



Технология ликвидации источников химической опасности

УДК 544.723.212:628.316.12

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18010

Исследование механизмов адсорбции ионов Fe(II) и Cu(II) бентонитом, модифицированным углеродными нанотрубками**О. В. Атаманова✉, Е. И. Тихомирова, А. С. Глубокая, А. А. Подоксенев**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, Россия, e-mail: O_V_Atamanova@mail.ru

Поступила в редакцию: 26.09.2020 г., после доработки: 05.12.2020 г., принята в печать: 16.12.2020 г.

Аннотация – Приведены результаты исследований механизмов адсорбции ионов Fe(II) и Cu(II) на бентоните, модифицированном углеродными нанотрубками (УНТ), при высокотемпературной (550°C) термической обработке. Исследования проведены на трех фракциях модифицированного бентонита Саригюхского месторождения (Республика Армения): мелкая (0,001–0,099 мм), средняя (0,10–0,99 мм) и крупная (1,0–3,5 мм). Экспериментально получены основные адсорбционные характеристики бентонита, модифицированного УНТ, при высокотемпературной термической обработке для каждой из трех фракций по отношению к ионам Fe(II) и Cu(II) в статических условиях. Наилучшие адсорбционные характеристики показала средняя фракция модифицированного бентонита, которые составили для ионов железа (ионов меди): статическая обменная емкость 0,502 (0,36) мг-экв/г, коэффициент межфазного распределения 0,14 (0,13) мг/дм³, степень извлечения 90,1 (87,0)%. Построены изотермы адсорбции, и проведен анализ механизма адсорбции ионов Fe(II) и Cu(II) бентонитом, модифицированным УНТ, в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Брунауэра-Эммета-Теллера. Установлено, что процесс адсорбции ионов Fe(II) на указанном сорбенте наиболее точно описывается в рамках изотермы Ленгмюра, что свидетельствует о преимущественном образовании мономолекулярных слоев адсорбата на поверхности сорбционного материала. Процесс адсорбции ионов Cu(II) на бентоните, модифицированном УНТ, наиболее точно описывается в рамках изотермы Фрейндлиха, что свидетельствует о преимущественном формировании смешанных слоев «адсорбент-адсорбат».

Ключевые слова: адсорбция, модифицированный бентонит, углеродные нанотрубки, ионы железа(II) и меди(II), изотермы адсорбции.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 544.723.212:628.316.12

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18010

Study of mechanisms of Fe(II) and Cu(II) ions adsorption on bentonite modified with carbon nanotubes**Olga V. Atamanova¹✉, Elena I. Tikhomirova¹, Alexandra S. Glubokaya¹, and Artem A. Podoksenov¹**

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia,
e-mail: O.V.Atamanova@mail.ru

Received: September 26, 2020, Revised: December 5, 2020, Accepted: December 16, 2020

Abstract – The results of study of mechanisms of adsorption of $\text{Fe}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ ions on bentonite modified with carbon nanotubes (CNTs) under high-temperature (550°C) heat treatment are presented. The study is carried out using three fractions of modified bentonite of the Sariguykh deposit (Republic of Armenia): small (0.001–0.099 mm), medium (0.10–0.99 mm), and coarse (1.0–3.5 mm) fractions. The main adsorption characteristics of bentonite modified with CNTs have been experimentally obtained during high-temperature heat treatment for each of the three fractions with respect to $\text{Fe}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ ions under static conditions. The best adsorption characteristics are achieved with the medium fraction of the modified bentonite, which are amounted to the following values for the iron (copper) ions, respectively: static exchange capacity 0.502 (0.36) mg-eq/g, interfacial distribution coefficient 0.14 (0.13) mg/dm^3 , and recovery degree 90.1 (87.0)%. Adsorption isotherms have been plotted, and the mechanism of adsorption of $\text{Fe}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ ions by CNT-modified bentonite has been analyzed in the framework of the Langmuir, Freundlich, and Brunauer-Emmett-Teller models. The process of $\text{Fe}(\text{II})$ ions adsorption on this sorbent is found to be most accurately described in terms of the Langmuir isotherm, which indicates the predominant formation of monomolecular adsorbate layers on the surface of the sorption material. The adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ ions on bentonite modified with CNTs is most closely described in terms of the Freundlich isotherm, which indicates the predominant formation of mixed adsorbent-adsorbate layers.

Keywords: adsorption, modified bentonite, carbon nanotubes, iron(II) and copper(II) ions, adsorption isotherms.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема химической безопасности водных сред в настоящее время является одной из самых актуальных в области промышленной экологии. Подавляющее большинство природных водоемов испытывают значительную антропогенную нагрузку со стороны промышленных предприятий, жилых массивов, энергетических и рекреационных комплексов, которые не только потребляют водные ресурсы, но и сбрасывают в природные водоемы сточные воды, далеко не всегда очищенные до требуемых нормативов.

