

EDN: YOVNUP

УДК 628.386

Kinetics of Adsorption of nickel(II) Ions by Zeolite with Immobilized Thiosemicarbazide

Aleksandr D. Chugunov^{*a}, Elena G. Filatova^a,
Yuriy N. Pozhidaev^a, Sergey N. Adamovich^b,
Elizaveta N. Oborina^b and Igor A. Ushakov^b

^a*Federal State Budget Educational Institution of Higher Education
«Irkutsk National Research Technical University»
Irkutsk, Russian Federation*

^b*Federal State Budgetary Institution of Science
«Irkutsk Institute of Chemistry. A. E. Favorsky» SB RAS
Irkutsk, Russian Federation*

Received 06.10.2022, received in revised form 05.04.2023, accepted 16.05.2023

Abstract. The effect of temperature on the adsorption kinetics of nickel(II) ions by zeolite with immobilized thiosemicarbazide has been studied. Within the framework of the diffusion models of Boyd and Morris-Weber, a quantitative approach was used for the primary distinction between external and internal diffusion limitation of adsorption. It is shown that the diffusion of ions through the solution membrane and diffusion in the zeolite grain contribute to the overall rate of the process, and adsorption proceeds in a mixed diffusion mode. The contribution of the chemical stage to the kinetics of the heterogeneous adsorption process was characterized in terms of the kinetic models of Lagergren, Ho, and McKay and Elovich. The most applicable for describing explored the processes is the pseudo-second order model. The model assumes that the rate of adsorption of nickel(II) ions is limited by a chemical reaction, which, in the case of the zeolites under consideration, is accompanied by the formation of chelate complexes (composition 1:1) due to the donor-acceptor interaction of metal ions with nitrogen and sulfur atoms of the thiosemicarbazide fragment. This type of interaction is typical both for materials functionalized with thiosemicarbazide and, in general, for organic adsorbents containing N- and S-active groups.

Keywords: zeolites, thiosemicarbazide, adsorption, kinetics, nickel(II) ions.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: chugunovsasha1996@yandex.ru



Кинетика адсорбции ионов никеля(II) цеолитом с иммобилизованным тиосемикарбазидом

А. Д. Чугунов^а, Е. Г. Филатова^а, Ю. Н. Пожидаев^а,
С. Н. Адамович^б, Е. Н. Оборина^б, И. А. Ушаков^б

*^аИркутский национальный исследовательский
технический университет*

Российская Федерация, Иркутск

*^бИркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН
Российская Федерация, Иркутск*

Аннотация. Исследовано влияние температуры на кинетику адсорбции ионов никеля(II) цеолитом с иммобилизованным тиосемикарбазидом. В рамках диффузионных моделей Бойда и Морриса-Вебера использован количественный подход для первичного разграничения внешне и внутри диффузионного лимитирования адсорбции. Показано, что диффузия ионов через пленку раствора и диффузия в зерне цеолита вносят свой вклад в общую скорость процесса, и адсорбция протекает в смешанно-диффузионном режиме. Вклад химической стадии в кинетику гетерогенного процесса адсорбции был охарактеризован в рамках кинетических моделей Лагергрена, Хо и Маккея и Еловича. Наиболее применимой для описания исследуемых процессов является модель псевдо-второго порядка. Модель предполагает, что скорость процесса адсорбции ионов никеля(II) лимитирует химическая реакция, которая в случае рассматриваемых цеолитов сопровождается образованием хелатных комплексов (состава 1:1) за счет донорно-акцепторного взаимодействия ионов металла с атомами азота и серы тиосемикарбазидного фрагмента. Такой тип взаимодействия характерен как для материалов функционализированных тиосемикарбазидом, так и в целом для органических адсорбентов, содержащих N- и S-активные группировки.

Ключевые слова: цеолиты, тиосемикарбазид, адсорбция, кинетика, ионы никеля(II).

