

Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2 (2016 9) 177-187

~ ~ ~

УДК 544.23, 544.7, 669.23

The Stability of Sulfide Sorbents Based on Silica in Aqueous Media. Part I. SBA-15 Matrix

Svetlana A. Kozlova*,

Julia N. Zaitseva and Vladimir A. Parfenov

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"

50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

Received 19.03.2016, received in revised form 30.04.2016, accepted 26.05.2016

The chemical and thermal stability of the sulfide-functionalized (R-S-R' type) sorbents based on SBA-15 mesoporous mesostructured silica have been investigated by physico-chemical methods. It has been found that the material treatment in acid, neutral and alkaline conditions at the boiling temperature result in insignificant changes in structural, textural and sorption characteristics, showing sorbent total losses about 20 % mass. The grafted functional layer is saved. The sorbents obtained are able to work over a long period of time in a variety of technological solutions and are not inferior to well-known commercial sorbents with functional groups.

Keywords: SiO₂, mesoporous mesostructured material, SBA-15, chemical modification, grafting, functionalization, thermal stability, sulfide sorbent, sorption, palladium.

DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-2-177-187.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: sakozlova@gmail.com

Стабильность сульфидных сорбентов на основе оксида кремния в водных средах.

Часть 1. Носитель SBA-15

С.А. Козлова, Ю.Н. Зайцева, В.А. Парфёнов

Институт химии и химической технологии СО РАН

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24

Физико-химическими методами исследована химическая и термическая устойчивость сорбентов на основе мезопористого мезоструктурированного силиката SBA-15 с привитыми сульфидными функциональными группами типа R-S-R'. Установлено, что обработка материала в кислой, нейтральной и щелочной средах при температурах кипения приводит к незначительным изменениям структурных, текстурных и сорбционных характеристик, демонстрируя суммарные потери сорбента около 20 % мас. Привитый функциональный слой сохраняется. Полученные сорбенты способны длительное время работать в различных технологических растворах и не уступают известным коммерческим сорбентам с функциональными группами.

Ключевые слова: SiO₂, мезопористый мезоструктурированный материал, SBA-15, химическое модифицирование, прививка, функционализация, термическая стабильность, сульфидный сорбент, сорбция, палладий.

Введение

В схемах переработки различного сырья, содержащего благородные металлы, образуются сложные по составу растворы. Для переработки таких растворов весьма перспективны сорбционные методы концентрирования благородных металлов, отделения их от сопутствующих примесей. Важными требованиями к сорбентам являются доступность введенных активных центров для адсорбционных взаимодействий, избирательность, устойчивость в рабочей среде, механическая прочность и т.п. Активные, хорошо поглощающие сорбенты обладают весьма высокой удельной площадью поверхности. На практике удельная поверхность адсорбента, а следовательно, и адсорбционная способность будут тем больше, чем выше его степень дисперсности или чем меньше линейные размеры частиц, на которые раздроблен адсорбент. Примерами таких высокодисперсных адсорбентов с удельной поверхностью более 1000 м²/г являются мезопористые мезоструктурированные материалы [1, 2] на основе оксида кремния.

Использование поверхностно-активных веществ (ПАВ), например плюроник P123, в качестве темплата позволяет получать мезопористые кремнезёмы (в частности, SBA-15), имеющие пространственно упорядоченные пористые структуры с регулируемым размером пор. Подобные структуры могут обеспечить доступность и эффективное взаимодействие введенных функциональных групп с ионами металлов или молекулами адсорбтива. Наличие пространственно упорядоченной структуры в таких гибридных материалах обеспечивает также

быстрое достижение равновесия в сорбционной системе, а относительно толстые стенки пор определяют их повышенную механическую прочность.

Исследования по стабильности мезоструктурированных силикатов, используемых для различных целей, в том числе в качестве матрицы для синтеза сорбентов, опубликованы в работах [3-6]. Изучена стабильность силикатной матрицы SBA-15 в различных водных растворах кислот и щелочей [3, 4]. Проведённое нами исследование [3] показало, что матрица SBA-15 подвержена значительному растворению в используемых средах, однако при этом сохраняет свою высокоупорядоченную мезоструктуру.