Мониторинг природных водоемов Саратовской области [1], реализованный в 2014–2019 гг., показал, что в большинстве водных объектов в контрольных створах, размещенных за пунктами сброса сточных вод предприятий и жилых массивов, имеются превышения ПДК_{р.х.} органических соединений – производных бензола и некоторых тяжелых металлов. Наиболее часто встречаются превышения в воде ионов железа(II) и меди(II). Установлено, что ионы Fe^{2+} и Cu^{2+} в значительных количествах присутствуют в сточных водах многих производств (машиностроительной, химической, лакокрасочной, легкой, фармацевтической и других отраслей промышленности), откуда и поступают вместе с недостаточно очищенными стоками в природные водоемы. В этой связи следует обратить особое внимание на необходимость повышения качества очистки сточных вод предприятий перечисленных видов производств.

Современные очистные сооружения, обеспечивающие очистку производственных и хозяйственно-бытовых стоков, включают целый комплекс систем и оборудования для обеспечения механической, физико-химической и биологической очистки сточных вод. Однако реализовать полноценный комплекс очистки сточных вод может далеко не каждое производственное предприятие ввиду значительных финансовых затрат на материалы и оборудование. Поэтому при выборе схемы очистных сооружений в каждом конкретном случае необходимо обосновывать не только состав узлов сооружений, но и применять наиболее эффективные конструкции.

Остановившись более подробно на физико-химических методах очистки сточных вод, следует отметить, что в последнее время особую популярность завоевали адсорбционные методы очистки воды [2, 3]. В качестве сорбционных материалов в настоящее время используют как природные, так и синтетические материалы [4]. Особой популярностью среди существующих адсорбентов пользуются бентониты, которые являются дешевыми и доступными материалами [5]. Для повышения адсорбционной способности бентонитов их подвергают разным способам модификации (обжиг, химическая модификация и др.). Известны способы модифицирования природного бентонита углеродными нанотрубками с последующей термообработкой [6, 7]. Опыт показал [8], что одной из наиболее продуктивных модификаций природного бентонита углеродными нанотрубками с последующим обжигом является модификация, выполненная при температуре 550°C.

Данное исследование проведено для обоснования целесообразности использования сорбционных материалов на основе бентонита, модифицированного углеродными нанотрубками, для очистки водных сред от ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} . Целью исследования было определение характеристик эффективности адсорбции указанных ионов в статических условиях и изучение механизма их адсорбции на модифицированном бентоните.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись модельные водные растворы соединений $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, содержащие ионы Fe^{2+} и Cu^{2+} в концентрациях 10–800 мг/дм³. Для приготовления растворов применялись медь сернокислая(II), 5-водная, ХЧ и железо сернокисл. (II), 7-водное, ХЧ (ОАО «Буйский химический завод», Россия). Также объектом исследования являлся сорбционный материал, представляющий собой бентонит Саригюхского месторождения (Республика Армения), модифицированный углеродными нанотрубками при высокотемпературной (550°C) термической обработке. Состав исходного Саригюхского бентонита представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав Саригюхского бентонита

Table 1. Chemical composition of Sarigyukhsky bentonite

Химическое соединение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O
Доля, %	65,86	9,98	7,57	0,43	0,46	0,91	0,49	0,04	2,32	1,75

Сорбционный материал состоял из бентонита, модифицированного углеродными нанотрубками (УНТ) при соотношении бентонит : УНТ = 100 : 0,02 (УНТ составляет 0,02% по отношению к бентониту по массе), при этом исходный бентонит просушивали в СВЧ-поле мощностью 600 Вт в течение 5–7 мин, что приводило к снижению влажности до 5% и измельчению субстрата до размера частиц не крупнее 5 мкм, далее гранулы из бентонита формовали путем вихревой окатки (до требуемого размера фракции гранул) в емкости гранулятора-смесителя типа ОВП при постепенном добавлении смачивателя 10–20 мл/мин, после чего гранулы бентонита проходили термическую обработку в течение 2 ч при температуре 550°C в инертной бескислородной среде [9]. Смачиватель для приготовления бентонитовых гранул имел состав – вода : УНТ = 100 : 0,04 (УНТ составляет 0,04% от объема воды), который готовился в ультразвуковой ванне при интенсивности ультразвукового излучения 2,5 Вт/см² при постепенном добавлении в дистиллированную воду УНТ.

К исследованиям были приняты три фракции гранул модифицированного бентонита. Размер гранул бентонита, модифицированного углеродными нанотрубками, составлял: мелкая фракция – 0,001–0,099 мм; средняя фракция – 0,10–0,99 мм; крупная фракция – 1,0–3,5 мм.

В качестве основного метода исследования был использован метод фотометрии, реализованный при помощи спектрофотометра ПЭ-6100УФ (изготовитель Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd, Китай), с последующей статистической обработкой результатов.

Содержание железа в пробах определяли согласно ПНД Ф 14.1:2.50-96 [9] и ГОСТ 4011-72 [11]. Метод основан на реакции ионов железа в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой с образованием комплексного соединения, окрашенного в желтый цвет. Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации железа, измеряли при длине волны 430 нм.