Цитирование: Чугунов А. Д., Филатова Е. Г., Пожидаев Ю. Н., Адамович С. Н., Оборина Е. Н., Ушаков И. А. Кинетика адсорбции ионов никеля(II) цеолитом с иммобилизованным тиосемикарбазидом. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(2). С. 244–254. EDN: YOYNUP

Введение

Для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (ИТМ), в том числе от ионов никеля(II), находят применение различные биологические, реагентные, электрохимические, мембранные и ионообменные методы [1], имеющие свои преимущества и недостатки. Одним из перспективных

методов очистки сточных вод и технологических растворов от ИТМ является адсорбционная очистка. Ее преимуществами является возможность тонкой очистки сточных вод, низкая стоимость и доступность сырья, эффективность работы в широкомдиапазонных условиях эксплуатации, относительно высокая регенеративная способность.

В качестве адсорбентов, обладающих ионообменными свойствами, широкое применение находят природные цеолиты, запасы которых в России составляют несколько млрд т. Однако природные цеолиты характеризуются относительно низкой адсорбционной емкостью и гидрофобностью, и поэтому нуждаются в модифицировании. Химическая модификация осуществляется посредством кислотнo-щелочной обработки, ионного обмена, функционализации ПАВ, органическими и полимерными веществами.

Ряд работ показывает, что эффективность очистки вод от ИТМ обеспечивают природные цеолиты, модифицированные азот- и серосодержащими высокомолекулярными соединениями, например хитозаном или тиокарбамидом, связывающими ИТМ с образованием соответствующих комплексов. При этом приемлемое закрепление аппрата на цеолите и гидрофобизацию его поверхности можно достичь путем ее модификации кремнийорганическими соединениями, например 1-(3-аминопропил)триэтоксисиланом или гексаметилдисилазаном.

Для описания кинетики адсорбции ионов металлов часто используют кинетические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Установлено, что удаление ионов никеля(II) клиноптилолитом наилучшим образом описывает модель псевдо-второго порядка [2, 3]. Кинетические данные адсорбции никеля(II) на природном (RZ) и модифицированных (MZ) цеолитах показали, что кроме модели псевдо-второго порядка модель Еловича и лимитирование стадии внутренней диффузии наиболее точно характеризуют исследуемый процесс [4].

Целью данной работы явилось исследование кинетических характеристик процесса адсорбции ионов никеля(II) из водных растворов цеолитом с иммобилизованным тиосемикарбазидом, расчет коэффициентов внешней диффузии и констант скоростей моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка и кинетических параметров модели Еловича.

Экспериментальная часть

Активация и модификация природных цеолитов

В качестве объекта исследования использовали природные цеолиты Холинского месторождения Восточного Забайкалья. По данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии отобранного нами образца, цеолит Холинского месторождения состоит на 70–75 % из гейландита кальция $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также примесных пород – санидина KAlSi_3O_8 и кристобалита SiO_2 [5, 6]. Цеолиты Холинского месторождения обладают высокой адсорбционной емкостью при низких концентрациях адсорбтива и не проявляют канцерогенных свойств [7]. В экспериментах использовали фракцию цеолита размером 0,5 мм.

Для модификации цеолитов использовали 1-(3-триэтоксисилпропил)тиосемикарбазид (TSC), полученный конденсацией 3-триэтоксисилпропиламина с соответствующим тиосемикарбазидом [8]. Перед иммобилизацией TSC природные цеолиты активировали раствором соляной кислоты. Для получения цеолитов, активированных HCl (AS-HCl), использовали методику, описанную в работе [9].

Иммобилизацию TSC на поверхности цеолита проводили следующим образом: 10 г воздушно-сухого алюмосиликата AS-HCl добавляли к 99.5 (99.0; 98.2; 96.5; 94.2) г гексана. К полученной смеси небольшими порциями в течение 10 мин. прибавляли 0.5 (1.0; 1.8; 3.5; 4.5; 5.8;) г TSC для получения соответствующих модифицированных адсорбентов AS-HCl-TSC. Смесь нагревали до 50 °С при перемешивании в течение 1 часа. Продукт фильтровали и промывали последовательно гексаном и этиловым спиртом для удаления избытка свободного TSC. Затем цеолиты с иммобилизованными TSC сушили на воздухе в течение 12 часов и далее в сушильном при 110 °С в течение 1 часа.