В работе [3] на основе молекулярной модели MCM-41 и теории перколяции нами предложен механизм фрагментарного распада мезоструктурированного материала. Авторами [4] механизм происходящих изменений в материалах SBA-1, SBA-3, SBA-15, MCM-41, MCM-48 в результате обработки в кислых средах (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) описан по следующей схеме: сначала происходит повреждение микропор в результате воздействия кислоты, затем частично разрушаются или блокируются мезопоры. Авторы также связывают стабильность мезопористого материала по отношению к кислым средам с критической толщиной стенки и пороговым диаметром пор.

В работе [7] нами изучены особенности синтеза сульфидных сорбентов с использованием мезопористых матриц типа MCM-41 и SBA-15. Однако для полного представления возможностей данных материалов в качестве сорбентов отсутствуют технологические характеристики получаемых материалов, в частности, касающиеся вопросов их стабильности. Таким образом, целью данной работы является синтез сорбентов с сульфидными функциональными группами на основе SBA-15, изучение их физико-химических характеристик и стабильности в водных средах при температурах кипения.

Экспериментальная часть

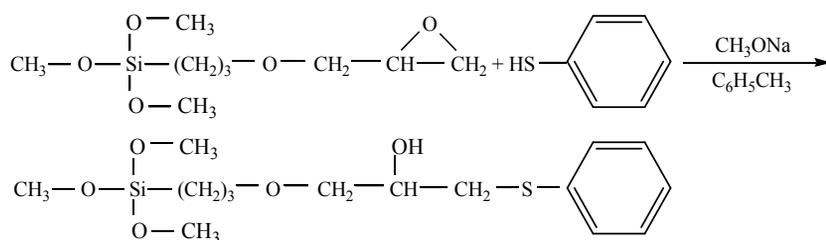
Используемые реактивы

Тетраэтоксисилан (TEOS): $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, ч.д.а., ТУ 6-09-3687-74; этанол-ректификат (EtOH), 96 % мас.; триблоксополимер Pluronic *PI23* $(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}$, Aldrich Cat.:43,546-5, $M \approx 5800$; 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (*GPTMS*): $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$ (Aldrich, Cat.: 440167); тиофенол (*TPh*): $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ (Aldrich, Cat.: 89021); толуол: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ х.ч., натрий металлический; хлороводородная кислота: HCl , ч.д.а.; азотная кислота: HNO_3 , ч.д.а.; серная кислота: H_2SO_4 , ч.д.а.; водный раствор аммиака: $\text{NH}_{3\text{aq}}$, ч.д.а.

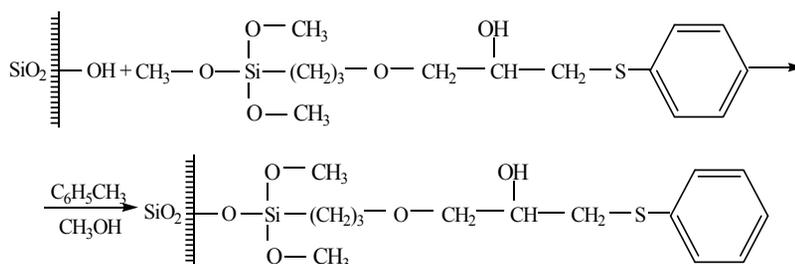
Синтез и функционализация SBA-15

Синтез SBA-15 выполняли по методике, описанной Zhao с соавторами [2]. В растворе, содержащем 45 мл воды и 180 г 2 М HCl , растворяли 6 г *PI23* при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке на водяной бане при температуре 50 °С. Процесс полного растворения протекает за 3-4 ч. Снижая температуру реакционной смеси до 40 °С, добавляли 12 г TEOS. Смесь оставляли при интенсивном перемешивании на 24 ч. Далее раствор с образовавшейся взвесью выдерживали в сушильном шкафу в течение 48 ч при температуре 80 °С. Твердый осадок фильтровали, промывали водой, сушили на воздухе при комнатной температуре, затем прокаливали при 550 °С в течение 3 ч.