Содержание ионов меди в пробах определяли согласно ПНД Ф 14.1:2:4.48-96 [12]. При этом основной стандартный раствор приготавливали путем растворения 24,20 г $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, взвешенного с погрешностью 0,02 г, в 1000 см³ дистиллированной воды.

Статистическая обработка результатов экспериментов выполнена с помощью пакета программ Statistica for Windows 6.0 по известным методикам с учетом критериев Стьюдента и Фишера.

Лабораторно-аналитические исследования проводились на базе Научно-образовательного центра «Промышленная экология» кафедры экологии СГТУ имени Гагарина Ю.А., а также в аккредитованной испытательной лаборатории «ЭкоОС» СГТУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка параметров эффективности адсорбции проводилась путем установления равновесных концентраций C_p ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} . В каждом

эксперименте равновесная концентрация определялась по установившимся значениям концентрации исследуемых веществ во времени.

Величину адсорбции рассчитывали по формуле:

$$\Gamma_i = \frac{(C_{0i} - C_{pi}) \cdot V}{m}, \text{ мг/г}, \quad (1)$$

где C_{0i} – исходная концентрация ионов металла в растворе, C_{pi} – равновесная концентрация ионов металла в растворе (мг/дм³); V – объем раствора (дм³); m – масса навески бентонита (г).

По результатам лабораторного эксперимента адсорбции изучаемых металлов на модифицированном бентоните были построены изотермы адсорбции ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} от их равновесной концентрации C_p в растворе.

Полученные экспериментальные значения C_p – равновесной концентрации ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} в растворе при разных равновесных концентрациях раствора представлены на рисунках 1 и 2.

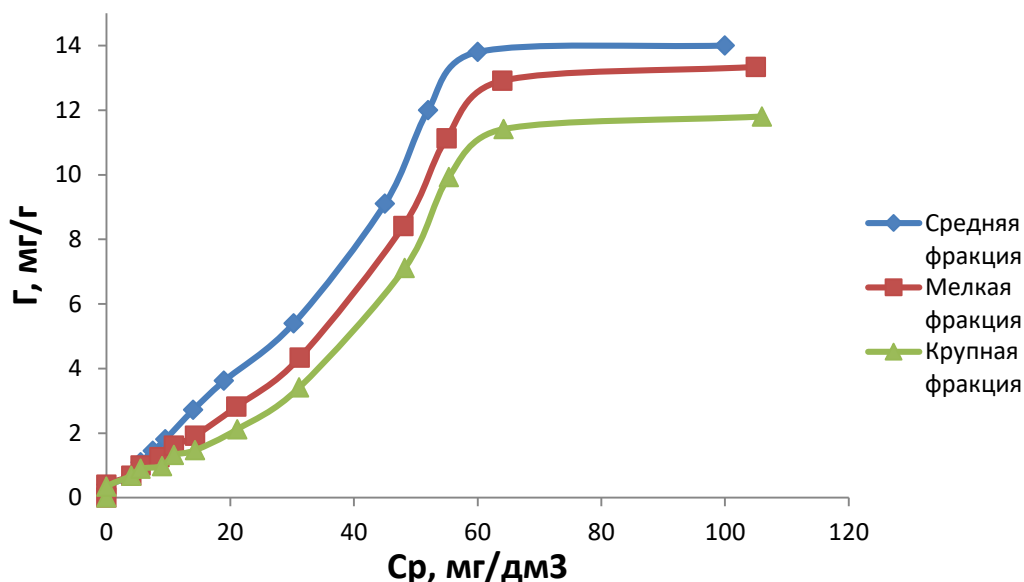


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов Fe^{2+} в зависимости от их равновесных концентраций C_p на бентоните, модифицированном УНТ, в статических условиях.

Fig. 1. Adsorption isotherms for Fe^{2+} ions depending on equilibrium concentrations C_p on bentonite modified with carbon nanotubes under static conditions.

Статическая обменная емкость COE (мг-экв/г) в соответствии с уравнением (1) равна $\text{COE} = \Gamma_{\infty}$. Здесь Γ_{∞} является предельным значением величины адсорбции и выражается в мг-экв/г [13, 14]. COE (мг-экв/г) рассчитывали по формуле (2):

$$\text{COE} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

где C_0 – исходная концентрация ионов исследуемых металлов в водном растворе, C_p – равновесная концентрация ионов металлов в растворе (мг-экв/л), соответствующая содержанию ионов исследуемых металлов в водном растворе

по завершении процесса адсорбции; V – объем раствора (л), m – масса навески сорбционного материала (г).

