

**ТВЕРДОФАЗНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ
МИНЕРАЛЬНЫМИ СОРБЕНТАМИ ПРИ СОЗДАНИИ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ МАТЕРИАЛОВ****Л.А. Джигола, Е.А. Сютова**

Людмила Александровна Джигола

Кафедра аналитической и физической химии, Астраханский государственный университет, пл. Шаумяна, 1, Астрахань, Российская Федерация, 414000

E-mail: djegola@mail.ru

Елизавета Анатольевна Сютова*

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

E-mail: elizoveta_ast@mail.ru*

Представлены результаты исследования процессов адсорбции ионов кальция на различных минеральных сорбентах. Изучены сорбционные свойства выбранных объектов и оценена возможность их применения в качестве комбинированных противогололедных материалов. Для определения сорбционной активности минерального сырья по иону кальция исследованы технологические показатели качества сорбентов – рН точки нулевого заряда, сорбционная емкость и др. Анализ изотерм адсорбции ионов кальция на исследуемых минеральных сорбентах показал, что адсорбционное равновесие на глине устанавливается быстрее, чем на опале мергелевого типа и мергеле. Максимальные емкости поглощения по глине и мергелю сопоставимы, что связано со структурой поверхности сорбентов и их минеральным составом. Опал мергелевого типа имеет повышенную удельную поверхность и, соответственно, емкость поглощения. Обработка экспериментальных данных с применением моделей Фрейндлиха, Ленгмюра, Тёмкина и Дубинина-Радушкевича показала, что при описании адсорбционных равновесий ионов кальция на минеральных сорбентах подходящей математической моделью является изотерма Фрейндлиха. Это свидетельствует о наличии большого числа активных центров и экспоненциальном их распределении на поверхности сорбентов. Количественные характеристики поглотительной способности, найденные по адсорбционным моделям, позволили выявить оптимальные условия протекания процессов, установить взаимосвязь между величиной адсорбции ионов кальция и структурой, а также пористостью материалов. Установлено, что наиболее эффективным носителем для получения противогололедных материалов является опал мергелевого типа.

Ключевые слова: противогололедные материалы, ионы кальция, изотермы адсорбции, адсорбционные модели

**SOLID-PHASE CONCENTRATION OF CALCIUM IONS WITH MINERAL SORBENTS
IN CREATION OF ANTI-ICING MATERIALS****L.A. Dzhigola, E.A. Syutova**

Lyudmila A. Dzhigola

Department of Analytical and Physical Chemistry, Astrakhan State University, Shaumyan sqr., 1, Astrakhan, 414000, Russia

E-mail: djegola@mail.ru

Elizaveta A. Syutova*

Department of Chemistry of the Pharmaceutical Faculty, Astrakhan State Medical University, Bakinskaya st., 121, Astrakhan, 414000, Russia

E-mail: elizoveta_ast@mail.ru*

The results of an experimental study of calcium ion adsorption processes carried out on various mineral sorbents of natural origin are presented. The sorption properties of the selected objects were studied and the possibility of their use as combined anti-icing materials was evaluated. In the work were investigated technological indicators of the quality of sorbents - the pH of the zero-charge point, the sorption capacity of sorbents and the optimum pH interval to determine the sorption activity of mineral raw materials on calcium ion. Analysis of the adsorption isotherms of calcium ions by the mineral sorbents studied makes it possible to note that the adsorption equilibrium on the clay is established more rapidly than on the opal of the marl type and marl. At the same time, the maximum absorption capacity of clay and marl has close values, which is related to the structure of the sorbent surface and the mineral composition of the materials. Opal of the marl type has a more developed surface, which is illustrated by a much higher absorption capacity and is confirmed by the values of the specific surface area. The obtained experimental data were processed using Freundlich, Langmuir, Temkin, and Dubinin-Radushkevich models. When describing the adsorption equilibrium of calcium ions on mineral sorbents, the Freyndlich isotherm is a more rigorous model, which indicates the presence of a large number of active centers and their exponential distribution on the surface of sorbents. The quantitative characteristics of the adsorption capacity of sorbents, found by adsorption models, made it possible to identify the optimum conditions of processes, establish a relationship between the values of the sorption of calcium ions by their structure and the porosity of the materials. It has been established that opal of marl type is the most effective carrier for producing anti-icing materials.