Методы анализа

Исследование адсорбционных свойств модифицированных цеолитов по отношению к ионам Ni(II) проводили на модельных растворах, приготовленных из NiSO₄·7H₂O «х.ч.» и дистиллированной воды. Содержание ионов Ni(II) в растворах определяли по стандартным методикам [10, 11]. Кислотность модельных растворов соответствовала pH 5–6. Температуру поддерживали с помощью термостата UTU-4, исследования проводили в интервале температур 298–328 К. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки со скоростью 300 об/мин.

Эксперименты по кинетике адсорбции

Адсорбционную способность исследуемых цеолитов изучали статическим методом. В работе использован метод неизменных навесок (0,2 г) и переменных концентраций (от 5 до 400 мг·л⁻¹). Исследуемые растворы готовили объемом 100 мл.

Поглощение адсорбата в момент времени τ , A_τ (мг·г⁻¹), рассчитывали по уравнению:

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

где c_0 и c_τ – исходная концентрация ионов металла и концентрация ионов в растворе в момент времени τ , мг/л; V – объем раствора, л; m – масса адсорбента, г.

Величину адсорбции при достижении адсорбционного равновесия (A , мг·г⁻¹) вычисляли по уравнению:

$$A = \frac{C_0 - C_{равн}}{m} \cdot V \quad (2)$$

где c_0 и $c_{равн}$ – исходная и равновесная концентрации металла в растворе, мг·л⁻¹; V – объем раствора, л; m – масса адсорбента, г.

Константы скорости адсорбции псевдо-первого порядка определяли с использованием логарифмической формы уравнения Лагергрена [12]:

$$\lg(A - A_\tau) = \lg A - k_1 \cdot \tau / 2.303, \quad (3)$$

где A – адсорбция в состоянии равновесия, ммоль·г⁻¹; A_τ – адсорбция за время τ , ммоль·г⁻¹; k_1 – константа скорости адсорбции псевдо-первого порядка, мин⁻¹.

Нахождение параметров адсорбции псевдо-второго порядка проводили по уравнению Хо и Маккея [13]:

$$\tau / A_\tau = 1/h + \tau / A, \quad (4)$$

где A – адсорбция в состоянии равновесия, ммоль·г⁻¹; A_t – адсорбция за время τ , ммоль·г⁻¹; h – начальная скорость адсорбции при $\tau \rightarrow 0$ $h = k_2 \cdot A^2$, ммоль·г⁻¹·мин⁻¹; k_2 – константа скорости адсорбции псевдо-второго порядка, г·ммоль⁻¹·мин⁻¹.

В работе использовали экспоненциальную модель Еловича, описывающую случаи гетерогенной хемосорбции на твёрдых поверхностях [14]. Уравнение Еловича, упрощенное Ченом и Клейтоном [15], имеет следующий вид:

$$A_t = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) + (1/\beta) \ln \tau, \quad (5)$$

где α – начальная скорость сорбционного процесса, ммоль·г⁻¹·мин⁻¹, β – константа десорбции, г·ммоль⁻¹. Линеаризация уравнения $A_t = f(\ln \tau)$ позволяет определить α и β .

Пригодность использования кинетических моделей определяли методом линеаризации данных в координатах их интегральных уравнений и статистического анализа с определением коэффициентов детерминации R^2 .

Обсуждение результатов

Предварительно нами было проведено исследование адсорбции ионов Ni(II) модифицированными образцами AS-HCl-TSC, полученными иммобилизацией TSC различной концентрации 0,5; 1; 1,8; 3,5; 4,5 и 5,8 % на поверхности цеолита. По результатам исследования сделан выбор в пользу образца с концентрацией модификатора TSC 1 %. Данному образцу соответствует наибольшее значение величины адсорбции 165,7 мг/г. Последующее снижение и повышение концентрации модификатора приводит к снижению величины адсорбции. При концентрации TSC 0,5 %. адсорбция ионов Ni(II) составляет 110 мг/г и 40 мг/г при концентрации TSC 5,8 %.

На рис. 1 представлены кинетические кривые адсорбции ионов никеля(II) адсорбентом AS-HCl-TSC с концентрацией модификатора TSC 1 %, полученные в температурном интервале 298–358 К.

