

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЦЕОЛИТОВ**И.И. Меньшова, Е. Заболотная, В.В. Челноков, А.В. Гарабаджю**

Ирина Игоревна Меньшова *, Елена Заболотная, Виталий Вячеславович Челноков

Кафедра Логистики и экономической информатики, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, Москва, Российская Федерация, 125047

E-mail: iimenshova@gmail.com *, zabolotnaya.e@inbox.ru

Александр Васильевич Гарабаджю

Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет), Московский пр. 26, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 109013

E-mail: gar-54@mail.ru

Рассмотрена адсорбция растворенных органических веществ многокомпонентных смесей. Цеолиты, удовлетворяющие всем требованиям и обладающие обширными сорбционными и ионообменными свойствами, позволяют разработать технологии применения их в качестве эффективных сорбентов для очистки сточных вод. Исследована сорбционная активность сорбента на основе клиноптилолита, который является особо ценной разновидностью цеолитов. Определены оптимальные концентрации сорбента, кинетика сорбции из модельных растворов растворенных органических веществ. Доказано, что на степень извлечения вещества оказывает влияние продолжительность режима адсорбции. Представлены кинетические зависимости сорбции красителей из модельных растворов. Показано, что значительное влияние на степень адсорбции оказывает продолжительность статического режима. Рассмотрено влияние температуры и величины pH на адсорбционную активность сорбента на основе клиноптилолита. Проведено определение объема пор сорбента на основе клиноптилолита фракции 1-3 и 3-5 мм методом сканирующей электронной микроскопии. Исследована поверхность сорбента на основе клиноптилолита фракции 1-3 и 3-5 мм, показывающая наличие в его структуре входных «окон», пор и каналов. Особенности строения цеолита (шероховатая поверхность, наличие пор и каналов, входных «окон») объясняют каркасную структуру строения. Показано влияние параметров среды на адсорбционную способность сорбента, сорбционную емкость, текущую эффективность очистки стоков, содержащих водорастворимые органические вещества. Отмечена адсорбция на поверхности сорбента на основе клиноптилолита большого количества смеси ионов железа и цинка. Показано, что сорбент на основе клиноптилолита различных фракций по строению является молекулярным «ситом», что позволяет адсорбировать на своей поверхности ионы металлов и молекулы красителей.

Ключевые слова: адсорбция, клиноптилолит, сорбционная емкость, водорастворимые органические вещества, объем пор сорбента

ADSORPTION OF ORGANIC SUBSTANCES USING ZEOLITES**I.I. Menshova, E. Zabolotnaya, V.V. Chelnokov, A.V. Garabadzhiu**

Irina I. Menshova *, Elena Zabolotnaya, Vitaliy V. Chelnokov

Department Logistics and Economic Informatics, Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia

E-mail: iimenshova@gmail.com *, zabolotnaya.e@inbox.ru

Alexander V. Garabadzhiu

Vice-rector for Scientific Work of Saint-Petersburg State Institute of Technology, Moskovsky ave., 26, St. Petersburg, 109013, Russia

E-mail: gar-54@mail.ru

The adsorption of dissolved organic substances in multicomponent mixtures is considered. Zeolites, which satisfy all the requirements and possess extensive sorption and ion-exchange properties, make it possible to develop technologies for their use as effective sorbents for wastewater treatment. The sorption activity of a sorbent based on clinoptilolite, which is a particularly valuable variety of zeolites, has been investigated. The optimal concentrations of the sorbent and the kinetics of sorption from model solutions of dissolved organic substances have been determined. It has been proven that the duration of the adsorption regime affects the degree of extraction of a substance. Kinetic dependences of the sorption of dyes from model solutions are presented. It is shown that the duration of the static regime has a significant effect on the degree of adsorption. The effect of temperature and pH on the adsorption activity of a clinoptilolite-based sorbent is considered. The determination of the pore volume of the sorbent based on clinoptilolite fractions 1-3 and 3-5 mm by scanning electron microscopy has been investigated. The surface of a sorbent based on clinoptilolite of fractions 1-3 and 3-5 mm was investigated, showing the presence of input "windows", pores and channels in its structure. The structural features of the zeolite (rough surface, the presence of pores and channels, entrance "windows") explain the frame structure of the structure. The influence of the parameters of the medium on the adsorption capacity of the sorbent, the sorption capacity, the current efficiency of the treatment of effluents containing water-soluble organic substances is shown. The adsorption on the surface of the clinoptilolite-based sorbent of a high content of a mixture of iron and zinc ions was noted, and it was shown that the clinoptilolite-based sorbent of various fractions is a molecular "sieve" in structure, which allows adsorbing metal ions and dye molecules on its surface.