Key words: anti-icing materials, calcium ions, adsorption isotherms, adsorption models

Для цитирования:

Джигола Л.А., Сютова Е.А. Твердофазное концентрирование ионов кальция минеральными сорбентами при создании противогололедных материалов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 98–104

For citation:

Dzhigola L.A., Syutova E.A. Solid-phase concentration of calcium ions with mineral sorbents in creation of anti-icing materials. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 9-10. P. 98–104

ВВЕДЕНИЕ

Гололедица приносит немалые хлопоты городским коммунально-хозяйственным службам [1], поглощая значительную часть бюджета на борьбу с ней. Для повышения безопасности движения транспортных средств в зимний сезон активно применяются неорганические (хлориды, сульфаты) и органические соединения (ацетаты). Однако химические реагенты вступают в реакции не только с обледеневшим дорожным покрытием [2], но и деталями транспорта [3]. Механические воздействия интенсивно движущихся автомобилей при использовании противогололедных смесей приводят к попаданию продуктов разрушения в окружающую экосистему, поступлению масс химических реагентов в водные бассейны и почву, создающих угрозу для растений, животных и людей [4]. Данный антропогенный фактор вызывает изменения состава основных компонентов окружающей среды [5] и деградацию обитающих в них организмов.

Преимуществом использования природных носителей в качестве фрикционных противогололедных материалов (ПГМ) является высокая селективность, химическая, термическая и механическая стабильность, экологичность и экономичность, однако имеется ограничение по температурным интервалам их применимости [3]. По физико-химическим свойствам и антропогенным показателям наиболее пригодны для борьбы с зимней скользкостью хлориды натрия, калия, кальция и магния [6]; в качестве модифицирующего компонента оптимальным выбором является хлорид кальция [7].

Сравнительное испытание и биотестирование новых ПГМ различного состава опубликовано авторами в работах [6, 8].

С целью оптимизации температурных интервалов воздействия ПГМ в настоящей работе изучены адсорбционные характеристики природных материалов Астраханской области по модифицирующему компоненту. Для исследований бы-

ло выбрано наиболее доступное минеральное сырье, добываемое открытым способом: глина Волжского месторождения; опал мергелевого типа Каменоярского месторождения Черноярского района; минерал мергель (Баскунчакского месторождения) [9].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование процессов адсорбции ионов кальция на указанных выше материалах проводили в статических условиях. Среди технологических показателей качества сорбентов определяли рН точки нулевого заряда и сорбционную емкость. Поглотительную способность сорбентов оценивали по обменной емкости сильнокислотных и сильноосновных функциональных групп [10]. Определение точки нулевого заряда поверхности сорбентов осуществляли с целью прогнозирования оптимального интервала рН сорбции ионов кальция с использованием метода кислотно-основного титрования, предложенного Шварцем с сотрудниками [11].

Получение сорбционных данных производили при соотношении фаз Т : Ж = 2 : 50. Для получения сорбентов природное сырье измельчали на шаровых мельницах, затем на виброситах отсеивали фракции с фиксированным размером частиц, осуществляли промывание в воде с целью освобождения от растворимых компонентов и высушивание при температуре 102-120 °С до постоянной массы. Степень раздробленности минеральных сорбентов (носителей) для мергеля и опала мергелевого типа соответствовала 0,1 см, для глины Волжского месторождения – 0,05 см. Растворы термостатировали при температурах 275 ± 2 , 293 ± 2 и (318 ± 2) К и исходной концентрации катионов кальция 10^{-2} моль/дм³. Содержание последних до и после адсорбции определяли методом прямой потенциометрии с учетом фона [12, 13].