Адсорбционное равновесие, отвечающее постоянству составу концентраций ионов металлов в системе адсорбат – адсорбент AS-HCl-TSC, составило 90 мин (рис. 2). С повышением

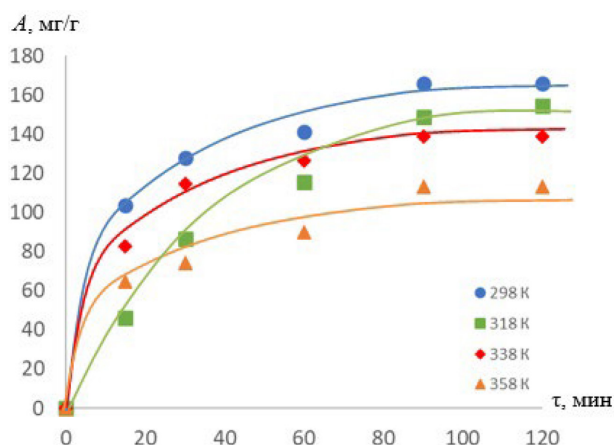


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции ионов никеля(II) адсорбентом AS-HCl-TSC

Fig. 1. Kinetic curves of adsorption of nickel(II) ions of adsorbent AS-HCl-TSC

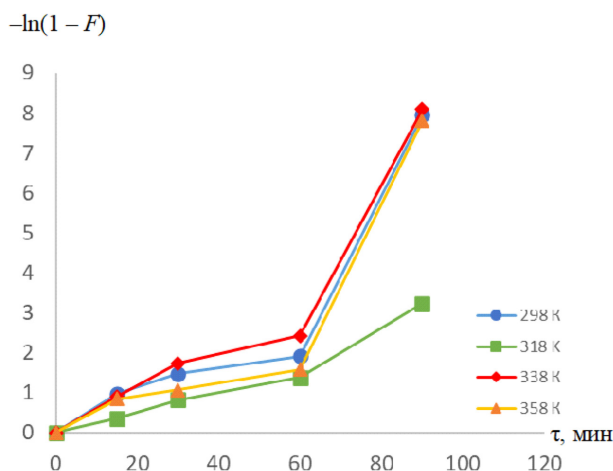


Рис. 2. Кинетические кривые внешне-диффузионных процессов

Fig. 2. Kinetic graph of external-diffusion processes

температуры величина адсорбции ионов никеля(II) снижается, что подтверждает экзотермичность проводимого процесса. Известно [16], что в рамках диффузионных моделей Бойда и Морриса-Вебера используют количественный подход для первичного разграничения внешне и внутри диффузионного лимитирования адсорбции, предполагающий анализ кинетических зависимостей в координатах $-\ln(1 - F) = f(\tau)$ и $F = f(\sqrt{\tau})$ соответственно, где τ – время, F – степень достижения равновесия в системе, рассчитываемая как $F = A_{\tau}/A$. Полученные зависимости представлены на рис. 2 и 3.

Из представленных данных на рис. 2 видно, что полученные кинетические кривые адсорбции ионов никеля(II) адсорбентом AS-HCl-TSC в координатах Бойда $-\ln(1 - F) = f(\tau)$ имеют линейные участки, следовательно, диффузия в пленке раствора вносит вклад в общую скорость гетерогенного процесса.

Для расчета коэффициента диффузии в пленке использовали уравнение:

$$-\ln(1 - F) = 3 (Dc_{\tau})/(r\delta m), \quad (6)$$

где D – коэффициент диффузии вещества через пленку толщиной δ , покрывающую зерно сорбента, r – радиус частицы сорбента, τ – время контакта, c и m – концентрация адсорбата в растворе и адсорбенте соответственно.

Тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс определяет кажущуюся константу скорости внешней диффузии γ , мин^{-1} :

$$\gamma = 3 (Dc_{\tau})/(r\delta m), \quad (7)$$

Определение кажущейся константы скорости внешней диффузии выполняли с использованием кинетических кривых внешне-диффузионных процессов, полученных в течение первых 60 мин процесса адсорбции (табл. 1).

