

Ю.И.Тарасевич, М.Ю.Трифенова, С.А.Доленко

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА АДСОРБЦИОННОЙ И АДАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ *

Критически рассмотрены различные варианты удаления гуминовых кислот (ГК) из водных растворов. Показано, что наиболее эффективен адагуляционный метод очистки воды от ГК при совместном применении коагулянта и адсорбента.

Ключевые слова: адсорбция, коагуляция, адагуляция, каолинит, гуминовые кислоты.

ВВЕДЕНИЕ. Гуминовые кислоты (ГК) являются естественным компонентом поверхностных природных вод. В то же время их присутствие в питьевой воде нежелательно. Гуминовые кислоты негативно влияют на качество воды в нескольких направлениях: вызывая нежелательный цвет (желтовато-коричневатый) и вкус; выступая в качестве пищи для роста бактерий в системах водоснабжения. Они транспортируют связанные с ГК тяжелые металлы и биоциды (пестициды и гербициды) и дают высокие концентрации этих веществ в воде; реагируют с хлором во время очистки воды и образуют хлорированные органические соединения, некоторые из них известны как канцерогены для человека, например, тригалометаны [1]. Таким образом, удаление ГК из питьевой и технологической воды имеет большое значение.

Для очистки воды от ГК используют различные методы: осадительные (коагуляцию и флокуляцию с отстаиванием или механическим фильтрованием), мембранные (в частности, ультрафильтрацию), окислительные и адсорбционные [2]. Адсорбционный метод применяется для очистки сравнительно небольших объемов воды. Он характеризуется высокой эффективностью удаления и отсутствием вредных побочных продуктов [3]. Следует отметить, что эффективность метода определяется не только качеством достигаемых результатов, но и усилиями (затратами реагентов, электроэнергии и др.), прилагаемыми для их достижения.

В качестве сорбентов возможно использование различных природных (слоистые и каркасные силикаты, оксиды алюминия и железа, хитозан), модифицированных (кислотно-активированные и органо-модифицированные силикаты, активированные угли) и синтетических (обменные смолы и полимеры) материалов (см. работы [1, 3–9]). Однако при больших объемах очистки воды преимущественно применяются осадительные методы извлечения ГК.

Перспективным также является метод, объединяющий коагуляцию с адсорбцией. Введение в очищаемую воду наряду с коагулянтом, например сернокислым алюминием, активной адсорбционной добавки (бентонитовые и каолинитовые глины [4] или пылевидный клиноптилолит [10]) положительно сказывается на результатах очистки. Метод очистки, предполагающий взаимное слипание разнородных коллоидных частиц, принято называть гетерокоагуляцией, а в случае применения “макрочастиц” осадителя — адагуляцией или гетероадагуляцией [4, 11]. Однако он еще недостаточно используется в промышленной практике, в частности, из-за отсутствия целенаправленных исследований по сравнительной оценке коагуляционного, адсорбционного и адагуляционного (гетерокоагуляционного) методов очистки воды. Именно этому посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Как адсорбат использовали препарат натриевой соли гуминовой кислоты (ГNa) фирмы Aldrich, вод-

* Работа выполнена в рамках проекта “Разработка органо-минеральных материалов на основе осадков водопроводных станций с целью их применения в водоочистке в качестве сорбентов и в сельском хозяйстве для повышения урожайности грунтов” Целевой комплексной программы исследований НАНУ “Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства”.

ные растворы которого готовили на дистиллированной воде. Некоторые его характеристики (молекулярно-массовое распределение, размер частиц) подробно изучены в работе [12].

В работе исследованы:

– адсорбция ГNa на природном силикате. В качестве сорбента выбран каолинит Глуховского месторождения (Украина), который был предварительно тщательно очищен в соответствии с [13]. Он является представителем группы глинистых алюмосиликатов, составляющих значительную часть илистых фракций донных отложений и коллоидных фракций поверхностных вод. В научной литературе основное внимание уделяется монтмориллониту (бентониту) [1, 14, 15], поскольку он обладает высокой удельной поверхностью и большой емкостью катионного обмена. Следует, однако, отметить, что макромолекулы ГК не проникают в межслоевые промежутки слоистых силикатов с расширяющейся структурной ячейкой [4, 16]. Поэтому альтернативными материалами могут служить слоистые силикаты с жесткой структурной ячейкой и развитой поверхностью, превосходящей внешнюю поверхность монтмориллонита ($S = 39\text{--}60\text{ м}^2/\text{г}$) [13]. Величина внешней поверхности использованного в данной работе каолинита Глуховского месторождения составляет $70\text{ м}^2/\text{г}$;