Количество сорбированного вещества Q (ммоль/г) рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{(C_0 - C_\tau) \cdot V}{m} \cdot 1000, \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов кальция в растворе (10 ммоль/дм³); C_τ – концентрация ионов кальция в растворе в момент времени τ , ммоль/дм³; V – объем раствора в дм³; m – масса навески воздушно-сухого минерального сорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования адсорбции ионов кальция на исследуемых минеральных сорбентах представлены в виде изотерм $Q = f(C)$ при температуре (293 ± 2) К (рис. 1).

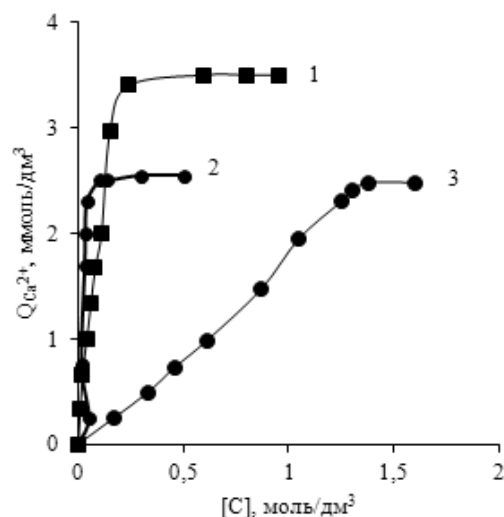


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов кальция на минеральных сорбентах при (293 ± 2) К: 1 – опал мергелевого типа, 2 – глина, 3 – мергель; 293 ± 2 К

Fig. 1. The adsorption isotherms of calcium ions on mineral sorbents: 1 – opal of marl type, 2 – clay, 3 – marl; 293 ± 2 K

Анализ экспериментальных данных показывает, что минеральные сорбенты по мере увеличения равновесной сорбционной емкости к ионам кальция располагаются в ряд ($Q_{\infty}^{экс}$, ммоль/г):

мергель Баскунчакского месторождения <
<глина Волжского месторождения < опал (2,45;
2,5; 3,27 соответственно).

Эти показатели согласуются с близкими расчетными значениями активной поверхности для глины и мергеля (в случае опала мергелевого типа она больше на 30%). Данные адсорбционного равновесия обработаны по уравнениям для изотерм Фрейндлиха, Ленгмюра, Темкина и Дубинина-Радушкевича [14, 15]; результаты представлены в табл. 1.

Сравнительный анализ данных табл. 1 по емкости ($Q_{\infty}^{экс}$) и коэффициентам детерминации (R^2) установил, что при описании адсорбционного равновесия ионов кальция на сорбентах можно формально применять как уравнение для неоднородной поверхности (Фрейндлих, Темкин), так и уравнение Ленгмюра для однородной поверхности, а также уравнение теории заполнения микропор по Дубинину-Радушкевичу.

Таблица 1

Константы изотерм Фрейндлиха, Ленгмюра, Темкина и Дубинина-Радушкевича для ионов кальция на минеральных сорбентах; $T = (293 \pm 2) \text{ K}$

Table 1. The constants of the Freundlich, Langmuir, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms for calcium ions on mineral sorbents; $T = (293 \pm 2) \text{ K}$

Модель	Константы	Минерал (сорбент)		
		Глина	Опал мергелевого типа	Мергель
Фрейндлих	$1/n$	1,16	0,77	1,12
	K_{Φ}	2072	68,6	64,2
	R^2	1,00	0,996	0,998
Ленгмюр	Q_{∞}^L , ммоль/г	5,35	5,16	6,74
	K_L , $\text{дм}^3/\text{ммоль}$	8,21	6,25	0,169
	R^2	0,99	0,964	0,927
Темкин	K_T	0,89	1,15	0,24
	Q_{∞}^T	5,72	4,05	1,35
	R^2	0,861	0,919	0,958
Дубинин-Радушкевич	Q_{∞}^{DR} , ммоль/г	1354	1716	63592
	E , кДж/моль	3162	4082	1581
	R^2	0,913	0,962	0,916

Максимальное значение коэффициентов детерминации для модели Фрейндлиха указывает на то, что на поверхности исследуемых минеральных сорбентов высока концентрация активных центров с различной энергией. Результаты удовлетворяют граничным условиям применимости данной модели на гетерогенной поверхности. Величину $1/n$ можно рассматривать как показатель неоднородности сорбционных центров: по мере возрастания неоднородности $1/n \rightarrow 0$, а при увеличении однородности центров $1/n \rightarrow 1$ [16]. При этом полученные данные позволяют охарактеризовать исследуемые минералы как материалы с высокой концентрацией сорбционных центров с различной степенью активности.