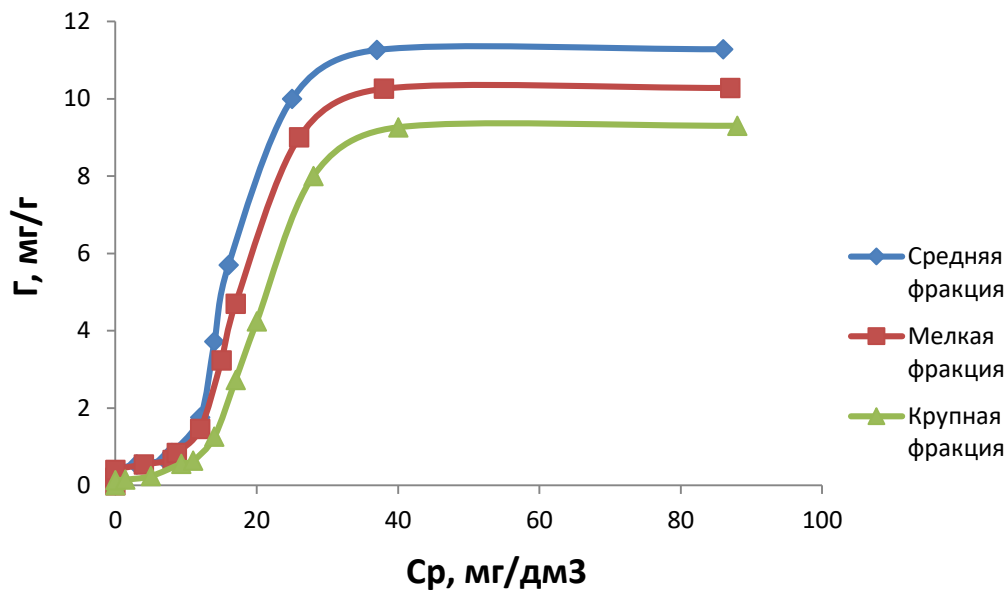


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} в зависимости от равновесных концентраций C_p на бентоните, модифицированном УНТ, в статических условиях.

Fig. 2. Adsorption isotherms for Cu^{2+} ions depending on equilibrium concentrations C_p on bentonite modified with carbon nanotubes under static conditions.

Для определения коэффициента межфазного распределения K_d (мг/дм³) ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} между фазой сорбционного материала и водной фазой использовалась формула:

$$K_d = \frac{COE}{C_p}. \quad (3)$$

Степень адсорбционного извлечения S (%) ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} на изучаемом сорбционном материале определялась по формуле:

$$S = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\%. \quad (4)$$

Значения COE , K_d и S для адсорбции ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} на исследуемом сорбционном материале приведены в таблице 2.

Анализ механизмов адсорбции ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} на изучаемых сорбционных материалах проводили в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Брунауэра-Эммета-Теллера, что позволило сделать вывод о виде механизма адсорбции применительно к рассматриваемой системе. Изучение механизмов адсорбции проводилось на бентоните, модифицированном УНТ, средней фракции гранул, который на предыдущем этапе исследования показал наилучший результат.

Таблица 2. Характеристики эффективности адсорбции Fe^{2+} и Cu^{2+} на бентоните, модифицированном углеродными нанотрубками

Table 2. Characteristics of adsorption efficiency of Fe^{2+} and Cu^{2+} on bentonite modified with carbon nanotubes

Адсорбированный ион	Фракция сорбционного материала	COE , мг-экв/г	K_d , $\text{дм}^3/\text{г}$	S , %
Fe^{2+}	мелкая	$0,496 \pm 0,016$	$0,1320 \pm 0,0041$	$86,9 \pm 4,3$
	средняя	$0,502 \pm 0,012$	$0,1400 \pm 0,0130$	$90,1 \pm 4,5$
	крупная	$0,495 \pm 0,007$	$0,1307 \pm 0,0230$	$86,7 \pm 4,2$
Cu^{2+}	мелкая	$0,354 \pm 0,011$	$0,1290 \pm 0,0190$	$86,6 \pm 5,3$
	средняя	$0,360 \pm 0,021$	$0,1311 \pm 0,0020$	$87,0 \pm 5,1$
	крупная	$0,353 \pm 0,046$	$0,1270 \pm 0,0140$	$86,4 \pm 7,2$

В основе построения изотермы Ленгмюра лежат следующие допущения:

а) во всех активных центрах однородной поверхности адсорбента имеет место равная энергия и энтальпия сорбции;

б) адсорбированные молекулы, образующие мономолекулярный слой, не взаимодействуют между собой.

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра записывается в виде:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_L C_p}{1 + K_L C_p}, \quad (5)$$

где K_L – константа равновесия адсорбции Ленгмюра ($\text{дм}^3/\text{мг}$); C_p – равновесная концентрация катионов загрязняющих веществ в растворе ($\text{мг}/\text{дм}^3$).

Таким образом, величина сорбционной емкости Γ_{∞} может быть выражена:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{b}, \quad (6)$$

Константа равновесия адсорбции Ленгмюра K_L определяется по зависимости [15, 16]:

$$K_L = \frac{b}{k}, \quad (7)$$

Изотермы адсорбции ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} на бентоните, модифицированном УНТ, в линеаризованной по Ленгмюру форме приведены на рисунках 3 и 4.