Key words: adsorption, clinoptilolite, sorption capacity, water-soluble organic substances, sorbent pore volume

Для цитирования:

Меньшова И.И., Заболотная Е., Челноков В.В., Гарабаджиу А.В. Адсорбция органических веществ с применением цеолитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 131–138

For citation:

Menshova I.I., Zabolotnaya E., Chelnokov V.V., Garabadzhiu A.V. Adsorption of organic substances using zeolites. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 8. P. 131–138

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция представляет собой один из наиболее эффективных методов глубокой очистки от растворенных органических веществ сточных вод предприятий различных отраслей промышленности [1-5]. Эффективность сорбции обусловлена прежде всего тем, что сорбенты способны извлекать из воды многие органические вещества, (в том числе и биологически жесткие), при любых концентрациях, когда другие методы очистки оказываются неэффективными [6].

Цеолиты, удовлетворяющие всем требованиям и обладающие выраженными сорбционными и ионообменными свойствами, позволяют разработать технологии применения их в качестве эффективных сорбентов. Клиноптилолиты являются особо ценной разновидностью цеолитов.

Кристаллы цеолитов пронизаны системой каналов (пор) или внутренних полостей, обладают хорошо развитой внутренней поверхностью. Ионообменная емкость цеолитов (до 2 мг-экв/г) – один

из основных параметров, характеризующих их сорбционные и технологические свойства. Кристаллохимическая формула клиноптилолита: $(\text{Na,K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [7-11].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе исследовали адсорбционные свойства сорбента на основе клиноптилолита: фракция 1-3 мм – I (ТУ 2163-003-61604634-2012), фракция 3-5 мм – II (ТУ2163-004-61604634-2013). Адсорбции подверглась модельная технологическая вода, содержащая повышенное количество ионов Zn^{2+} , ZnSO_4 (0,035г); модельная технологическая вода, содержащая повышенное количество ионов Fe^{3+} , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,035г); модельная технологическая вода, содержащая повышенное количество ионов Zn^{2+} и Fe^{3+} , ZnSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,07 г). Определение содержания ионов цинка в воде проводили методом фотометрического титрования на приборе «Specol-11» [12], ионы железа определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на

приборе Techtron при резонансной линии $\lambda = 248,3$ нм с шириной щели $\lambda = 0,2$ нм [13]. Объем пор измеряли методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе марки JSM-7001F (JEOL) [14, 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основными характеристиками сорбентов на основе клиноптилолита, определяющими средство и равновесную эффективность их применения при извлечении целевого компонента из жидкой фазы в твердую, являются емкость, степень концентрирования и избирательность. Как показано выше, все эти показатели в основном зависят от химического строения сорбента, в данном случае клиноптилолита, которое может быть выбрано на основе общих закономерностей «строение – свойства».

Клиноптилолит (цеолит), имея кристаллическую структуру, или в форме т.н. "сдвоенного кристалла" или "четверника", как видно из рис. 1-4, поглощает ионы Zn^{2+} , Fe^{2+} , что согласуется с литературными данными [8-10, 16]. Размер цеолитных полостей не превышает 2 нм. При частом молекулярно-ситовом эффекте диффузия отдельных компонентов протекает с различными скоростями в зависимости от условий адсорбции, что также согласуется с полученными данными. Впервые экспериментально показано, что разновидность природного клиноптилолита различных фракций адсорбирует органические водорастворимые вещества с большой молекулярной массой. Результаты данных исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание ионов железа (Fe^{3+}) и цинка (Zn^{2+}) в модельной воде до и после адсорбции
Table 1. Content of iron (Fe^{3+}) and zinc (Zn^{2+}) ions in model water before and after adsorption

Модельная вода	Сорбент на основе клиноптилолита	Содержание ионов в модельном растворе до сорбирования цеолитом, мкг/мл	Содержание ионов в модельном растворе после сорбирования цеолитом, мкг/мл
Модельная технологическая вода, содержащая повышенное количество ионов Fe^{3+}	Фракция 1-3 мм	140	36,97
	Фракция 3-5 мм	140	48,10
Модельная технологическая вода, содержащая повышенное количество ионов Zn^{2+}	Фракция 1-3 мм	140	27,04
	Фракция 3-5 мм	140	45,31
Модельная технологическая вода, содержащая повышенное количество ионов Zn^{2+} и Fe^{3+}	Фракция 1-3 мм	280	99,22
	Фракция 3-5 мм	280	103,47

В структуре клиноптилолита имеется три типа каналов, образующих двухмерную систему. Катионы локализуются в трех типах мест – два на стенках каналов и один в пересечении 8-членных колец. Молекулы воды в каналах координируются с катионами [16-18]. В работе проведено определение объема пор сорбента на основе клиноптилолита фракции 1-3 и 3-5 мм методом сканирующей электронной микроскопии [14]. Результаты представлены на рис. 1.

На рис. 1 представлена поверхность сорбента на основе клиноптилолита фракции 1-3 и 3-5 мм, показывающая наличие в его структуре входных «окон», пор и каналов. Было проведено исследование извлечения ионов железа и цинка из модельной воды, содержащей их повышенное количество. Данные представлены на рис. 2.