По возрастанию способности к извлечению (K_L) ионов кальция материалы последовательно располагают следующим образом:

мергель Баскунчакского месторождения <
< опал мергелевого типа < глина Волжских месторождений,

что связывается с дополнительным выделением энергии при гидратации соединений.

Хорошо видно, что закономерность изменения максимального значения сорбции Q_{∞}^L не соответствует самым большим константам сорбционного равновесия K_L . Это объясняется тем, что

степень сродства Ca^{2+} к сорбенту высока, однако невелико количество функциональных групп, обеспечивающих сродство, и это соответствующим образом влияет на максимальную адсорбцию (понижает) [14, 17].

Константа теплоты адсорбции (K_T) в уравнении Темкина учитывает взаимодействие между адсорбционными центрами и ионами металла. Если $K_T \leq 0$, протекает эндотермический процесс, если же $K_T \geq 0$, он сопровождается выделением тепла. Результаты, представленные в табл. 1, подтверждают мнение об экзотермическом характере процесса сорбции в случае использования опала мергелевого типа и эндотермическом характере процесса для глины Волжского месторождения и мергеля Баскунчакского месторождения.

Высокие значения коэффициентов детерминации при аппроксимации изотермы Дубинина-Радушкевича [18, 19] свидетельствуют о возможном применении теории объемного заполнения пор, что позволяет характеризовать исследуемые сорбенты как микропористые.

Определено значение параметра E , характеризующего свободную энергию адсорбции, по модели Дубинина-Радушкевича. Закрепление ионов кальция на поверхности сорбентов усиливается в ряду:

мергель Баскунчакского месторождения <
глина Волжского месторождения < опал мергелевого типа.

Исходя из рационального подхода и выбора математической модели, предпочтительна изотерма Фрейндлиха. Полученные экспериментальные данные (рис. 2) позволили рассчитать свободную энергию Гиббса, энтальпию и энтропию процесса адсорбции указанных выше катионов на изучаемых поверхностях.

Анализ изотерм адсорбции при исследуемых температурах позволяет отметить характер процесса: на глине и мергеле – эндотермический; на опале мергелевого типа – экзотермический.

При повышении температуры наблюдается увеличение констант $1/n$ и K_{Φ} (в уравнениях прямых), на основании чего сделан вывод о благоприятных условиях для адсорбции ионов кальция и увеличения, по мере заполнения поверхности, энергии связи между активными центрами сорбентов и ионами кальция. Характер изменения отрицательных значений изобарно-изотермического потенциала с увеличением температуры свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса адсорбции ионов кальция и отвечает устойчивому закреплению сорбата на поверхности.

