, в частности мышьяку, обеспечивается модификацией (функционализацией) АУМ [3]. Оптимизация емкостных и кинетических свойств модифицированных АУМ может быть осуществлена за счет внесения в пористую матрицу дисперсных оксидов металлов, таких как оксиды Fe, Ti, Al, Mn и др. [2, 4-9]. По обыкновению, сорбенты – оксиды металлов доступны в виде тонкодисперсных порошков, использование их суспензий непосредственно в процессах очистки затруднено, в то время как композитный сорбент обеспечивает удовлетворительные гидродинамические характеристики очистки. Сочетание пористой структуры углерода и индивиду-

альных особенностей металла – модификатора определяет достоинства композитного сорбента.

Получены и исследованы сорбционные свойства систем оксиды Fe/ углерод, в которых безопасные оксиды железа (гидратированная окись, гематит, гетит, магнетит), отличающиеся различным сродством к мышьяку, используются для очистки от мышьяка питьевой воды [6-8]. Фотокаталитические свойства оксида Ti, внесенного в активированное углеродное волокно (УВ), определяют окисление As(III) [10]. Для улучшения адгезии оксида к поверхности в качестве покрытия УВ может быть использован биополимер хитозан [9, 11]. Модифицированное наноразмерным магнетитом и хитозаном УВ проявляет высокую сорбционную емкость даже при концентрациях As(V) ниже 10 мкг/дм<sup>3</sup> (величина ПДК мышьяка в воде, рекомендуемая ВОЗ) [11].

Биополимер хитозан был непосредственно применен для извлечения мышьяка из растворов [12, 13], а также использован в качестве матрицы для получения гибридных сорбентов с оксидами алюминия [14], железа [15], титана [16]. Модификация хитозана молибденом (в результате сорбции или коагуляции в присутствии молибдата) позволяет усилить сорбционные свойства хитозана к мышьяку, поскольку молибден образует сложные комплексы с арсенатом [17, 18].

Активированные углеродные волокна, обладающие хорошими кинетическими и устойчивыми в разных средах физико-химическими свойствами, являются идеальными носителями для таких гибридных материалов с получением специфичных к мышьяку сорбентов.

Целью работы является разработка способов получения волокнистых сорбционных материалов на основе углеродного волокна (УВ) в составе с биополимером хитозаном, модифицированных оксидами переходных металлов (Mn, Mo), и исследование свойств полученных композиционных материалов в процессах очистки растворов от мышьяка при его низких концентрациях.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали активированное углеродное волокно Актилен марки Б производства ЛенНИИ «Химволокно» в качестве исходного волокна и высокомолекулярный хитозан производства ЗАО «Восток-Бор», ТУ 9289-092-00472124-99.

Mn-оксиды были синтезированы на поверхности углеродного волокна простыми методами – соосаждением солей марганца с различной валентностью в присутствии волокна как подложки (УВ-Mn(хим)) или электроосаждением из рас-

твора соли Mn(II) на катод из углеродного волокна в присутствии хитозана в условиях окисления кислородом воздуха (УВ-Mn-хит). Детальное описание процедуры получения композиционных материалов приведено в работах [19, 20].

Сорбенты, содержащие молибден, получены в два этапа. На исходное волокно вначале разными способами осаждали хитозан в различной форме. Хитозан-углеродные материалы (ХУМ) – ХУМ(-900) и ХУМ(+900) получены путем осаждения хитозана на УВ в качестве электрода при катодной и анодной поляризации, соответственно. В условиях разомкнутой цепи (без поляризации) – ХУМ(б/п). Потенциал осаждения измерен относительно электрода Ag/AgCl в качестве электрода сравнения. ХУМ(SO<sub>4</sub>) получен при осаждении хитозана на УВ концентрированным раствором Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Синтетические процедуры подробно описаны нами в работе [21].

Модификацию материалов молибденом осуществляли путем адсорбции молибдена из растворов молибдата натрия с разной концентрацией хитозаном, УВ и ХУМ в статических условиях при соотношении Т:Ж = 1:1000, рН 3,0.