Как видно на рис. 2, с изображением поверхности сорбента при разном увеличении, поры и каналы сорбента на основе клиноптилолита адсорбировали на своей поверхности большое

количество ионов железа и цинка, этому свидетельствует заполнение пор и каналов сорбента [19, 20].

Исследование адсорбционных свойств сорбента на основе клиноптилолита в сточных водах, содержащих растворенное органическое вещество, проводили на модельном растворе органического вещества – полифункциональном красителе (активный полифункциональный красный НЕЗВ) [21]; на модельных растворах органических веществ: 7-бензоиламино-4-гидрокси-3-[4-(4-сульфонатофенилазо) фенилазо]нафталин-2-сульфонат динатриевая соль (краситель прямой красный 2С), [4-(1-гидрокси-4-сульфонафтил-2-азо)-4'-(1-гидрокси-3,6-дисульфонафтил-2-азо)-3,3'-диметоксидифенил] (краситель прямой синий СВ КУ), [4-(3-сульфонатофенилазо)нафтил-1-азо]-8-толиламинонафталин-сульфонат динатриевая соль] (краситель кислотный синий К), с учетом выбранной оптимальной массы сорбента и концентрацией красителя 100 мг/л [22].

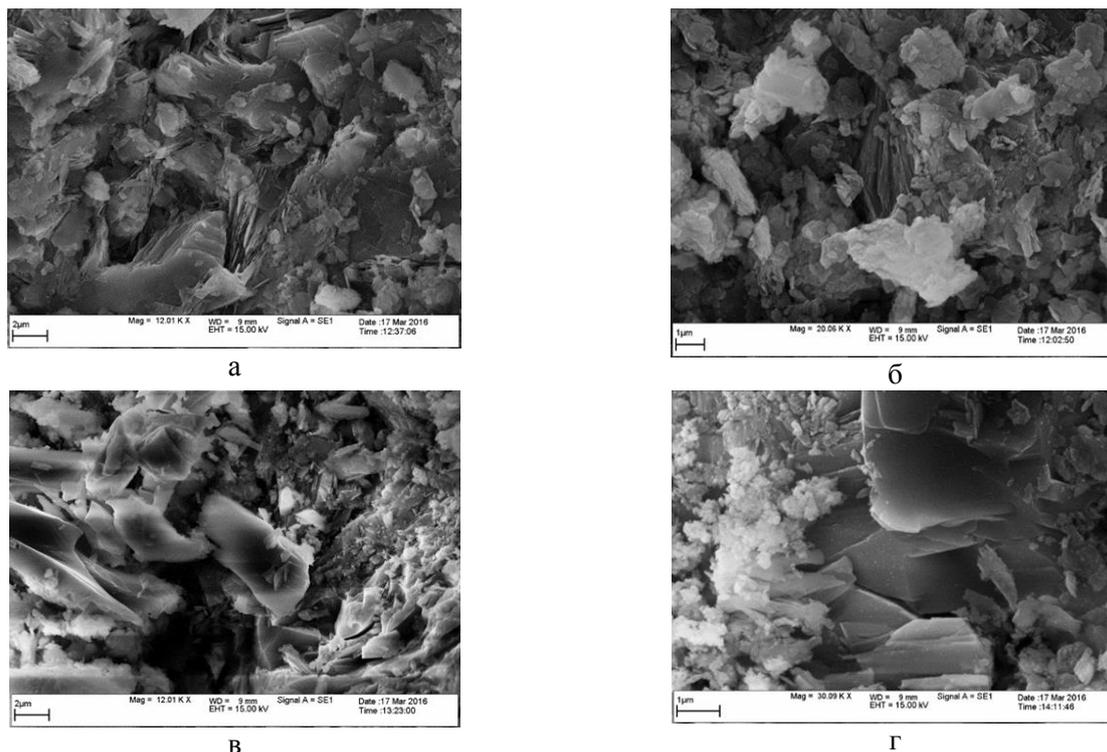


Рис. 1. Изображение поверхности сорбента на основе клиноптилолита, фракция 1-3 мм а- до сорбции, б- после сорбирования модельной воды, содержащей повышенное количество ионов железа (Fe^{3+}), фракция 3-5 мм в-до сорбции, г- после адсорбции модельной воды, содержащей повышенное количество ионов железа (Fe^{3+})

Fig. 1. Image of the surface of a sorbent based on clinoptilolite, fraction 1-3 mm a- before sorption, б- after sorption of model water containing an increased amount of iron ions (Fe^{3+}), fraction 3-5 mm in-before sorption, г- after adsorption of model water. containing an increased amount of iron ions (Fe^{3+})