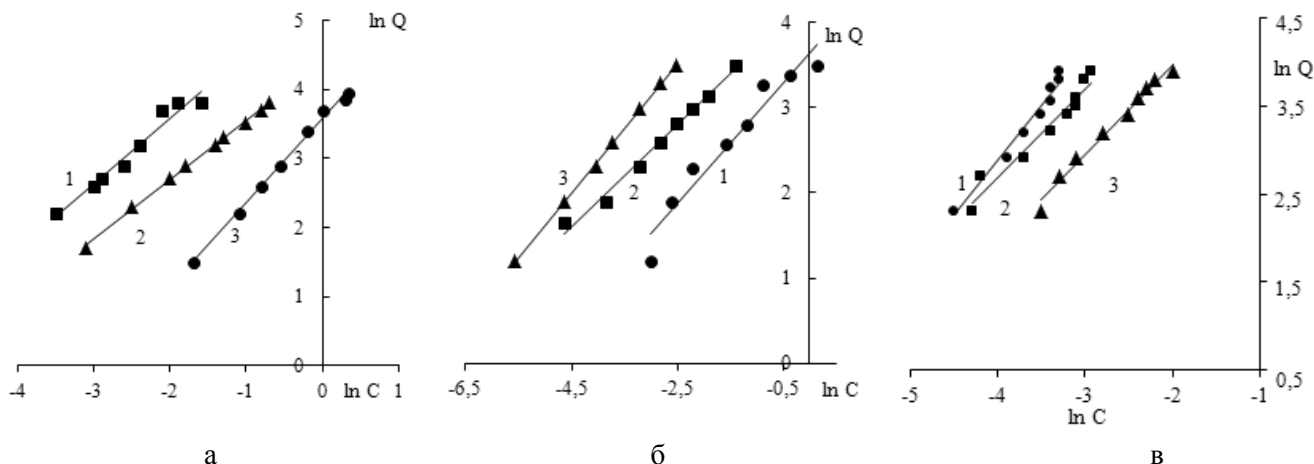


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов кальция в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха на минеральных сорбентах: а – мергель, $1 - y = 0,82x + 4,34, R^2 = 0,96, 2 - y = 0,99x + 5,55, R^2 = 0,97, 3 - y = 1,12x + 3,56, R^2 = 1,00$; б – опал мергелевого типа, $1 - y = 0,70x + 3,65, R^2 = 0,94, 2 - y = 0,72x + 4,28, R^2 = 0,99, 3 - y = 0,76x + 5,42, R^2 = 1,00$; в – глина, $1 - y = 0,59x + 6,61, R^2 = 0,95, 2 - y = 1,25x + 7,93, R^2 = 0,99, 3 - y = 1,22x + 6,55, R^2 = 0,92$. Температура, К: 1 – 275, 2 – 293, 3 – 318

Fig. 2. The adsorption isotherms of calcium ions in coordinates of linear form of the Freundlich equation on mineral sorbents: а – marl, $1 - y = 0.82x + 4.34, R^2 = 0.96, 2 - y = 0.99x + 5.55, R^2 = 0.97, 3 - y = 1.12x + 3.56, R^2 = 1.00$; б – opal of marl type, $1 - y = 0.70x + 3.65, R^2 = 0.94, 2 - y = 0.72x + 4.28, R^2 = 0.99, 3 - y = 0.76x + 5.42, R^2 = 1.00$; в – clay, $1 - y = 0.59x + 6.61, R^2 = 0.95, 2 - y = 1.25x + 7.93, R^2 = 0.99, 3 - y = 1.22x + 6.55, R^2 = 0.92$. Temperature, K: 1 – 275, 2 – 293, 3 – 318

Изменение энтропии также подтверждает самопроизвольный характер процесса и характеризует глубину его протекания. Отмечается, что значения ΔS для адсорбции ионов кальция на исследованных образцах (табл. 2) мало изменяются с ростом температуры растворов (четкие закономерности не выявлены). Анализируя полученные результаты, можно предположить, что увеличение адсорбции ионов кальция с изменением температуры скорее всего связано с увеличением растворимости, а также с изменением заряда поверхности [20] и, возможно, за счет взаимодействия

ионов кальция с активными центрами минеральных сорбентов мергеля и глины, и конкурирующими ионами кальция с молекулами растворителя за активные центры [21].

ВЫВОДЫ

Проведена оценка технологических показателей качества исследуемых сорбентов и установлено, что обменная емкость по сильноосновным группам находится в области значений 830-850 мг-экв/г и практически неизменна для всех объектов исследования. Значительное изменение обменной емкости по сильноокислотным группам 560-780 мг-экв/г, минимальное у мергеля и возрастающее в 1,3 раза у опала мергелевого типа и глины Волжского месторождения, объясняется степенью развития поверхности данных сорбентов. На активных центрах изучаемых сорбентов происходит химическое взаимодействие с ионами сорбата (катионный обмен). Установлено, что максимальная адсорбция ионов кальция достигается при pH = 6,9 для опала мергелевого типа, при pH = 5,6 для мергеля и при pH = 6,5 для глины Волжского месторождения. Для изучаемого минерального сырья точки нулевого заряда смещены в щелочную область: для опала мергелевого типа – в область 8,7 ед., для мергеля и глины – 9,2 ед.; следовательно, поверхностные центры сильно депротонированы.

