

EDN: ZQUSNI

УДК 544.723

Evaluation of the Potential of Application of Clay from the Taryatsky Deposit in Wastewater Treatment from Basic Dyes

Sayana V. Badmaeva*,
Sesegma Ts. Khankhasaeva and Marina V. Ukhinova
*Baikal Institute of Nature Management SB RAS
Ulan-Ude, Russian Federation*

Received 06.02.2023, received in revised form 30.06.2023, accepted 05.07.2023

Abstract. The adsorption potential of natural clay from the Taryatsky deposit in the adsorption of the dye “Methylene blue” was studied. The kinetic regularities of the dye adsorption on the clay are in agreement with the pseudo-second order kinetics model, and the adsorption isotherm corresponds to the Langmuir model with a maximum adsorption value of 227.3 mg/g. It has been shown that the effect of ultrasound promotes an increase in the rate of the dye adsorption and an increase in the efficiency of water purification.

Keywords: natural clay, adsorption, methylene blue, water purification, ultrasound.

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the state assignment BINM SB RAS No. 0273–2021–006.

Citation: Badmaeva S. V., Khankhasaeva S. Ts., Ukhinova M. V. Evaluation of the potential of application of clay from the Taryatsky deposit in wastewater treatment from basic dyes. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2023, 16(3), 393–403. EDN: ZQUSNI



Оценка потенциала применения глины Тарянского месторождения в очистке сточных вод от основных красителей

С. В. Бадмаева, С. Ц. Ханхасаева, М. В. Ухинова
Байкальский институт природопользования СО РАН
Российская Федерация, Улан-Удэ

Аннотация. Изучен адсорбционный потенциал глины Тарянского месторождения в адсорбции красителя «Метиленовый синий». Кинетические закономерности адсорбции МС на глине согласуются с моделью кинетики псевдовторого порядка, а изотерма адсорбции соответствует модели Ленгмюра с максимальной величиной адсорбции 227.3 мг/г. Показано, что воздействие ультразвука способствует увеличению скорости адсорбции красителя и повышению эффективности очистки воды.

Ключевые слова: природная глина, адсорбция, метиленовый синий, очистка воды, ультразвук.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН (проект № 0273–2021–006).

Цитирование: Бадмаева С. В., Ханхасаева С. Ц., Ухинова М. В. Оценка потенциала применения глины Тарянского месторождения в очистке сточных вод от основных красителей. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(3). С. 393–403. EDN: ZQUSNI

Введение

Синтетические красители широко применяются в таких областях промышленности, как текстильная, меховая, пищевая, целлюлозно-бумажная, косметическая и фармацевтическая, а также в производстве изделий из пластмассы и резины. Сточные воды предприятий данных отраслей содержат отработанные красители в количестве, многократно превышающем допустимые нормы. Их попадание в поверхностные воды вызывает крупномасштабное загрязнение окружающей среды, что в последние годы стало серьезной экологической проблемой. Многие виды красителей обладают выраженным токсическим и канцерогенным воздействием на водные организмы [1]. Одним из наиболее перспективных методов удаления красителей из сточных вод является адсорбция, которая позволяет достичь высокой степени очистки при оптимальном подборе используемых сорбентов. В последние годы растет актуальность исследований, направленных на поиск дешевых и экологобезопасных сорбентов, в качестве которых рассматриваются цеолиты, глинистые минералы, растительные остатки, промышленные отходы.

Цеолиты и материалы на их основе являются эффективными сорбентами ионов тяжелых металлов, красителей, пестицидов. Их сорбционная емкость в отношении основных органических красителей составляет 28.4–222.8 мг/г [2]. Примеры использования растительных отходов