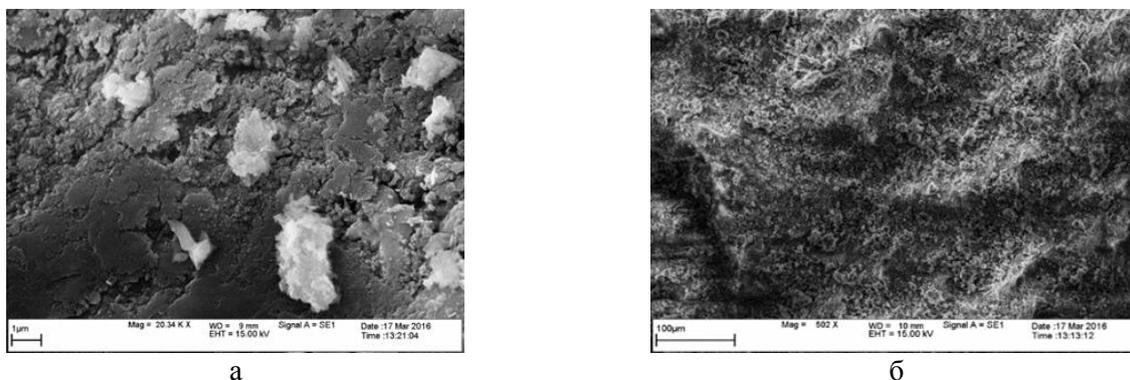


Рис. 2. Изображение поверхности сорбента на основе клиноптилолита, фракция 1-3 мм а- после адсорбции модельной воды, содержащей повышенное количество ионов цинка (Zn^{2+}) и железа (Fe^{3+}), фракция 3-5 мм б- после адсорбции модельной воды, содержащей повышенное количество ионов цинка (Zn^{2+}) и железа (Fe^{3+})

Fig. 2. Image of the surface of a sorbent based on clinoptilolite, fraction 1-3 mm а- after adsorption of model water containing an increased amount of zinc (Zn^{2+}) and iron (Fe^{3+}) ions, fraction 3-5 mm б- after adsorption of model water containing an increased amount of zinc (Zn^{2+}) and iron (Fe^{3+}) ions

На степень извлечения вещества оказывает влияние продолжительность режима адсорбции. Определение эффективной продолжительности сорбции сорбента на основе клиноптилолита фракции 1-3 и 3-5 мм проводили на модельных растворах красителей, данные представлены в табл. 2.

Представленные кинетические зависимости сорбции красителей из модельных растворов

показали, что значительное влияние на степень адсорбции оказывает продолжительность статического режима, что и описано выше. Влияние температуры и величины рН на адсорбционную активность сорбента на основе клиноптилолита представлены в табл. 3.