Анализ изотерм адсорбции при исследуемых температурах и термодинамические параметры свидетельствуют об эндотермическом характере

Таблица 2

Термодинамические параметры равновесной адсорбции Ca^{2+}

Table 2. Thermodynamic parameters of equilibrium adsorption of Ca^{2+}

Т, К	Термодинамические параметры		
	ΔG , кДж/моль·К	ΔS , Дж/моль·К	ΔH , кДж/моль
Мергель			
275	-8,12	152,29	33,75
293	-10,13	149,77	
318	-14,67	152,29	
Глина			
275	-14,9	165,01	30,30
293	-18,6	167,23	
318	-22,4	165,02	
Опал мергелевого типа			
275	-10,10	3,41	-9,17
293	-10,37	4,11	
318	-10,24	3,40	

ре процесса, протекающем на глине Волжского месторождения и мергеле, и экзотермическом характере – на опале мергелевого типа.

При описании адсорбционного равновесия ионов кальция на минеральных сорбентах предпочтительно применение изотермы Фрейндлиха, что свидетельствует о наличии большого числа активных центров и экспоненциальном их распределении на поверхности сорбентов. Анализ изотерм адсорбции по методам Фрейндлиха, Ленгмюра, Дубинина-Радушкевича позволяет характеризовать исследуемые сорбенты как разнопористые материалы.

Анализ полученных результатов позволяет предполагать, что увеличение адсорбции ионов кальция с изменением температуры, наиболее вероятно, связано с разрушением структурных слоев жидкости вокруг адсорбата и адсорбтива.

Экспериментально найденные количественные характеристики адсорбции ионов кальция, модифицирующего компонента, позволяют сделать вывод о возможности применения изучаемых сорбентов в качестве носителей для производства фрикционных ПГМ. Процесс работы данного ПГМ происходит за счет выделения энергии при совместном физико-химическом взаимодействии носителей и ионов кальция со льдом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розов Ю.Н., Френкель О.В., Розов С.Ю. Противогололедные материалы для борьбы с зимней скользкостью на автомобильных дорогах и городских улицах. М.: Информавтодор. 2006. 104 с.
2. Lv J., Song Y., Jiang L., Wang J. Bio-inspired strategies for anti-icing. *American Chemical Society*. 2014. V. 8(4). P. 3152–3169. DOI: 10.1021/nn406522n.
3. Liu Y., Li X., Jin J., Liu J., Yan Y., Han Z., Ren L. Anti-icing property of bio-inspired micro-structure superhydrophobic surfaces and heat transfer model. *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 400. P. 498–505. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.12.219.
4. Charpentier T.V.J., Neville A., Hewson R.W., Morina A. Development of anti-icing materials by chemical tailoring of hydrophobic textured metallic surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 2013. V. 394. P. 539–544. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.11.021.
5. Khatri N., Sanjiv T. Influences of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban areas. *Front. Life Sci.* 2015. V. 8. N 1. P. 23–39. DOI: 10.1080/21553769.2014.933716.
6. Сютова Е.А., Алыков Н.М. Сравнительное испытание новых противогололедных материалов различного состава. *Эколог. и пром-ть России*. 2012. № 2. С. 47–51.
7. Vasilenko M.I., Goncharova E.N., Narzev V.M., Sokolova Y.D., Evtushenko E.I. The features of surface algocenoses in anthropogenic conditions of urban environment. *Res. J. Pharm., Biolog. and Chem. Sci.* 2005. V. 6(1). P. 1622–1633.
8. Алыков Н.М., Сютова Е.А., Алыков Е.Н. Способ получения противогололедного материала. Патент РФ № 2378311. 2007.
9. Алыков Н.Н., Алыков Н.М., Садомцев К.Ю., Шмачкова О.В. Природные ископаемые ресурсы и экологические проблемы Астраханского края. Астрахань: Изд. дом «Астраханский университет». 2005. 112 с.
10. ГОСТ 20255.1-89. Методы определения статической обменной емкости. Изд-во стандартов. Москва.
11. Anderson J.R. Structure of metallic catalysis. New York: Academic press. 1975. 258 p.
12. Свешникова Д.А., Хамизов Р.Х., Атаев М.Б., Амиров А.М., Рабаданов К.Ш., Рамазанов А.Ш. Исследование закономерностей электросорбции ионов цезия активированным углем ДАК. *Сорбцион. и хроматограф. проц.* 2016. Т. 16. № 3. С. 270–280.