Синтез сорбентов проводился согласно методике, указанной в патенте [8], в две стадии. Тиофенол (*TPh*) прикрепляли к поверхности SBA-15 через 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (*GPTMS*). 2 г *TPh* растворяли в 10 мл обезвоженного метанола, в котором ранее было растворено 0,2 г металлического натрия. Эту смесь медленно добавляли в круглодонную колбу с двумя горлышками, снабженную термометром, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и содержащую 20 мл обезвоженного толуола и 4,3 г *GPTMS* при 75 °С. Толуол предварительно обезвоживали. Синтез 3-(2-гидрокси-3-фенилсульфанилпропокси)пропилтриметоксисилана (*HPSTMS*) проводили в течение 12-14 ч на магнитной мешалке с подогревом при температуре не выше 60-80 °С по реакции



Химическое модифицирование носителей с помощью *HPSTMS* осуществляли аналогично простой иммобилизации по следующей реакции:



К носителю в количестве 1 г (для SBA-15 с $S_{\text{уд}} \sim 700 \text{ м}^2/\text{г}$) приливали ровно половину синтезированной порции смеси *HPSTMS*, затем в полученную суспензию добавляли ~10 мл абсолютного толуола. Смесь нагревали до 68-70 °С в течение ночи на магнитной мешалке с перемешиванием. Конечный продукт отделяли на стеклянном фильтре Шотта с помощью вакуумного насоса, тщательно промывали толуолом (до обесцвечивания пропускаемого растворителя) и горячим этанолом (по 5-10 мл 5-7 раз). Полученный сорбент S-Sorb высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Тестирование сорбентов

Суть эксперимента состояла в проведении химической обработки мезоструктурированного силикатного материала на основе SBA-15, функционализированного сульфидными группами. Для этого материал S-Sorb был разделен на 5 частей, которые подвергали воздействию различных водных сред, в частности, воды, хлороводородной, азотной, серной кислот, аммиака при температурах кипения. Навеску сульфидного сорбента S-Sorb около 300 мг помещали в круглодонную колбу и заливали раствором реагента. Соотношение твердого к жидкому (т:ж) выдерживалось равным 1:100. Далее суспензию нагревали до 100 °С и кипяти-

Таблица 1. Условия химической обработки сорбентов. Время обработки 1 час, температура обработки ~100 °С

№	Образец	Реагент и его концентрация	Потеря массы, %
1	S-HCl	1M HCl	16
2	S-HNO ₃	1M HNO ₃	16
3	S-H ₂ SO ₄	1M H ₂ SO ₄	16
4	S-H ₂ O	H ₂ O	24
5	S-NH ₃	0,1 M NH _{3(aq)}	28

ли с обратным холодильником в течение 1 часа. Детальные условия тестирования образцов с принятыми обозначениями представлены в табл. 1. По окончании кипячения образец фильтровали и промывали дистиллированной водой. Затем твёрдый остаток сушили в вакууме при 80 °С в течение 6 часов. Полученные образцы изучали методами рентгенографии, низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии, термическим анализом и сорбцией палладия(II).

Методы характеристики образцов

Съёмку рентгенограмм проводили при использовании CuK α -излучения на дифрактометре X'Pert PRO с детектором PIXcel (PANalytical) в угловом интервале 2 θ 0,5-3,5° с шагом 0,026° и временем накопления 120 с в каждой точке. Адсорбционные измерения поверхности выполняли на приборе ASAP 2420 (Micromeritics) при T=77,3 K в интервале относительных давлений (P/P⁰) 0,06-0,99 с шагом 0,015. Удельную поверхность рассчитывали по модели BET [9], внутренний объем – по методу Single Point [10] и распределение пор по размерам – KJS [11]. Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН в интервале частот 400-4000 см⁻¹. Таблетки готовили с применением KBr. Массовое соотношение образец:KBr = 1:400. Навеска образца составляла 1 мг. Общее содержание функциональной прививки в образцах определяли на термическом анализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США). Вес образцов составлял около 5 мг, температурный интервал съёмки 40-900 °С, скорость нагрева 20 °С/мин. Содержание серы и сорбированного палладия устанавливали методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (РФС), спектрометр Axios Advanced (PANalytical, Нидерланды). Спектры регистрировали по всему диапазону длин волн всех элементов таблицы Менделеева, полуколичественный анализ содержания элементов проводили с использованием программы IQ⁺.

