

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ АКТИВАЦИИ НА ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Е.А. Сютлова, Л.А. Джигола

Людмила Александровна Джигола (ORCID 0009-0009-1125-0818)

Кафедра фундаментальной и прикладной химии, Астраханский государственный университет им. В.Н. Та-тищева, пл. Шаумяна, 1, Астрахань, Российская Федерация, 414000

E-mail: djegola@mail.ru

Елизавета Анатольевна Сютлова (ORCID 0009-0003-3723-2358)\*

Кафедра фундаментальной химии, Астраханский государственный медицинский университет, Бакинская ул., 121, Астрахань, Российская Федерация, 414000

E-mail: elizoveta\_ast@mail.ru\*

*Исследовано влияние активации природных алюмосиликатов растворами слабых кислот и солей со слабощелочной реакцией на поверхностные свойства материалов. Использование природных сорбентов имеет широкий спектр практического применения, что актуализирует исследование их физико-химических и адсорбционных свойств. Проведено сравнительное исследование нативного материала - опоки Астраханской области, а также материала, активированного 6% раствором щавелевой кислоты, и затем активированного раствором гидрокарбоната натрия той же концентрации. Исследование морфологии полученных образцов свидетельствует о более развитой поверхности нативного материала. Наличие изометричных открытых пор в нативном материале подтверждает глинистую составляющую. Причем активация слабой кислотой приводит к уменьшению размера пор и удельной поверхности в 1,3 раза. Дальнейшее воздействие слабощелочного раствора вызывает монотонное уменьшение удельной поверхности и размера пор в 1,5 раза от первоначального значения. Полученные результаты подтверждают методом БЭТ. Удельная поверхность материала и пористость уменьшается на 23% при активации слабой кислотой и на 31% при дальнейшей активации слабым щелочным раствором, что подтверждает также разрушение структуры. Полученные данные по изменению химического состава в процессе активации позволяют отнести природный материал к классу монтмориллонита ( $\text{SiO}_2$ : 30 – 33%), а наличие глинистой составляющей ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 2 – 3%), свидетельствует о разрушении материала при активации не только сильными, но и слабыми кислотами. Изменение соотношения Si/Al, экстракция ионов металлов в обменной области не приводит к ожидаемому увеличению удельной поверхности и объема пор, что может быть объяснено рекристаллизацией поверхности. Исследование кислотно-основных характеристик поверхности рКа-методом свидетельствует о большом разнообразии активных центров на поверхности, имеющих неоднородный характер с преимущественным преобладанием катионной функции. При активации наблюдается усиление анионной функции поверхности.*

**Ключевые слова:** алюмосиликаты, активация сорбционного материала, поверхностные активные центры, морфология поверхности

### Для цитирования:

Сютлова Е.А., Джигола Л.А. Влияние кислотно-основной активации на изменение свойств поверхности алюмосиликатов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 2. С. 52–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6871.

### For citation:

Syutova E.A., Dzhigola L.A. Influence of acid-base activation on changes in the surface properties of aluminosilicates. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 2. P. 52–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6871.

## INFLUENCE OF ACID-BASE ACTIVATION ON CHANGES IN THE SURFACE PROPERTIES OF ALUMINOSILICATES

E.A. Syutova, L.A. Dzhigola

Lyudmila A. Dzhigola (ORCID 0009-0009-1125-0818)

Department of Fundamental and Applied Chemistry, Astrakhan State University, Shaumyan sq., 1, Astrakhan, 414000, Russia

E-mail: djegola@mail.ru

Elizaveta A. Syutova (ORCID 0009-0003-3723-2358)\*

Department of Fundamental Chemistry, Astrakhan State Medical University, Bakinskay st., 121, Astrakhan, 414000, Russia

