

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 NH₄⁺-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, дробленым 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 $A_{\text{эфф}}$ 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 ($A_{\text{эфф}} \leq 370 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$).

Авторы [10] приводят сведения об уровне радиоактивности исследованных проб для зол углей Гусинноозерской ГРЭС ($A_{\text{эфф}} = 279.08 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$), 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, $A_{\text{эфф}} = 412.95 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$, а для зол котлов, работающих на углях месторождения Багануур,

$A_{\text{эфф}} = 572.99 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$, 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 ($A_{\text{эфф}} \leq 370 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$) и являются пригодными для любых видов строительства.

Нами разработан сорбент из ЗШО Новочеркасской ГРЭС (г. Новочеркаск, 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 «РусИноКо» (г. Краснодар).

Удельную эффективную активность $A_{\text{эфф}}$ ($\text{Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$) естественных радионуклидов вычисляли согласно ГОСТ 30108–94 по выражению

$$A_{\text{эфф}} = A_{\text{Ra}} + 1.31A_{\text{Th}} + 0.085A_{\text{K}}, \quad (1)$$

где A_{Ra} , A_{Th} , A_{K} — удельные активности радия, тория, калия соответственно ($\text{Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$).

Для изучения адсорбции ионов аммония были приготовлены серии модельных растворов с содержанием ионов аммония 5, 20, 30, 50, 100, 200 и 300 $\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ путем растворения точной навески аммония хлористого квалификации х.ч. по ГОСТ 3773–72 в фиксированном объеме дистиллированной воды. В модельные растворы объемом 50 см^3 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 супензию фильтровали через бумажный фильтр «синая 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 ($\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$), c_e — равновесная концентрация ионов аммония в растворе после сорбции ($\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$), V — объем исходного раствора ($V = 0.05 \text{ дм}^3$), m — масса сорбента ($m = 5 \text{ г}$), v_p — удельный поровый объем прокаленного сорбента ($v_p = 0.506 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 \cdot \text{г}^{-1}$).

Равновесную величину адсорбции (сорбционную емкость) прокаленного сорбента A_e ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$) 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 ($\text{дм}^3\cdot\text{г}^{-1}$) 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 зошлаковых 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: $A_{\text{эфф}} = 235.3 \pm 21.4 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$.

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 анальцима 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–Петersona 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]

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

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

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

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

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 ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$); 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 ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$) по значениям равновесной концентрации ионов аммония в растворе после сорбции c_e ($\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$) (табл. 3, 4) и коэффициента распределения K_d ($\text{дм}^3\cdot\text{г}^{-1}$) (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, $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ | A_{max} |
| | Константа, $\text{дм}^3\cdot\text{мг}^{-1}$ | k_L |
| Изотерма Фрейндлиха | Коэффициент неоднородности ($1/n$) | n |
| | Константа, $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ | k_F |
| Изотерма Темкина | Константа, характеризующая теплоту адсорбции, $\text{Дж}\cdot\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мг}^{-1}$ | B_T |
| | Константа, соответствующая максимальной энергии связывания, $\text{дм}^3\cdot\text{мг}^{-1}$ | k_T |
| Изотерма Еловича | Максимальная сорбционная емкость, $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ | A_{mE} |
| | Константа, $\text{дм}^3\cdot\text{мг}^{-1}$ | k_E |

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.

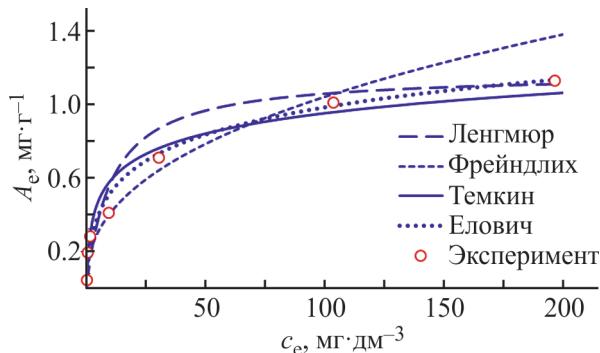


Рис. 1. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по изотермам сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Еловича (линии — расчетные данные).

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

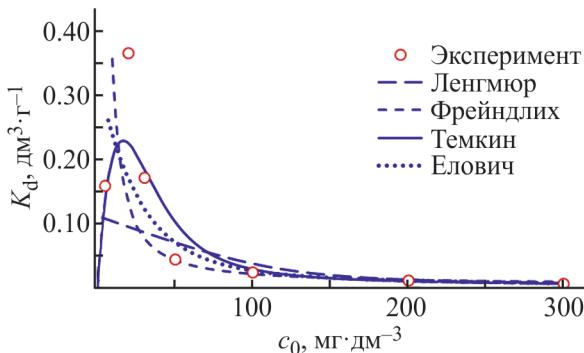


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных данных зависимости коэффициента распределения K_d от начальной концентрации c_0 ионов аммония в растворе по двухпараметрическим изотермам адсорбции (линии — расчетные данные).