REFERENCES

1. Rozov Yu.N., Frenkel O.V., Rozov S.Yu. Anti-ice materials to combat winter slipperiness on roads and city streets. M.: Informavtodor. 2006. 104 p. (in Russian).
2. Lv J., Song Y., Jiang L., Wang J. Bio-inspired strategies for anti-icing. *American Chemical Society*. 2014. V. 8(4). P. 3152–3169. DOI: 10.1021/nn406522n.
3. Liu Y., Li X., Jin J., Liu J., Yan Y., Han Z., Ren L. Anti-icing property of bio-inspired micro-structure superhydrophobic surfaces and heat transfer model. *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 400. P. 498–505. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.12.219.
4. Charpentier T.V.J., Neville A., Hewson R.W., Morina A. Development of anti-icing materials by chemical tailoring of hydrophobic textured metallic surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 2013. V. 394. P. 539–544. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.11.021.
5. Khatri N., Sanjiv T. Influences of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban areas. *Front. Life Sci.* 2015. V. 8. N 1. P. 23–39. DOI: 10.1080/21553769.2014.933716.
6. Syutova E.A., Alykov N.M. Comparative testing of new anti-ice materials of different composition. *Ekologiya i Promysh. Rossii*. 2012. N 2. P. 47–51 (in Russian).
7. Vasilenko M.I., Goncharova E.N., Narzev V.M., Sokolova Y.D., Evtushenko E.I. The features of surface algocenoses in anthropogenic conditions of urban environment. *Res. J. Pharm., Biolog. and Chem. Sci.* 2005. V. 6(1). P. 1622–1633.
8. Alykov N.M., Syutova E.A., Alykov Ye.N. Method for producing an anti-ice material. RF Patent N 2378311. 2007. (in Russian).
9. Alykov N.N., Alykov N.M., Sadomtsev K.Yu., Shmachkova O.V. Natural resources and environmental problems of the Astrakhan region. Astrakhan: Publishing house "Astrakhan University". 2005. 112 p. (in Russian).
10. GOST 20255.1-89. Methods for determining the static exchange capacity. Publishing Standards, Moscow (in Russian).
11. Anderson J.R. Structure of metallic catalysis. New York: Academic press. 1975. 258 p.
12. Sveshnikova D.A., Khamizov R.Kh., Ataev M.B., Amirov A.M., Rabadanov K.Sh., Ramazanov A.Sh. Investigation of the laws of the electrosorption of cesium ions by activated carbon DAK. *Sorbtsion. i Khromatograf. Protsessy*. 2016. V. 16. N 3. P. 270–280 (in Russian).