в адсорбции органических соединений и катионов металлов собраны в обзоре [3]. Эффективность очистки воды в отношении красителей различных классов составила 79–100 % при использовании данных сорбентов. Адсорбенты, полученные из промышленных отходов, показали хорошую способность к удалению реактивных красителей из воды. Сорбционная емкость в отношении красителей данного класса составила 270 мг/г для активированного нефтехимического шлама, 48–62 мг/г для металлгидроксидного шлама и 28–110 мг/г для шлама кислотной печи [4]. Адсорбционные свойства природных глин зависят от химического состава, типа и количества изоморфных замещений, природы поверхностных групп и кристаллической структуры, входящих в её состав минералов. Так, сорбционная емкость в отношении красителя «Метиленовый синий» равнялась 70.4 мг/г для пиррофиллита [5], 85 мг/г для палыгорскита [6], 34.7 мг/г для каолинита [7], 163 и 710 мг/г для бентонитов месторождений Хайнань (Китай) и Тауссат (Марокко) соответственно [8–9]. Благодаря высокой катионообменной емкости, большой площади поверхности наибольшие перспективы для успешного применения в очистке воды от катионных загрязнителей имеют бентонитовые глины.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей кинетики и равновесия адсорбции основного красителя «Метиленовый синий» на глине Таряцкого месторождения, адсорбционные свойства которой в настоящее время не изучены, а также оценка потенциала её применения в очистке воды от красителей данного класса.

Экспериментальная часть

В работе была использована глина Таряцкого месторождения (химический состав (масс.%): SiO_2 –64.1, Al_2O_3 –13.3, Fe_2O_3 –2.5, CaO – 2.6, MgO – 3.0, Na_2O – 3.1, K_2O – 3.9, MnO – 0.10, п.п.п – 7.4) в исходном виде и после очистки от крупных частиц (размер $> 0.003 \mu\text{m}$) с использованием метода гравиметрической седиментации [10]. Рентгенофазовый анализ порошков глины проводили на дифрактометре D 2 Phaser фирмы Bruker ($\text{CuK}\alpha$, $2\theta = 4$ – 70° , шаг сканирования 0.0202). Удельную поверхность материалов определяли на установке ТермоСорб LP (Катакон, Новосибирск, Россия) с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота. Электронные снимки выполнены на сканирующем электронном микроскопе NEOSCOPE II JCM-6000 (JEOL Ltd.). Адсорбционные свойства глины изучали на примере красителя «Метиленовый синий» (МС), который относится к тиазиновым красителям (молекулярная формула $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$, молекулярная масса 319.9 г/моль). МС широко используется для окрашивания изделий, производимых в разных областях промышленности (косметической, пищевой, кожевенной, пластиковой, бумажной, текстильной, фармацевтической) [11]. МС является представителем основных красителей, диссоциируя в водных растворах на органический катион и хлорид-ион. Спектр электронного поглощения и структура красителя представлены на рис. 1.

Адсорбционные опыты проводили при 25°C следующим образом: в колбу емкостью 100 мл наливали 20 мл раствора красителя с заданной концентрацией и 0.02 г глины, суспензию перемешивали на встряхивателе «ЛАБ-ПУ-01» (180 оборотов/мин). Через определенные промежутки времени отбирали пробу, проводили разделение твердой и жидкой фаз на центрифуге «ПЭ-6910» и определяли концентрацию красителя в растворе фотометрическим методом на спектрофотометре Agilent 8453 при длине волны 667 нм. Величину адсорбции красителя (q_t) рассчитывали по разности его исходной и равновесной концентраций по уравнению (1):

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m_{\text{сорбента}}} \cdot V_{\text{раствора}} \quad (1)$$

Эффективность удаления красителя определялась по формуле (2):

$$\Xi = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где C_o – начальная концентрация красителя, C_t – концентрация красителя в момент времени t , m – масса сорбента, $V_{\text{раствора}}$ – объем раствора красителя.

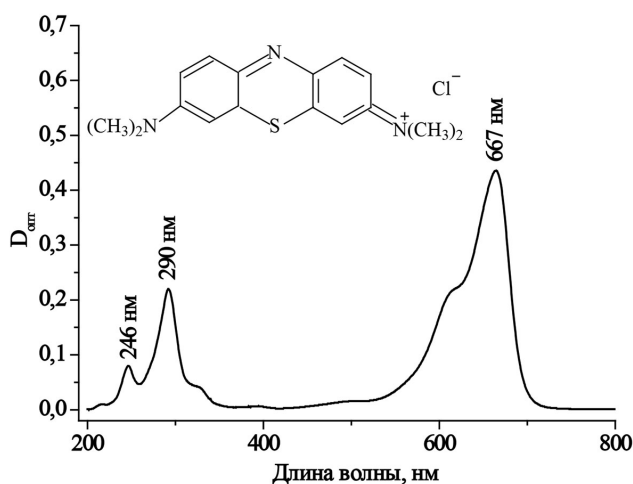


Рис. 1. Спектр электронного поглощения и структура красителя «Метиленовый синий»

Fig. 1. Electron absorption spectrum and structure of the dye “Methylene blue”

Ультразвуковую обработку водных суспензий красителя и глины проводили на установке УЗДН-2Т с частотой 22 кГц в течение 1, 3 и 5 мин.