– адсорбция ГNa на полученных ранее [17, 18] образцах каолинита, замещенного поверхностно-активным веществом (цетилпиридинием) и катионным полиэлектролитом (полигексаметиленгуанидином). Известно [19–21], что такое модифицирование повышает эффективность адсорбции органических веществ, в том числе ГК;

– адагуляция ГNa совместно с природным каолинитом в присутствии флокулянта, применяемого в водоочистке — гидрохлорида полигексаметиленгуанидина (ПГМГ-ГХ), в количестве, аналогичном его количеству на поверхности ПГМГ-замещенного каолинита;

– адагуляция ГNa совместно с природным каолинитом в присутствии двухзарядного электролита—коагулянта (хлорида кальция). В сравнительных исследованиях был использован этот коагулянт для упрощения изучаемых модельных систем, поскольку сульфат алюминия, гидролизуясь, образует хлопья гидроксида алюминия, являющиеся сорбентом, что не позволяет в чистом виде рассмотреть адагуляционную очистку;

– флокуляция ГNa в присутствии ПГМГ-ГХ в количестве, аналогичном его количеству на поверхности ПГМГ-замещенного каолинита;

– коагуляция ГNa в присутствии CaCl_2 .

Для изучения процессов извлечения ГNa из водных растворов различными методами производили следующие операции. В конические колбы емкостью 100 см^3 помещали сухие навески тонкой фракции ($<0.2\text{ мм}$) природного или модифицированного каолинита по 0.1 г , потом приливали по 50 см^3 приготовленных в мерных колбах рабочих растворов ГNa или ГNa + CaCl_2 , а в случае исследования влияния флокулянта на извлечение ГNa небольшие количества растворов ПГМГ-ГХ добавляли через 15 мин после смешения каолинита с растворами ГNa, давая возможность силикату диспергироваться. Для достижения равновесия колбы встряхивали на механическом вибраторе в течение 12 ч. Затем твердую фазу отделяли от жидкой путем центрифугирования при 8000 об/мин . Аналогичным манипуляциям подвергались растворы ГNa + CaCl_2 и ГNa + ПГМГ-ГХ (с различным содержанием компонентов) без сорбента. Содержание ГNa в водной фазе определяли спектрофотометрическим методом при $\lambda = 260\text{ нм}$, позволяющим находить минимальную концентрацию гумата, равную 0.2 мг/дм^3 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 показаны изотермы адсорбции ГNa на природных и модифицированных образцах каолинита. Сопоставление полученных результатов по сорбции гумата натрия на природном каолините (рис. 1, кривая 1) с литературными данными показывает, что (в отличие от каолинитов с низкой удельной поверхностью [22–25]), высокодисперсный каолинит не уступает по адсорбционной способности ни Са-форме монтмориллонита [4, 26, 27], ни палыгорскиту [3]. Этот факт обусловлен высокой дисперсностью сорбента, не уступающей или даже превосходящей дисперсность монтмориллонита.

Как видно из представленных на рис. 1 (кривые 2,3) данных, модифицирование приводит к существенному росту адсорбционной способности каолинита по отношению к ГК. Причина этого, возможно, кроется в том, что вследствие модифицирования отрицательный заряд поверхности каолинита в значительной степени компенсируется положительно заряженными иона-