Максимальное значение константа скорости внешней диффузии $0,040 \text{ мин}^{-1}$ достигает при температуре 338 К. Отмечено, что повышение температуры неоднозначно влияет на ско-

Таблица 1. Кинетические параметры диффузии в пленке раствора

Table 1. Kinetic parameters of diffusion in a solution film

T, K	$\gamma, \text{мин}^{-1}$	R^2
298	0,030	0,94
318	0,023	0,99
338	0,040	0,95
358	0,024	0,94

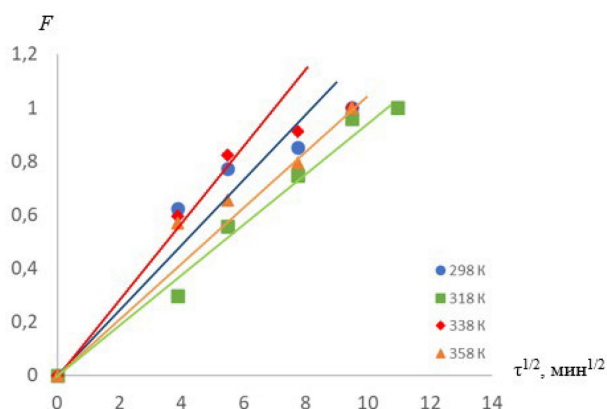


Рис. 3. Кинетические кривые внутри диффузионных процессов

Fig. 3. Kinetic graph within diffusion processes

рость внешне-диффузионного механизма процесса адсорбции. Коэффициенты детерминации R^2 линейных зависимостей принимают значения от 0,94 до 0,99 в интервале температур 298–358 К.

На рис. 3 представлены зависимости $F = f(\sqrt{t})$ в координатах уравнения Морриса-Вебера. Кинетические кривые адсорбции ионов никеля(II) представляют собой зависимости, которые при малом времени контакта фаз являются прямыми, а затем искривляются (рис. 3). Согласно литературным данным [14], это свидетельствует о том, что диффузия в зерне адсорбента также вносит свой вклад в общую скорость процесса. Значение коэффициентов детерминации R^2 составляет 0,97, 0,98, 0,99, 0,98 для температур 298, 318, 338, 358 К соответственно.

Таким образом, и диффузия ионов через пленку раствора, и диффузия в зерне цеолита вносят свой вклад в общую скорость процесса, следовательно, адсорбция ионов никеля(II) адсорбентом AS-HCl-TSC протекает в смешанно-диффузионном режиме.

В случае минералов функционализированных органическими лигандами, значительный вклад в кинетику ионного обмена может вносить стадия химической реакции между сорбируемыми ионами и функциональными группами поглотителей [17]. Поэтому следующим этапом обработки экспериментальных данных было применение моделей, позволяющих выявить вклад химической стадии. К таким моделям относятся модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и модель Еловича.

Для определения константы скорости адсорбции k_1 псевдо-первого порядка и коэффициента детерминации R^2 строили линейные зависимости $\lg(A - A_\tau) = f(\tau)$. По тангенсу угла наклона полученных зависимостей определяли значения констант скоростей адсорбции ионов никеля(II), а по величине отрезка, отсекаемого линией на оси ординат, – величину адсорбции (табл. 1). Максимальное значение константы скорости адсорбции составило $0,341 \text{ мин}^{-1}$ при температуре 318 К. Величина адсорбции ионов никеля(II) с повышением температуры уменьшается от $5,07$ до $1,53 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Значения коэффициентов детерминации изменяются в интервале от $0,85$ до $0,94$ (табл. 1). Данный факт свидетельствует о том, что кинетика адсорбции ионов никеля(II) рассматриваемыми адсорбентами AS-HCl-TSC адекватно описываются уравнением псевдо-второго порядка Хо и Маккея и уравнением Еловича.

Для определения константы скорости адсорбции k_2 псевдо-второго порядка строили линейные зависимости $\tau/A_\tau = f(\tau)$. По величине отрезков, полученных при пересечении представленных прямых с осью ординат (рис. 3), определены значения начальной скорости адсорбции и константы скорости псевдо-второго порядка, а по тангенсу угла наклона – значения адсорбции ионов никеля(II). Получены коэффициенты детерминации R^2 (табл. 1).