E-mail: elizoveta\_ast@mail.ru\*

*The effect of activation with weak acids and weakly alkaline solutions on the change in the surface properties of natural materials, which are aluminosilicates, has been investigated. The use of natural sorbents has a wide range of practical applications, which actualizes the study of their physicochemical and adsorption properties. A comparative study of the native material - the flask of the Astrakhan region, as well as the material activated with a 6% solution of oxalic acid, and then activated with a solution of sodium bicarbonate of the same concentration was carried out. The study of the morphology of the obtained samples indicates a more developed surface of the native material. The presence of isometric open pores in the native material confirms the clay component. Moreover, activation with a weak acid leads to a decrease in the pore size and specific surface area by a factor of 1.3, and further exposure to a weakly alkaline solution causes the surface to become uniform (it decreases by a factor of 1.5 from the initial value). The results obtained are confirmed by the BET method. The specific surface of the material and porosity decrease by 23% upon activation with a weak acid and by 31% upon further activation with a weak alkaline solution, which also confirms the destruction of the structure. The data obtained on the change in the chemical composition during the activation process make it possible to classify the natural material as belonging to the class of montmorillonite ( $\text{SiO}_2$ : 30 – 33%), and the presence of a clay component ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 2 – 3%) indicates the destruction of the material upon activation not only with strong acids, but also with weak ones. A change in the Si/Al ratio, extraction of metal ions in the exchange region does not lead to the expected increase in the specific surface area and pore volume, which can be explained by surface recrystallization. The study of the acid-base characteristics of the surface by the  $pK_a$  method indicates a wide variety of active centers on the surface and is inhomogeneous in nature, with the advantage of the cationic function. Upon activation, an increase in the anionic function of the surface is observed.*

**Key words:** aluminosilicates, sorption material activation, surface active centers, surface morphology

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время природные материалы широко используются в различных отраслях промышленности и сельском хозяйстве, в частности являются основными компонентами в производстве керамических, связующих и поглощающих материалов. Природные материалы применяются в качестве адсорбентов при очистке воды питьевого и хозяйственного назначения от нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ и тяжелых металлов, а также в качестве геобарьеров [1, 2].

На территории Астраханской области имеются большие запасы природного сырья в виде алюмосиликатов [3], являющихся перспективными

объектами для решения современных задач в области охраны окружающей среды, аналитической химии, материаловедения, благодаря таким ценным качествам, как высокая термическая устойчивость, механическая прочность [4], химическая инертность.

Отсутствие систематизированной информации о химическом составе, физико-химических свойствах природных алюмосиликатов Астраханской области, недостаточность данных об их сорбционных свойствах затрудняют процесс создания сорбентов для концентрирования тяжелых металлов, противогололедных материалов и катализаторов на их основе.

Способность поверхностных слоев алюмосиликатных материалов к удерживанию различных классов неорганических и органических соединений изучена в работах [5-6], указывает на возможность протекания как физической адсорбции, так и на формирование центров, склонных к специфическим межмолекулярным взаимодействиям.

Кислотно-основные свойства материала объективно отражают его способность к формированию адсорбционных центров на поверхности за счет донорно-акцепторных взаимодействий [7]. Согласно современным представлениям [8] поверхность адсорбентов представлена совокупностью кислотно-основных центров Бренстеда и Льюиса. В связи с этим, определение состава и содержания активных центров позволяет прогнозировать реакционную способность и сорбционные свойства материала [9].

Увеличению доли активных центров, отвечающих за специфические взаимодействия, способствует предварительная активация, результатом которой является увеличение удельной поверхности, удельного объема пор, изменение кислотности поверхности и повышение термической и механической стабильности сырья.

Исследованию активации природного сырья в мягких условиях посвящено много работ [10-12]. Наиболее распространенной является активация, проводимая в мягких условиях (слабыми кислотами и щелочами, при невысоких температурах и небольших длительностях воздействия), т.е. не изменяющая структуру нативного материала, а модернизирующая только свойства поверхности [13, 14].

В связи с этим, целью данной работы является исследование структурных и кислотно-основных свойств поверхности алюмосиликатов, определение состава и содержания активных центров, а также изменений, происходящих при их активации.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для работы использовали минеральное сырье Астраханской области – опоку Каменнаярского месторождения Астраханской области (АО), добытую открытым карьерным способом. Опоку АО размалывали, фракционировали, промывали водой для удаления пылевидных частиц в соотношении Т:Ж = 1:10. Высушивали при 105 °С до постоянной массы (*образец 1*). Активацию проводили в два этапа: нативное сырье обрабатывали 6% щавелевой кислотой при температуре 50 °С в течение 2 ч. Охлаждали и промывали несколько раз дистиллированной водой (до отрицательной реак-

ции на оксалат ион) и высушивали при температуре 105 °С до неизменной массы (*образец 2*). Полученную после обработки щавелевой кислотой (ЩК) часть образца 2 активировали 6% раствором гидрокарбоната натрия (температура 50 °С, 2 ч), после охлаждения и промывания высушивали при 105 °С до постоянной массы (*образец 3*).