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 ($\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$) ионов аммония в растворе также показал, что при малых начальных концентрациях ионов аммония в растворе до $20 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ эффективность извлечения возрастает, затем снижается, при $c_0 = 300 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ 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 анальцизом, активированным щелочью; в качестве сорбента — 5 г сорбента на 1 дм^3 .

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 адсорбива 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 адсорбцию.

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 адсорбции c_0 , коэффициента распределения K_d (константы физической адсорбции) и эффективности извлечения E ионов аммония фазового равновесия

| c_e $\text{МГ} \cdot \text{дм}^{-3}$ | Изотерма Ленгмиора | | | Изотерма Фрейндалиха | | | Изотерма Гемкина | | | Изотерма Еловича | | |
|---|--|---|--|----------------------|--|---|--|---------|--|---|--|---------|
| | A_e $\text{МГ} \cdot \text{Г}^{-1}$ | c_0 $\text{МГ} \cdot \text{дм}^{-3}$ | K_d $\text{дм}^3 \cdot \text{Г}^{-1}$ | $E, \%$ | A_e $\text{МГ} \cdot \text{Г}^{-1}$ | c_0 $\text{МГ} \cdot \text{дм}^{-3}$ | K_d $\text{дм}^3 \cdot \text{Г}^{-1}$ | $E, \%$ | A_e $\text{МГ} \cdot \text{Г}^{-1}$ | c_0 $\text{МГ} \cdot \text{дм}^{-3}$ | K_d $\text{дм}^3 \cdot \text{Г}^{-1}$ | $E, \%$ |
| 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 |
| 0.5 | 0.0529 | 5.77 | 0.1059 | 91.77 | 0.1203 | 12.51 | 0.2407 | 96.20 | 0.1053 | 11.01 | 0.2107 | 95.69 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |

Таблица 5
Параметры изотермы Редлиха–Петersonа

| 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–Петersonа приведены в табл. 5. При $\beta = 1.0$ уравнение (13) переходит в уравнение Ленгмюра (5), где параметр A можно представить как произведение $A = A_{\max}B$ ($B = k_L$) 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_{mLF} , k_{LF} , β — 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 $c_e^\beta/A_e = f(c_e)$ 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–Петersonа и при $\beta = 0.6$ для изо-

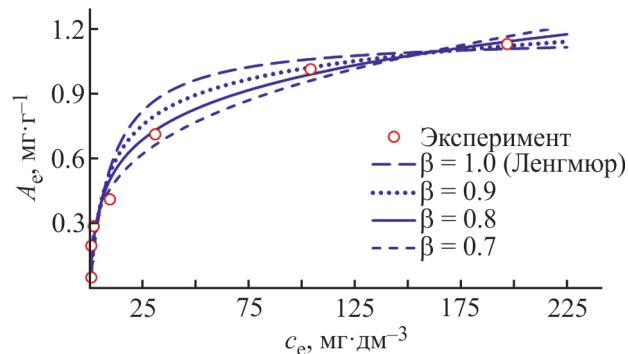


Рис. 3. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по изотерме Редлиха–Петersonа (линии — расчетные данные).

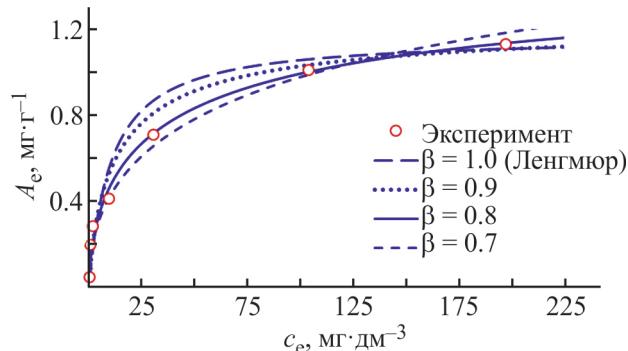


Рис. 4. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по изотерме Ленгмюра–Фрейндлиха (линии — расчетные данные).

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 |

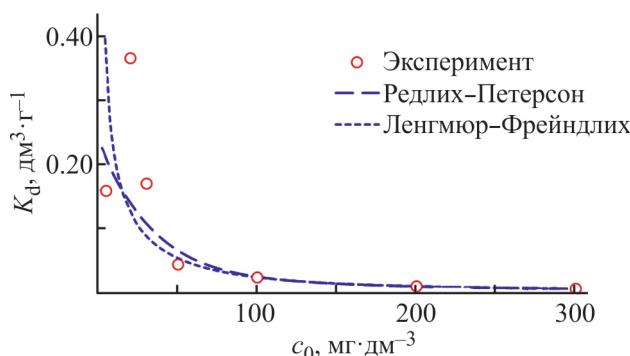


Рис. 5. Сравнение экспериментальных и расчетных данных зависимости коэффициента распределения K_d от начальной концентрации c_0 ионов аммония в растворе по трехпараметрическим изотермам адсорбции (линии — расчетные данные).

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 внутриворовой 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 см³ раствора и концентрации адсорбтива в растворе 20 мг·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\].](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., Ślawiński 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., Ширеторова 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., Смолов В. А., Скориков 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., Azez 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/smcdrr>
- [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>