Анализ проб на содержание As(V), Mn и Mo проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Shimadzu 7000 (Япония). Определение As(V) в водопроводной воде проводили в графитовой печи с пиропокрывом и платформой, используя матричный модификатор с массовой концентрацией палладия 0,5 г/л (по методике М-03-505-119-03). Для определения в бидистиллированной воде использовали гидридную приставку НVG-1. Относительная погрешность определения составила не более 30% (Р = 0,95) в диапазоне концентраций 10-1000 мкг·л<sup>-1</sup>. Определение Mn и Mo выполняли атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени. Относительная погрешность определения – 25% (Р = 0,95).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективность композиционных сорбентов по отношению к мышьяку зависит от многих факторов. С одной стороны – от степени окисления мышьяка, форм его существования в растворах, зависящих от рН и окислительно-восстановительного потенциала среды. С другой – определяется характеристиками сорбентов, индивидуальными особенностями металлов-модификаторов, сорбционными и кинетическими свойствами, дозой сорбента и составом раствора, диапазоном концентраций мышьяка.

*Сорбенты на основе оксида марганца.* Соединения марганца и его оксиды благодаря относительно низкому потенциалу окисления являются весьма подходящими окислителями для присутствующего в ряде геотермальных вод арсенита в менее токсичный арсенат [4]. Перманганат калия может быть использован в составе гибридного материала, полученного импрегнированием перманганатом калия волокнистого полиакрилонитрильного анионита в системе окислитель – сорбент [22], либо в системе окислитель – коагулянт в процессе добавления  $\text{KMnO}_4\text{-Fe(II)}$  в очищаемую воду для удаления мышьяка [23].

Оксиды марганца отличаются многообразием структур, помимо аморфной кристаллизуются в различных кристаллографических формах, имеют туннельное строение, являются слоистыми или обладают структурой шпинели в зависимости от метода их получения. Для извлечения мышьяка могут быть использованы как природные руды (минералы) [24, 25], так и искусственно синтезированные соединения [26-30]. Поскольку затруднительно использование Mn-оксидов в виде порошков, их целесообразнее нанести на развитую поверхность [31], лучше всего волокнистую [9].

Диоксид марганца является сильным окисляющим агентом; окисление арсенита As(III) в арсенат As(V) уменьшает мобильность мышьяка и увеличивает его способность к сорбции на поверхности оксида марганца. Установлено, что из Mn-оксидов с переменной валентностью наиболее эффективными являются слоистые соединения марганца типа бернессита [32, 33].

Существует много работ по исследованию систем слоистые Mn-оксиды/As(III) с целью установления механизмов удаления мышьяка из растворов. Установлено, что As(III) окисляется до As(V), в результате разрушения связей по ребру октаэдра в бернессите образуется Mn(II). Эти продукты высвобождаются в раствор, As(V) частично сорбируется по ребру октаэдров, часть Mn(II) движется в межслоевое пространство и сорбируется на вакантных позициях бернессита, где может реагировать с Mn(IV) с образованием Mn(III), который также частично сорбируется ребрами октаэдров [27, 32, 33].

Результаты исследования сорбентов Mn-оксид/углеродное волокно показывают, что наиболее эффективным является сорбент, в котором оксид марганца нанесен на углеродное волокно химическим осаждением (УВ-Mn(хим)), при котором в состав пленки входят фазы, относящиеся к синтетическому бернесситу [9]. На рис. 1. приве-

дены изотермы сорбции мышьяка полученным сорбентом из бидистиллированной воды (рис. 1, кр. 1) в диапазоне исходных концентраций 50-1000 мкг/л и водопроводной воды для концентраций 50-1500 мкг/л (рис. 1, кр. 2) в сравнении с осажденным оксидом Mn на катод из УВ в присутствии хитозана (УВ-Mn-хит) (рис. 1, кр. 3). Кривые 1 и 2 могут быть описаны уравнением Ленгмюра с параметрами - константа сорбционного равновесия  $K = 0,025 \pm 0,004$  л/мкг, максимальная емкость  $a_{\max} = 760 \pm 40$  мкг/г, коэффициент корреляции  $R = 0,99$  и  $K = 0,0019 \pm 0,0005$  л/мкг,  $a_{\max} = 740 \pm 110$  мкг/г,  $R = 0,89$ , соответственно. Изотерму сорбции на сорбенте УВ-Mn-хит описать каким-либо уравнением не удастся ввиду малой сорбционной емкости и большого разброса данных.