Начальная скорость адсорбции ионов никеля(II) составила $0,403 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ при температуре 298 К. При этом значение константы скорости адсорбции составляет $0,032 \text{ г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Величина адсорбции ионов никеля(II) с повышением температуры уменьшается от $3,33$ до $2,05 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$, что подтверждает экзотермичность процесса. Значения коэффициентов детерминации составили $0,98$ – $0,99$. Отсюда можно сделать заключение, что адсорбция ионов никеля(II) цеолитом AS-HCl-TSC может быть описана уравнением псевдо-второго порядка.

Линеаризация уравнения модели Еловича в координатах $A_\tau = f(\ln \tau)$ (рис. 4) позволила определить начальную скорость адсорбционного процесса и значения констант десорбции при разных температурах (табл. 2). Константы десорбции увеличиваются от $1,912$ до $2,309 \text{ г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$ в интервале температур от 298 до 358 К, при этом начальная скорость адсорбционного процесса уменьшается. Значения коэффициентов детерминации составили $0,97$ – $0,98$.

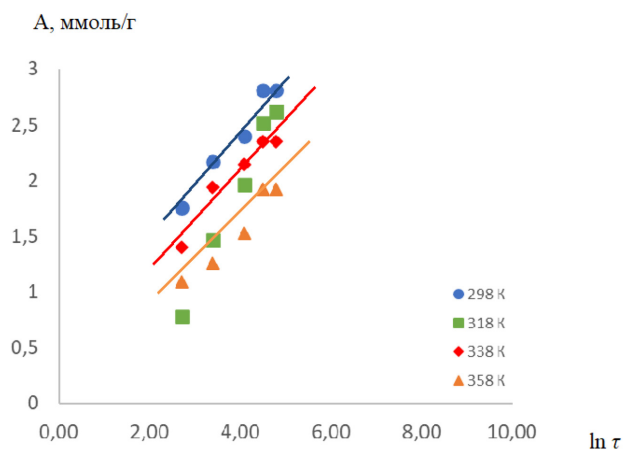


Рис. 4. Кинетические кривые модели Еловича

Fig. 4. Kinetic curves of the Elovich model

Таблица 2. Кинетические параметры моделей Лагергрена, Хо и Маккея и Еловича

Table 2. Kinetic parameters of the Lagergren, Ho, and McKay and Elovich models

Модель	Параметры	Температура, К			
		298	318	338	358
Псевдо-первого порядка	k_1 , мин ⁻¹	0,078	0,341	0,082	0,024
	A , ммоль·г ⁻¹	5,07	3,12	2,05	1,53
	R^2	0,85	0,94	0,86	0,90
Псевдо-второго порядка	$1/h$, ммоль ⁻¹ ·г·мин	2,480	3,193	4,585	5,391
	h , ммоль·г ⁻¹ ·мин ⁻¹	0,403	0,313	0,285	0,185
	k_2 , г·ммоль ⁻¹ ·мин ⁻¹	0,032	0,033	0,036	0,044
	A , ммоль·г ⁻¹	3,33	3,07	2,47	2,05
	R^2	0,99	0,98	0,99	0,98
	α , ммоль·г ⁻¹ ·мин ⁻¹	3,721	4,445	3,524	3,305
Еловича	β , г·ммоль ⁻¹	1,912	1,664	2,203	2,309
	R^2	0,97	0,98	0,97	0,97

Вклад химической стадии в кинетику гетерогенного процесса адсорбции ионов никеля(II) адсорбентом AS-HCl-TSC был охарактеризован в рамках кинетических моделей Лагергрена, Хо и Маккея и Еловича (табл. 2). Как показывают значения коэффициентов детерминации R^2 (табл. 2), наиболее применимой для описания исследуемых процессов является модель псевдо-второго порядка. Модель псевдо-второго порядка предполагает, что скорость процесса адсорбции лимитирует химическая реакция, которая в случае рассматриваемых цеолитов сопровождается образованием хелатных комплексов (состава 1:1) за счет донорно-акцепторного взаимодействия ионов никеля(II) с атомами азота и серы тиосемикарбазидного фрагмента (рис. 5).