13. **Рамазанов А.Ш., Есмаил Г.К., Свешникова Д.А.** Кинетика и термодинамика сорбции ионов тяжелых металлов на монтмориллонит-содержащей глине. *Сорбцион. и хроматограф. проц.* 2015. Т. 15. № 5. С. 672-682.
14. **Низамова Г.Р., Галимова Р.З., Шайхiev И.Г.** Исследование сорбции ионов цинка жомом сахарной свеклы. *Вестн. технол. ун-та.* 2017. Т. 20. № 11. С. 142-148.
15. **Пимнева Л.А., Казанцева А.В.** Исследование адсорбции ионов марганца (II) природным каолинитом. *Современ. наукоемк. технол.* 2016. № 12. С. 57-61.
16. **Zelentsov V.I., Datsko T. Ya., Dvornikova E.E.** Fluorine Adsorption by Aluminum Oxihydrates Subjected to Thermal Treatment. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2008. V. 44. N 1. P. 64-68.
17. **Сазонова А.В., Ниязи Ф.Ф., Мальцева В.С.** Термодинамика и кинетика сорбции ионов хрома (III) карбонатными породами. *Современ. пробл. науки и образован.* Электронный ресурс. 2012. № 1. URL: <http://www.science-education.ru/en/article/view?id=5305> (дата обращения: 02.03.2018).
18. **Дударев В.И., Иринчинова Н.В., Филатова Е.Г.** Адсорбция ионов никеля (II) из водных растворов углеродными адсорбентами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 75-80. DOI: 10.6060/tcct.2017601.5455.
19. **Erdem E., Karapinar N., Donat R.** The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. N 280. P. 309-314. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.028.
20. **Abuh M.A., Akpomie G.K., Nwagbara N., Abia-Bassey N.K., Ape D.I., Ayabie B.U.** Kinetic rate equations application on the removal of copper (II) and zinc (II) by unmodified lignocellulosic fibrous layer of palm tree trunk- single component system studies. *Internat. J. Basic Appl. Sci.* 2013. V. 1. N 4. P. 800-809.
21. **Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Николаев А.И.** Сорбционное поведение аморфного фосфата титана по отношению к катионам переходных металлов. *Междун. журн. приклад и фундаментал. исслед.* 2016. № 4. С. 356-361.
13. **Ramazanov A.Sh., Esmail G.K., Svshnikova D.A.** Kinetics and thermodynamics of sorption of heavy metal ions on montmorillonite containing clay. *Sorbtsion. i Khromatograf. Protsessy.* 2015. V 15. N 5. P. 672-682 (in Russian).
14. **Nizamova G.R., Galimova R.Z., Shaikhiiev I.G.** Study of the sorption of zinc ions with sugar beet pulp. *Vestn. tekhnol. un-ta.* 2017. V. 20. N 11. P. 142-148 (in Russian).
15. **Pimneva L.A., Kazantseva A.V.** Investigation of the adsorption of manganese (II) ions by natural kaolinite. *Sovremen. Naukoyemk. Tekhnol.* 2016. N 12. P. 57-61 (in Russian).
16. **Zelentsov V.I., Datsko T. Ya., Dvornikova E.E.** Fluorine adsorption by aluminum oxihydrates subjected to thermal treatment. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2008. V. 44. N 1. P. 64-68.
17. **Sazonova A.V., Niyazi F.F., Maltseva V.S.** Thermodynamics and kinetics of sorption of chromium (III) ions by carbonate rocks. *Sovremen. Probl. Nauki i Obrazovan.* Elektronnyiy resurs. 2012. N 1. URL: <http://www.science-education.ru/en/article/view?id=5305> (reference date: 02/03/2018) (in Russian).
18. **Dudarev V.I., Irinchinova N.V., Filatova Ye.G.** Adsorption of nickel (II) ions from aqueous solutions by carbon adsorbents. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 75-80. DOI: 10.6060/tcct.2017601.5455 (in Russian).
19. **Erdem E., Karapinar N., Donat R.** The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. N 280. P. 309-314. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.028.
20. **Abuh M.A., Akpomie G.K., Nwagbara N., Abia-Bassey N.K., Ape D.I., Ayabie B.U.** Kinetic rate equations application on the removal of copper (II) and zinc (II) by unmodified lignocellulosic fibrous layer of palm tree trunk- single component system studies. *Internat. J. Basic Appl. Sci.* 2013. V. 1. N 4. P. 800-809.
21. **Maslova M.V., Gerasimova L.G., Nikolaev A.I.** The correlation behavior of amorphous phosphate is titelic with respect to cations of transition metals. *Mezhdunar. Zhurn. Prikl. I Fund. Issled.* 2016. N 4. P. 356-361 (in Russian).

Поступила в редакцию 23.04.2018
Принята к опубликованию 30.08.2018

Received 23.04.2018
Accepted 30.08.2018