

КОВАЛЬ МИРОСЛАВА

Черкаський державний технологічний університет

<https://orcid.org/0000-0001-9680-8052>e-mail: m.koval@chdtu.edu.ua

КУЗЬМЕНКО ВЛАДИСЛАВ

ТОВ «ЮРІЯ-ФАРМ», м. Черкаси

e-mail: vladik.grava.1998@gmail.com

РОМАНЕНКО НАТАЛІЯ

Черкаський державний технологічний університет

<https://orcid.org/0000-0003-2161-5736>e-mail: romanenko_n_g@ukr.net

ФЕЩЕНКО НАТАЛІЯ

Черкаський державний технологічний університет

<https://orcid.org/0000-0002-4331-8196>e-mail: zavlab1717@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ АДСОРБЦІЇ ТЕКСТИЛЬНИХ БАРВНИКІВ НА ПОВЕРХНІ ПРИРОДНОГО СОРБЕНТУ ЦЕОЛІТУ

Велика кількість барвників з різних галузей потрапляють до стічних вод та згодом до природних водойм, що становить високу небезпеку для водного середовища, внаслідок зниження концентрації кисню. Одним з найбільш поширених способів очищення стічних вод від барвників є адсорбція через низьку вартість та високу ефективність процесу. У роботі досліджено процеси адсорбційного поглинання текстильних барвників різних класів (реактивних, прямих та дисперсних) з їх водних розчинів з використанням природного цеоліту Сокирницького родовища (Україна), що пройшов попередню термічну модифікацію та хімічну активацію. У ході експериментальних досліджень з використанням стендової установки з механічною мішалкою, було визначено кінетику процесу, швидкість насичення сорбенту барвниками. Встановлено, що рівноважних концентрацій розчин досягає через 40-60 хв від початку контакту, залежно від класу барвника, а ефективність поглинання барвника сорбентом становить 70-90%. З метою визначення фізико-хімічних основ процесу сорбції, графо-аналітичним методом побудовано ізотерми адсорбції, які за характером кривизни та випуклості підтверджують типову мікропористу структуру цеолітів. Практична ефективність сорбції підтверджена теоретичними розрахунками та описом процесу моделями Ленгмюра та Фрейндліха. Визначено, що адсорбція цеолітом молекул текстильних барвників відбувається як за Ленгмюром ($R^2 = 0,98$) так і за Фрейндліхом ($R^2 = 0,99$). Ізотерма Фрейндліха забезпечує кращу відповідність і більш застосовна до процесу сорбції барвників цеолітом, оскільки коефіцієнт достовірності має вищі значення ($R^2 = 0,99$). Визначено значення вільної енергії (енергії Гіббса) та підтверджено термодинамічно можливість застосування цеоліту для сорбції барвників.

Ключові слова: адсорбція, текстильні барвники, цеоліт, кінетика, ізотерми адсорбції.

KOVAL MYROSLAVA

Cherkasy State Technological University

KUZMENKO VLADYSLAV

YURIA-PHARM LLC

ROMANENKO NATALIYA

Cherkasy State Technological University

FESHCHENKO NATALIYA

Cherkasy State Technological University

RESEARCHING OF THE ADSORPTION PROCESS OF TEXTILE DYES ON THE SURFACE OF NATURAL SORBENT ZEOLITE

A large amount of dyes from various industries end up in wastewater and subsequently in natural water bodies. This poses a high risk to the aquatic environment due to a decrease in oxygen concentration. Adsorption is one of the most common methods of cleaning wastewater from dyes due to the low cost and high efficiency of the process. The paper investigates the processes of adsorption absorption of textile dyes of different classes (reactive, direct and dispersed) from their aqueous solutions using natural zeolite from the Sokyrnytsia deposit (Ukraine), which has undergone preliminary thermal modification and chemical activation. The kinetics of the process and the rate of saturation of the sorbent with dyes were determined during experimental studies on a bench unit with a mechanical stirrer. It was established that the solution reaches equilibrium concentrations in 40-60 minutes from the beginning of contact, depending on the class of dye, and the efficiency of dye absorption by the sorbent is 70-90%. In order to determine the physicochemical basis of the sorption process, adsorption isotherms were constructed by the graph-analytical method, which confirm the typical microporous structure of zeolites by the nature of curvature and convexity. The practical efficiency of sorption is confirmed by theoretical calculations and the description of the process by the Langmuir and Freundlich models. It was determined that the adsorption of textile dye molecules by zeolite is carried out both according to Langmuir ($R^2 = 0.98$) and Freundlich ($R^2 = 0.99$). The Freundlich isotherm provides a better fit and is more applicable to the process of dye sorption by zeolite, since the reliability coefficient has higher values ($R^2 = 0.99$). The value of free energy (Gibbs energy) was determined and the possibility of using zeolite for dye sorption was confirmed thermodynamically.