Сорбция палладия(II)

Сорбцию палладия(II) из хлоридного раствора проводили в статическом режиме. Навеску сорбента 50 мг помещали в коническую колбу на 50 мл с резиновой пробкой, добавляли 10 мл раствора с концентрацией палладия 9·10⁻³ М в 0,1 М HCl. Время контакта раствора и навески сорбента составляло 24 ч при постоянном перемешивании на лабораторном встряхивателе со скоростью 170 об/мин. После отделения сорбента (фильтр «синяя лента») сухой остаток про-

мывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Далее содержание серы и палладия в сорбенте определяли методом РФС.

Результаты и обсуждение

При тестировании контролировали массу образцов сорбента. Полученные материалы были охарактеризованы всеми вышеописанными физико-химическими методами. Из табл. 1 видно, что тестирование сорбентов в жёстких условиях (среда и температура) приводит к потере массы образцов, которая особенно значительна в случае использования более щелочных сред: воды и аммиака. Так, при обработке в кислотах потеря массы сорбентов составляет 16 %, в случае воды и аммиака – до 24 и 28 % соответственно. Потери масс при тестировании, вероятно, связаны с частичным растворением несущего материала сорбента, частичным вымыванием привитого функционального слоя, а также с потерями материала при манипуляциях с ним (декантация, фильтрование и пр.).

На рис. 1 приведены рентгенограммы малоуглового рассеяния исходного SBA-15, сорбента на его основе (S-Sorb) и сорбента после обработки в 0,1 М NH_3 (S- NH_3). На рентгенограммах обнаруживается до 4-5 пиков, характерных для гексагонального упорядочения цилиндрических мезопор (Р6mm). Перераспределение интенсивностей линий (110) и (200) после функционализации показывает некоторое уменьшение толщины силикатной стенки. В то же время увеличение интенсивности фона и уменьшение интенсивностей линий (210) и (300) свидетельствуют о появлении значимых количеств вещества в аморфном состоянии. Аморфным веществом является введённый функционализатор. Уменьшение толщины стенки при функционализации ожидаемо и связано не с разрушением материала стенки, а с увеличением его плотности. Нагрев, который применялся в ходе функционализации исходного SBA-15, может рассматриваться как дополнительная гидротермальная обработка, сопоставимая и по длительности и по температурному режиму стадии ГТО при синтезе SBA-15. Подобные рассуждения справедливы и для рассмотрения перехода от материала S-Sorb к S- NH_3 . На рис. 1 представлена рентгенограмма сорбента, продемонстрировавшего наибольшие потери при ГТ-тестировании (S- NH_3). Увеличение интенсивности фона может быть связано с незначительной аморфизацией сорбента. Тем не менее порядок структуры этого материала качественно возрос, о чем свидетельствует рост интенсивностей линий высших порядков. Аналогичная ситуация наблюдается в результате других тестирующих обработок.

По литературным данным [12], структура образцов также сохраняется после их обработки кипящей хлористоводородной кислотой и не приводит к возникновению дополнительных протонно-донорных центров на поверхности, но сопровождается некоторыми их структурными изменениями.