Площадь поверхности, изотермы адсорбции-десорбции, данные по распределению пор по размерам получены на приборе «Sorbi-MS». Удельная поверхность определялась методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции - десорбции азота. Изотермы адсорбции-десорбции получены динамическим методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Перед исследованием образцы были просушены в токе азота при температуре 200 °С в течение 30 мин. Микрофотографии поверхности образцов опоки, нативной и полученной путем активации, получены методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе «VEGA» 3 SBH с приставкой для элементного анализа в точках на поверхности образца и установкой для нанесения углеродного покрытия при разрешающей способности 2 и 50 мкм (напряжение 5,0 kV).

Для измерения рН суспензий, приготовленных на 0,1 М хлориде калия, использовали мультитест с комбинированным электродом ЭСК – 10601/7. Проведение исследования основано на известных методиках, описанных в работах [15, 16].

Заключение о природе и силе кислотно-основных центров делали на основании данных рКа-метода. Расчет концентрации активных центров, при определенном значении рКа, осуществляли по методике, представленной в [17, 18].

Функцию кислотности поверхности твердого вещества  $H_0$  (функция Гаммета) [17, 18] определяли из спектров распределения центров адсорбции по уравнению:

$$H_0 = \frac{\sum(pK_a \cdot q_{pK_a})}{\sum q_{pK_a}}$$

где  $q_{pK_a}$  – количество центров данной кислотной силы, эквивалентное величине рКа.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На микрофотографиях поверхности полученных образцов, представленных на рис. 1, видно, что гранулы материала имеют округлую форму и представляют собой агломераты мелких частиц. Характерна хлопьевидно-глобулярная микроструктура с фрагментами кристобалита и цеолита, не плотно

прилегающими друг к другу. При уменьшении масштаба наблюдается глобулярное строение участков поверхности с фрагментами кристаллических включений. Глинистую составляющую подтверждает наличие изометричных открытых пор на поверхности, причем при обработке щавелевой

кислотой размеры и количество пор уменьшается и при дальнейшей обработке карбонатом натрия поверхность становится более однотипной.

Химический состав нативного и обработанного материала представлен в табл. 1.

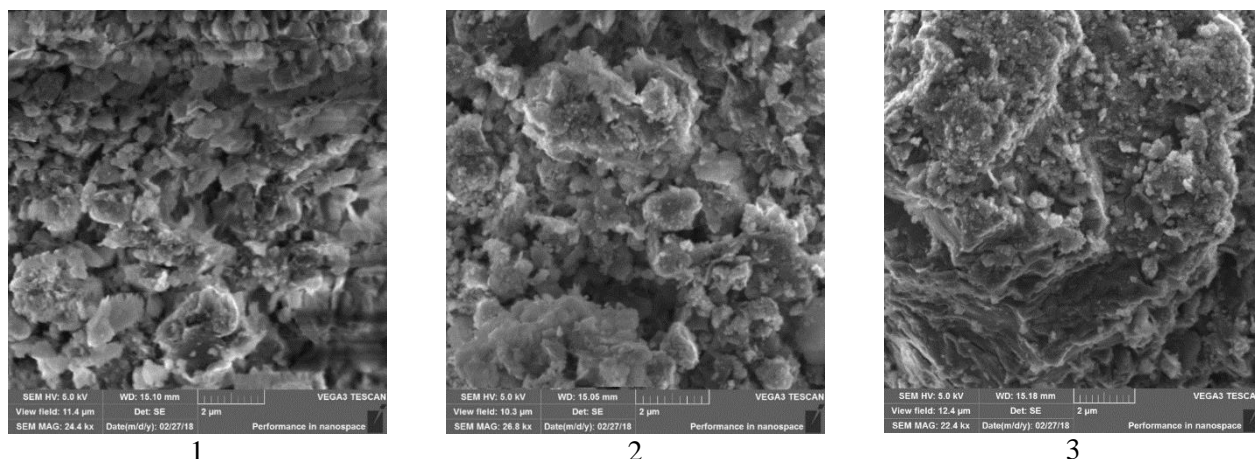


Рис. 1. Микрофотография поверхности образцов: 1 – природная опока АО; 2, 3 – опока АО после кислотной (2, ЩК) и щадящей кислотно-щелочной активации (3, ЩК и карбонат натрия); разрешение 2 мкм