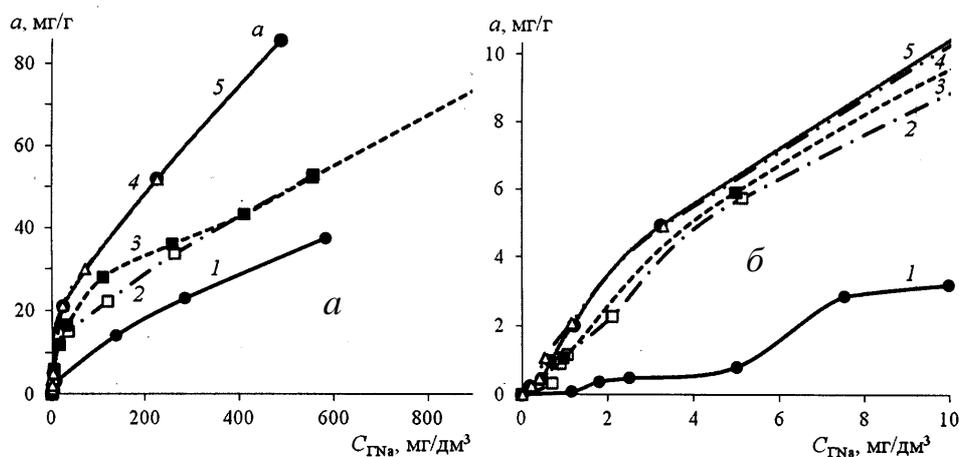


Рис. 1. Изотермы адсорбции ГК на природном (1), ПГМГ- (2) и ЦП-каолинитах (3); на природном каолините в присутствии 76.857 мг/дм³ ПГМГ-ГХ (4) и 420 мг/дм³ CaCl₂ (5): а — общий вид; б — начальные участки.

ми модификаторов, таким образом снижается электростатическое отталкивание между одноименно заряженными частицами сорбента и ГК.

С другой стороны, возможно, имеет место и непосредственное взаимодействие ГК с модификатором. Ранее нами было показано, что сорбция относительно небольших органических анионов на этих же модифицированных силикатах осуществляется благодаря образованию ионных ассоциатов органический анион/катионный модификатор [20, 21]. Электростатическое взаимодействие ГК с модификаторами может проходить посредством разрыва некоторого количества связей функциональная группа модификатора—активный центр силиката и образования связей катионная группа модификатора—карбоксильная группа ГК. При таком взаимодействии в случае полимерного модификатора (ПГМГ-ГХ) должны образовываться сложные комплексы ГК—ПГМГ—каолинит. Если же в качестве модификатора использовали КПАВ, в системе образовывались ионные ассоциаты ЦП—ГК. Ввиду большой углеводородной составляющей и нейтрализации зарядов эти ассоциаты должны проявлять склонность к агрегации и адсорбции (или адагуляции) на поверхности сорбента.

Для выяснения вклада матрицы минерала и модифицирующего агента в сорбционное поглощение ГК были проведены эксперименты, которые показали, что раздельное внесение в очищаемую воду с ГNa природного каолинита и мо-

дификатора, являющегося флокулянт, в количестве, равном его количеству на модифицированном каолините (рис. 1, кривые 5) повышает эффективность адсорбции. Аналогичный результат получен при адсорбции ГNa на природном каолините в присутствии коагулянта CaCl₂ (кривые 4). Следует отметить, что в этих системах происходит не только адсорбция, но и адагуляция. Причем при небольших концентра-

циях ГК, которые и характерны для природных вод, именно адагуляция, очевидно, играет наиболее существенную роль (рис. 1, б). Такие выводы согласуются с известными из литературы сведениями о том, что высокие концентрации 1:1 зарядных электролитов увеличивают вероятность гетерокоагуляции гуминовых и фульвокислот с монтмориллонитом в сложном гетерокоагуляционно-адсорбционном взаимодействии ГК с минералом [28], а небольшие количества коагулянтов и флокулянтов улучшают взаимодействие и осаждение частиц силикатов с бактериями и вирусами [29].

В исследуемых трехкомпонентных системах происходит следующее. Несущие положительные заряды флокулянт и коагулянт, взаимодействуя с ГNa, компенсируют отрицательные заряды его карбоксильных групп, вследствие чего частицы гумата начинают слипаться между собой и прилипать к частицам силиката (в соответствии с теорией гетерокоагуляции Дерягина [11]).

Как следует из приведенного обсуждения, термины “адсорбция” и “изотерма адсорбции” не совсем адекватны происходящим в рассматриваемых системах процессам. На сложность и многофакторность процессов “сорбции” из работ [30]. Однако считаем, что анализ зависимостей, названных этим общим термином “адсорбция”, в данном случае вполне правомочен для сравнения адсорбционного и адагуля-

ционного методов извлечения ГК.

