

ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ АММОНИЯ

© Т. Г. Короткова, А. М. Заколюкина, С. А. Бушумов

Кубанский государственный технологический университет,
350072, г. Краснодар, ул. Московская, д. 2
E-mail: korotkova1964@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 июня 2024 г.
После доработки 27 декабря 2024 г.
Принята к публикации 27 декабря 2024 г.

Экспериментально исследовано термодинамическое равновесие физической сорбции в системе ионы аммония–сорбент серии модельных растворов с содержанием ионов аммония 5, 20, 30, 50, 100, 200 и 300 мг·дм⁻³ при дозе сорбента в количестве 5 г на 50 см³ модельного раствора. В качестве сорбента исследованы золошлаковые отходы предприятий теплоэнергетики, высушенные и прокаленные при 600°C в течение 30 мин. Обработка экспериментальных данных проведена на основе двухпараметрических изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Еловича и трехпараметрических изотерм адсорбции Редлиха–Петерсона и Ленгмюра–Фрейндлиха. Константы изотерм адсорбции определены методом линеаризации. Наиболее адекватное описание между равновесными значениями величины адсорбции и концентрацией ионов аммония в растворе после сорбции получено по изотерме Темкина. Проведено сравнение экспериментальных данных и расчетных значений коэффициента распределения K_d (константы фазового равновесия). Установлено, что расчетная кривая по изотерме Темкина имеет максимум при малых концентрациях адсорбтива в растворе, выявленный экспериментально. Сделан вывод, что прокаленный сорбент характеризуется мономолекулярной адсорбцией. Определены оптимальные соотношения между начальной концентрацией ионов аммония в растворе и массой адсорбента для максимального извлечения поллютанта.

Ключевые слова: коэффициент распределения; ионы аммония; сорбент; золошлаковые отходы теплоэнергетики; изотермы адсорбции

DOI: 10.31857/S0044461824110069; EDN: PFLETH

Наличие ионов аммония в водных объектах рыбохозяйственного значения, превышающих предельно допустимую концентрацию¹ 0.5 мг·дм⁻³, приводит к

¹ Приказ Минсельхоза России от 13 декабря 2016 г. № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (с изменениями на 10 марта 2020 г.)».

увеличению в них количества патогенных микроорганизмов. Появление NH_4^+ -иона в большинстве случаев связано со сбросом неочищенных или частично очищенных бытовых стоков, связанных с незаконной врезкой в систему ливневой канализации [1], либо с близостью полигонов опасных отходов [2].

Одним из перспективных методов очистки вод от ионов аммония является адсорбционный. В качестве адсорбентов используют минеральные природные

цеолиты [3, 4] и отходы производства в нативном или модифицированном виде [5–7]. Так, применение низинного осокового торфа и ивы показало высокую способность связывания ионов аммония до 96% [5]. В работе [6] при тестировании отхода, образующегося в процессе производства бумаги (шлам бумажной фабрики), показатель эффективности удаления аммония из сбросной воды установки анаэробного сбраживания методом химического осаждения составил 97%. В обзоре [7] приведены сведения по очистке воды от аммония другими отходами различных отраслей промышленности: летучей золой, измельченным гранулированным доменным шлаком, скорлупой кокосовых орехов, отходами чая и кофе, рисовой шелухой, дробленным бетоном, отходами каменной кладки и древесными отходами.

Перспективным сырьем являются золошлаковые отходы (ЗШО) предприятий теплоэнергетики, накопленные в огромном количестве на золоотвалах по схеме гидрозолоудаления. При этом утилизация ЗШО в Российской Федерации составляет порядка 8% [8].

Нормы радиационной безопасности СанПиН 2.6.1.2523–09 (НРП-99/2009) в России ограничивают только применение ЗШО в сфере строительства, в то время как сырье (уголь) по радиационному признаку не нормируется.

В работе [9] авторы изучали свойства ЗШО Хабаровской ТЭЦ-3, в том числе удельную активность присутствующих в них естественных радионуклидов (ЕРН) — ^{40}K , ^{232}Th , ^{226}Ra . Результаты исследований показали значения удельной активности ЕРН в ЗШО на золоотвале в следующих пределах: ^{40}K — от 124.7 до $403.5 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$, ^{226}Ra — от 21.8 до $81.75 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$, ^{232}Th — от 25.65 до $105.10 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$. Такой разброс авторы объясняют неравномерным распределением по горизонтам на золоотвале. Удельная эффективная активность $A_{\text{эф}}$ естественных радионуклидов (ЕРН) изменяется от 66.00 до $253.73 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$, что не превышает требований норм радиационной безопасности НРБ-99/2009 для строительных материалов I класса ($A_{\text{эф}} \leq 370 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$).

Авторы [10] приводят сведения об уровне радиоактивности исследованных проб для зол углей Гусинноозерской ГРЭС ($A_{\text{эф}} = 279.08 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$), что также ниже $370 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$, и делают вывод о возможности использования их для производства легких бетонов, безобжигового и обжигового зольного гравия, аглопоритовых гравия и щебня, глинозольного кирпича и керамзита. Однако для зол Улан-Баторской ТЭЦ-4, работающей на углях месторождения Шивээ-Овоо, $A_{\text{эф}} = 412.95 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$, а для зол котлов, работающих на углях месторождения Багануур,

$A_{\text{эф}} = 572.99 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$, что приводит к ограничению их использования в строительной отрасли.

В работе [11] изучена суммарная удельная активность ЕРН в ЗШО, образующихся на Новочеркасской ГРЭС, с учетом их биологического воздействия на организм человека, согласно ГОСТ 30108–94. По результатам радиологического анализа установлено, что исследованные образцы ЗШО относятся, согласно СанПиН 2.6.1.2523–09, к I классу строительных материалов ($A_{\text{эф}} \leq 370 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$) и являются пригодными для любых видов строительства.