Результаты и обсуждение

На дифрактограмме исходной глины (рис. 2А, 1) были идентифицированы рефлексы, характерные для монтмориллонита (Мт) ($2\theta = 6.85^\circ, 19.67^\circ, 35.02^\circ, 54.23^\circ, 62.03^\circ$), кварца ($2\theta = 20.83^\circ, 24.90^\circ, 50.07^\circ, 59.88^\circ$), полевого шпата (микроклина) ($2\theta = 27.54^\circ$) и каолинита ($20.83^\circ, 26.59^\circ, 20.83^\circ$) [12]. На дифрактограмме глины, очищенной от примесей (рис. 2А, 2), наблюдается увеличение интенсивности пиков, характерных для Мт и каолинита, и значительное уменьшение интенсивности пиков, относящихся к кварцу и полевоому шпату, что свидетельствует об увеличении содержания глинистых минералов в образце. Увеличение содержания мелкодисперсных глинистых минералов в глине привело к увеличению удельной поверхности от $25.7 \text{ м}^2/\text{г}$ для исходной глины до $83.4 \text{ м}^2/\text{г}$ для очищенной глины. На ЭМ снимке очищенной глины были видны частицы пластинчатой формы и разного размера, уложенные друг на друга с образованием многослойных микроагрегатов разной толщины, что является характерным для структуры Мт (рис. 2Б).

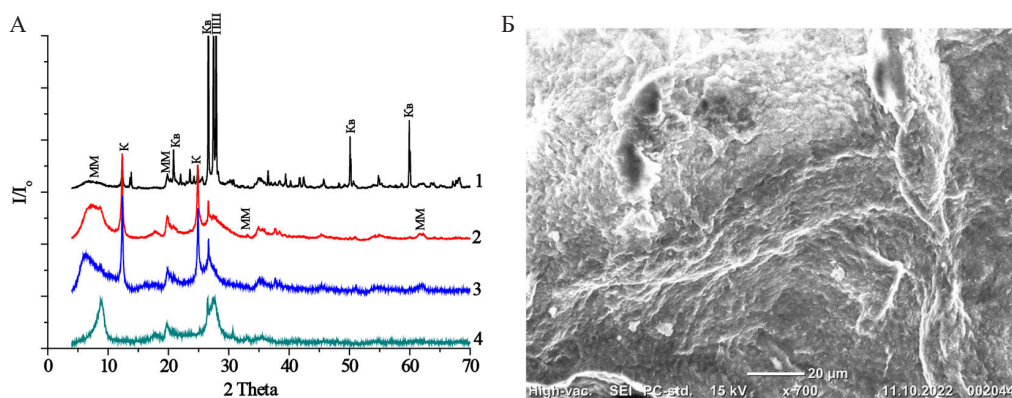


Рис. 2. Дифрактограммы (А): исходной (1) и очищенной от примесей глины (2); электронно-микроскопический снимок очищенной глины (Б)

Fig. 2. Diffractograms of samples (A): raw clay (1), clay purified from impurities (2); SEM image of purified clay (B)

Результаты тестирования образцов глины в адсорбции водных растворов МС с разными концентрациями показывают, что адсорбция МС на очищенной форме глины составляет 50–170 мг/г в зависимости от начальной концентрации красителя (рис. 3А). Способность Мт к адсорбции основных красителей обусловлена тем, что межслоевые катионы (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+), компенсирующие отрицательный заряд алюмосиликатного слоя, легко замещаются органическими катионами. Адсорбционная способность очищенной глины превышала таковую исходной глины в 1.7–3.5 раза, вследствие увеличения содержания глинистых минералов. На рис. 3Б представлены кинетические кривые адсорбции красителя на очищенной глине при его разных концентрациях. На кривых зависимости адсорбции от времени можно выделить 3 характерных участка. В начальный период (время контакта до 20 мин) наблюдается быстрое увеличение адсорбции. На среднем участке (время от 20 до 90 мин) адсорбция замедляется. На третьем участке (время больше 90 мин) адсорбция перестает изменяться. Замедление адсорбции обусловлено тем, что количество свободных адсорбционных центров уменьшается по мере протекания адсорбции. При полном заполнении центров адсорбция перестает изменяться, что указывает на достижение равновесия. Время выхода на адсорбционное равновесие возрастает с увеличением концентрации красителя.