В соответствии с моделью адсорбции Фрейндлиха изотерму адсорбции можно представить в следующем виде:

$$\lg \Gamma = \frac{1}{n} C_p + \lg K_F. \quad (8)$$

Составляющие уравнения (8) определяем по зависимостям:

$$n = \frac{1}{k}, \quad (9)$$

$$K_F = 10^b, \quad (10)$$

где k – угловой коэффициент линейного уравнения; b – ордината линейного уравнения (8), когда $C_p = 0$.

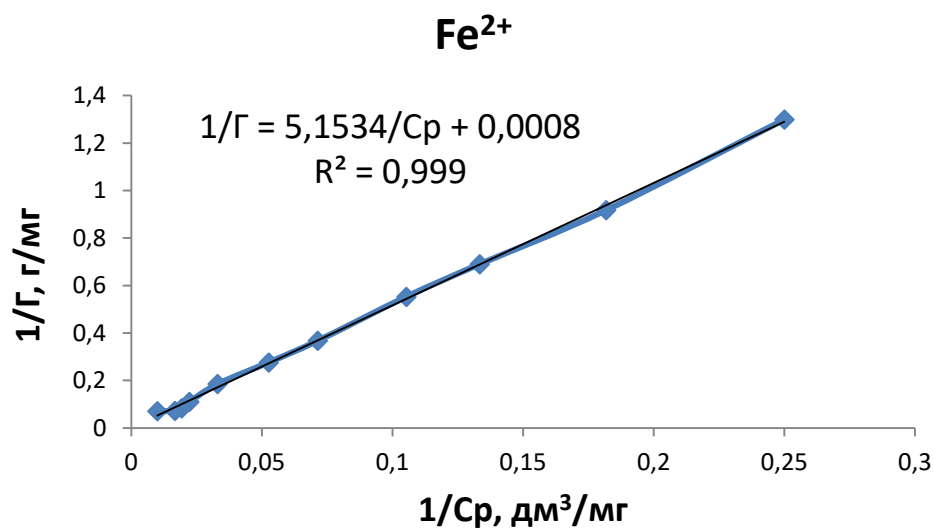


Рис. 3. Изотерма адсорбции ионов Fe^{2+} на бентоните, модифицированном УНТ, в линеаризованной по Ленгмюру форме.

Fig. 3. Adsorption isotherm for Fe^{2+} ions on bentonite modified with carbon nanotubes, in the form linearized according to Langmuir.

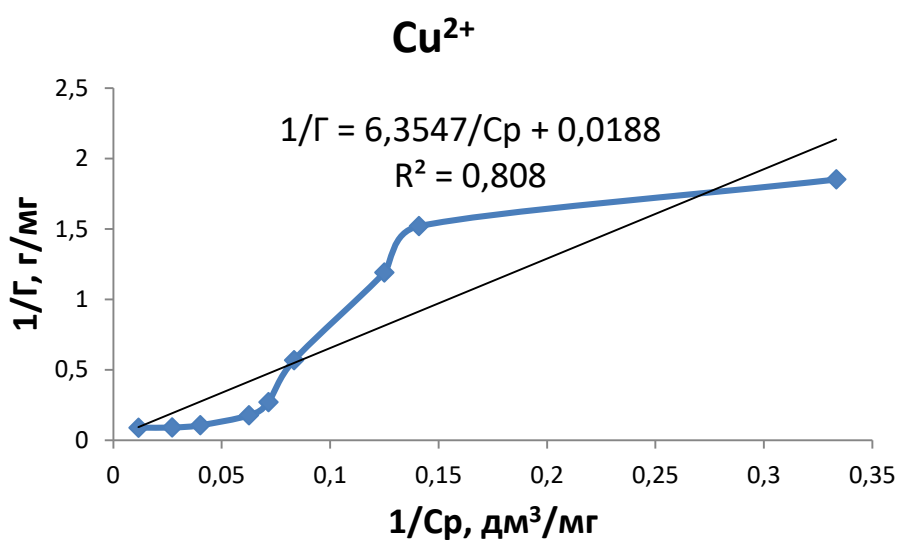


Рис. 4. Изотерма адсорбции ионов Cu^{2+} на бентоните, модифицированном УНТ, в линеаризованной по Ленгмюру форме.

Fig. 4. Adsorption isotherm for Cu^{2+} ions on bentonite modified with carbon nanotubes, in the form linearized according to Langmuir.

Изотермы адсорбции ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} на бентоните, модифицированном УНТ, в линеаризованной по Фрейндлиху форме представлены на рис. 5 и 6.