Fig. 1. The microphotos of samples surface: 1 - natural flask AO; 2, 3 - natural flask AO after acid (2, oxalic acid) and gentle acid-alkaline activation (3, oxalic acid and sodium carbonate); resolution is 2  $\mu\text{m}$

Таблица 1

Химический состав образцов опоки АО

Table 1. Chemical composition of samples flask AO

Химический состав	Образец опоки АО		
	природная (1)	активированная 6% ЩК (2)	активированная 6% ЩК и 6% карбонатом натрия (3)
NaCl	0,50	0,37	2,17
MgO	0,58	0,54	0,53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,84	2,57	2,73
SiO <sub>2</sub>	32,52	31,78	30,58
KCl	1,08	1,03	0,92
CaO	0,43	0,58	0,67
TiO	0,13	0,18	0,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,07	2,16	1,89
CuO	0,22	не наблюдается	
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,45	12,3	11,2

Анализ данных (табл. 1) показывает, что по содержанию SiO<sub>2</sub> изучаемое минеральное сырье можно отнести к классу монтмориллонита. Наличие Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в пределах 3% свидетельствует о глинистой составляющей, из-за малого содержания данного компонента, материал при активации сильными кислотами будет разрушаться, что наблюдается при проведении лабораторных исследований.

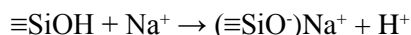
Содержание ионов калия в виде хлоридов и оксидов позволяет предположить наличие гидрослюд. Вероятно, железо содержится в виде оксидов и гидроксидов, что придает минеральному сырью серую окраску.

В процессе обработки нативного материала доля оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов уменьшается на 3%, это может быть связано с понижением содержания глинистой составляющей. По классификации Давидовица [19] материал можно отнести к геополимерам, так как алюмосиликатная порода характеризуется низким содержанием кальция, активируемого щелочью.

Активация материала щавелевой кислотой приводит к уменьшению содержания SiO<sub>2</sub> на 2%, и доля остальных оксидов также уменьшается в пределах 6%. Это связано с тем, что в процессе активации происходит замена обменно-способных катионов (натрия, магния, калия, меди) на ионы водорода. Также, вероятно, происходит удаление шестикоординационного катиона алюминия октаэдрического слоя, о чем свидетельствует уменьшение содержания оксида алюминия в процессе кислотной активации. Последующая щелочная активация и частичное восстановление приводит к разрушению каркаса [20].

Изменение соотношения Si/Al при активации вызвано аморфизацией структуры. Увеличе-

ние доли натрия после проведения щелочной обработки связано с насыщением ионами натрия по схеме:



Наличие на поверхности образцов опок силанольных групп подтверждается уменьшением следующих показателей: доли  $\text{SiO}_2$  и мольного соотношения  $\text{Si}/\text{Al}$  [21].

Природный материал имеет более развитую удельную поверхность чем, обработанные (табл. 2). Экстракция ионов  $\text{Cu}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$  в обменной области должна приводить к увеличению удельной поверхности и объема пор [22]. Но полученные данные дальнейшей активации природного

материала свидетельствуют об уменьшении рассматриваемых показателей, что объясняется рекристаллизацией и согласуется с рис. 1.

Из табл. 2 следует, что активация нативного минерала влияет на структурные характеристики сорбента. При этом снижается величина удельной поверхности материала. Пористость материала уменьшается при активации его слабой кислотой на 23%, и при дальнейшей активации слабым щелочным раствором также уменьшается на 31% относительно исходного состояния. Наблюдаемая закономерность также свидетельствует о разрушении структуры.