Для определения механизма полученные зависимости адсорбции МС от времени были проанализированы с применением кинетических моделей адсорбции псевдопервого порядка и псевдвторого порядков [13]. На рис. 4 экспериментальные данные по кинетике адсорбции красителя представлены в виде графиков в координатах линейных форм уравнений псевдопервого (3) и псевдвторого порядков (4):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t; \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t, \quad (4)$$

где q_t и q_e – количество вещества, адсорбированного на 1г сорбента за время t и за время достижения равновесия, соответственно (мг/г); k_1 – константа скорости псевдопервого порядка, (1/мин), k_2 – константа скорости псевдвторого порядка, (г/(мг мин)).

Коэффициенты корреляции R^2 для модели псевдопервого порядка составляли 0.8775–0.9927 (табл. 1). Величины q_1 , рассчитанные по данной модели, значительно (на 46.4–68.1 %) отличались от экспериментальных значений q_e . Для модели псевдвторого порядка коэффициенты корреляции были ближе к 1 (0.9964–1), а отклонение величин q_2 составило не более 3.7 % от экспериментальных значений q_e . Согласно полученным результатам кинетические данные по адсорбции МС хорошо согласуются с моделью кинетики псевдвторого

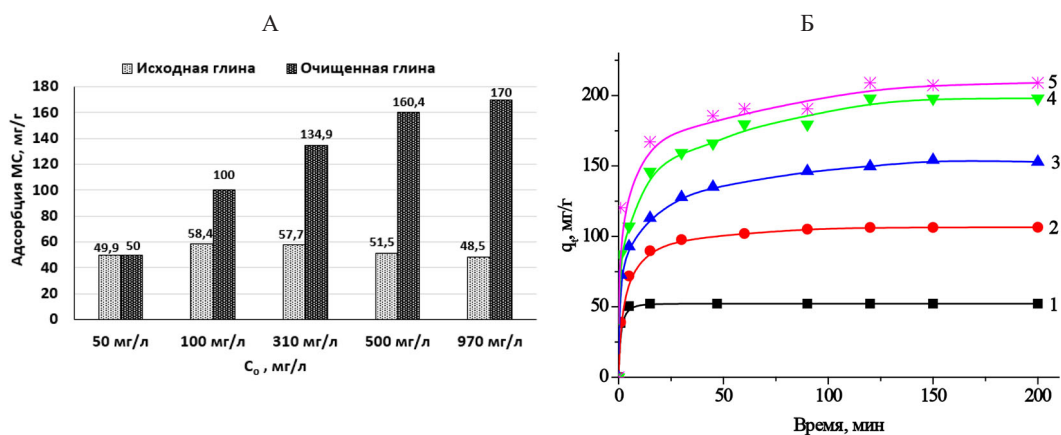


Рис. 3. Величины адсорбции МС на исходной и очищенной глине (А), кинетические кривые адсорбции МС на очищенной глине при разных начальных концентрациях красителя (Б): 1–50 мг/л, 2–110 мг/л, 3–310 мг/л, 4–500 мг/л, 5–970 мг/л

Fig. 3. Adsorption values of MB on raw and purified clays (A), kinetic curves of MB adsorption on purified clay at the different initial dye concentrations (B): 1–50 mg/l, 2–110 mg/l, 3–310 mg/l, 4–500 mg/l, 5–970 mg/l