На рис. 2а, б изображены изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и графики распределения пор по размерам. Согласно классификации ИЮПАК указанные образцы характеризуются изотермами IV типа. Распределение пор по размерам приведено для адсорбционной области изотермы, дающей более надежное отражение распределения при наличии гистерезиса. Анализ кривых распределения пор по размерам показывает, что образцы, обработанные в кислых средах, как и исходный сорбент и матрица, имеют преобладающий диаметр пор 80-83 Å. На кривой распределения образцов после обработки в нейтральной и

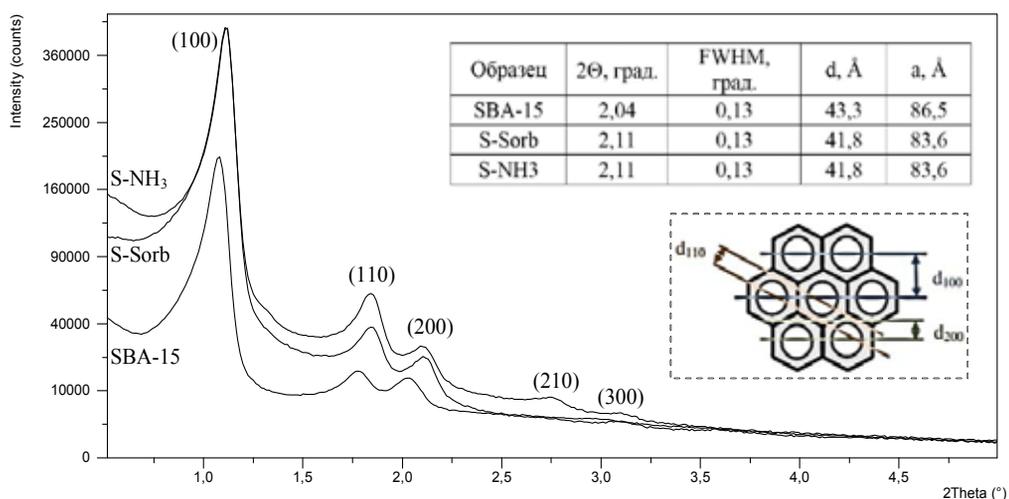


Рис. 1. Рентгенограмма исходного SBA-15, сорбента на его основе (S-Sorb) и сорбента после тестирования в 0,1 М NH₃ (S-NH₃). На вставке – положение рефлексов (200), ширина пика на полувысоте (FWHM), межплоскостное расстояние (d) и параметры решётки (a)

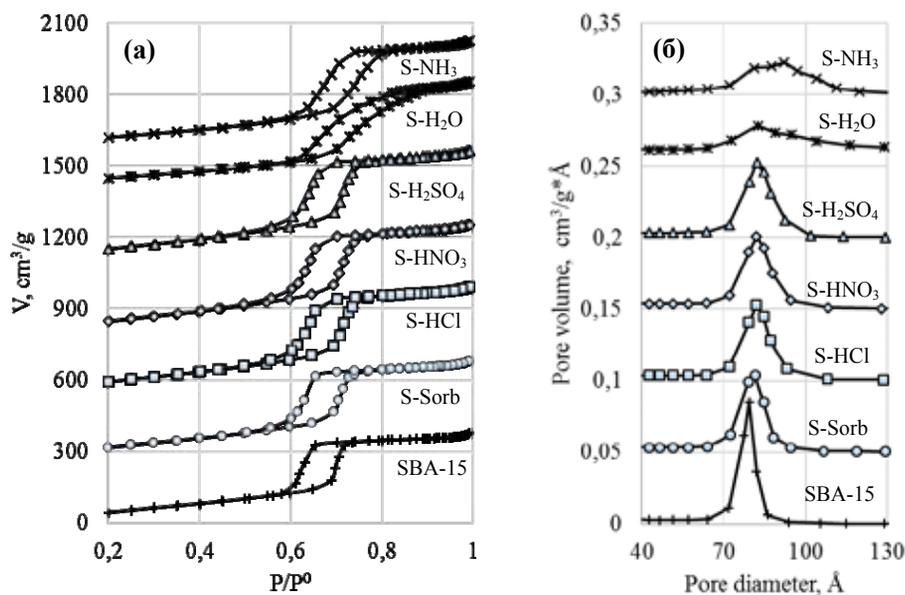


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для образцов исходного SBA-15 и сорбента (S-Sorb) на его основе до и после тестирования в различных водных средах. Изотермы смещены вдоль оси Y на 300 см³/г друг относительно друга и графики распределения пор по размерам – на 0,05 единиц

щелочной среде появляется дополнительный пик в области около 92 Å, причём в щелочной среде он становится более выражен и даже превышает по интенсивности пик с диаметром 80 Å. Таким образом, после обработки в щелочной и нейтральной средах распределение пор сульфидных сорбентов становится неравномерным и смещается в сторону увеличения примерно на 10 Å от исходного.