Таблица 2

Результаты обработки данных, полученных методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота  
Table 2. The results of processing data obtained by the method of low-temperature adsorption/desorption of nitrogen

Характеристика	Образец опока АО		
	природная (1)	активированная 6% ЩК (2)	активированная 6% ЩК и 6% карбонатом натрия (3)
	По методу БЭТ		
Удельная поверхность $S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	99,0 ± 3,5	76,0 ± 2,5	68,2 ± 2,3
Удельный объем монослоя, см <sup>3</sup> НТД/г	22,74	17,46	15,65
	По методу STSA		
Полный объем пор (с R меньшим 94,6 нм), см <sup>3</sup> /г	0,154	0,155	0,145

Изменение структуры поверхности сопровождается модификацией заряда поверхности и состава кислотно-основных центров. На рис. 2 представлены рКа спектры для образцов алюмосиликатов. Суммарная величина  $Q_i$  позволяет оценить концентрацию кислотно-основных центров на поверхности.

Результаты исследования структуры алюмосиликатов свидетельствуют о большом разнообразии активных центров на поверхности, имеющих неоднородный характер. На поверхности природного не обработанного образца в области рКа 9,4-11,8 (отвечающей за наличие основных центров Бренстеда) наблюдаются интенсивные пики, свидетельствующие о наличии алюмоокислородных и кальций(магний)-кислородных структур (монтмориллонит). При модификации наблюдается существенное отличие содержания активных центров на поверхности материалов. Это может быть связано с гидратацией поверхности или разрушением кристаллической структуры и увеличением содержания активных кислотных центров. Причем при обработке щавелевой кислотой наблюдается симбатное перераспределение по содержанию кислотно-основных центров в области рКа 3,2-3,8 и 9,4-10,4 в сторону образования новых кислотных центров Льюиса.

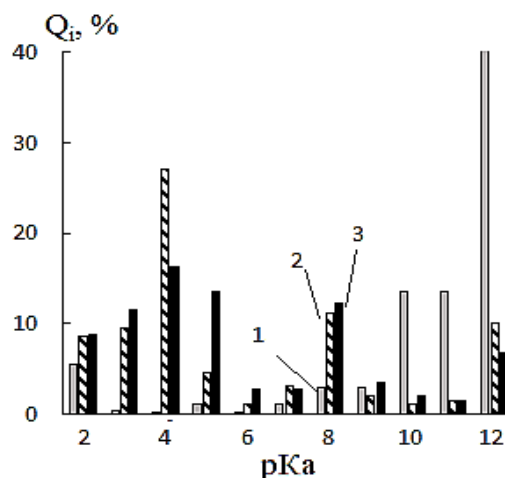


Рис. 2. рКа спектры для образцов алюмосиликатов: 1 – природная опока АО; 2, 3 – опока АО после кислотной (2, ЩК) и щадящей кислотно-щелочной активации (3, ЩК и карбонат натрия)

Fig. 2. pKa spectra for samples of aluminosilicates: 1 - natural flask AO; 2, 3 - natural flask AO after acid (2, oxalic acid) and gentle acid-alkaline activation (3, oxalic acid and sodium carbonate)

Рассчитанные значения функции кислотности Гаммета ( $H_0$ ) позволяют сравнивать по кислотно-основным свойствам исследуемые образцы. Так, для необработанного алюмосиликата значение функции кислотности Гаммета составляет 7,25.

Наличие относительно сильных кислотных центров Льюиса и Бренстеда у образца, полученного при обработке щавелевой кислотой, приводит к снижению значения функции Гаммета до 6,11. У образцов, обработанных слабощелочным раствором, функция Гаммета снижена до 5,72, несмотря на усиление содержания основных центров.

#### ВЫВОДЫ

Активация природных материалов в мягких условиях путем обработки щавелевой кислотой приводит к монотонному изменению геометрических параметров поверхности и уменьшению удельной площади поверхности и, следовательно, к снижению активности гетерогенной системы. Дальнейшая активация слабощелочным раствором усиливает наблюдаемые изменения. В процессе активации раствором слабой кислоты и дальнейшего восстановления слабощелочным раствором наблюдается усиление анионной функции поверхности с образованием новых кислотных центров Льюиса. Это позволяет рекомендовать исследованные мате-

риалы в качестве не только адсорбентов, удерживающих (концентрирующих) многовалентные металлы или органические соединения и проявляющих сильно основные функции, но и в качестве доноров протона водорода в каталитических процессах, а также в качестве катионо- или анионообменников.