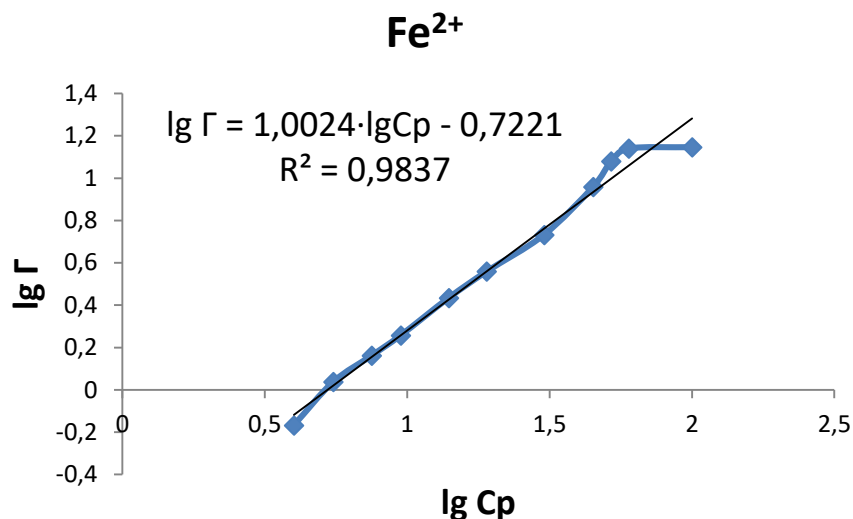


Рис. 5. Изотерма адсорбции ионов Fe²⁺ на бентоните, модифицированном УНТ, в линеаризованной по Фрейндлиху форме.

Fig. 5. Adsorption isotherm for Fe²⁺ ions on bentonite modified with carbon nanotubes, in the form linearized according to Freundlich.

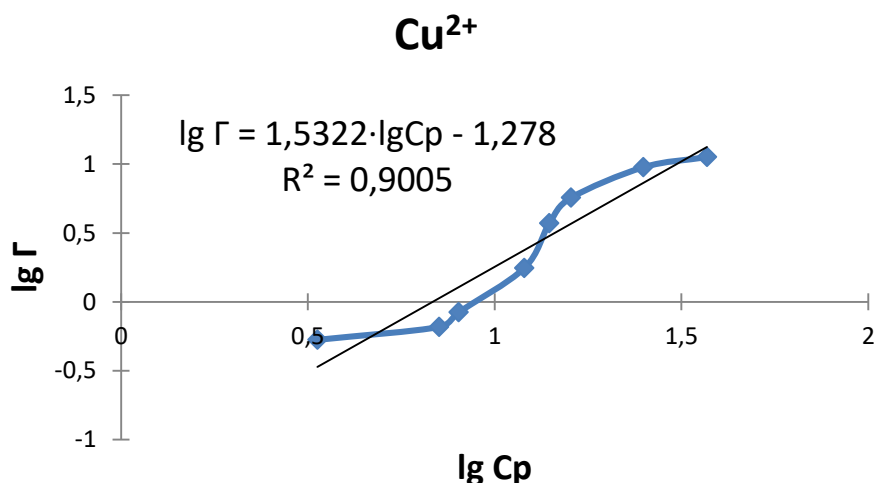


Рис. 6. Изотерма адсорбции ионов Cu²⁺ на бентоните, модифицированном УНТ, в линеаризованной по Фрейндлиху форме.

Fig. 6. Adsorption isotherm for Cu²⁺ ions on bentonite modified with carbon nanotubes, in the form linearized according to Freundlich.

Построение изотерм адсорбции ионов Fe²⁺ и Cu²⁺ на бентоните, модифицированном УНТ, линеаризованных в соответствии с моделью Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) показало неприемлемость использования данной модели ($R^2 = 0,12$). Аналогичная картина наблюдалась при изучении механизмов адсорбции ароматических соединений и фенолов [17–19].

Расчетные данные по моделям адсорбции ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} на бентоните, модифицированном УНТ, в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха отражены в таблице 3.

Таблица 3. Данные по адсорбции ионов Fe^{2+} и Cu^{2+}
Table 3. Characteristics of the adsorption of Fe^{2+} and Cu^{2+} ions

Изотермы Ленгмюра				
Адсорбированный ион	уравнение	K_L , dm^3/mg	Γ_{∞} , mg/g	R^2
Fe^{2+}	$1/\Gamma = 5,1534/C_p + 0,0008$	0,0002	1250,00	0,9990
Cu^{2+}	$1/\Gamma = 6,3547/C_p + 0,0188$	0,0030	53,1915	0,8080
Изотермы Фрейндлиха				
Адсорбированный ион	уравнение	K_F , $(mg/g) \cdot (dm^3/mg)^{1/n}$	n	R^2
Fe^{2+}	$\lg \Gamma = 1,0024 \cdot \lg C_p - 0,7221$	0,1896	0,9976	0,9837
Cu^{2+}	$\lg \Gamma = 1,5322 \cdot \lg C_p - 1,2780$	0,0527	0,6527	0,9005

Анализ полученных изотерм адсорбции ионов Fe^{2+} на изучаемом сорбционном материале показал некоторое преимущество варианта описания процесса адсорбции в рамках изотермы Ленгмюра. Анализ изотерм адсорбции ионов Cu^{2+} на бентоните, модифицированном УНТ, показал явное преимущество варианта описания процесса адсорбции в рамках изотермы Фрейндлиха.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установленные параметры эффективности взаимодействия катионов Fe^{2+} и Cu^{2+} с бентонитом, модифицированным УНТ, в статических условиях (статическая обменная емкость, коэффициент межфазного разделения и степень извлечения ионов) показали, что статическая обменная емкость этой модификации бентонита по отношению к ионам Fe^{2+} и Cu^{2+} снижается в ряду: $Fe^{2+} > Cu^{2+}$. Это, по-видимому, объясняется уменьшением стерических и энергетических факторов активности адсорбционных центров бентонита, модифицированного углеродными нанотрубками, по отношению к ионам Fe^{2+} и Cu^{2+} в данном ряду. Кроме того, установлено, что наилучшими характеристиками эффективности адсорбции обладает средняя фракция модифицированного бентонита (размеры частиц 0,10–0,99 мм) по сравнению с мелкой и крупной фракциями.