Нами разработан сорбент из ЗШО Новочеркасской ГРЭС (г. Новочеркасск, Ростовская область), накопленных на золоотвале по схеме гидрозолоудаления. Количественным химическим анализом и биотестированием установлено, что данный отход отвечает V классу опасности. Химический состав золошлака, отобранного на 3-й секции золоотвала Новочеркасской ГРЭС, составил ($\text{мг} \cdot \text{кг}^{-1}$): кадмий < 0.1 , медь 13.3 ± 3.3 , ртуть < 0.1 , никель < 0.5 , свинец 6.4 ± 1.6 , цинк < 1.0 , кобальт < 0.5 , железо 662 ± 166 , марганец 450 ± 113 , мышьяк < 0.1 , селен < 0.1 , сурьма < 1.0 , висмут < 1.0 , кальций $58\,300 \pm 14\,575$, алюминий 22.2 ± 5.6 . Содержание кремния диоксида составило 23.1%, влажность — 60.3% [12]. Путем высушивания и прокаливания ЗШО при 600°C в течение 30 мин получен сорбент, который назван прокаленным. Определены физико-химические показатели прокаленного сорбента: насыпная плотность — $0.666 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, зольность — 99.5%, суммарный объем пор — $0.506 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, истираемость — 8.5%, влажность — менее 1%. Гранулометрическим анализом получено, что 95.2% массы прокаленного сорбента приходится на фракцию от 0.25 до 0.5 мм [13]. Изучено адсорбционное равновесие при физической сорбции в системе ионы аммония–прокаленный сорбент при дозе сорбента 1 г на 50 см^3 модельного раствора для исходной концентрации ионов аммония от 5 до $300 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Полученные экспериментальные данные обработаны изотермами адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Максимальное значение сорбционной емкости составило порядка $1.13 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ [14].

Важным параметром физической адсорбции при термодинамическом равновесии является коэффициент распределения K_d , который рассматривают в качестве меры адсорбируемости компонента. Коэффициент распределения K_d при физической адсорбции, называемый также константой фазового равновесия, или константой равновесия (ГОСТ 32630–2014), представляет собой отношение равновесной величины адсорбции A_e к равновесной

концентрации адсорбтива в растворе после сорбции c_e и является функцией температуры, давления и состава равновесных фаз. Исследования зависимости коэффициента распределения K_d от начальной концентрации адсорбтива в растворе c_0 в виде функции $K_d = f(c_0)$ в литературе ограничены.

Анализ изменения K_d никеля на аллювиальной почве ядерного хранилища Анарак в Иране для трех различных начальных концентраций никеля в растворе проведен в работе [15] и построена зависимость $K_d = f(c_0)$. Показано, что с ростом c_0 коэффициент распределения K_d снижается.

В литературных источниках приводятся экспериментальные данные в системе ионы аммония–сорбент по изменению K_d от температуры T при фиксированных значениях pH, c_0 , массы сорбента m и объема исходного раствора V [16, 17]. Нам не удалось обнаружить исследования зависимости $K_d = f(c_0)$ для данной системы.

Цель работы — изучение возможности использования сорбента на основе золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики для удаления ионов аммония из производственных сточных вод и исследование сорбционного равновесия на основе двух- и трехпараметрических изотерм адсорбции в термодинамических условиях.

Экспериментальная часть

Для выявления соответствия золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС нормам радиационной безопасности проведен радиологический анализ образцов ЗШО в испытательном лабораторном центре ООО «РусИнтеКо» (г. Краснодар).

Удельную эффективную активность $A_{эф}$ (Бк·кг⁻¹) естественных радионуклидов вычисляли согласно ГОСТ 30108–94 по выражению

$$A_{эф} = A_{Ra} + 1.31A_{Th} + 0.085A_K, \quad (1)$$

где A_{Ra} , A_{Th} , A_K — удельные активности радия, тория, калия соответственно (Бк·кг⁻¹).

Для изучения адсорбции ионов аммония были приготовлены серии модельных растворов с содержанием ионов аммония 5, 20, 30, 50, 100, 200 и 300 мг·дм⁻³ путем растворения точной навески аммония хлористого квалификации х.ч. по ГОСТ 3773–72 в фиксированном объеме дистиллированной воды. В модельные растворы объемом 50 см³ помещали образец прокаленного сорбента в количестве ~5 г. Емкость с раствором устанавливали на магнитную мешалку. Раствор перемешивали на частоте вращения

перемешивающего устройства 200 об·мин⁻¹ в течение 180 мин при pH 7 и температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$, после чего суспензию фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» и раствор анализировали на содержание NH_4^+ -иона. Результаты экспериментальных исследований приведены в табл. 1. Значение pH раствора, частота вращения перемешивающего устройства и продолжительность сорбции были приняты по результатам оптимизации ранее выполненных исследований сорбента в количестве 1 г [14].

Содержание ионов аммония в растворах определяли по утвержденным в РФ методикам в аккредитованной в национальной системе аккредитации аналитической лаборатории ООО «Аналитическая лаборатория Кубани».

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов аммония основан на взаимодействии аммоний-ионов с тетраиодомеркуратом калия в щелочной среде (реактив Несслера) с образованием коричневой, нерастворимой в воде соли основания Миллона, переходящей в коллоидную форму при малых содержаниях аммоний-ионов. Оптическую плотность растворов измеряли при длине волны проходящего излучения 425 нм.

Эффективность извлечения ионов аммония E (%) определяли с учетом объема раствора, удерживаемого в порах сорбента, после установления равновесия путем отношения количества ионов аммония, поглощенных сорбентом, к количеству ионов аммония в исходном растворе:

$$E = \frac{c_0V - (V - v_p m)c_e}{c_0V} \cdot 100 = \left(\frac{c_0 - c_e}{c_0} + \frac{v_p m c_e}{c_0 V} \right) \cdot 100, \quad (2)$$

где c_0 — начальная концентрация ионов аммония в растворе (мг·дм⁻³), c_e — равновесная концентрация ионов аммония в растворе после сорбции (мг·дм⁻³), V — объем исходного раствора ($V = 0.05$ дм³), m — масса сорбента ($m = 5$ г), v_p — удельный поровый объем прокаленного сорбента ($v_p = 0.506 \cdot 10^{-3}$ дм³·г⁻¹).