Таблица 2. Текстурные характеристики образцов сорбента на основе SBA-15

Образец	S (m ² /g) ^a	S _{meso} (m ² /g) ^a	V _{SP} (cm ³ /g) ^b	V _{meso} (cm ³ /g) ^c	D (Å) ^d	D _{meso} (Å) ^d	
SBA-15	686	579	0,80	0,75	47	80	
S-Sorb	438	438	0,73	0,73	67	81	
S-HCl	518	518	0,83	0,83	64	83	
S-HNO ₃	536	536	0,85	0,85	64	83	
S-H ₂ SO ₄	540	540	0,87	0,87	64	83	
S-H ₂ O	369	369	0,78	0,78	84	83	93
S-NH ₃	430	425	0,81	0,81	75	83	92

^a Удельную площадь поверхности (S) определяли методом BET.

^b Средний объем пор (V_{SP}) рассчитывали по методу SinglePoint.

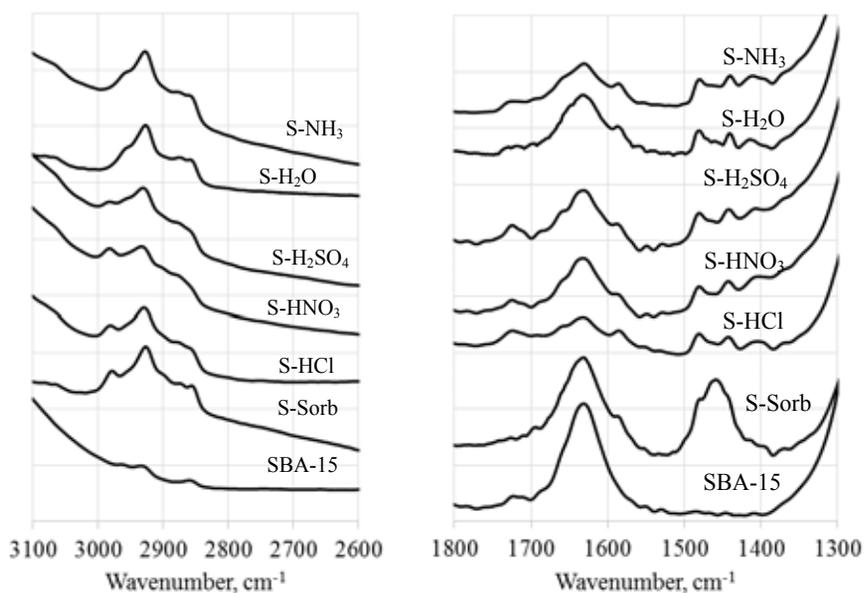
^c Объем мезопор (V_{meso}) вычисляли из: V_{meso} = V_{SP} – V_{micro}.

^d Средний диаметр пор (D) рассчитывали как 4V/S_{BET}, а диаметр мезопор (D_{meso}) получали из максимума распределения пор по размерам методом KJS для адсорбционной области изотермы.

Анализ табл. 2 показывает, что в результате обработки сорбентов удельная поверхность образцов увеличивается в кислой и уменьшается в нейтральной и щелочной средах. Освобождение поверхности образцов, обработанных в кислых средах, вероятно, происходит за счёт растворения компактных неструктурированных частиц силиката. Формирование таких частиц следует воспринимать как дефект синтеза мезоструктурированного материала, а сами частицы – как примеси. Их растворение может объяснить потерю массы образцов и растущий объём пор (табл. 1, 2).