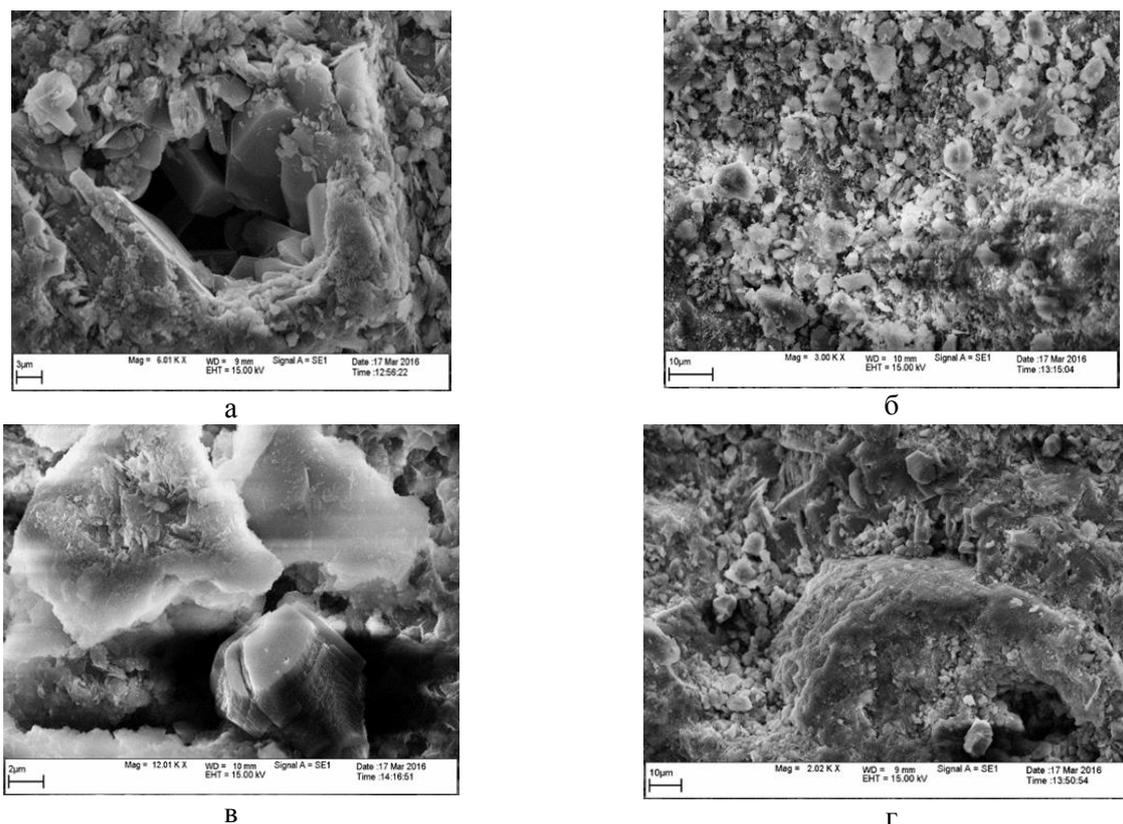


Рис. 3. Изображение поверхности сорбента на основе клиноптилолита фракции 1-3 мм, а- до и б- после адсорбции модельного раствора, содержащего краситель активный полифункциональный красный HE3B, фракции 3-5 мм в- до и г- после адсорбции модельного раствора содержащего краситель активный полифункциональный красный HE3B

Fig. 3. Image of the surface of a sorbent based on clinoptilolite fraction 1-3 mm, a- before and б- after adsorption of a model solution containing an active polyfunctional red dye HE3B, fractions 3-5 mm a- before and б after adsorption of a model solution containing an active dye multifunctional red HE3B

Таблица 2
Изменение концентрации модельного раствора красителей, после сорбции сорбентом на основе клиноптилолита фракции: 1-3 мм, 3-5 мм
Table 2. Change in the concentration of the model solution of dyes after sorption by the clinoptilolite-based sorbent of the fraction: 1-3 mm, 3-5 mm

Краситель: активный полифункциональный красный HE3B, V = 50 мл, фракция 1-3 мм					
t, мин	5	15	30	45	60
Снач, мг/л	50	50	50	50	50
Сост, мг/л	32	23	21,5	21	20
Садс, мг/л	18	27	28,5	29	30
Краситель: активный полифункциональный красный HE3B, V = 50 мл, фракция 3-5 мм					
Снач, мг/л	50	50	50	50	50
Сост, мг/л	26	25	24	23	22
Садс, мг/л	24	25	26	27	28
Краситель: прямой Красный 2С, V = 50 мл фракция 1-3 мм					
Снач, мг/л	50	50	50	50	50
Сост, мг/л	38	30	24	24	22
Садс, мг/л	12	20	26	26	28

Краситель: прямой синий СВ КУ, V = 50 мл фракция 1-3 мм					
Снач, мг/л	50	50	50	50	50
Сост, мг/л	14	2	2	0	0
Садс, мг/л	36	48	48	50	50
Краситель: кислотный ярко-красный 4Ж, V = 50 мл фракция 1-3 мм					
Снач, мг/л	50	50	50	50	50
Сост, мг/л	28	68	28	28	33
Садс, мг/л	18	32	22	22	17
Краситель: кислотный синий К, V = 50 мл фракция 1-3 мм					
Снач, мг/л	50	50	50	50	50
Сост, мг/л	28	4	0	0	0
Садс, мг/л	22	46	50	50	50

Как видно из табл. 3, наилучшая сорбционная способность у сорбента обеих фракций, при $pH = 3$. Показано, что скорость процесса адсорбции и степень извлечения красителя цеолитом зависит от концентрации сорбента, температур и pH -среды модельных растворов, времени и природы растворимых в воде веществ. Таким образом, для

наилучшего извлечения органических растворенных веществ, соответствующее количество сорбента – 5 г, время адсорбции – 30 мин, и pH-среды – 3-7 [23-26].

Исследование способности адсорбции на поверхности сорбента на основе клиноптилолита фракции 1-3 и 3-5 мм красителя активного полифункционального красного HE3B проводили методом сканирующей электронной микроскопии [14].

На изображении сорбента (рис. 3а, в) до сорбции модельных растворов хорошо видны входные «окна» пор и каналов, наличие которых позволяют данному сорбенту с молекулярным «ситом» адсорбировать молекулы красителя [27-29].

Как показывает изображение (рис. 3б, г), сорбент на основе клиноптилолита фракции 1-3 и 3-5 мм хорошо адсорбирует на своей поверхности

краситель активный полифункциональный красный HE3B [25, 26, 30].

ВЫВОДЫ

Изучены природные цеолиты, определена их адсорбционная активность, показано, что сорбент на основе клиноптилолита различных фракций по строению является молекулярным «ситом», это позволяет адсорбировать на его поверхности ионы металлов и молекулы органических водорастворимых веществ, выявлено, что сорбент на основе клиноптилолита более пригоден для извлечения из модельных вод органических водорастворимых веществ с большой молекулярной массой. Установлено, что сорбент на основе клиноптилолита применим в очистке сточных вод, содержащих красители.