Равновесную величину адсорбции (сорбционную емкость) прокаленного сорбента A_e (мг·г⁻¹) по отношению к ионам аммония рассчитывали по уравнению с учетом порового объема сорбента:

$$A_e = \frac{c_0V - [c_e(V - v_p m)]}{m} = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} + c_e v_p. \quad (3)$$

Коэффициент распределения (константу фазового равновесия) K_d (дм³·г⁻¹) вычисляли как отношение

равновесной величины адсорбции A_e ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$) к равновесной концентрации ионов аммония в растворе c_e ($\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$) после сорбции:

$$K_d = \frac{A_e}{c_e}. \quad (4)$$

Обсуждение результатов

Радиологический анализ. В результате измерений золошлаковых отходов определена удельная активность естественных радионуклидов ($\text{Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$): ^{40}K — 737.1, ^{226}Ra — 95.32, ^{232}Th — 59.45, ^{137}Cs — < 6. Удельная эффективная активность, вычисленная по выражению (1), с учетом абсолютной погрешности значений составила: $A_{\text{эф}} = 235.3 \pm 21.4 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Таким образом, применение сорбентов на основе ЗШО Новочеркасской ГРЭС является экологически безопасным с точки зрения возможного влияния радионуклидов на окружающую среду и организм человека ввиду их низкой суммарной удельной активности.

Экспериментальное исследование фазового равновесия в системе ионы аммония–прокаленный сорбент. Результаты изучения адсорбции ионов аммония на прокаленном сорбенте представлены в табл. 1.

При термодинамическом равновесии в системе ионы аммония–прокаленный сорбент эффективность извлечения ионов аммония E первоначально возрастает, достигает максимума при исходной концентрации c_0 ионов аммония порядка $20 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ и затем уменьшается (табл. 1). Аналогичные результаты получены нами и при исследовании 1 г сорбента [14]. Подобное поведение эффективности извлечения ионов аммония синтезированным цеолитом на основе альюсима получено также в работе [18], где приведены исследования при малых и больших концентра-

циях ионов аммония в растворе. В работе [19] для извлечения ионов аммония из раствора применена угольная зола, синтезированная гидроксидом натрия при 300°C . Получена зависимость сорбционной емкости от начальной концентрации ионов аммония в растворе, имеющая максимум при $10 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Для описания адсорбции ионов аммония на исследуемом сорбенте рассмотрены различные адсорбционные модели: двухпараметрические Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Еловича и трехпараметрические Редлиха–Петерсона и Ленгмюра–Фрейндлиха — с целью выяснения механизма процесса адсорбции.

Двухпараметрические изотермы адсорбции

Изотерма Ленгмюра. Изотерма Ленгмюра позволяет определить максимальную величину адсорбции A_{max} (максимальную сорбционную емкость). Модель Ленгмюра характеризует мономолекулярный процесс адсорбции компонента на активных центрах сорбента, обладающих равной энергией независимо от их расположения. Изотерма Ленгмюра имеет вид [20]

$$A_e = A_{\text{max}} \frac{k_L c_e}{1 + k_L c_e}, \quad (5)$$

где A_{max} , k_L — константы Ленгмюра (табл. 2).

Для поиска констант уравнение Ленгмюра (5) линеаризуют [20]. Широкое распространение получило выражение вида

$$\frac{c_e}{A_e} = \frac{c_e}{A_{\text{max}}} + \frac{1}{k_L A_{\text{max}}}. \quad (6)$$

Линейную зависимость построили в координатах $c_e/A_e = f(c_e)$. Коэффициент детерминации составил $R_2 = 0.9918$.

Таблица 1

Адсорбционные характеристики в системе ионы аммония–прокаленный сорбент (масса сорбента 5 г)

Исходная концентрация ионов аммония в растворе c_0 , $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$	Равновесная концентрация ионов аммония в растворе после сорбции c_e , $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$	Эффективность извлечения ионов аммония E , %	Величина адсорбции при равновесии A_e , $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$
5	0.298	94.338	0.0472
20	0.534	97.464	0.1949
30	1.670	94.715	0.2842
50	9.387	82.176	0.4110
100	30.427	71.112	0.7113
200	103.728	50.764	1.0140
300	196.564	37.795	1.1336

Изотерма Фрейндлиха. Изотерма Фрейндлиха описывает многослойную адсорбцию на гетерогенной поверхности. Центры адсорбции характеризуются разной энергией, имеющей экспоненциальное распределение. Изотерма Фрейндлиха имеет вид [21]

$$A_e = k_F c_e^{1/n}, \quad (7)$$

где k_F , n — константы Фрейндлиха (табл. 2).

Для поиска констант уравнение Фрейндлиха (7) преобразовано к виду

$$\ln A_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_e. \quad (8)$$

Линейную зависимость построили в координатах $\ln A_e = f(\ln c_e)$. Коэффициент детерминации составил $R^2 = 0.8763$. Показатель $1/n$ составил 0.4074, что меньше 1 и свидетельствует о наличии неоднородности поверхности.

Изотерма Темкина. Изотерма Темкина, как и Ленгмюра, характеризует мономолекулярный процесс адсорбции компонента на активных центрах сорбента. В отличие от модели Ленгмюра, описывающей адсорбцию на однородной поверхности с одинаковыми значениями энергии адсорбции, модель Темкина описывает адсорбцию на неоднородной поверхности с равномерным распределением адсорбционных центров по энергиям адсорбции.

Изотерма Темкина имеет вид [22, 23]

$$A_e = \frac{RT}{B_T} \ln(k_T c_e), \quad (9)$$

где B_T , k_T — константы Темкина (табл. 2); $R = 8.314$ — универсальная газовая постоянная (Дж·моль⁻¹·К⁻¹); T — температура (К).

Для поиска констант уравнение Темкина (9) преобразовано к виду

$$A_e = \frac{RT}{B_T} \ln k_T + \frac{RT}{B_T} \ln c_e. \quad (10)$$

Линейную зависимость построили в координатах $\ln A_e = f(\ln c_e)$. Коэффициент детерминации составил $R^2 = 0.9574$.

Изотерма Еловича. В основе изотермы Еловича лежит предположение об экспоненциальном росте центров адсорбции по мере протекания процесса адсорбции, что определяет многослойную адсорбцию. Изотерма Еловича имеет вид [22, 23]

$$\frac{A_e}{A_{mE}} = k_E c_e \exp\left(-\frac{A_e}{A_{mE}}\right), \quad (11)$$

где A_{mE} , k_E — константы Еловича.

Для поиска констант уравнение Еловича (11) преобразовано к виду

$$\ln \frac{A_e}{c_e} = \ln(k_E A_{mE}) - \frac{A_e}{A_{mE}}. \quad (12)$$

Линейную зависимость построили в координатах $\ln(A_e/c_e) = f(A_e)$. Коэффициент детерминации составил $R^2 = 0.9043$.