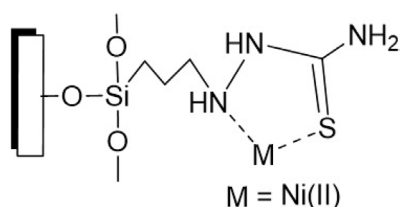


Рис. 5. Строение хелатных комплексов ионов никеля(II) на поверхности AS-TSC

Fig. 5. Structure of chelate complexes of nickel(II) ions on AS-TSC surface

Такой тип взаимодействия характерен для адсорбционных материалов, содержащих N- и S-функциональные группировки [18]. В этом случае предполагается, что реакция между адсорбатом и функциональной группой адсорбента является реакцией второго порядка, а стадия химического взаимодействия ионов никеля(II) вносит существенный вклад в общую скорость процесса. Разделить же вклад диффузии и химической стадии на основании применения формальных кинетических уравнений достаточно сложно.

Выводы

Таким образом, механизм адсорбции ионов никеля(II) на адсорбенте AS-HCl-TSC имеет сложный характер. Равновесие в системе раствор–адсорбент устанавливается в течение 90 мин. Модифицированный продукт обладает высокой адсорбционной емкостью по отношению к ионам никеля(II) – $165,7 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ($2,8 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$) при 298 К. Значения кажущейся константы скорости внешней диффузии составили $0,023\text{--}0,040 \text{ мин}^{-1}$ в интервале температур 298–358 К. Показано, что в скорость адсорбционного процесса вносят вклад как диффузионное лимитирование (внутри- и внешне-диффузионное), а к химической стадии адсорбции наиболее применима модель псевдо-второго порядка. Полученный модифицированный адсорбент на основе природного гейландита может быть востребован при очистке от ионов никеля(II) сточных вод гальванических производств.

Список литературы / References

- [1] Филатова Е.Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2015. 2(13). 97–109. [Filatova E. G. Review of wastewater treatment technologies from heavy metal ions based on physico-chemical processes. *News of universities. Applied chemistry and biotechnology*. 2015. 2(13). 97–109 (in Russ.)]
- [2] Pahlavanzadeh H., Motamedi M. Adsorption of nickel, Ni (II), in aqueous solution by modified zeolite as a cation-exchange adsorbent. *Journal of chemical and engineering*. 2020. 65(1). 185–197. DOI: 10.1021/acs.jced.91300868
- [3] Gorimbo J., Taenzana B., Muleja A. A. et al. Adsorption of cadmium, nickel and lead ions: equilibrium, kinetic and selectivity studies on modified clinoptilolites from the USA and RSA. *Environmental science and pollution research*. 2018. 25(11). 30962–30978. DOI: 10.1007/s11356–018–2992–0
- [4] Mahmoud O. Abd El-Magied, Ali M. A. Hassan, Hamdi M. H. Gad, Tarek F. Mohammed & Mohamed A. M. Youssef. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions using modified activated carbon: A kinetic and equilibrium study. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2017. 1–20. DOI:10.1080/01932691.2017.1402337
- [5] Зонхоева Э.Л. *Природные цеолиты Забайкалья: свойства и применение*. Улан-Уде: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. 192. [Zonkhoeva E. L. *Natural zeolites of Transbaikalia: properties and applications*. Ulan-Ude: Buryat Scientific Center SB Russian Academy of Sciences, 2018. 192 (in Russ.)].
- [6] Филатова Е. Г., Помазкина О.И., Пожидаев Ю.Н. Кинетика адсорбции ионов никеля(II) и меди(II) модифицированными алюмосиликатами. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. 55(5). 507–512. DOI: 10.1134/S 0044185619050085 [Filatova E. G., Pomazkina O. I., Pozhidaev Yu. N. Adsorption kinetics of nickel(II) and copper(II) ions by modified aluminosilicates. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. 55(5). 507–512. DOI: 10.1134/S 0044185619050085 (in Russ.)].
- [7] Филатова Е. Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. Исследование адсорбции ионов тяжелых металлов природными алюмосиликатами. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. 52(3). 285–289. DOI: 10.7868/S 0044185616030104 [Filatova E. G.,

Pozhidaev Yu.N., Pomazkina O.I. Investigation of the adsorption of heavy metal ions by natural aluminosilicates. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016. 52(3). 285–289. DOI: 10.7868/S 0044185616030104 (in Russ.).