Анализ зависимостей степени извлечения ГК (R) от концентрации ($C_{ГNa}$) на природном и модифицированном каолините, а также при раздельном введении в раствор ГК каолинита и модификатора в тех же количествах (рис. 2, кривые 1–4) указывает на однотипный характер взаимодействия в данных системах. Таким образом, в основе извлечения ГК из водных сред в присутствии каолинита лежит адсорбционное взаимодействие ГК—силикат, осложненное в благо-

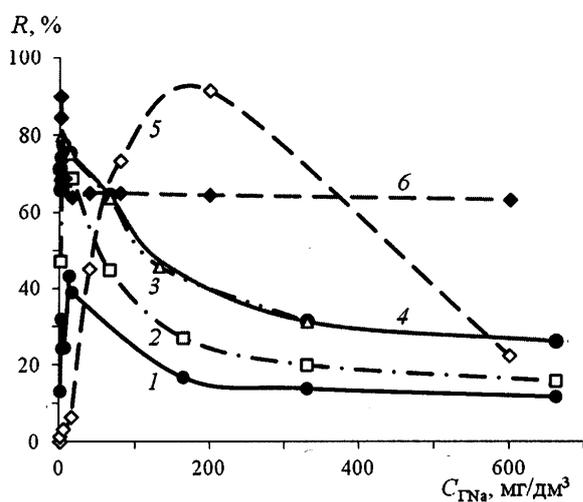


Рис. 2. Зависимости степени извлечения ГК (R) от концентрации ГК в системах, описанных в таблице (номера кривых соответствуют порядковым номерам систем).

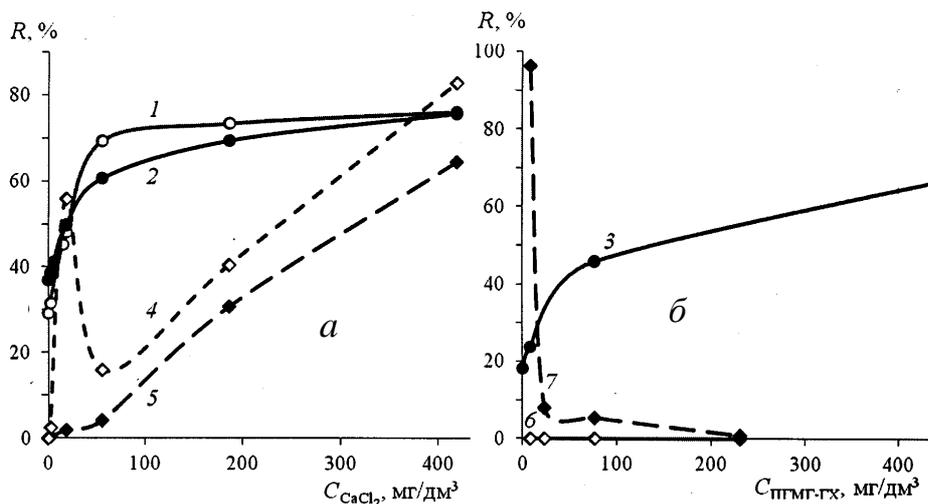


Рис. 3. Зависимости степени извлечения ГК от концентрации $CaCl_2$ (а) и ПГМГ-ГХ (б) при адагуляционном (1–3) и коагуляционно-флокуляционном (4–7) методах. $C_{ГNa}$, мг/дм³: 2.1 (1,4,6); 2—13.2 (2,5,7); 132.3 (3).

приятную сторону влиянием взаимодействия модификатора с поверхностью силиката и с ГК.

Для наиболее корректного сопоставления результатов применения методов адсорбции, адагуляции, коагуляции и флокуляции для очистки воды от ГК, а также для определения роли взаимодействий между различными компонентами в исследуемых системах, далее рассмотрим данные по степени извлечения ГК (R) в различных двух- и трехкомпонентных системах (рис. 2 и 3, таблица).