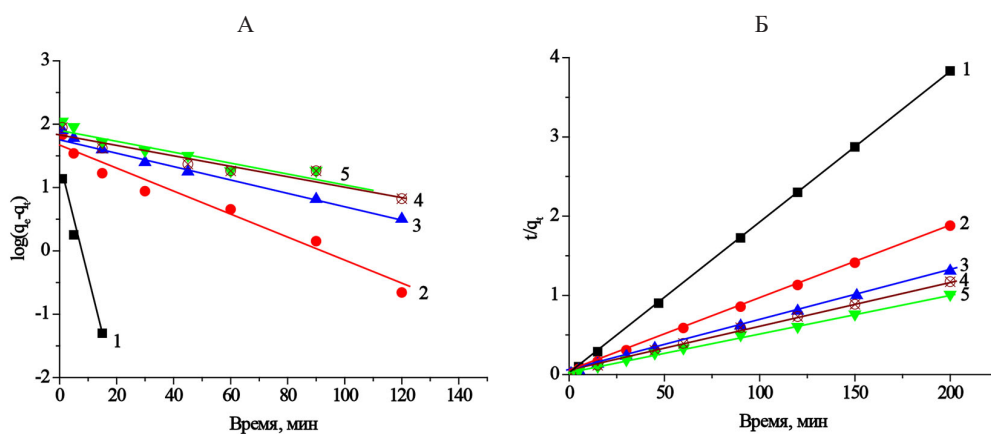


Рис. 4. Кинетика адсорбции МС на глине в координатах линейных форм уравнений псевдопервого (А) и псевдвторого (Б) порядков

Fig. 4. Kinetics of MB adsorption on clay in coordinates of linear forms of pseudo-first (A) and pseudo-second (B) order equations

Таблица 1. Кинетические параметры процесса адсорбции МС на очищенной глине

Table 1. Kinetic parameters of MB adsorption on purified clay

| C ₀ , мг/л | q _e , мг/г | Модель псевдопервого порядка | | | | Модель псевдовторого порядка | | | |
|--------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------|--|------------------------------|--------------------------------|----------------|--|
| | | q ₁ , мг/г | k ₁ , г/(мг мин) | R ² | Отклонение q _e от q ₁ , % | q ₂ , мг/г | k ₂ , г/(мг мин) | R ² | Отклонение q _e от q ₂ , % |
| 50 | 52.2 | 16.7 | 0.397 | 0.9927 | 67.9 | 52.4 | 0.122 | 1.0000 | 0.2 |
| 110 | 106.5 | 40.5 | 0.041 | 0.9663 | 62.0 | 107.5 | 0.004 | 0.9999 | 0.9 |
| 310 | 152.8 | 64.5 | 0.026 | 0.9846 | 57.7 | 138.9 | 0.001 | 0.9989 | 1.2 |
| 500 | 197.9 | 86.0 | 0.015 | 0.8775 | 46.4 | 166.7 | 0.001 | 0.9964 | 3.7 |
| 1000 | 209.1 | 66.7 | 0.018 | 0.9066 | 68.1 | 172.4 | 0.009 | 0.9973 | 1.0 |

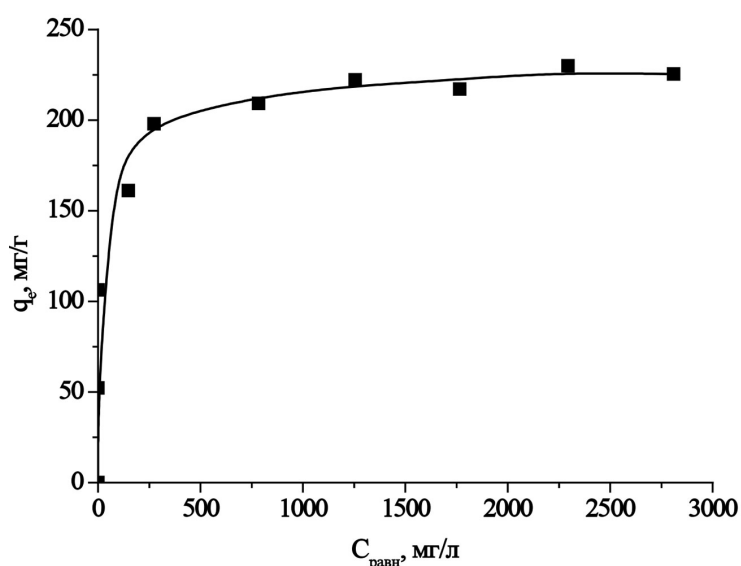


Рис. 5. Изотерма адсорбции МС на очищенной глине

Fig. 5. MB adsorption isotherm on purified clay

порядка. Это указывает на то, что лимитирующей стадией адсорбции МС является хемосорбция [13].