Поверхность природного алюмосиликата представлена преимущественно основными центрами Бренстеда и Льюиса, что определено рКаметодом. Результаты электронной микроскопии (SEM) поверхности образцов в совокупности с данными по исследованию удельной поверхности и кислотно-основных свойств позволяют сделать вывод о возможности использования не активированной природной опоки Астраханской области в качестве сорбционного материала в различных областях применения.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Sarma G.K., Sen Gupta S., Bhattacharyya K.G.** Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. 26. P. 6245–6278. DOI: 10.1007/s11356-018-04093-y.
2. **Медведева И.В., Медведева О.М., Студенок А.Г., Студенок Г.А., Цейтлин Е.М.** Новые композитные материалы и процессы для химических, физико-химических и биохимических технологий водоочистки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 6-27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.
3. **Алыков Н.М., Алыков Н.Н., Алыкова Т.В.** Опоки Астраханской области. Астрахань: Изд-во Астрахан. гос. унта. 2005. 104 с.
4. **Салахутдинова А.Р., Алыков Н.М., Алыков Н.Н.** Установа для очистки воды с использованием сорбента на основе опок Астраханской области. *Экология и промышленность России.* 2014. Вып. 5. С. 8-12.
5. **Сютова Е.А., Джигола Л.А.** Исследование кинетических закономерностей твердофазного концентрирования ионов кальция природными сорбентами. *Сорбц. и хроматограф. процессы.* 2020. Т. 20. Вып. 1. С. 64-78. DOI: 10.17308/sorpchrom.2020.20/2381.
6. **Джигола Л.А., Садомцева О.С., Шакирова В.В., Каргина К.В., Сютова Е.А., Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С.** Применение адсорбционных моделей для описания равновесий в системах «Катионы меди (II) и свинца (II) и – природные материалы Астраханской области». *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 105-112. DOI: 10.6060/ivkkt.20186109-10.5806a.
7. **Силина Ю.Е., Спиридонов Б.А., Небольсин В.А., Кучменко Т.А.** Протолитические свойства кислотно-основных индикаторов в матрицах нанопористого оксида алюминия. *Аналитика и контроль.* 2011. Т. 15. № 4. С. 450-456.
8. **Селюнина Л.А., Мишенниа Л.Н., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г.** Исследование кислотно-основных свойств по-

#### REFERENCES

1. **Sarma G.K., Sen Gupta S., Bhattacharyya K.G.** Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. 26. P. 6245–6278. DOI: 10.1007/s11356-018-04093-y.
2. **Medvedeva I.V., Medvedeva O.M., Studenok A.G., Studenok G.A., Zeitlin E.M.** New composite materials and processes for chemical, physicochemical and biochemical water treatment technologies. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 6-27 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.
3. **Alykov N.M., Alykov N.N., Alykova T.V.** Opoki of the Astrakhan region. Astrakhan: Izd-vo Astrakhan. gos. univ. 2005. 104 p. (in Russian).
4. **Salakhutdinova A.R., Alykov N.M., Alykov N.N.** Installation for water purification using a sorbent based on flasks of the Astrakhan region. *Ekologiya Prom-st Rossii.* 2014. N 5. P. 8-12 (in Russian).
5. **Syutova E.A., Dzhigola L.A.** Study of the kinetic regularities of solid-phase concentration of calcium ions by natural sorbents. *Sorpt. Khromatogr. Prots.* 2020. V. 20. N 1. P. 64-78 (in Russian). DOI: 10.17308/sorpchrom.2020.20/2381.
6. **Dzhigola L.A., Sadomtseva O.S., Shakirova V.V., Kargina K.V., Syutova E.A., Razgovorov P.B., Nagornov R.S.** Application of adsorption models for the description of equilibria in the systems "Cations of copper (II) and lead (II) and - natural materials of the Astrakhan region". *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 9-10. P. 105-112 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186109-10.5806a.
7. **Silina Yu.E., Spiridonov B.A., Nebolsin V.A., Kuchmenko T.A.** Protolytic properties of acid-base indicators in nanoporous alumina matrices. *Analitika Kontrol.* 2011. V. 15. N 4. P. 450-456 (in Russian).
8. **Selyunina L.A., Mishenina L.N., Minakova T.S., Slizhov Yu.G.** Study of the acid-base properties of the surface of calcium