Во всех случаях в присутствии каолинита ход кривых зависимости степени извлечения ГК от концентрации ГК ($R = f(C_{ГNa})$) подобен: с ростом концентрации R резко возрастает, а потом плавно снижается (рис. 2, кривые 1–4). При этом наличие дополнительных компонентов улучшает как R_{max} , так и R в растворах с низкими концентрациями ГК (обычными для природных поверхностных вод). Рост R при невысоких концентрациях указывает на увеличение сродства сорбата к поверхности сорбента благодаря изменению состояния ГК, а именно — ассоциации отдельных молекул в надмолекулярные ассоциаты (НА) ГК.

Снижение $C_{ГNa, равн}$, при которой наблюдается R_{max} (таблица, системы 1–4), указывает на то, что добавленные компоненты способствуют ассоциации, агрегации или флокуляции ГК, то есть надмолекулярные образования (НО) формируются при более низких концентрациях, чем

в чистом растворе ГNa. К тому же, ионы кальция и ПГМГ, по-видимому, увеличивают размер образующихся НО (что проявляется в помутнении растворов ГNa при добавлении указанных компонентов), таким образом повышая сорбцию ГК на каолините во всем исследуемом интервале концентраций ГК. Кроме того, двухзарядные катионы и поликатионы могут образовывать “мостики” между сорбентом и сорбатом при одновременном взаимодействии одного иона с актив-

Данные, характеризующие эффективность различных методов очистки воды от ГК

№ п/п	Система	R при $C_{ГNa} = 1.3$ мг/дм ³ , %	R_{max} , %	$C_{ГNa}$	$C_{ГNa}$ равн
				при R_{max} , мг/дм ³	
1	Каолинит природный + ГNa	13.1	43.2	13.2	7.5
2	ПГМГ—каолинит + ГNa	47.1	68.7	16.4	5.1
3	Каолинит природный + ГNa + ПГМГ-ГХ; $C(ПГМГ-ГХ) = 76.857$ мг/дм ³	69.8	80.0	2.6	0.5
4	Каолинит природный + ГNa + CaCl ₂ ; $C(CaCl_2) = 420$ мг/дм ³	66.0	77.3	5.3	1.2
5	ГNa + ПГМГ-ГХ; $C(ПГМГ-ГХ) = 76.857$ мг/дм ³	0.65	91.5	200.0	17.0
6	ГNa + CaCl ₂ ; $C(CaCl_2) = 420$ мг/дм ³	86.5	90.0	0.8	0.08

ным центром силиката и кислотной группой ГК. Возможно, этим объясняется почти полная идентичность изотерм адсорбции ГК на каолините в присутствии CaCl₂ и ПГМГ-ГХ (рис. 1, кривые 3, 4).

Отмеченное выше плавное снижение степени извлечения сорбата, обычно отражающее постепенное заполнение поверхности сорбента (или активных центров на поверхности), при высоких концентрациях ГК (более 200 мг/дм³) несколько замедленно, то есть приближается к горизонтальной линии (рис. 2, кривые 1–4), что соответствует отсутствию горизонтального участка на изотермах адсорбции ГК в области высоких концентраций (рис. 1, а). Судя по всему, к процессу адсорбции подключаются процессы адагуляции и соосаждения надмолекулярных ассоциатов, агрегатов или флюкул ГК на каолините.

Следует отметить, что характер зависимостей $R = f(C_{ГNa})$ при очистке флокуляцией и коагуляцией (рис. 2, кривые 5, 6, таблица, системы 5, 6) сильно отличаются друг от друга и от рассмотренных случаев адсорбции и адагуляции. Как видно, поликатионный флокулянт очень плохо осаждает ГК из разбавленных растворов, а R_{max} приходится на относительно высокую концентрацию ГNa (рис. 3, таблица, система 6), соответствующую соотношению количества взаимодействующих активных групп ГК и ПГМГ-ГХ, равному 1:1. Катионы кальция, напротив, осаждают ГК на 90—64 % во всем исследуемом интервале концентраций ГNa, максимально извлекая гуматы из наиболее разбавленных растворов. В данном случае, по-видимому, на характер зависимости $R = f(C_{ГNa})$, величину и положение R_{max} большее влияние оказывает при-

рода осаждающего агента и соотношение компонентов.