Анализ изотермы адсорбции позволяет получить информацию о свойствах поверхностных центров, участвующих в адсорбции, а также оценить сродство адсорбента к сорбирующимся веществам, что важно для прогнозирования адсорбционных свойств и оптимизации условий проведения адсорбционных процессов, используемых в промышленности. Изотерма адсорбции МС (рис. 5) относится к типу L2 по классификации Гильса [14], для которого наблюдается наличие выпуклого относительно оси равновесных концентраций начального участка изотермы, что связано с постепенным заполнением поверхности сорбента молекулами сорбата с ростом его концентрации и снижением доли свободных адсорбционных мест сорбента. Для моделирования изотерм адсорбции были использованы модели Ленгмюра и Фрейндлиха [11], которые описываются уравнениями (5) и (6) соответственно:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}}; \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e, \quad (6)$$

где q_e – равновесная адсорбция МС (мг/г); C_e – равновесная концентрация МС в растворе (мг/л); q_{\max} – максимальная адсорбционная емкость сорбента, K_L – постоянная Ленгмюра (л/г); K_F – постоянная Фрейндлиха, n – экспериментальная константа, описывающая интенсивность адсорбции.

На рис. 6 приведены равновесные значения адсорбции красителя МС уравнений (5 и 6), а в табл. 2 – параметры данных моделей. Изотерма адсорбции МС лучше соответствует модели Ленгмюра с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.9971$, чем модели изотермы Фрейндлиха ($R^2 = 0.8305$), что можно объяснить эффективной монослойной хемосорбцией МС на очищенной глине. В соответствии с моделью изотермы Ленгмюра константа равновесия адсорбции (K_L) для адсорбции МС на глине составляла 18.56 л/г, а адсорбционная емкость монослоя (Q_{\max}) равнялась 227.3 мг/г. Значение коэффициента разделения R_L (табл. 2) указывает на высокое сродство МС к глине Тарянского месторождения [16].

Нами было изучено влияние ультразвука на эффективность очистки воды от красителя МС в присутствии очищенной глины при разных начальных концентрациях красителя. Ре-

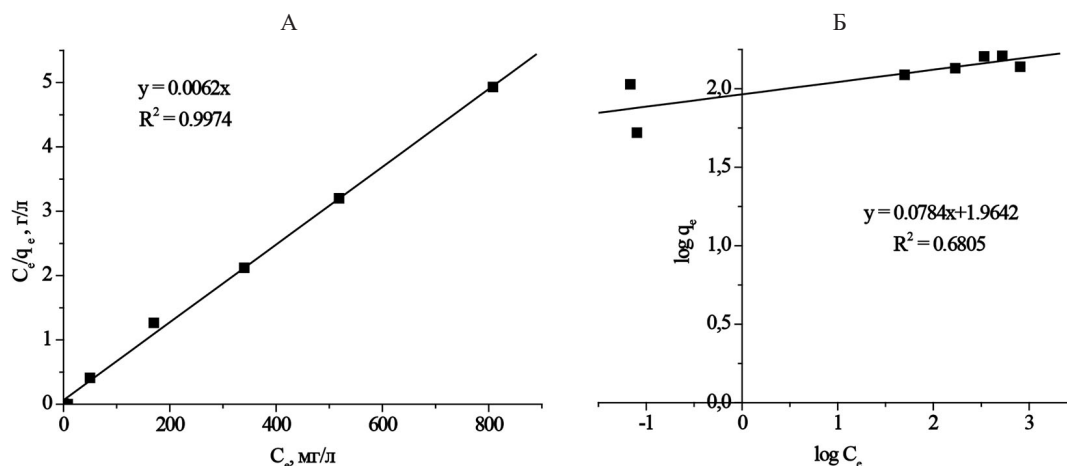


Рис. 6. Линейные графики моделей Ленгмюра (А) и Фрейндлиха (Б)

Fig. 6. Linear plots of the Langmuir (A) and Freundlich (B) models

Таблица 2. Параметры моделей Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции МС

Table 2. Parameters of the Langmuir and Freundlich models for MB adsorption

| Модель Ленгмюра | | | Модель Фрейндлиха | |
|-------------------|-------------|-------|-------------------|------|
| $R^2 = 0.9971$ | | | $R^2 = 0.8305$ | |
| Q_{\max} (мг/г) | K_L (л/г) | R_L | K_F | n |
| 227.3 | 18.56 | 0.001 | 95.96 | 9.46 |