ИК-спектры исследуемых образцов представлены на рис. 3. Полоса поглощения (п.п.) 1630 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям молекул воды. П.п. с максимумами 1442 и 1480 см⁻¹ наблюдаются с одинаковой интенсивностью на всех ИК-спектрах и относятся к функциональным группам тиофенола – компоненту привитого функционализатора. В результате тестирования в кислых средах (HCl, HNO₃, H₂SO₄) значительно снижается интенсивность п.п. с максимумом 2980 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям метокси-групп –OCH₃. При обработке в воде (образец S-H₂O) и аммиаке (образец S-NH₃) п.п. 2980 см⁻¹ ослабевает и сливается с п.п. 2930-2960 см⁻¹, отвечающей валентным C-H колебаниям. Изменений, касающихся состава поверхностного слоя, влияющих на сорбционную способность образцов, на ИК-спектрах не отмечено. Таким образом, в результате проводимого тестирования происходит частичный (pH < 7) либо полный (pH ≥ 7) гидролиз метокси-групп якоря функционализатора, не затрагивающий «рабочий» поверхностный слой сорбента.

На термограммах исследуемых образцов можно выделить два основных процесса. В температурном интервале 80-250 °C происходит потеря адсорбированной воды и, возможно, молекул органических растворителей (толуол, этанол), применявшихся при синтезе. Далее, начиная с температуры ~300 °C, наблюдается экзотермический процесс окисления органической компоненты. В ряде случаев окисление имеет несколько стадий, по-видимому, связанных с разрывом привитой молекулы по месту сшивки. Поскольку вынос продуктов окисления из пор сопряжен с диффузионными затруднениями, разложение растянуто во времени. Термические



3065 cm^{-1} – вал. кол. =C-H в аромат. сист.
 2980 cm^{-1} – вал. кол. -OCH₃;
 2974 cm^{-1} – вал. кол. -CH₃;
 2930-2960 cm^{-1} – вал. кол. C-H

2855 и 2928 cm^{-1} – вал. кол. -CH₂-;
 1465-1440 cm^{-1} – плоск. кол. C=C для сопряж.
 аром. систем

Рис. 3. ИК-спектры образцов SBA-15 после различных видов обработки: а – область 2500-3100 cm^{-1} , б – область 1300-1800 cm^{-1}

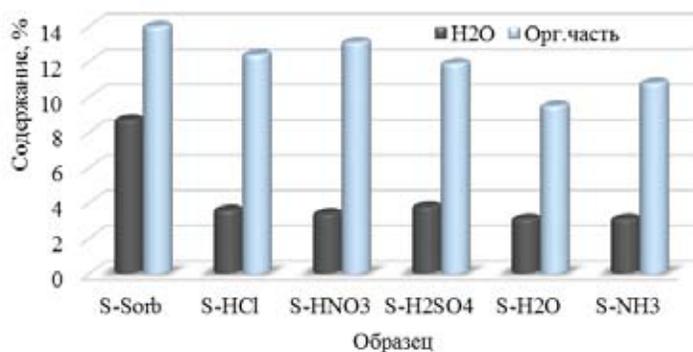


Рис. 4. Содержание воды и органической составляющей в образцах сорбента до и после тестирования по данным термического анализа

данные позволяют оценить количество привитого материала: весовая доля прививки для исследуемых сорбентов составляет 10-14 %.

Из анализа рис. 4 следует, что содержание органической составляющей в образцах после тестирования колеблется на одном уровне. Образцы сорбента, обработанные в воде и растворе аммиака, теряют около 3-5 % привитой части.

Количество привитой серы и сорбционную ёмкость в сорбции палладия(II) определяли из данных РФС. Так, содержание серы в исходном образце сульфидного сорбента (S-Sorb) на осно-

ве SBA-15 составляет 0,34 ммоль/г, сорбционная ёмкость – 0,35 ммоль/г. Обработка сорбента в различных средах при температурах кипения практически не влияет на содержание серы в образцах, в результате чего сорбент также сохраняет свою сорбционную способность на уровне исходного ~0,35 ммоль/г.