Анализ изотерм адсорбции ионов Fe^{2+} на бентоните, модифицированном УНТ, в статических условиях показал, что процесс адсорбции ионов Fe^{2+} наиболее точно описывается в рамках изотермы Ленгмюра, что, вероятно, свидетельствует о преимущественном образовании мономолекулярных слоев адсорбата на поверхности сорбционного материала в процессе адсорбции, при этом энергия адсорбции равномерно распределяется по поверхности контакта «адсорбент-адсорбат».

Анализ изотерм адсорбции ионов Cu^{2+} на бентоните, модифицированном УНТ, в статических условиях показал, что процесс адсорбции ионов Cu^{2+}

наиболее точно описывается в рамках изотермы Фрейндлиха. Это может свидетельствовать о том, что в данном случае преимущественно формируются смешанные слои «адсорбент-адсорбат».

Список литературы:

1. Истрашкина М.В., Атаманова О.В. (2019). *Результаты мониторинга открытых водоемов Саратовской области. В кн. Экологические проблемы промышленных городов. Сб. науч. трудов по материалам 9-й Международной научно-практической конференции.* Саратов: СГТУ имени Гагарина Ю.А., с. 138 - 141.
2. Pandey S. (2017). A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 241(9), 1091 - 1113. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.115>
3. Prabhu P.P., Prabhu B. (2018). A review on removal of heavy metal ions from waste water using natural/modified bentonite. *MATEC Web Conf.*, 144, 02021. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814402021>
4. Bourg I.C., Bourg A.C.M., Sposito G. (2003). Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: a critical review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 61(1-4), 293 - 302. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00128-6](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00128-6)
5. Pandey S., Ramontja J. (2016). Recent modifications of bentonite clay for adsorption applications. *Focus on Medical Sciences Journal*, 2(4), 1 - 10. DOI: [10.21859/focsci-020455](https://doi.org/10.21859/focsci-020455)
6. Mohammed I.M., Baytak S. (2016). Synthesis of bentonite-carbon nanotube nanocomposite and its adsorption of rhodamine dye from water. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 41, 4775 - 4785. <https://doi.org/10.1007/s13369-016-2190-7>
7. Kurnosov D., Burakov A., Burakova I. (2019). Development of a bentonite clay/carbon nanotubes composite for liquid-phase adsorption. *Materials today: Proceedings*, 11(1), 398 - 403. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.01.003>
8. Атаманова О.В., Тихомирова Е.И., Касымбеков Ж.К., Подоксенов А.А. (2020). Повышение сорбционной способности модифицированного бентонита при очистке сточных вод путем его активации. *Вода и экология: проблемы и решения*, 1(81), 3 - 12. DOI: [10.23968/2305-3488.2020.25.1.3-12](https://doi.org/10.23968/2305-3488.2020.25.1.3-12)
9. Заявка на патент № 2020129510 РФ от 07.09.2020 (Кошелев А.В., Атаманова О.В., Тихомирова Е.И., Скиданов Е.В., Подоксенов А.А.).
10. ПНД Ф 14.1:2.50-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой.
11. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.
12. ПНД Ф 14.1:2.4.48-96. Методика измерений массовой концентрации ионов меди в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом.
13. Зеленцов В.И., Дацко Т.Я. (2012). Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксиалюминия-фтор. *Электронная обработка материалов*, 48(6), 65 - 73.
14. Kosarev A.V., Stoudentsov V.N., Budyak D.K. (2014). Adsorption efficiency for adsorption of a series of oligomer resins on reinforcing yarns. *Fibre Chemistry*, 45(6), 372 - 375. <https://doi.org/10.1007/s10692-014-9544-2>
15. Simon J.M., Inzoli I., Bedeaux D., Kjelstrup S. (2007). Numerical evidence for a thermal driving force during adsorption of butane in silicalite. *Molecular Simulation*, 33(9-10), 839 - 841. <https://doi.org/10.1080/08927020701370620>
16. Hameed B.H., Rahman A.A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 576-581. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028>

17. Gogate P.R. (2008). Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(1), 1 - 15. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.04.007>
18. Nasyrov I.A., Mavrin G.V., Fazullin D.D., Shaikhiev I.G. (2019). Investigation of the influence of ultrasonic treatment on the sorption properties of the pyrolysis product of wood waste. *Journal of Physics: Conference Series*, 1347, 012080. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1347/1/012080>
19. Атаманова О.В., Тихомирова Е.И., Истрашкина М.В., Подоксенов А.А. (2020). Изучение механизма адсорбции *n*-динитробензола модифицированными бентонитами при водоочистке в статических условиях. *Вода и экология: проблемы и решения*, 2(82), 3 - 11. DOI: [10.23968/2305-3488.2020.25.2.3-11](https://doi.org/10.23968/2305-3488.2020.25.2.3-11)