Найденные константы изотерм адсорбции (табл. 2) использованы для вычисления равновесной величины адсорбции A_e (мг·г⁻¹) по значениям равновесной концентрации ионов аммония в растворе после сорбции c_e (мг·дм⁻³) (табл. 3, 4) и коэффициента распределения K_d (дм³·г⁻¹) (табл. 4).

Вычисление A_e по изотерме Еловича [уравнение (11)] проведено итерационным методом постепенного приближения следующим образом. В качестве

Таблица 2
Константы изотерм адсорбции

Адсорбционная модель	Параметр		Значение
Изотерма Ленгмюра	Максимальная сорбционная емкость, мг·г ⁻¹	A_{\max}	1.1688
	Константа, дм ³ ·мг ⁻¹	k_L	0.0949
Изотерма Фрейндлиха	Коэффициент неоднородности (1/n)	n	2.4546
	Константа, мг·г ⁻¹	k_F	0.1596
Изотерма Темкина	Константа, характеризующая теплоту адсорбции, Дж·г·моль ⁻¹ ·мг ⁻¹	B_T	15475.15
	Константа, соответствующая максимальной энергии связывания, дм ³ ·мг ⁻¹	k_T	3.8614
Изотерма Еловича	Максимальная сорбционная емкость, мг·г ⁻¹	A_{mE}	0.2812
	Константа, дм ³ ·мг ⁻¹	k_E	1.1689

Таблица 3

Сравнение экспериментальных и расчетных значения величин адсорбции по изотермам Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Еловича

Эксперимент		Расчет $A_{e(p)}$, мг·г ⁻¹			
c_e , мг·дм ⁻³	A_e , мг·г ⁻¹	изотерма Ленгмюра $R^2 = 0.9918$	изотерма Фрейндлиха $R^2 = 0.8763$	изотерма Темкина $R^2 = 0.9574$	изотерма Еловича $R^2 = 0.9043$
0.298	0.0472	0.0321	0.0975	0.0225	0.0750
0.534	0.1949	0.0564	0.1236	0.1159	0.1161
1.670	0.2842	0.1599	0.1967	0.2984	0.2366
9.387	0.4110	0.5507	0.3974	0.5748	0.5076
30.427	0.7113	0.8681	0.6417	0.7631	0.7344
103.728	1.0140	1.0610	1.0576	0.9594	0.9941
196.564	1.1336	1.1093	1.3722	1.0618	1.1363

начального приближения принято близкое к экспериментальному значение A_e для исходного c_e . Если полученное расчетное значение A_e было меньше заданного, то на следующей итерации заданное значение увеличивалось, если больше, то уменьшалось. Относительная погрешность между заданным и конечным расчетным значениями A_e составляет менее 0.01%.

Отметим, что по изотерме Еловича расчетные значения равновесной величины адсорбции (равновесной сорбционной емкости) A_e с ростом c_e оказались больше максимального значения $A_{mE} = 0.2812$ мг·г⁻¹, что, с одной стороны, противоречит физике процесса адсорбции, но не противоречит математической форме записи уравнения (11). Применение изотермы Еловича в работе [24] также привело авторов статьи к выводу о меньших значениях A_{mE} по сравнению с экспериментальными значениями равновесной величины адсорбции A_e . Вероятно, что для выявления причины несоответствия необходимо проанализировать и обобщить большее количество экспериментальных данных.

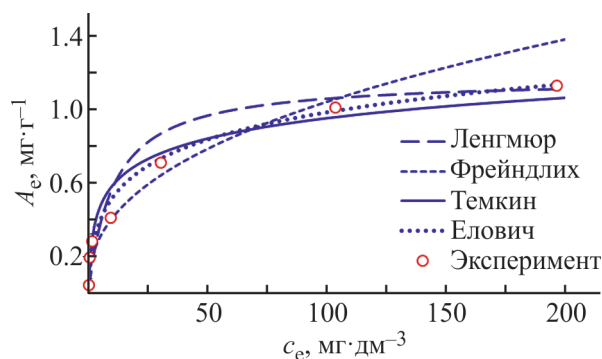


Рис. 1. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по изотермам сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Еловича (линии — расчетные данные).

Визуальное сравнение расположения экспериментальных точек и кривых изотерм адсорбции (рис. 1) свидетельствует об адекватном описании изотермами Темкина и Еловича зависимости между равновесными значениями величины адсорбции и концентрации ионов аммония в растворе после сорбции. Изотерма Еловича несколько лучше описывает экспериментальные данные по сравнению с изотермой Темкина, однако расположение экспериментальных точек свидетельствует о мономолекулярной адсорбции.

Коэффициенты детерминации изотерм R^2 по своему значению расположены по убыванию следующим образом: 0.9918 (Ленгмюр), 0.9574 (Темкин), 0.9043 (Елович), 0.8763 (Фрейндлих) (табл. 3). Это можно объяснить тем, что сравнение моделей с различным количеством зависимых и независимых переменных по коэффициенту детерминации является некорректным. Данное предположение согласуется с мнением авторов, изложенным в работе [25], где высказано предостережение о проверке качества регрессионной модели на основе коэффициента детерминации.

В табл. 4 приведены расчетные значения равновесной величины адсорбции A_e , начальной концентрации адсорбтива c_0 , коэффициента распределения K_d физической адсорбции и эффективности извлечения E ионов аммония. Исходными данными для расчета являются значения c_e . Вычисления проведены следующим образом. Задавались значением c_e . По уравнению изотермы адсорбции вычисляли A_e . Из уравнения (2) определяли c_0 . Коэффициент распределения K_d рассчитывали по уравнению (4), эффективность извлечения ионов аммония E — по уравнению (3).

Для уточнения модели физической адсорбции — моно- или полимолекулярной проведено сравнение

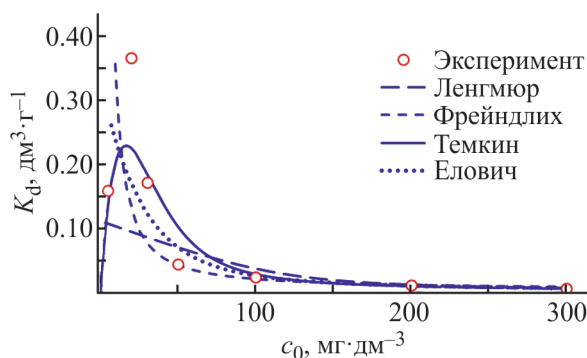


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных данных зависимости коэффициента распределения K_d от начальной концентрации c_0 ионов аммония в растворе по двухпараметрическим изотермам адсорбции (линии — расчетные данные).