Таблица 3. Влияние ультразвука на эффективность удаления МС из водных растворов

Table 3. Effect of ultrasound on the efficiency of MB removal from aqueous solutions

| C ₀ (МС), мг/л | Время воздействия УЗ, мин | q, мг/г | | Эффективность удаления красителя, % | | $\frac{\Delta_{с\text{ УЗ}}}{\Delta_{\text{без УЗ}}}$ |
|---------------------------|---------------------------|---------|-------|-------------------------------------|------|---|
| | | Без УЗ | УЗ | Без УЗ | УЗ | |
| 110 | 1 | 39.0 | 103.6 | 36.3 | 96.8 | 2.7 |
| | 3 | 54.1 | 105.9 | 50.7 | 99.0 | 2.0 |
| | 5 | 71.9 | 102.9 | 67.4 | 96.2 | 1.4 |
| 310 | 1 | 55.6 | 179.6 | 17.9 | 58.2 | 3.2 |
| | 3 | 82.7 | 185.3 | 26.7 | 60.0 | 2.2 |
| | 5 | 92.8 | 178.6 | 36.5 | 57.8 | 1.6 |

зультаты экспериментов, приведенные в табл. 3, показывают, что ультразвуковая обработка суспензий красителя и глины приводит к увеличению скорости удаления красителя, т.к. эффективность удаления красителя за одинаковое время возрастает в 1.4–2.7 при воздействии УЗ, что обусловлено увеличением скорости массопереноса и адсорбции красителя на границе раздела фаз [17]. Максимальное удаление красителя наблюдалось при времени воздействия УЗ в течение 1–3 мин, увеличение времени до 5 мин приводило к незначительному снижению эффективности. Максимальная величина адсорбции красителя из раствора с его начальной концентрацией 310 мг/л при воздействии УЗ была выше значения равновесной адсорбции, наблюдаемой в эксперименте с механическим перемешиванием, что указывает на интенсификацию процессов адсорбции.

Результаты сравнения адсорбции МС на очищенной глине с адсорбционной емкостью известных природных сорбентов показывают, что исследуемая глина является достаточно эффективной в адсорбции красителя МС (табл. 4).

Таблица 4. Сравнение адсорбционной способности глины Таряцкого месторождения с другими сорбентами

Table 4. Comparison of the adsorption capacity of clay from the Taryatskoye deposit with other sorbents

| Образец | Максимальная адсорбция МС, мг/г | Литература |
|--|---------------------------------|------------|
| Бентонит месторождения Хайнань (Китай) | 163 | 8 |
| Палыгорскит (Марокко) | 85 | 6 |
| Пиррофиллит месторождения Малатья (Турция) | 70.4 | 5 |
| Монтмориллонит месторождения Эрзурум (Турция) | 58.2 | 18 |
| Каолин (Малайзия) | 34.7 | 7 |
| Угольная зола | 16.6 | 19 |
| Бентонит месторождения Тауссут (Марокко) | 710 | 9 |
| Активированный уголь (получен из кожуры апельсина) | 142.9 | 20 |

Продолжение табл. 4

Continuation of the Table 4

| Образец | Максимальная адсорбция МС, мг/г | Литература |
|---|---------------------------------|-----------------|
| Активированный уголь (получен из отходов цитрусовых) | 227.3 45 мг/г* | 21 |
| Сорбент МИУ-С (произведен ООО «МИУ-Сорб» из каменных углей) | 1.1–6.2* | 22 |
| Активный уголь марки БАУ | 2.5 мг/г* | |
| Тарятская глина | 227.3 99.6 мг/г* | В данной работе |

*начальная концентрация красителя МС 100 мг/л

Заключение

Изучены закономерности кинетики и равновесия адсорбции красителя «Метиленовый синий» на глине Тарятского месторождения. Установлено, что кинетические данные по адсорбции красителя хорошо согласуются с моделью кинетики псевдвторого порядка, а изотерма адсорбции соответствует модели Ленгмюра с максимальной величиной адсорбции 227.3 мг/г. Показано, что воздействие ультразвука способствует увеличению скорости адсорбции красителя и повышению эффективности очистки воды. Проведенное сравнение адсорбционной способности глины с другими известными природными сорбентами позволяет заключить, что глина Тарятского месторождения является эффективным сорбентом для удаления основных красителей и может быть рекомендована для очистки сточных вод от красителей данного типа.