Для уточнения влияния указанных факторов рассмотрим зависимости степени извлечения ГК от концентрации реагента в случаях адагуляционного и коагуляционно-флокуляционного методов (рис. 3). Видно, что при адагуляции добавление относительно небольших количеств противоионов приводит к значительному улучшению извлечения ГК — кривые 1–3 идут круто вверх. При добавлении же больших количеств противоионов рост степени извлечения ГК замедляется. Причем эта тенденция выражена тем сильнее, чем ниже концентрация ГК. Так, при $C_{ГNa} = 2.1$ мг/дм³ (кривая 1) на зависимости наблюдается практически горизонтальный участок в области высоких концентраций CaCl₂.

Отсутствие сорбента влияние концентрации CaCl₂ и ПГМГ-ГХ на степень извлечения ГК сильно различается. Это, очевидно, обусловлено различным характером взаимодействия ГК с этими реагентами и различными механизмами осаждения ими ГК.

Осаждение ГК с помощью CaCl₂ осуществляется, по-видимому, преимущественно посредством коагуляции. При этом, в соответствии с классическими представлениями, существует некоторая критическая концентрация коагулянта ($C_k(CaCl_2) \approx 56$ мг/дм³ ≈ 0.5 ммоль/дм³), при которой происходит резкое улучшение извлечения ГК (рис. 3, кривые 4, 5). Необходимо, однако, дополнительно обсудить случай разбавленного раствора ГNa ($C_{ГNa} = 2.1$ мг/дм³) (кривая 4). Максимум на этой кривой в области концентраций CaCl₂ ниже C_k указывает на то, что в данном случае имеет место другой, некоагуляционный, механизм осаждения ГК. Возможно, осаждение

здесь происходит не из-за сжатия двойного электрического слоя, а за счет мостиковых связей, то есть связей одного иона Ca^{2+} с двумя разными молекулами ГК. При несколько большем количестве Ca^{2+} таких связей, по-видимому, образуется меньше, поэтому и степень извлечения ГК существенно ниже. При достижении же C_k включается коагуляционный механизм осаждения ГК. Ранее [31] нами было показано, что в разбавленных растворах ГНа ($C_{\text{ГНа}} < 5 \text{ мг/дм}^3$) в присутствии CaCl_2 (в указанной работе была использована $C(\text{CaCl}_2) = 180 \text{ мг/дм}^3$) значение коэффициента экстинкции уменьшается до величины, характерной для более концентрированных растворов ГНа, то есть соответствующей ассоциированному состоянию ГНа. Возможно, ход рассматриваемых кривых 4 и 5 (рис. 3) в области концентраций CaCl_2 выше C_k аналогичен благодаря одинаковому (ассоциированному) состоянию гумата в данной области концентраций CaCl_2 .

Извлечение ГК из раствора при помощи катионного полиэлектролита (ПГМГ-ГХ) происходит, очевидно, путем флокуляции. Однако используемый в работе препарат обладает относительно невысокой молекулярной массой (около 4.5 кДа [18]). Возможно, в связи с этим он оказался совершенно неэффективным для разбавленного раствора ГНа (рис. 3, кривая б), поскольку молекула ПГМГ-ГХ не смогла при такой низкой концентрации коллоида одновременно сорбироваться на двух отдельных частичках ГНа, связав их. С другой стороны, при большом избытке полиэлектролита относительно гумата следует ожидать стабилизацию системы благодаря образованию адсорбционных слоев полимера на поверхности частиц. На такую возможность указывает и ход кривой 7 — степень извлечения ГК очень высока при небольшой концентрации флокулянта и резко падает при увеличении концентрации последнего.

ВЫВОДЫ. Проведенные исследования показали, что наиболее эффективным методом извлечения ГК из воды является адагуляционный. Например, из 50 дм^3 раствора, содержащего 2.1 мг/дм^3 ГК, при совместном использовании 0.1 г каолинита и 56 мг/дм^3 CaCl_2 извлекается 69 % ГК, а при раздельном их применении, соответственно, только 29 и 16 %.

РЕЗЮМЕ. Критично розглянуто різні варіанти видалення гумінових кислот (ГК) з водних розчинів. Показано, що найбільш ефективним є адагуляційний метод очищення води від ГК при спільному застосуванні коагулянту й адсорбенту.

Ключові слова: адсорбція, коагуляція, адагуляція, каолінит, гумінові кислоти.

SUMMARY. Critically reviewed various options for the removal of humic acids (HA) from aqueous solutions. It is shown that the most effective method of water purification from HA is adagulation in the joint application of the coagulant and adsorbent.