экспериментальных и расчетных коэффициентов распределения (табл. 4, рис. 2). Экспериментальные значения K_d вычислены по уравнению (4) на основе экспериментальных данных A_e и c_e (табл. 1).

Из рассмотренных изотерм адсорбции (рис. 2) только расчетная кривая по изотерме Темкина имеет точку максимума, выявленную при экспериментальном исследовании. Расчетные кривые по другим изотермам являются монотонно убывающими. В этом случае предпочтение отдано изотерме Темкина, описывающей мономолекулярную адсорбцию.

Анализ расчетных данных эффективности извлечения E (%) ионов аммония прокаленным сорбентом в зависимости от начальной концентрации c_0 (мг·дм⁻³) ионов аммония в растворе также показал, что при малых начальных концентрациях ионов аммония в растворе до 20 мг·дм⁻³ эффективность извлечения возрастает, затем снижается, при $c_0 = 300$ мг·дм⁻³ составляет 37,8%. Это качественно согласуется с анализом экспериментальных данных (табл. 1), приведенным выше.

Точка максимума свидетельствует о том, что прокаленный сорбент наиболее эффективен при небольших концентрациях ионов аммония в растворе, которые наблюдаются в реальных сточных водах.

Максимум эффективности очистки также получен нами при исследовании прокаленного сорбента по извлечению нефтепродуктов из модельных водных растворов [26]. Аналогичная закономерность получена зарубежными исследователями в работе [18] при удалении из раствора ионов аммония анальцимом, активированным щелочью; в качестве сорбента — 5 г сорбента на 1 дм³.

Рассмотрим вопрос наличия максимума эффективности извлечения. При статической сорбции в усло-

виях термодинамического равновесия при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ равновесной величине адсорбции A_e соответствует определенная равновесная концентрация адсорбтива в растворе c_e , причем данная зависимость является нелинейной. Согласно экспериментальным данным, скорость роста A_e убывает с увеличением c_e и стремится к 0. При $m = \text{const}$ и $V = \text{const}$ рост c_0 приводит к увеличению c_e ; эта зависимость при малых концентрациях c_0 также нелинейна. Число центров адсорбции в каждом эксперименте постоянно при $m = \text{const}$. При заполнении пор сорбента раствором на центрах адсорбции размещены как NH_4^+ -ионы, так и молекулы воды. Если центров адсорбции много, а NH_4^+ -ионов мало, то это не означает, что все NH_4^+ -ионы будут извлечены сорбентом, так как их концентрации в объеме раствора, удерживаемого в порах сорбента, и в наружном растворе являются равновесными. Если NH_4^+ -ионов намного больше, чем центров адсорбции, то не все центры адсорбции будут заняты ими, часть центров будет занята молекулами воды, т. е. достичь эффективность извлечения в 100% при статической сорбции в условиях термодинамического равновесия невозможно.

Наличие максимума эффективности извлечения при малых концентрациях NH_4^+ -ионов можно объяснить физико-химическими свойствами сорбента и адсорбата, а также энергией взаимодействия между центром адсорбции и адсорбатом, которые оказывают воздействие на термодинамическое равновесие в системе ионы аммония–прокаленный сорбент. Для полного объяснения максимума эффективности очистки при некоторых концентрациях адсорбтива необходимо обобщить значительное количество экспериментальных данных по различным сорбентам и адсорбатам.

Трехпараметрические изотермы адсорбции

Рассмотрим трехпараметрические изотермы адсорбции Редлиха–Петерсона и Ленгмюра–Фрейндлиха, сочетающие в себе моно- и полимолекулярную адсорбции.

Изотерма Редлиха–Петерсона имеет вид [22]

$$A_e = \frac{Ac_e}{1 + Bc_e^\beta}, \quad (13)$$

где A , B , β — константы Редлиха–Петерсона.

Для поиска констант уравнение Редлиха–Петерсона (13) преобразуем к виду

$$\frac{c_e}{A_e} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A} c_e^\beta. \quad (14)$$

Таблица 4
 Расчетные значения равновесной величины адсорбции A_e , начальной концентрации адсорбтива c_0 , коэффициента распределения K_d (константы фазового равновесия) физической адсорбции и эффективности извлечения E ионов аммония