Таблица 3

Изменение концентрации модельных растворов красителей после сорбции сорбентом при различных pH и температуры адсорбции

Table 3. Change in the concentration of model solutions of dyes after sorption by a sorbent at different pH and adsorption temperature

T, °C	Краситель: активный полифункциональный красный HE3B, V = 50 мл								
	Сорбент на основе клиноптилолита фракции 1-3 мм			Сорбент на основе клиноптилолита фракции 3-5 мм					
	Снач, мг/л	Сост, мг/л	Саде, мг/л	Снач, мг/л	Сост, мг/л	Саде, мг/л			
20	50	18	26	50	34	16			
40	50	22	28	50	31,5	18,5			
70	50	20	30	50	21	29			
98	50	16	34	50	18	32			
pH	Краситель: активный полифункциональный красный HE3B, V = 50 мл								
	Сорбент на основе клиноптилолита фракции 1-3 мм			Сорбент на основе клиноптилолита фракции 3-5 мм					
	Снач, мг/л	Сост, мг/л	Саде, мг/л	Снач, мг/л	Сост, мг/л	Саде, мг/л			
3	50	15	35	50	20	30			
7	50	22	28	50	12	32			
9	50	25	25	50	25	25			
11	50	28	22	50	27	23			
pH	Название красителя, V = 20 мл								
	Прямой красный 2С			Прямой синий СВ КУ			Кислотный синий К		
	Снач, мг/л	Сост, мг/л	Саде, мг/л	Снач, мг/л	Сост, мг/л	Саде, мг/л	Снач, мг/л	Сост, мг/л	Саде, мг/л
3	50	4	46	50	14	36	50	5	45
5	50	12	38	50	27	23	24	50	26
7	50	20	30	50	30	20	50	28	22
9	50	12	38	50	31	19	50	23	27
11	50	17	33	50	32	18	50	17	33

ЛИТЕРАТУРА

1. Мешалкин В.П. Введение в инжиниринг энергоресурсосберегающих химико-технологических систем. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2020. 232 с.
2. Садова С.Ф., Кривцова Г.Е., Коновалова М.В. Экологические проблемы отделочного производства. М.: РИО МГТУ. 2002. 284 с.

REFERENCES

1. Meshalkin V.P. Introduction to the engineering of energy-saving chemical-technological systems. M.: MUCTR Mendeleeva. 2020. 232 p. (in Russian).
2. Sadova S.F., Krivtsova G.E., Konovalova M.V. Environmental problems of finishing production. M.: RIO MG TU. 2002. 284 p. (in Russian).