Заключение

Методом прививки синтезированы сульфидные сорбенты на основе SBA-15. Впервые изучено воздействие водных сред при температуре кипения на устойчивость сорбентов на матрице SBA-15 с нанесённым на поверхность 3-(2-гидрокси-3-фенилсульфанил-пропокси)пропилтриметоксисилоном. Исходные материалы (матрица и сорбент на её основе) и материалы, подвергнутые тестированию, были охарактеризованы методами рентгенографии, низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии, термическим анализом и сорбцией палладия(II). Контроль сорбционной способности выполнен методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Установлено, что обработка материала сопровождается растворением компактных неструктурированных частиц силиката, демонстрируя суммарные потери сорбента около 20 % мас., и приводит к незначительным изменениям структурных, текстурных и сорбционных характеристик. Привитый функциональный слой сохраняется. Сульфидные сорбенты стабильны в изученных агрессивных условиях и, как следствие, способны длительное время работать в различных технологических растворах.

Таким образом, в результате нашей работы [7] подобраны условия синтеза сульфидных сорбентов на основе SBA-15, при которых стабильность полученных материалов не уступает известным коммерческим сорбентам с функциональными группами.

Авторы выражают благодарность с.н.с. Л.А. Соловьёву (ИХХТ СО РАН) за съёмку рентгенограмм и А.С. Самойло (СФУ) за проведение термического анализа.

Список литературы

1. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. P. 10834-10843.
2. Zhao D.Y., Feng J. L., Huo Q.S. et.al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science.* 1998. Vol. 279. P. 548-552.
3. Kozlova S.A., Kirik S.D. Post-synthetic activation of silanol covering in the mesostructured silicate materials MCM-41 and SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2010. V. 133. P. 124-133.
4. Sabah El Mourabit, Marie Guillot, Guillaume Toquer et.al. Stability of mesoporous silica under acidic conditions. *RSC Advances.* 2012. Vol. 2. P. 10916-10924.
5. Lidia López Pérez, Ernst R.H. van Eck, Ignacio Melián-Cabrera. On the hydrothermal stability of MCM-41. Evidence of capillary tension-induced effects. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2016. Vol. 220. P. 88-98.
6. Song Mingjuan, Zou Chenglong, Niu Guoxing et.al. Improving the Hydrothermal Stability of Mesoporous Silica SBA-15 by Pre-treatment with $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. *Chinese journal of catalysis.* 2012. Vol. 33(1), P. 140-151.

7. Kozlova S.A., Zaitseva Yu.N. and Kirik S.D. Peculiarities of Functionalization of Mesoporous Silicates MCM-41 and SBA-15 by a Sulfide Modifier. *Glass Physics and Chemistry*. 2014. Vol. 40(1), P. 60-68.
8. Patent 5446182 US. Bruening R.L., Tarbet B.J., Izatt R.M., Bradshaw J.S. Process of removing ions from solutions using a complex with sulfur-containing hydrocarbons also containing electron withdrawing groups bonded to a solid hydrophilic matrix. Publ. Date 29.08.1995.
9. Brunauer S., Emmet P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938. Vol. 60. P. 309.
10. Lowell S., Shields J.E. Powder Surface Area and Porosity: Chapman. 1984. 247 p.
11. Jaroniec M. and Solovyov L.A. Improvement of the Kruk-Jaroniec-Sayari method for pore size analysis of ordered silicas with cylindrical mesopores. *Langmuir*. 2006. Vol. 22(16). P. 6757-6760.
12. Бакулина Д.С., Дударко О.А., Матковский А.К. и др. Адсорбционные свойства кремнеземных сорбентов, содержащих в поверхностном слое остатки карбоновых и аминокарбоновых кислот. *Химия, физика и технология поверхности*. 2011. Т. 2(4), С. 427-431. [Bakulina D.S., Dudarko O.A., Matkovskij A.K. et.al. Adsorption properties of silica sorbents with residues of carboxylic and aminocarboxylic acids onto surface layer. *Chemistry, Physics & Technology of Surface*. 2011. Vol. 2(4), P. 427-431 (in Russ.)].