- верхности алюмината кальция, полученного золь-гель методом. *Конденсир. среды и межфаз. границы*. 2015. Т. 17. Вып. 2. С. 227–234.
9. **Федотова О.В., Трофимова К.В., Цыганков П.Ю., Сафаров Р.Р.** Исследование влияния параметров получения высокопористых целлюлозных материалов на их структурные характеристики. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 2. С. 107–113. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6736.
  10. **Matulová M., Urik M., Bujdoš M.** Selenite sorption onto goethite: isotherm and ion-competitive studies, and effect of pH on sorption kinetics. *Chem. Pap.* 2019. N 73. P. 2975–2985. DOI: 10.1007/s11696-019-00847-1.
  11. **Михайлова О.А., Лыгина Т.З.** Изучение структуры и свойств нативных и активированных природных минеральных сорбентов. *Физикохимия поверхн. и защита матер.* 2010. Т. 46. № 2. С. 199–207. DOI: 10.1134/S2070205110020115.
  12. **Soh Nde H., Azinwi Tamfuh P., Clet G., Vieillard J., Tsaffo Mbognou M., Djoufac Woumfo E.** Comparison of HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for the acid activation of a camerooniansmectite soil clay: palm oil discoloration and landfill leachate treatment. *Heliyon*. 2019. N 5. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02926.
  13. **Мостальгина Л.В., Чернова Е.А., Бухтояров О.И.** Кислотная активация бентонитовой глины. *Вестн. ЮУрГУ. Сер. «Химия»*. 2012. № 24(9). С. 57–61.
  14. **Maziarz P., Matusik J.** The effect of acid activation and calcination of halloysite on the efficiency and selectivity of Pb(II), Cd(II), Zn(II) and As(V) uptake. *Clay Minerals*. 2016. V. 51. N 3. P. 385–394. DOI: 10.1180/claymin.2016.051.3.06.
  15. **Нагорнов Р.С., Разговоров П.Б., Ленилова А.М., Строганова Ю.И., Смирнов П.Р., Кочетков С.П.** Щадящая активация полиминерального сорбента и ее влияние на процесс очистки маслосодержащих сред от примесных ингредиентов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 53–59. DOI: 10.6060/tcct.2017608.5618.
  16. **Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Гришина Ю.Н., Силантьева А.Д.** Изучение процесса очистки растительного масла с применением розовой глины. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 59–64.
  17. **Пухов И.Г., Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Смирнова Н.Н.** Исследование кислотно-основных свойств поверхности углеродных адсорбентов методом потенциометрического титрования. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 117–122.
  18. **Пахнутаева Е.А., Слизов Ю.Г.** Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов с привитыми слоями хелатов металлов. *Журн. физич. химии*. 2014. Т. 88. № 7–8. С. 1228–1232. DOI: 10.7868/S0044453714080226.
  19. **Davidovits J.** Geopolymers and geopolymeric materials. *J. Therm. Anal.* 1989. V. 35. P. 429–441. DOI: 10.1007/bf01904446.
  20. **Ahmed Z. Khalifa, Özlem Cizer, Yiannis Pontikes, Andrew Heath, Pascaline Patureau, Susan A. Bernal, Alastair T.M. Marsh.** Advances in alkali-activation of clay minerals. *Cem. Concr. Res.* 2020. V. 132. P. 1–70. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106050.
  21. **Bräuer P., Situmorang O., NG P.L., D'agostino C.** Effect of Al content on the strength of terminal silanol species in ZSM-5 zeolite catalysts: a quantitative DRIFTS study without the use of molar extinction coefficients. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. N 20. P. 4250–4262. DOI: 10.1039/C7CP07826A.
  22. **Цаплин Д.Е., Макеева Д.А., Куликов Л.А., Максимов А.Л., Караханова Е.А.** Синтез цеолитов ZSM-12 с применением новых шаблонов на основе солей этаноламинов. *Журн. Прикл. Химии*. 2018. V. 91. N 12. P. 1729–1734. DOI: 10.1134/S1070427218120066.
  - aluminat obtained by the sol-gel method. *Kondensir. Sredy Mezhfazn. Granitsy*. 2015. V. 17. N 2. P. 227–234 (in Russian).