[8] Шарафиев Д. Р., Хацринов А. И. Анализ потребительских свойств природных цеолитов в странах СНГ. *Вестник технологического университета*. 2016. 19(12). 95–98. [Sharafiev D.R., Khatsrinov A.I. Analysis of consumer properties of natural zeolites in the commonwealth of independent states. *Bulletin of the Technological University*. 2016. 19(12). 95–98. (in Russ.).]

[9] Власова Н. Н., Оборина Е. Н., Белоусова Л. И., Ларина Л. И. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. 54(1). 78–84. DOI:10.7868/s0044185618010096 [Vlasova N.N., Oborina E.N., Belousova L.I., Larina L.I. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2018. 54(1). 78–84. DOI:10.7868/s0044185618010096 (in Russ.).]

[10] Хальченко И. Г., Шапкин Н. П., Свистунова И. В., Токарь Э. А. *Бутлеровские сообщения*, 2015. 41(1). 74–82. [Khalchenko I.G., Shapkin N.P., Svistunova I.V., Tokar E.A. *Butlerov Communications*, 2015. 41(1). 74–82. (in Russ.).]

[11] Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. *Химический анализ производственных сточных вод*. М.: Химия, 1974. 336 [Lurie Yu. Yu., Rybnikova A.I. *Chemical analysis of industrial wastewater*. Moscow: Chemistry, 1974. 336 (in Russ.).]

[12] Перельгин Ю. П., Зорькина О. В., Рашевская И. В., Николаева С. Н. *Реагентная очистка сточных вод и утилизация отработанных растворов и осадков гальванических производств: учеб. пособие*. Пенза: Изд-во ПГУ, 2013. 80 [Perelygin Yu.P., Zorkina O.V., Rashevskaya I.V., Nikolaeva S.N. *Reagent wastewater treatment and disposal of waste solutions and sediments of galvanic industries: textbook allowance*. Penza: Publishing House of Penza State University, 2013. 80].

[13] Ho Y.S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*. 2004. 59. 171–177. <https://doi.org/10.1023/B: SCIE.0000013305.99473.cf>

[14] Douven S., Paez C.A., Gommès C.J. The range of validity of sorption kinetic models. *Journal of colloid and interface science*. 2015. 448. 437–450. DOI:10.1016/j.jcis.2015.02.053

[15] Javadian H. Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyaniline/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution. *Journal of industrial and engineering chemistry*. 2014. 20(6). 4233–4241.

[16] Sparks D.L. *Kinetics of Soil Chemical Processes*. New York: Academic Press, 1989. 210.

[17] Blachnio M., Budnyak T., Derylo-Marczewska A. et al. Shitosan-silica hybrid composites for removal of sulfonated azo dyes from aqueous solutions. *Langmuir*. 2018. 34(6). 2258.

[18] Цивадзе А. Ю., Русанов А. И., Фомкин А. А. и др. *Физическая химия адсорбционных явлений: сборник лекций Всероссийской молодежной школы по физической химии адсорбционных явлений*. М.: Граница, 2011. 304. [Tsvadze A. Yu., Rusanov A.I., Fomkin A.A. et al. *Physical chemistry of adsorption phenomena: a collection of lectures of the All-Russian youth school on the physical chemistry of adsorption phenomena*. Moscow. Border, 2011. 304 (in Russ.).]

[19] Коншина Д. Н., Опенько В. В., Темердашев З. А. и др. Силикагель с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом для твердофазного концентрирования ртути. *Аналитика и контроль*. 2014. 18(4). 451. DOI:10.15826/analitika.2014.18.4.012 [Konshina D.N., Openko V.V., Temerdashev Z.A. et al. Silica gel with covalently immobilized thiosemicarbazide for solid phase mercury preconcentration. *Analytics and control*. 2014. 18(4). 451. DOI:10.15826/analitika.2014.18.4.012 (in Russ.).]