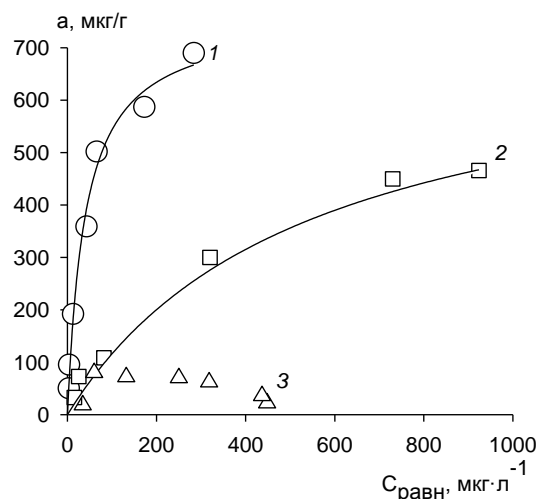


Рис. 1. Изотермы сорбции As(V) на сорбенте УВ-Mn(хим) из бидистиллированной (1) и водопроводной (2) воды и на УВ-Mn-хит из бидистиллированной воды (3)  
Fig. 1. Sorption isotherms of As(V) on the sorbents CF-Mn(chem.) from bidistilled water – 1, from tap water – 2 and from bidistilled water on CF-Mn-Chit – 3

*Углеродные волокна, модифицированные молибденом.* Активированные углеродные материалы также как хитозан имеют высокое сродство к молибдену. Адсорбция молибдена активированными углями определяется pH и концентрацией молибдена в растворе, протекает в достаточно узком диапазоне pH в форме анионных полимерных комплексов, извлечение молибдена предпочтительно проводить в кислой среде (pH около 3) [34]. Корреляция между сорбционной емкостью углеродного волокна, хитозана и хитозан-углеродных материалов в результате адсорбции молибдена и исходной концентрацией молибдена в растворе представлена на рис. 2.

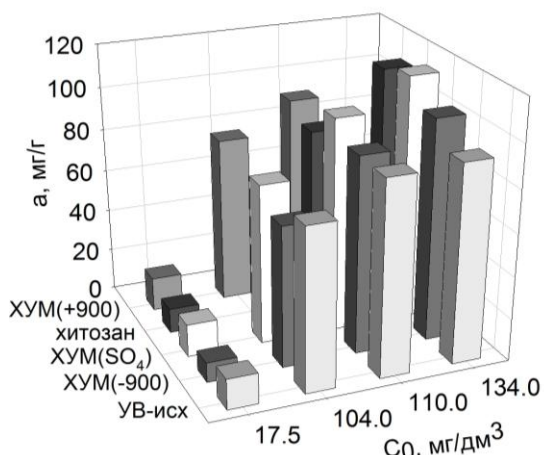


Рис. 2. Сорбционная емкость УВ и хитозан-углеродных материалов при разных концентрациях Мо в растворе (рН 3,0)  
 Fig. 2. Sorption capacity of CF and chitosan-carbon materials at various Mo concentrations in solution (pH 3.0)