c_0 , мг·дм ⁻³	Изотерма Ленгмюра				Изотерма Фрейндлиха				Изотерма Темкина				Изотерма Еловича			
	A_e , мг·г ⁻¹	c_0 , мг·дм ⁻³	K_d , дм ³ ·г ⁻¹	E , %	A_e , мг·г ⁻¹	c_0 , мг·дм ⁻³	K_d , дм ³ ·г ⁻¹	E , %	A_e , мг·г ⁻¹	c_0 , мг·дм ⁻³	K_d , дм ³ ·г ⁻¹	E , %	A_e , мг·г ⁻¹	c_0 , мг·дм ⁻³	K_d , дм ³ ·г ⁻¹	E , %
0.3	0.0324	3.52	0.1078	91.91	0.0977	10.06	0.3258	97.17	0.0235	2.64	0.0785	89.21	0.0754	7.83	0.2514	96.36
0.5	0.0529	5.77	0.1059	91.77	0.1203	12.51	0.2407	96.20	0.1053	11.01	0.2107	95.69	0.1108	11.56	0.2216	95.89
1	0.1013	11.08	0.1013	91.43	0.1596	16.91	0.1596	94.39	0.2163	22.58	0.2163	95.80	0.1759	18.54	0.1759	94.88
5	0.3761	42.36	0.0752	88.79	0.3075	35.49	0.0615	86.63	0.4740	52.14	0.0948	90.90	0.3985	44.59	0.0797	89.35
10	0.5691	66.40	0.0569	85.70	0.4078	50.27	0.0408	81.11	0.5849	67.99	0.0585	86.04	0.5190	61.40	0.0519	84.54
20	0.7655	95.54	0.0383	80.12	0.5408	73.07	0.0270	74.01	0.6959	88.58	0.0348	78.56	0.6505	84.03	0.0325	77.40
30	0.8650	114.98	0.0288	75.23	0.6380	92.28	0.0213	69.14	0.7608	104.57	0.0254	72.76	0.7315	101.63	0.0244	71.97
40	0.9251	130.49	0.0231	70.90	0.7173	109.71	0.0179	65.38	0.8069	118.66	0.0202	68.00	0.7906	117.03	0.0198	67.55
50	0.9654	144.01	0.0193	67.04	0.7856	126.03	0.0157	62.33	0.8426	131.73	0.0169	63.96	0.8372	131.19	0.0167	63.81
60	0.9942	156.38	0.0166	63.57	0.8462	141.58	0.0141	59.77	0.8718	144.14	0.0145	60.48	0.8758	144.54	0.0146	60.59
70	1.0159	168.05	0.0145	60.45	0.9010	156.56	0.0129	57.55	0.8965	156.11	0.0128	57.43	0.9087	157.33	0.0130	57.76
80	1.0328	179.23	0.0129	57.62	0.9514	171.09	0.0119	55.61	0.9179	167.74	0.0115	54.72	0.9375	169.70	0.0117	55.24
90	1.0463	190.08	0.0116	55.05	0.9981	185.26	0.0111	53.88	0.9367	179.12	0.0104	52.30	0.9631	181.75	0.0107	52.99
100	1.0574	200.68	0.0106	52.69	1.0419	199.13	0.0104	52.32	0.9536	190.30	0.0095	50.11	0.9861	193.55	0.0099	50.95
120	1.0745	221.37	0.0090	48.54	1.1222	226.15	0.0094	49.62	0.9828	212.21	0.0082	46.31	1.0261	216.54	0.0086	47.39
140	1.0870	241.61	0.0078	44.99	1.1950	252.41	0.0085	47.34	1.0075	233.66	0.0072	43.12	1.0603	238.94	0.0076	44.37
160	1.0966	261.56	0.0069	41.92	1.2618	278.08	0.0079	45.37	1.0288	254.79	0.0064	40.38	1.0901	260.91	0.0068	41.78
180	1.1042	281.31	0.0061	39.25	1.3238	303.27	0.0074	43.65	1.0477	275.66	0.0058	38.01	1.1164	282.53	0.0062	39.51
200	1.1103	300.91	0.0056	36.90	1.3819	328.07	0.0069	42.12	1.0646	296.34	0.0053	35.92	1.1402	303.90	0.0057	37.52

Таблица 5
Параметры изотермы Редлиха–Петерсона

Параметр	$\beta = 1$	$\beta = 0.9$	$\beta = 0.8$	$\beta = 0.7$
$A, \text{дм}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.1109	0.1474	0.2467	1.6846
$B, \text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1}$	0.0949	0.2139	0.6072	7.0354
R^2	0.9918	0.9965	0.9985	0.9965

Линейные зависимости построены в координатах $c_e/A_e = f(c_e^\beta)$ при изменении параметра β от 0.7 до 1.0 [22]. Найденные параметры изотермы Редлиха–Петерсона приведены в табл. 5. При $\beta = 1.0$ уравнение (13) переходит в уравнение Ленгмюра (5), где параметр A можно представить как произведение $A = A_{\max}B$ ($B = k_{LF}$) для случая, когда $B > 0$.

Лучшее согласование расчетных и экспериментальных данных достигнуто при $\beta = 0.8$ (рис. 3). Коэффициент детерминации составил $R^2 = 0.9985$.

Изотерма Ленгмюра–Фрейндлиха имеет вид [22]

$$A_e = \frac{(A_{\text{mLF}} k_{\text{LF}} c_e)^\beta}{1 + (k_{\text{LF}} c_e)^\beta}, \quad (15)$$

где $A_{\text{mLF}}, k_{\text{LF}}, \beta$ — константы Ленгмюра–Фрейндлиха.

Для поиска констант уравнение Ленгмюра–Фрейндлиха (15) преобразуем к виду

$$\frac{c_e^\beta}{A_e} = \frac{1}{A_{\text{mLF}} k_{\text{LF}}^\beta} + \frac{1}{A_{\text{mLF}}} c_e^\beta. \quad (16)$$

Линейные зависимости построены в координатах $c_e^\beta/A_e = f(c_e^\beta)$ при изменении параметра β от 0.5 до 1.0. Параметры изотермы Ленгмюра–Фрейндлиха приведены в табл. 6. При $\beta = 1.0$ уравнение (15) переходит в уравнение Ленгмюра.

Лучшее согласование, на наш взгляд, достигнуто при $\beta = 0.6$ (рис. 4) при коэффициенте детерминации $R^2 = 0.8686$, несмотря на то что при $\beta = 1.0$ коэффициент детерминации составил $R^2 = 0.9918$.

Для обеих изотерм аналогично проведен расчет коэффициента распределения K_d : при $\beta = 0.8$ для изотермы Редлиха–Петерсона и при $\beta = 0.6$ для изо-

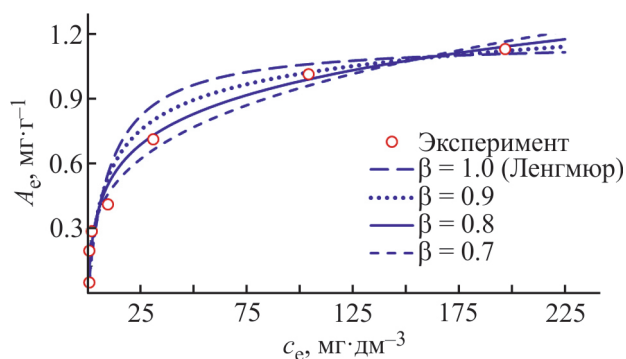


Рис. 3. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по изотерме Редлиха–Петерсона (линии — расчетные данные).

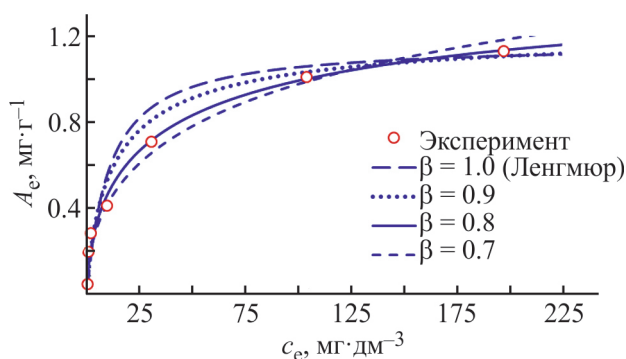


Рис. 4. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по изотерме Ленгмюра–Фрейндлиха (линии — расчетные данные).