Keywords: adsorption, coagulation, adagulation, kaolinite, humic acids.

ЛИТЕРАТУРА

1. Doulia D., Leodopoulos Ch., Gimouhopoulos K., Rigas F. // J. Colloid Interface Sci. -2009. -**340**. -P. 131—141.
2. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води. -Київ: Виш. шк., 2005.
3. Wang M., Liao L., Zhang X., Li Zh. // Appl. Clay Sci. -2012. -**67-68**. -P. 164—168.
4. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. -Киев: Наук. думка, 1981.
5. Когановский А.М., Клименко Н.А., Савчина Л.А. // Химия и технол. воды. -2001. -**23**, № 4. -С. 354—363.
6. Стельмашук В., Савчина Л.А. // Там же. -2002. -**24**, № 4. -С. 372—383.
7. Chang M.-Y., Juang R.-Sh. // J. Colloid Interface Sci. -2004. -**278**. -P. 18—25.
8. Qin X., Liu F., Wang G. // Chem. Eng. J. -2012. -**209**. -P. 458—463.
9. Chen J.P., Wu Sh. // J. Colloid Interface Sci. -2004. -**280**. -P. 334—342.
10. Остапко В.Т., Тарасевич Ю.И., Кулишенко А.Е., Сунельник Н.А. // Химия и технол. воды. -1990. -**12**, № 9. -С. 819—821.
11. Дерягин Б.В. // Коллоид. журн. -1954. -**16**, № 6. -С. 425—438.
12. Тарасевич Ю.И., Трифонова М.Ю., Маринин А.И. и др. // Доп. НАН України. -2014. -№ 8. -С. 109—115.
13. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
14. Leodopoulos Ch., Doulia D., Gimouhopoulos K., Triantis T.M. // Appl. Clay Sci. -2012. -**70**. -P. 84—90.
15. Bringle C. D., Shibi I.G., Vinod V.P., Anirudhan T.S. // J. Sci. Ind. Res. -2005. -**46**. -P. 782—788.
16. Tan K.H., McCreery R.A. // Proc. Intern. Clay Conf. -1975. -Illinois: Appl. Publ. Ltd., 1975. -P. 629—641.
17. Трифонова М.Ю., Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В. и др. // Химия и технол. воды. -2008. -**30**, № 3. -С. 293—303.

-
18. Грифонова М.Ю., Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В. и др. // Химия и технол. воды. -2009. -**31**, № 3. -С. 262—273.
 19. Anirudhan T.S., Ramachandran M. // Appl. Clay Sci. -2007. -**35**. -P. 276—281.
 20. Грифонова М.Ю., Доленко С.А., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И. // Коллоид. журн. -2011. -**73**, № 4. -С. 529—534.
 21. Грифонова М.Ю., Доленко С.А., Тарасевич Ю.И. и др. // Химия и технол. воды. -2011. -**33**, № 5. -С. 477—487.
 22. Elfarissi F., Pefferkorn E. // Colloids Surf. A. -2000. -**168**. -P. 1—12.
 23. Saada A., Breeze D., Crouzet C. et al. // Chemosphere. -2003. -**51**. -P. 757—763.
 24. Murphy E.M., Zachara J.M., Smith S.C. et al. // Environ. Sci. Technol. -1994. -**28**, № 7. -P. 1291—1299.
 25. Zhang L., Luo L., Zhang Sh. // Colloids Surf. A. -2012. -**406**. -P. 84—90.
 26. Theng B.K.G. // New Zealand J. Sci. -1976. -**19**. -P. 57—59.
 27. Besse-Hoggan P., Alekseeva T., Sancelme M. et al. // Environ. Pollut. -2009. -**157**. -P. 2837—2844.
 28. Tombacz E., Abraham I., Szanto F. // Appl. Clay Sci. -1990. -**5**. -P. 265—270.
 29. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. -Киев: Наук, думка, 1980.
 30. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. -Л.: Наука, 1991.
 31. Тарасевич Ю.И., Доленко С.А., Грифонова М.Ю., Алексеенко Е.Ю. // Коллоид. журн. -2013. -**75**, № 2. -С. 230—236.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 24.06.2015