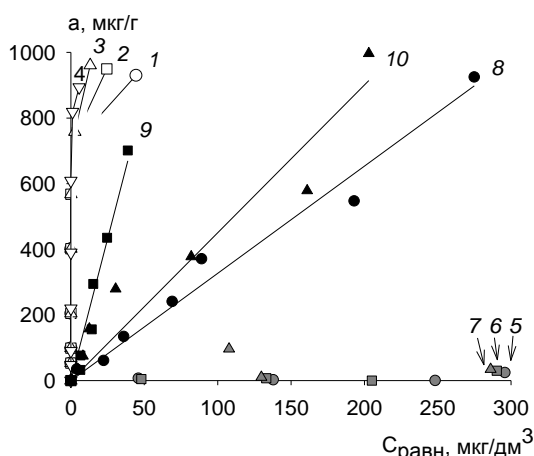


Рис. 3. Изотермы сорбции As(V) на композитных и исходных сорбентах из бидистиллированной (1-7) и водопроводной (8-10) воды. 1, 8 – ХУМ (-900)-Мо, 2, 9 – ХУМ (SO₄)-Мо, 3 – ХУМ (+900)-Мо, 4, 10 – УВ-Мо, 5 – ХУМ (-900), 6 – ХУМ (SO₄), 7 – УВ-исх

Fig. 3. Sorption isotherms of As(V) on composite and initial sorbents from bidistilled (1-7) and tap (8-10) water; 1, 8 – ChCM(-900)-Mo; 2, 9 – ChCM(SO₄)-Mo; 3 – ChCM(+900)-Mo; 4, 10 – CF-Mo; 5 – ChCM(-900); 6 – ChCM(SO₄); 7 – CFinit

Количество сорбированного молибдена из растворов одной концентрации (содержание молибдена в сорбенте) для УВ и ХУМ, содержащих хитозан в разных формах, примерно одинаково.

Для извлечения мышьяка(V) из бидистиллированной и водопроводной воды были использованы сорбенты, модифицированные молибденом при концентрации 110 мг/дм³ и 134 мг/дм³ соответственно. На рис. 3 приведены изотермы сорбции As(V). В отличие от немодифицированных аналогов, не проявляющих сорбционной активности, для гибридных Мо-содержащих сорбентов наблюдается крутой подъем изотерм в области исследованных концентраций 50-1500 мкг/дм³. Это обусловлено сродством молибдена к арсенат-ионам. Как известно, механизм удаления арсенат-иона связан с образованием молибдоарсенатного комплекса [17]. В процессе сорбции мышьяка наблюдается заметное вымывание молибдена в раствор. Результаты испытаний сорбентов на устойчивость приведены на рис. 4.

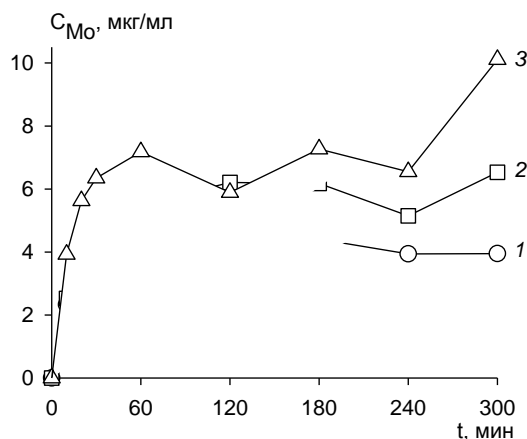


Рис. 4. Кинетика вымывания Мо при сорбции As(V) на композитных сорбентах из бидистиллированной воды. 1 – ХУМ (-900)-Мо, 2 – ХУМ (SO₄)-Мо, 3 – УВ-Мо  
 Fig. 4. Kinetics of Mo leaching at As(V) sorption on composites sorbents from bidistilled water: 1 – ChCM(-900)-Mo; 2 – ChCM(SO₄)-Mo; 3 – CF-Mo

Таким образом, получены и испытаны для извлечения As(V) гибридные сорбционные материалы на основе углеродного волокна, в том числе в составе композитов с хитозаном, модифицированного оксидами переходных металлов (Mn и Mo). Сорбенты могут быть использованы в комбинированных схемах очистки промышленных вод и технологических растворов.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Smedley P.L., Kinniburgh D.G. *Appl. Geochem.* 2002. V. 17. P. 517-568.
2. Mohan D., Pittman Jr. C.U. *J. Hazard. Mat.* 2007. V. 142. N 1-2. P. 1-53. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.006.
3. Khan M.A., Hamed B.H., Lawler J., Kumar M., Jeon B.H. *Desalination and Water Treatment.* 2014. P. 1-28. DOI: 10.1080/19443994.2014.885397.
4. Qu J. *J. Environ. Sci.* 2008. V. 20. P. 1-13.