термы Ленгмюра–Фрейндлиха (рис. 5). В области малых концентраций ионов аммония от 0 до 30 мг·дм⁻³ функция $K_d = f(c_0)$ является монотонно убывающей и не имеет экстремума для обеих трехпараметрических

Таблица 6
Параметры изотермы Ленгмюра–Фрейндлиха

Параметр	$\beta = 1.0$	$\beta = 0.8$	$\beta = 0.6$	$\beta = 0.5$
$A_{\text{mLF}}, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$	1.1688	1.2430	1.5896	2.4848
$k_{\text{LF}}, \text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1}$	0.0949	0.0720	0.0236	0.0042
R^2	0.9918	0.9841	0.8686	0.4013

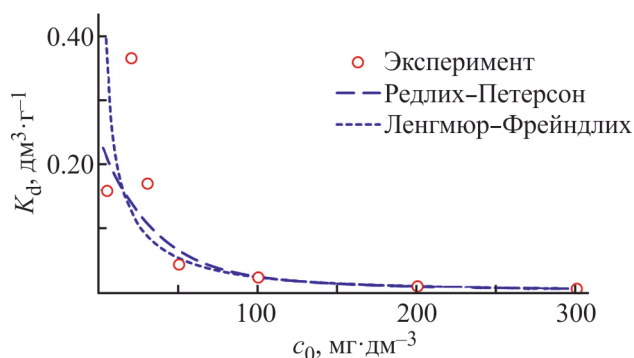


Рис. 5. Сравнение экспериментальных и расчетных данных зависимости коэффициента распределения K_d от начальной концентрации c_0 ионов аммония в растворе по трехпараметрическим изотермам адсорбции (линии — расчетные данные).

изотерм адсорбции, что не отвечает экспериментальным данным.

По результатам исследований можно сделать вывод, что прокаленный сорбент характеризуется мономолекулярной адсорбцией. Удовлетворительное описание зависимости $A_e = f(c_e)$ получено по двухпараметрическим изотермам Темкина и Еловича и трехпараметрическим Редлиха–Петерсона и Ленгмюра–Фрейндлиха.

Таким образом, кривые, построенные с использованием двухпараметрических изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Еловича и трехпараметрических Редлиха–Петерсона и Ленгмюра–Фрейндлиха, являются монотонно убывающими функциями, которые прогнозируют высокую эффективность очистки раствора от ионов аммония при малых их концентрациях в исходном растворе, что не всегда согласуется с имеющимися в литературе экспериментальными данными [18, 19].

Авторами предпочтение отдано изотерме Темкина, качественно верно прогнозирующей зависимость коэффициента распределения K_d и эффективность извлечения E ионов аммония из раствора от начальной концентрации ионов аммония c_0 в растворе.

Неоднородность поверхности адсорбента обусловлена наличием различных химических элементов в золошлаке Новочеркасской ГРЭС. Кроме того, адсорбент является пористым, т. е. структура слоя частицы сорбента как по ее толщине, так и по наружной и внутриверхней поверхности также имеет неодинаковый химический состав, что приводит к наличию адсорбционных центров с различной энергией адсорбции.

Выводы

Подтверждена возможность использования сорбента на основе золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики для удаления ионов аммония из производственных сточных вод. Экспериментальная зависимость коэффициента распределения (константы фазового равновесия) K_d от начальной концентрации ионов аммония в растворе c_0 имеет точку максимума при дозе сорбента 5 г на 50 см^3 раствора и концентрации адсорбтива в растворе 20 $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Расчетная кривая $K_d = f(c_0) = A_e/c_e$, построенная при вычислении сорбционной емкости A_e по изотерме Темкина, также характеризуется точкой максимума. Предпочтение отдано изотерме Темкина, описывающей мономолекулярную адсорбцию.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МФИ-20.1/57 (грант КНФ, № гос. регистрации 122101000007-2).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Короткова Т. Г., д.т.н., доцент, проф.

Scopus Author ID 56195415000

ResearcherID AAQ-3126-2021

SPIN-код РИНЦ 3212-7120

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9278-871X>

Заколюкина Алина Маратовна

Scopus Author ID 57208885358

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9879-531X>

Бушумов Святослав Андреевич

Scopus Author ID 57192814144

SPIN-код РИНЦ 9871-2551

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7227-0614>

Список литературы

- [1] Грузинов В. М., Дьяков Н. Н., Мезенцева И. В., Мальченко Ю. А., Жохова Н. В., Коршенко А. Н. Источники загрязнения прибрежных вод Севастопольского района // Океанология. 2019. Т. 59. № 4. С. 579–590.
<https://doi.org/10.31857/S0030-1574594579-590>