  9. **Fedotova O.V., Trofimova K.V., Tsygankov P.Yu., Safarov R.R.** Investigation of the influence of production parameters of highly porous cellulose materials on their structural characteristics. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 2. P. 107–113 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6736.
  10. **Matulová M., Urik M., Bujdoš M.** Selenite sorption onto goethite: isotherm and ion-competitive studies, and effect of pH on sorption kinetics. *Chem. Pap.* 2019. N 73. P. 2975–2985. DOI: 10.1007/s11696-019-00847-1.
  11. **Mikhailova O.A., Lygina T.Z.** Study of the structure and properties of native and activated natural mineral sorbents. *Fizikkhimiya Poverkhn. Zashita Mater.* 2010. V. 46. N 2. P. 199–207 (in Russian). DOI: 10.1134/S2070205110020115.
  12. **Soh Nde H., Azinwi Tamfuh P., Clet G., Vieillard J., Tsaffo Mbognou M., Djoufac Woumfo E.** Comparison of HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for the acid activation of a camerooniansmectite soil clay: palm oil discoloration and landfill leachate treatment. *Heliyon*. 2019. N 5. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02926.
  13. **Mostalygina L.V., Chernova E.A., Bukhtoyarov O.I.** Acid activation of bentonite clay. *Vestn. YuRGU. Ser. Khimiya*. 2012. N 24(9). P. 57–61 (in Russian).
  14. **Maziarz P., Matusik J.** The effect of acid activation and calcination of halloysite on the efficiency and selectivity of Pb(II), Cd(II), Zn(II) and As(V) uptake. *Clay Minerals*. 2016. V. 51. N 3. P. 385–394. DOI: 10.1180/claymin.2016.051.3.06.
  15. **Nagornov R.S., Razgovorov P.B., Lepilova A.M., Stroganov Yu.I., Smirnov P.R., Kochetkov S.P.** Gentle activation of a polymineral sorbent and its effect on the process of cleaning oil-containing media from impurity ingredients. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 60. N 8. P. 53–59 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017608.5618.
  16. **Razgovorov P.B., Nagornov R.S., Grishina Yu.N., Silant'eva A.D.** Studying the process of purification of vegetable oil using pink clay. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 5. P. 59–64 (in Russian).
  17. **Pukhov I.G., Smirnova D.N., Ilyin A.P., Smirnova N.N.** Study of the acid-base properties of the surface of carbon adsorbents by potentiometric titration. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2012. V. 55. N 12. P. 117–122 (in Russian).
  18. **Pakhnutova E.A., Slizhov Yu.G.** Acid-base properties of the surface of gas chromatographic sorbents with grafted layers of metal chelates. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2014. V. 88. N 7–8. P. 1228–1232 (in Russian). DOI: 10.7868/S0044453714080226.
  19. **Davidovits J.** Geopolymers and geopolymeric materials. *J. Therm. Anal.* 1989. V. 35. P. 429–441. DOI: 10.1007/bf01904446.
  20. **Ahmed Z. Khalifa, Özlem Cizer, Yiannis Pontikes, Andrew Heath, Pascaline Patureau, Susan A. Bernal, Alastair T.M. Marsh.** Advances in alkali-activation of clay minerals. *Cem. Concr. Res.* 2020. V. 132. P. 1–70. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106050.
  21. **Bräuer P., Situmorang O., NG P.L., D'agostino C.** Effect of Al content on the strength of terminal silanol species in ZSM-5 zeolite catalysts: a quantitative DRIFTS study without the use of molar extinction coefficients. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. N 20. P. 4250–4262. DOI: 10.1039/C7CP07826A.
  22. **Tsaplin D.E., Makeeva D.A., Kulikov L.A., Maksimov A.L., Karakhanova E.A.** Synthesis of ZSM-12 zeolites using new templates based on ethanalamine salts. *Zhurn. Priklad. Khimii*. 2018. V. 91. N 12. P. 1729–1734 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427218120066.

Поступила в редакцию (Received) 14.04.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 05.09.2023