1. Smedley P.L., Kinniburgh D.G. *Appl. Geochem.* 2002. V. 17. P. 517-568.
2. Mohan D., Pittman Jr. C.U. *J. Hazard. Mat.* 2007. V. 142. N 1-2. P. 1-53. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.006.
3. Khan M.A., Hamed B.H., Lawler J., Kumar M., Jeon B.H. *Desalination and Water Treatment.* 2014. P. 1-28. DOI: 10.1080/19443994.2014.885397.
4. Qu J. *J. Environ. Sci.* 2008. V. 20. P. 1-13.

5. **Chen W., Parette R., Zou J., Cannon F.S., Dempsey B.A.** *Water Res.* 2007. V. 41. P. 1851-1858. DOI: 10.1016/j.watres.2007.01.052.
6. **Zhang Q. L., Lin Y.C., Chen X., Gao N.Y.** *J. Haz. Mat.* 2007. V. 148. P. 671-678. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.03.026.
7. **Ghanizaden Gh., Ehrampoush M.H., Ghaneian M.T.** *Iran J. Environ. Health. Sci. Eng.* 2010. V. 7. N 2. P. 145-156.
8. **Chang Q., Lin W.** Development of Fe-GAC adsorbent for arsenic removal. Technical report No: ND12-06. North Dakota Resources Research Institute. North Dakota State University. 2012. 31 p. Available at: <https://www.ndsu.edu/wrri/Publications/Qigang%20Chang%20Tech%20Report.pdf>.
9. **Земскова Л.А., Шлык Д.Х., Войт А.В.** *Вода: химия и экология.* 2015. № 11. С. 60-66.
10. **Yao S., Jia Y., Shi Z., Zhao S.** *Photochemistry and Photobiology.* 2010. V. 86. P. 1215-1221. DOI: 10.1111/j.1751-1097.2010.00813.x.
11. **Zang S., Li X., Chen J.P.** *Carbon.* 2010. V. 48. P. 60-67. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.08.030.
12. **Gerente C., McKay G., Andres Y., Le Cloirec P.** *Adsorption.* 2005. V. 11. P. 859-863.
13. **Gerente C., Andres Y., McKay G., Le Cloirec P.** *Chem. Eng. J.* 2010. V. 158. P. 593-598. DOI: 10.1016/j.cej.2010.02.005.
14. **Boddu V.M., Abburi K., Talbott J.L., Smith E.D., Haasch R.** *Water Res.* 2008. V. 42. P. 633-642. DOI: 10.1016/j.watres.2007.08.014.
15. **Gupta A., Chauhan V.S., Sankararamakrishnan N.** *Water Res.* 2009. V. 43. P. 3862-3870. DOI: 10.1016/j.watres.2009.05.040.
16. **Miller S.M., Spaulding M.L., Zimmerman J.B.** *Water Res.* 2011. V. 45. P. 5745-5754. DOI: 10.1016/j.watres.2011.08.040.
17. **Dambies L., Guibal E., Rose A.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2000. V. 170. P. 19-31.
18. **Dambies L., Vincent T., Guibal E.** *Water Res.* 2002. V. 36. P. 3699-3710.
19. **Земскова Л.А., Шевелева И.В., Баринов Н.Н., Кайдалова Т.А., Войт А.В., Железнов С.В.** *Журн. прикл. хим.* 2008. Т. 81. Вып. 7. С. 1109-1114.
20. **Земскова Л.А., Войт А.В., Баринов Н.Н., Кайдалова Т.А.** *Физика и химия стекла.* 2014. Т. 40. № 1. С. 3-10.
21. **Земскова Л.А., Войт А.В., Диденко Н.А.** *Химические волокна.* 2014. № 3. С. 37-43.
22. **Мицкевич Д.Е., Солдатов В.С., Сокол В.П., Вечер Е.И.** *Журн. прикл. хим.* 2010. Т. 83. № 3. С. 415-420.
23. **Guan X., Dong H., Ma J., Jiang L.** *Water Res.* 2009. V. 43. P. 3891-3899. DOI: 10.1016/j.watres.2008.12.054.
24. **Ouvrard S., Simonnot M.-O., Sardin M.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. P. 2785-2791. DOI: 10.1021/ie0106534.
25. **Коваленко К.А., Боцкарев Г.Р., Пушкарева Г.И.** *Вода: химия и экология.* 2013. № 10. С. 80-84.
26. **Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Sparks D.L.** *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 8460-8466. DOI: 10.1021/es102013p.
27. **Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Zhu M., Livi K.J.T., Sparks D.L.** *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 8467-8472. DOI: 10.1021/es102016c.
28. **Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Sparks D.L.** *Environ. Sci. Technol.* 2011. V. 45. P. 9218-9223. DOI: 10.1021/es201281u.