Список литературы / References

- [1] Lellis B., Fávares-Polonio C.Z., Pamphile J. A., Polonio J. C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation* 2019. 3(2), 275–290.
- [2] Rad L.R., Anbia M. Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021. 9(5), 106088.
- [3] Amalina F., Abd Razak A. S., Krishnan S., Zularisam A. W., Nasrullah M. Dyes removal from textile wastewater by agricultural waste as an adsorbent – A review. *Cleaner Waste Systems* 2022. 3, 100051.
- [4] Geethakarthy A., Phanikumar B. R. Industrial sludge based adsorbents/industrial byproducts the removal of reactive dyes-A review. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering* 2011. 3(1), 1–9.
- [5] Gücek A., Şener S., Bilgen S., Mazmanlı M. A. Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005, 286(1), 53–60.
- [6] Hajjaji M., Alami A., Bouadili A. E. Removal of methylene blue from aqueous solution by fibrous clay minerals. *Journal of Hazardous Materials* 2006. 135(1), 188–192.
- [7] Auta M., Hameed B. Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 2012. 198–199, 219–227.

Hong S., Wen C., He J., Gan F., Ho Y.-S. Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 2009. 167(1), 630–633.

[8] Hajjaji M., El Arfaoui H. Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco. *Applied Clay Science* 2009. 46(4), 418–421.

[9] Ciftci H. An Introduction to Montmorillonite Purification. Under Ed. Uddin, F. Montmorillonite Clay [Internet], London: IntechOpen, 2021.

[10] Yao Y., Xu F., Chen M., Xu Z., Zhu Z. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresource Technology* 2010. 101, 3040–3046.

[11] Brindley G.W., Brown G. Crystal structures of clay Minerals and their X-ray identification (Mineralogical Society Monograph No.5). Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1983. 518.

[12] Gupta S.S., Bhattacharyya K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 2011. 162(1–2), 39–58.

[13] Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твёрдых тел: М.: Мир, 1986. 488. [Parfit G., Rochester K. *Adsorption from solutions on surfaces of solids*. Moscow: Mir, 1986. 488. (In Russ.)].

[14] Dabrowski A. Adsorption – from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* 2001. 93(1–3), 135–224.

[15] Швыдко А.В., Тимофеева М.Н., Симонов П.А. Адсорбция диклофенака на MIL-96 и MIL-100 из нейтральных водных растворов: моделирование процесса адсорбции. *Сорбционные и хроматографические процессы* 2021. 21(1). 42–50.

[16] Шарапова А.В. Применение ультразвука для интенсификации сорбционной очистки сточных вод. *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского* 2013. 1(1), 109–111. [Sharapova A. V. The use of ultrasound for the intensification of sorption wastewater treatment. *Bulletin of the Nizhny Novgorod University. N.I. Lobachevsky* 2013. 1(1), 109–111. (In Russ.)]

[17] Gürses A., Doğar Ç., Yalçın M., Açıkyıldız M., Bayrak R., Karaca S. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials* 2006. 131(1), 217–228.

[18] Wang S., Ma Q., Zhu Z. Characteristics of coal fly ash and adsorption application. *Fuel* 2008. 87(15), 3469–3473.

[19] Gupta S.A., Vishesh Y., Sarvshrestha N., Bhardwaj A. S., Kumar P. A., Topare N. S., Raut-Jadhav S., Bokil S. A., Khan A. Adsorption isotherm studies of Methylene blue using activated carbon of waste fruit peel as an adsorbent. *Materials Today: Proceedings* 2022. 57(4), 1500–1508.

[20] Shakoор S., Nasar A. Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2016. 66, 154–163.

[21] Тарнопольская М.Г., Соловьева Е.А. Сравнение сорбента МИУ-С с различными активными углями с помощью экспресс-метода контроля метиленового голубого. *Вода: Химия и экология* 2011. 3, 52–57. [Tarnopolskaya M. G., Solovieva E. A. Comparison of the MIU-S sorbent with various activated carbons using the methylene blue rapid control method. *Water: Chemistry and Ecology* 2011. 3, 52–57. (In Russ.)].