3. **Первов А.Г.** Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технологической воды с применением мембран, обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. М.: Издательство АСВ. 2009. 282 с.
4. **Винокуров Е.Г., Зуев К.В., Колдаева Т.Ю., Перевалов В.П., Мирошников В.С.** Адсорбция фталоцианината цинка на углеродных материалах. *Макрогетероциклы*. 2017. V. 10 (4-5). P. 526-530. DOI: 10.6060/mhc170623v.
5. **Товбин Ю.К.** Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит. 2012. 623 с.
6. **Derylo-Marczewska A., Jaroniec M.U., Gelbin D.** Heterogeneity effects in single-solute adsorption from dilute solutions on solids. *Chim. Scripta*. 1984. V. 24. P. 239-246.
7. **Ефремова С.В.** Очистка воды от различных загрязнений цеолитовым сорбентом и алюмосиликатами, полученными на его основе клиноптилолита. *Журн. прикл. химии*. 2006. Т. 79. № 3. С. 404 – 409. DOI: 10.1134/S1070427206030128.
8. **Bish D.L., Ming D.W.** Natural Zeolites: occurrence, properties, applications. *Mineralog. Soc. of America. Geochem. Soc.* 2001. V. 45. 654 p. DOI: 10.1515/9781501509117.
9. **Дистанов У.Г., Конюхов Т.П.** Минеральное сырье. Сорбенты природные. М.: ЗАО "Геоинформмарк". 1999. 42 с.
10. **Moshoeshe M., Nadiye-Tabbiruka M.S., Obuseng V.** A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *Am. J. Mater. Sci.* 2017. V. 7. N 5. P. 196-221. DOI: 10.5923/j.materials.20170705.12.
11. **Iijima A.** Geology of natural zeolites and zeolitic rocks. *Pure & Appl. Chem.* 2009. V. 52. P. 2115 – 2130. DOI: 10.1351/pac198052092115.
12. **Золотов Ю.А., Шеховцов Т.Н., Осколка К.В.** Основы аналитической химии. М.: Лаборатория знаний. 2017. 462 с.
13. **Бейзель Н.Ф.** Атомно-абсорбционная спектрометрия. Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т. 2008. 72 с.
14. **Власов А.И., Елсуков К.А., Косолапов И.А.** Электронная микроскопия. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2011. 168 с.
15. **Кульпина Ю.Н., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Хмылова О.Е., Петухова Н.В., Газахова С.И.** Использование ИК спектроскопии для изучения структуры низкомолекулярных цеолитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 44-50. DOI: 10.6060/tcct.2017605.5405.
16. **Брек Д.** Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976. 782 с.
17. **Урсова В.С., Егоров-Тисменко Ю.К.** Кристаллография и кристаллохимия. М.: КДУ. 2005. 592 с.
18. **Овчинников В.А., Горских В.А., Фассалова И.И., Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф.** Кинетика адсорбции 4,4- диметил-1,3-диоксана из водных растворов синтетическими цеолитами в присутствии фосфорной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 12. С. 81-86. DOI: 10.6060/ivkkt.20186112.5542.
19. **Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Захаров О.Н., Цветова Е.В., Колобкова А.Е.** Гранулированные низкомолекулярные цеолиты для извлечения катионов Со. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 6. С. 44-49. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6144.
20. **Асламова В.С., Шалунц Л.В., Обуздина М.В., Грабельных В.А.** Моделирование процесса адсорбции в системе жидкость – твердое тело: регрессионный анализ извлечения меди из водных растворов цеолитом Холинского месторождения, модифицированным серосодержащим полимером. *Изв. вузов. Приклад. химия и биотехнол.* 2019. Т. 9. № 2. С. 351-359. DOI: 10.21285/2227-2925.
3. **Pervov A.G.** Modern highly efficient technologies for purification of drinking and process water using membranes, reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration. M.: Izd-vo ASV. 2009. 282 p. (in Russian).
4. **Vinokurov E.G., Zuev K.V., Koldaeva T.Yu., Perevalov V.P., Mirosnik V.S.** Adsorption of zinc phthalocyaninate on carbon materials *Macroheterocycles*. 2017. V. 10 (4-5). P. 526-530 (in Russian). DOI: 10.6060/mhc170623v.
5. **Tovbin Yu.K.** Molecular theory of adsorption in porous bodies. M.: Fizmatlit. .2012. 623 p. (in Russian).
6. **Derylo-Marczewska A., Jaroniec M.U., Gelbin D.** Heterogeneity effects in single-solute adsorption from dilute solutions on solids. *Chim. Scripta*. 1984. V. 24. P. 239-246.
7. **Efremova S.V.** Water purification from various contaminants with zeolite sorbent and aluminosilicates obtained on its basis with clinoptilolite. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2006. V. 79. N 3. P. 404-409 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427206030128.
8. **Bish D.L., Ming D.W.** Natural Zeolites: occurrence, properties, applications. *Mineralog. Soc. America. Geochem. Soc.* 2001. V. 45. 654 p. DOI: 10.1515/9781501509117.
9. **Distanov U.G., Konyukhov T.P.** Mineral raw materials. Natural sorbents. M.: ZAO "Geoinformmark". 1999. 42 p. (in Russian).
10. **Moshoeshe M., Nadiye-Tabbiruka M.S., Obuseng V.** A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *Am. J. Mater. Sci.* 2017. V. 7. N 5. P. 196-221. DOI: 10.5923/j.materials.20170705.12.
11. **Iijima A.** Geology of natural zeolites and zeolitic rocks. *Pure & Appl. Chem.* 2009. V. 52. P. 2115 – 2130. DOI: 10.1351/pac198052092115.
12. **Zolotov Yu.A., Shekhovtsov T.N., Oskolka K.V.** Fundamentals of analytical chemistry. M.: Laboratoriya znaniy. 2017. 462 p. (in Russian).
13. **Beyzel N.F.** Atomic absorption spectrometry. Novosibirsk: Novosibirsk. state university. 2008. 72 p. (in Russian).
14. **Vlasov A.I., Elsuikov K.A., Kosolapov I.A.** Electron microscopy. M.: Izd-vo MSTU N.E.Bauman. 2011. 168 p. (in Russian).
15. **Kulpina Yu.N., Prokofiev V.Yu., Gordina N.E., Khmylova O.E., Petukhova N.V., Gazakhova S.I.** The use of IR spectroscopy to study the structure of low-modulus zeolites. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 60. N 5. P. 44-50 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017605.5405.
16. **Breck D.** Zeolite molecular sieves. M.: Mir. 1976. 782 p. (in Russian).
17. **Urusova V.S., Egorov-Tismenko Yu.K.** Crystallography and crystal chemistry. M.: KDU. 2005. 592 p. (in Russian).
18. **Ovchinnikov G.A., Gorskikh V.A., Fassalova I.I., Tuhvatshin V.S., Talipov R.F.** Kinetics of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane adsorption from aqueous solutions by synthetic zeolites in the presence of phosphoric acid. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 12. P. 81-86 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186112.5542.
19. **Prokofiev V.Yu., Gordina N.E., Zakharov O.N., Tsvetova E.V., Kolobkova A.E.** Granular low modulus zeolites for cation recovery Co. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 6. P. 44-49 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6144.