29. **Ajith N., Dalvi A.A., Swain K.K., Davi P.S. R., Kalekar B.B., Verma R., Reddy A.V.R.** *J. Environ. Sci. Health, Part A.* 2013. V. 48. P. 422-428. DOI: 10.1080/10934529.2013.728919.
5. **Chen W., Parette R., Zou J., Cannon F.S., Dempsey B.A.** *Water Res.* 2007. V. 41. P. 1851-1858. DOI: 10.1016/j.watres.2007.01.052.
6. **Zhang Q. L., Lin Y.C., Chen X., Gao N.Y.** *J. Haz. Mat.* 2007. V. 148. P. 671-678. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.03.026.
7. **Ghanizaden Gh., Ehrampoush M.H., Ghaneian M.T.** *Iran J. Environ. Health. Sci. Eng.* 2010. V. 7. N 2. P. 145-156.
8. **Chang Q., Lin W.** Development of Fe-GAC adsorbent for arsenic removal. Technical report No: ND12-06. North Dakota Resources Research Institute. North Dakota State University. 2012. 31 p. Available at: <https://www.ndsu.edu/wrri/Publications/Qigang%20Chang%20Tech%20Report.pdf>.
9. **Zemskova L.A., Shlyk D.H., Vojt A.V.** *Voda: Khimiya i Ekologiya.* 2015. N 11. P. 60-66 (in Russian).
10. **Yao S., Jia Y., Shi Z., Zhao S.** *Photochemistry and Photobiology.* 2010. V. 86. P. 1215-1221. DOI: 10.1111/j.1751-1097.2010.00813.x.
11. **Zang S., Li X., Chen J.P.** *Carbon.* 2010. V. 48. P. 60-67. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.08.030.
12. **Gerente C., McKay G., Andres Y., Le Cloirec P.** *Adsorption.* 2005. V. 11. P. 859-863.
13. **Gerente C., Andres Y., McKay G., Le Cloirec P.** *Chem. Eng. J.* 2010. V. 158. P. 593-598. DOI: 10.1016/j.cej.2010.02.005.
14. **Boddu V.M., Abburi K., Talbott J.L., Smith E.D., Haasch R.** *Water Res.* 2008. V. 42. P. 633-642. DOI: 10.1016/j.watres.2007.08.014.
15. **Gupta A., Chauhan V.S., Sankararamakrishnan N.** *Water Res.* 2009. V. 43. P. 3862-3870. DOI: 10.1016/j.watres.2009.05.040.
16. **Miller S.M., Spaulding M.L., Zimmerman J.B.** *Water Res.* 2011. V. 45. P. 5745-5754. DOI: 10.1016/j.watres.2011.08.040.
17. **Dambies L., Guibal E., Rose A.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2000. V. 170. P. 19-31.
18. **Dambies L., Vincent T., Guibal E.** *Water Res.* 2002. V. 36. P. 3699-3710.
19. **Zemskova L.A., Sheveleva I.V., Barinov N.N., Kaiydalova T.A., Vojt A.V., Zheleznov S.V.** *Zhurn. Prikl. Khim.* 2008. V. 81. N 7. P. 1109-1114 (in Russian).
20. **Zemskova L.A., Vojt A.V., Barinov N.N., Kaydalova T.A.** *Glass Physics and Chemistry.* 2014. V. 40. P. 1-7.
21. **Zemskova L.A., Vojt A.V., Didenko N.A.** *Fibre Chemistry.* 2014. V. 46. N 3. P. 178-183. DOI: 10.1007/s10692-014-9583-8.
22. **Mitskevich D.E., Soldatov V.S., Sokol V.P., Vecher E.I.** *Zhurn. Prikl. Khim.* 2010. V. 83. N 3. P. 415-420 (in Russian).
23. **Guan X., Dong H., Ma J., Jiang L.** *Water Res.* 2009. V. 43. P. 3891-3899. DOI: 10.1016/j.watres.2008.12.054.
24. **Ouvrard S., Simonnot M.-O., Sardin M.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. P. 2785-2791. DOI: 10.1021/ie0106534.
25. **Kovalenko K.A., Bochkarev G.R., Pushkareva G.I.** *Voda: khimiya i Ekologiya.* 2013. N 10. P. 80-84 (in Russian).
26. **Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Sparks D.L.** *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 8460-8466. DOI: 10.1021/es102013p.
27. **Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Zhu M., Livi K.J.T., Sparks D.L.** *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 8467-8472. DOI: 10.1021/es102016c.
28. **Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Sparks D.L.** *Environ. Sci. Technol.* 2011. V. 45. P. 9218-9223. DOI: 10.1021/es201281u.
29. **Ajith N., Dalvi A.A., Swain K.K., Davi P.S. R., Kalekar B.B., Verma R., Reddy A.V.R.** *J. Environ. Sci. Health, Part A.* 2013. V. 48. P. 422-428. DOI: 10.1080/10934529.2013.728919.