References:

1. Istrashkina, M.V., & Atamanova, O.V. (2019). *Results of monitoring of open water bodies of the Saratov region. In: Environmental problems of industrial cities. Proceedings of 9th International Scientific and Practical Conference. Saratov: Yuri Gagarin STU of Saratov*, pp. 138 - 141 (in Russ).
2. Pandey, S. (2017). A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 241(9), 1091 - 1113. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.115>
3. Prabhu, P.P., & Prabhu, B. (2018). A review on removal of heavy metal ions from waste water using natural/modified bentonite. *MATEC Web Conf.*, 144, 02021. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814402021>
4. Bourg, I.C., Bourg, A.C.M., & Sposito, G. (2003). Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: a critical review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 61(1-4), 293 - 302. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00128-6](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00128-6)
5. Pandey, S., & Ramontja, J. (2016). Recent modifications of bentonite clay for adsorption applications. *Focus on Medical Sciences Journal*, 2(4), 1 - 10. DOI: [10.21859/focsci-020455](https://doi.org/10.21859/focsci-020455)
6. Mohammed, I.M., & Baytak, S. (2016). Synthesis of bentonite-carbon nanotube nanocomposite and its adsorption of rhodamine dye from water. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 41, 4775 - 4785. <https://doi.org/10.1007/s13369-016-2190-7>
7. Kurnosov, D., Burakov, A., & Burakova, I. (2019). Development of a bentonite clay/carbon nanotubes composite for liquid-phase adsorption. *Materials today: Proceedings*, 11(1), 398 - 403. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.01.003>
8. Atamanova, O.V., Tikhomirova, E.I., Kasymbekov, Zh.K., & Podoksenov, A.A. (2020). Improving the sorption ability of modified bentonite during wastewater treatment by means of its activation. *Voda i ekologiya: Problemy i resheniya = Water and Ecology: Problems and Solutions*, 1(81), 3 - 12 (in Russ.). DOI: [10.23968/2305-3488.2020.25.1.3-12](https://doi.org/10.23968/2305-3488.2020.25.1.3-12)
9. Patent Application № 2020129510, Russian Federation, 07.09.2020 (A.V. Koshelev, O.V. Atamanova, E.I. Tikhomirova, E.V. Skidanov, A.A. Podoksenov).
10. PNDF (Federal environmental regulation) 14.1: 2.50-96. Method for measuring mass concentration of total iron in natural and waste waters by photometric method with sulfosalicylic acid (in Russ.).
11. GOST (State Standard) 4011-72. Drinking water. Methods for measuring mass concentration of total iron (in Russ.).
12. PNDF (Federal environmental regulation) 14.1: 2: 4.48-96. Method for measuring mass concentration of copper ions in drinking, surface and waste waters by photometric method (in Russ.).
13. Zelentsov, V.I., & Datsko, T.Ya. (2012). Application of adsorption models to describe equilibrium in the aluminum oxyhydroxide-fluorine system. *Elektronnaya obrabotka materialov = Electronic Materials Processing*, 48 (6), 65 - 73 (in Russ.).

14. Kosarev, A.V., Stoudentsov, V.N., & Budyak, D.K. (2014). Adsorption efficiency for adsorption of a series of oligomer resins on reinforcing yarns. *Fibre Chemistry*, 45(6), 372 - 375. <https://doi.org/10.1007/s10692-014-9544-2>
15. Simon, J.M., Inzoli, I., Bedeaux, D., & Kjellström, S. (2007). Numerical evidence for a thermal driving force during adsorption of butane in silicalite. *Molecular Simulation*, 33(9-10), 839 - 841. <https://doi.org/10.1080/08927020701370620>
16. Hameed, B.H., & Rahman, A.A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 576-581. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028>
17. Gogate, P.R. (2008). Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(1), 1 - 15. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.04.007>
18. Nasyrov, I.A., Mavrin, G.V., Fazullin, D.D., & Shaikhiev, I.G. (2019). Investigation of the influence of ultrasonic treatment on the sorption properties of the pyrolysis product of wood waste. *Journal of Physics: Conference Series*, 1347, 012080. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1347/1/012080>
19. Atamanova, O.V., Tikhomirova, E.I., Istrashkina, M.V., & Podoksenov, A.A. (2020). Study of mechanism of *p*-dinitrobenzene adsorption by modified bentonites when water purification in static conditions. *Voda i ekologiya: Problemy i resheniya = Water and Ecology: Problems and Solutions*, 2(82), 3 - 11 (in Russ). DOI: [10.23968/2305-3488.2020.25.2.3-11](https://doi.org/10.23968/2305-3488.2020.25.2.3-11)