21. Синтетические красители для текстильной промышленности. Справочник. М.: Интерхим. 2007. 366 с.
22. **Степанов Б.И.** Введение в химию и технологию органических красителей М.: Химия. 1984. 592 с.
23. **Weckhuysen B.M., Yu J.** Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 7022–7024. DOI: 10.1039/C5CS90100F.
24. **Бартенев В.К., Бельчинская Л.И., Жабин А.В., Ходосова Н.А.** Опыт исследования сорбционной способности минеральных образований в зависимости от их состава. *Вестн. ВГУ.* 2008. № 2. С. 133-136.
25. **Заболотная Е., Меньшова И.И.** Физико-химический метод извлечения органических соединений из сточных вод. *Усп. в химии и хим. технологии.* 2018. Т. 32. № 8. С. 6-7.
26. **Заболотная Е., Меньшова И.И.** Эффективность применения нового перспективного материала для очистки сточных вод на основе цеолита. Сб. матер. 5 междисц. Науч. форума с междун. уч. Новые материалы и перспективные технологии. М.: ИПХФ РАН. 2019. С. 333-335.
27. **Granda Valdés M., Pérez-Cordoves A.I., Díaz-García M.E.** Zeolites and zeolite – based materials in analytical chemistry. *Trends Analyt. Chem.* 2006. V. 25. P. 24 – 30. DOI: 10.1016/j.trac.2005.04.016.
28. **Паранук А.А.** Промышленное применение молекулярных сит. *Интерактив. наука.* 2016. Т. 5. С. 51-53. DOI: 10.21661/r-111745.
29. **Паранук А.А., Сааведра А., Киньонез Н.** Разделение многокомпонентных растворов методами адсорбции на цеолитах. *Экспозиция Нефть Газ.* 2015. Т. 7 (46). С. 66–67.
30. **Алехина М.Б., Конькова Т.В., Ахназарова С.Л.** Адсорбция органических красителей из водных растворов на цеолитах типа Y. *Сорбц. и хроматограф. процессы.* 2016. Т. 16. № 3. С. 281-290.
20. **Aslamova V.S., Shalunts L.V., Obuzhdina M.V., Grabel'nykh V.A.** Modeling the adsorption process in the liquid - solid system: regression analysis of copper extraction from aqueous solutions by the zeolite of the Kholinsky deposit, modified with a sulfur-containing polymer. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Priklad. Khim. Biotekhnol.* 2019. V. 9. N 2. P. 351-359 (in Russian). DOI: 10.21285/2227-2925.
21. Handbook. Synthetic dyes for the textile industry. M.: Interkhim. 2007. 366 p. (in Russian).
22. **Stepanov B.I.** Introduction to chemistry and technology of organic dyes. M.: Khimiya. 1984. 592 p. (in Russian).
23. **Weckhuysen B.M., Yu J.** Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 7022–7024. DOI: 10.1039/C5CS90100F.
24. **Bartenev V.K., Belchinskaya L.I., Zhabin A.V., Khodosova N.A.** Experience in studying the sorption capacity of mineral formations depending on their composition. *Vestn. VSU.* 2008. N 2. P. 133-136 (in Russian).
25. **Zabolotnaya E., Menshova I.I.** Physicochemical method for extracting organic compounds from wastewater. *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 32. N 8. P. 6-7 (in Russian).
26. **Zabolotnaya E., Menshova I.I.** Efficiency of using a new promising material for wastewater treatment based on zeolite: New materials and promising technologies. Collection of materials of the Fifth Interdisciplinary Scientific Forum with International Participation. M.: IPCP RAS. 2019. P. 333-335 (in Russian).
27. **Granda Valdés M., Pérez-Cordoves A.I., Díaz-García M.E.** Zeolites and zeolite – based materials in analytical chemistry. *Trends Analyt. Chem.* 2006. V. 25. P. 24 – 30. DOI: 10.1016/j.trac.2005.04.016.
28. **Paranuk A.A.** Industrial application of molecular sieves. *Interaktiv. Nauka.* 2016. V. 5. P. 51-53 (in Russian). DOI: 10.21661/r-111745.
29. **Paranuk A.A., Saavedra A., Kinyonez N.** Separation of multicomponent solutions by adsorption methods on zeolites. *Ekspozitsiya Neft' Gaz.* 2015. V. 7 (46). P. 66–67 (in Russian).
30. **Alekhina M.B., Konikova T.V., Akhnazarova S.L.** Adsorption of organic dyes from aqueous solutions on type Y zeolites. *Sorbts. Khromatograf. Protsestry.* 2016. V. 16. N 3. P. 281-290 (in Russian).

Поступила в редакцию 16.04.2021
Принята к опубликованию 21.06.2021

Received 16.04.2021
Accepted 21.06.2021