30. **Babaeiveli K., Khodadoust A.P., Bogdan D.** *J. Environ. Sci. Health, Part A*. 2014. V. 49. P. 1462-1473. DOI: 10.1080/10934529.2014.937160.
31. **Ociński D., Jacukowicz-Sobala I., Kociotek-Balawejder E.** *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. DOI: 10.102/APP.39489.
32. **Tournassat C., Charlet L., Bosbach D., Manceau A.** *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 493-500. DOI: 10.1021/es0109500.
33. **Manning B.A., Rendorf S.E., Bostick B., Suarez D.L.** *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 976-981. DOI: 10.1021/es0110170.
34. **Cruywagen J.J., De Wet H.F.** Equilibrium study of the adsorption of molybdenum(VI) on activated carbon. *Polyhedron*. 1988. V. 7. N 7. P. 547-556.
30. **Babaeiveli K., Khodadoust A.P., Bogdan D.** *J. Environ. Sci. Health, Part A*. 2014. V. 49. P. 1462-1473. DOI: 10.1080/10934529.2014.937160.
31. **Ociński D., Jacukowicz-Sobala I., Kociotek-Balawejder E.** *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. DOI: 10.102/APP.39489.
32. **Tournassat C., Charlet L., Bosbach D., Manceau A.** *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 493-500. DOI: 10.1021/es0109500.
33. **Manning B.A., Rendorf S.E., Bostick B., Suarez D.L.** *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 976-981. DOI: 10.1021/es0110170.
34. **Cruywagen J.J., De Wet H.F.** Equilibrium study of the adsorption of molybdenum(VI) on activated carbon. *Polyhedron*. 1988. V. 7. N 7. P. 547-556.

*Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 01.08.2016*

*Received 21.06.2016  
Accepted 01.08.2016*