- [2] Ашихмина Т. Я., Скугорева С. Г., Адамович Т. А., Товстик Е. В. Оценка состояния поверхностных вод объектов в районе полигона захоронения ядохимикатов // Теорет. и прикл. экология. 2021. № 1. С. 104–111. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2021-1-104-111> [Ashikhmina T. YA., Skugoreva S. G., Adamovich T. A., Tovstik E. V. Assessment of the state of surface water bodies in the area of the landfill for pesticides // Theoret. Appl. Ecology. 2021. N 1. P. 104–111. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2021-1-104-111>].
- [3] Gupta V. K., Sadegh H., Yari M., Shahryari Ghoshekandi R., Maazinejad B., Chahardor M. Removal of ammonium ions from wastewater. A short review in development of efficient methods // Global J. of Environmental Science and Management (GJESM). 2015. V. 1. N 2. P. 149–158. <https://doi.org/10.7508/gjesm.2015.02.007>
- [4] Seruga P., Krzywonos M., Pyżanowska J., Urbanowska A., Pawlak-Kruczek H., Niedźwiecki Ł. Removal of ammonia from the municipal waste treatment effluents using natural minerals // Molecules. 2019. V. 24. P. 3633. <https://doi.org/10.3390/molecules24203633>
- [5] Kotowska U., Włodarczyk T., Witkowska-Walczak B., Baranowski P., Sławiński C. Wastewater purification by muck soil and willow (*salix americana*) // Polish J. Environ. Stud. 2009. V. 18. N 2. P. 305–312. <https://www.researchgate.net/publication/286112350>
- [6] Myllymäki P., Pesonen J., Nurmesniemi E.-T., Romar H., Tynjälä P., Hu T., Lassi U. The use of industrial waste materials for the simultaneous removal of ammonium nitrogen and phosphate from the anaerobic digestion reject water // Waste and Biomass Valorization. 2020. V. 11. P. 4013–4024. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00724-8>
- [7] Grace M. A., Clifford E., Healy M. G. The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes // J. Cleaner Prod. 2016. V. 137. P. 788–802. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.113>
- [8] Федорова Н. В., Шафорост Д. А., Кривобок Е. А. О возможности использования золошлаковых отходов угольных электростанций Ростовской области в качестве углеродсодержащих сорбентов // Экология пром. пр-ва. 2016. № 1 (93). С. 20–24. <https://www.elibrary.ru/waahob>
- [9] Черенцова А. А. Эколого-технологическая оценка состава и свойств золошлаковых отходов на примере Хабаровской ТЭЦ-3 // Вестн. Тамбов. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. 2014. Т. 19. № 5. С. 1733–1736. <https://www.elibrary.ru/smocax>
- [10] Хантургаева Г. И., Шипеторова В. Г. Утилизация летучей золы энергетических углей // Актуальные вопросы безопасности в техносфере. Материалы 7-й Всерос. науч.-практ. конф., посвящ. 50-летию ВСГУТУ (25–30 июня 2012 г.). ВСГУТУ. Улан-Удэ, 2013. С. 29–33. https://lib.esstu.ru/cgi-bin/irbis64r_123/cgiirbis_64.exe?LNG=&P21DBN=KONF&I21DBN=KONF_PRINT&S21FMT=fullw_print&C21COM=F&Z21MFN=482
- [11] Косарев А. С., Смолий В. А., Скорилов А. В. Оценка возможности использования золошлаковых отходов теплоэнергетики при производстве гранулированного пористого заполнителя для легких бетонов и теплоизоляционных засыпок // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Техн. науки. 2018. № 4. С. 111–117. <http://dx.doi.org/10.17213/0321-2653-2018-4-111-117>
- [12] Korotkova T. G., Bushumov S. A., Ksandopulo S. Yu., Istoshina N. Yu. Determination of the hazard class of ash-and-slag from a thermal power plant accumulated on ash dumps under the scheme hydraulic ash removal // Int. J. Mechanical Eng. Technol. (IJMET). 2018. V. 9. N 10. P. 715–723. <https://www.elibrary.ru/yloqpr>
- [13] Bushumov S. A., Korotkova T. G. Determination of physical and chemical properties of the modified sorbent from ash-and-slag waste accumulated on ash dumps by hydraulic ash removal // RASĀYAN J. Chem. 2020. V. 13. N 3. P. 1619–1626. <https://doi.org/10.31788/RJC.2020.1335454>
- [14] Короткова Т. Г., Заколюкина А. М., Бушумов С. А. Исследование адсорбционного равновесия в системе ионы аммония–прокаленный сорбент из золошлаковых отходов теплоэнергетики // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. 2023. Т. 13. № 2. С. 291–303. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-291-303>
- [15] Taherian M., Maleki A., Zolghadri S., Yousefnia H., Shiri-Yekta Z., Sarfi S., Aghayan H., Momenzadeh S. Distribution coefficient of nickel on alluvium soil of anarak nuclear repository in iran // J. Nuclear Research and Applications. 2022. V. 2. N 3. P. 34–41. <https://doi.org/10.24200/jon.2022.1025>
- [16] Boopathy R., Karthikeyan S., Mandal A. B., Sekaran G. Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies // Environ. Sci. Pollution Research. 2012. V. 20. N 1. P. 533–542. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0911-3>
- [17] Zhang L. Y., Zhang H. Y., Guo W., Tian Y. L. Sorption characteristics and mechanisms of ammonium by coal by-products: Slag, honeycomb-cinder and coal gangue // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2013. V. 10. N 6. P. 1309–1318. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0168-x>
- [18] Runtti H., Sundhararasu E., Pesonen J., Tuomikoski S., Hu T., Lassi U., Kangas T. Removal of ammonium ions from aqueous solutions using alkali-activated analcime as sorbent // Chem Eng. 2023. V. 7. N 1. Article 5. <https://doi.org/10.3390/chemengineering7010005>

- [19] Zhao Y., Luan H., Yang B., Li Z., Song M., Li B., Tang X. Adsorption of low-concentration ammonia nitrogen from water on alkali-modified coal fly ash: Characterization and mechanism // *Water*. 2023. V. 15. N 5. Article 956. <https://doi.org/10.3390/w15050956>
- [20] Hamdaoui O., Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters // *J. Hazard. Mater.* 2007. V. 147. N 1–2. P. 381–394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021>
- [21] Ji X. D., Zhang M. L., Ke Y. Y., Song Y. C. Simultaneous immobilization of ammonium and phosphate from aqueous solution using zeolites synthesized from fly ashes // *Water Sci. Technol.* 2013. V. 67. N 6. P. 1324–1331. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.690>
- [22] Musah M., Azeh Y., Mathew J. T., Umar M. T., Abdulhamid Z., Muhammad A. I. Adsorption kinetics and isotherm models: A review // *Caliphate J. Sci. Technol (CaJoST)*. 2022. N 1. P. 20–26. <https://dx.doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>
- [23] Benmessaoud A., Nibou D., Mekatel El Hadj, Amokrane S. A comparative study of the linear and non-linear methods for determination of the optimum equilibrium isotherm for adsorption of Pb^{2+} ions onto Algerian treated clay // *Iranian J. Chem. Chem. Eng.* 2020. V. 39. N 4. P. 153–171. <https://doi.org/10.30492/ijcce.2019.35116>
- [24] Olasehinde E. F., Abegunde S. M., Adebayo M. A. Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic studies of methylene blue dye removal using *Raphia taedigera* seed activated carbon // *Caspian J. Environ. Sci.* 2020. V. 18. N 4. P. 329–344. <https://doi.org/10.22124/cjes.2020.4279>
- [25] Кинякин В. Н., Милевская Ю. С. Некоторые предостережения по проверке качества модели регрессии с помощью коэффициента детерминации // *Вестн. Москов. ун-та МВД России*. 2014. № 8. С. 200–204. <https://www.elibrary.ru/smcdr>
- [26] Короткова Т. Г., Бушумов С. А. Статическая сорбция нефтепродуктов сорбентом из золошлаковых отходов теплоэнергетики // *Хим. технология*. 2023. Т. 24. № 11. С. 423–431 <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-291-303>