Keywords: adsorption, textile dyes, zeolite, kinetics, adsorption isotherms.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

Забруднення водних ресурсів є однією з головних екологічних проблем світу на сьогоднішній день [1]. Індустріалізація та розвиток промисловості призводить до збільшення стоків, що, в свою чергу, містять велику кількість забруднюючих речовин, що має безпосередній ефект на якість води та здоров'я людей [2]. Барвники займають велику частку в стічних водах через їх широке застосування в різних сферах. Проте, найбільша частка забруднень барвниками припадає на текстильну промисловість, де вони застосовуються на різних стадіях, відходи барвника можуть бути від 5 до 50%, що утворює близько 200 мільярдів літрів стічних вод, що містять барвники щорічно [3]. Крім того, близько 280000 тон барвників саме з текстильної індустрії потрапляє до водної екосистеми [4]. Саме тому видалення барвників зі стічних вод має велике значення для збереження якості водних ресурсів та екологічної безпеки. Видалення кольору зі стічних вод стає екологічно важливим, оскільки навіть 1,0 мг/л барвника в питній воді може надати значного кольору, що робить її непридатною для споживання людиною [5].

Для очищення стічних вод застосовують різні методи, що включають фізичні, хімічні та біологічні методи. Проте, ці методи є досить складними в реалізації та дороговартісними, тому одним з найбільш поширених методів очищення промислових стічних вод є адсорбція, що вирізняється своєю простотою та економічністю [6]. Серед сучасних природоохоронних заходів з попередження забруднення водних об'єктів, важлива роль належить сорбційним методам очищення природних і стічних вод за участю мінеральних сорбентів [7]. Багато адсорбентів були випробувані на можливість зниження концентрації барвників з водних розчинів, таких як активоване вугілля [8], торф [9], хітин [10, 11] та інші. Однак кількість (г) барвників, адсорбованих на вищевказаних адсорбентах (кг), не дуже велика, деякі з них мають ємність від 200 до 600 г/кг, а деякі навіть нижче 50 г/кг. Для підвищення ефективності адсорбційних процесів необхідно розробляти більш ефективні і дешеві адсорбенти з більш високою адсорбційною здатністю [12].

Аналіз досліджень та публікацій

Науковці багатьох країн досліджували адсорбційне очищення стічних вод природними сорбентами, визначали кінетику та адсорбційні характеристики адсорбентів.

Вчені з Індії [8] представили результати досліджень щодо використання в якості активного сорбенту шкаралупу земляного горіха, як відходів сільського господарства для адсорбції із розчину барвника малахітового зеленого. Адсорбент був приготовлений шляхом хімічної активації (з використанням ZnCl_2) шкаралупи земляного горіха, здійснено його порівняльну характеристику з комерційно доступним порошкоподібним активованим вугіллем за фізичними, хімічними та адсорбційними властивостями. Дані експериментальної ізотерми були проаналізовані за допомогою лінеаризованих форм рівнянь Фрейндліха, Ленгмюра для визначення максимальних адсорбційних ємностей. Дані рівноваги добре узгоджуються з ізотермою Фрейндліха. Результати порівняльної адсорбційної здатності обох адсорбентів свідчать про те, що шкаралупа земляного горіха може бути використана як недорога альтернатива комерційному порошкоподібному активованому вугіллю у водному розчині для видалення барвника.

З метою отримання ефективного адсорбенту для барвника конго червоного з високою адсорбційною здатністю, в роботі [13] представлені дослідження адсорбції цього барвника на цеоліті, модифікованому поверхнево-активною речовиною хлоридом бензалконію. Визначено вплив рН розчину, дозування адсорбенту та часу контакту. Отриманий результат показує, що адсорбція барвника червоного конго на модифікованому поверхнево-активною речовиною цеоліті з навантаженням хлориду бензалконію 300% зовнішньої ємності катіонного обміну, мала найвищі адсорбційні ємності для аніонного конго червоного. Модифікація цеоліту хлоридом бензалконію може бути використана в якості нового альтернативного методу видалення зі стічних вод аніонного барвника конго червоного.

У роботі [14] висвітлюється очищення водних стоків від конголезького червоного барвника розробленим пористим активованим вугіллем, опроміненим за допомогою мікрохвильової печі. Максимальна ефективність видалення барвника в 97,73% була отримана при використанні розробленого адсорбенту з ультразвуковою обробкою. Отримано оптимальні параметри для максимального видалення барвника: час контакту 2 год, доза адсорбенту 0,2 г, нейтральний рН, кімнатна температура, початкова концентрація барвника в стоках 10 мг/л. Для дослідження ефективності адсорбції були оцінені моделі ізотерм адсорбції, кінетика процесу та термодинамічний аналіз. Псевдокінетика швидкості другого порядку ($R^2 = 0,99$) і ізотерми рівноваги Ленгмюра ($R^2 = 0,99$) були добре пристосовані до експериментальних даних. Визначено, що комбінація НВЧ-ультразвук має адсорбційну здатність 75,75 мг/г з найменшими енерговитратами.

У дослідженні [15] описано створення двох адсорбентів на основі біомаси (насіння каучукового дерева та шкаралупа насіння каучукового дерева), які були використані як нові прекурсори для оптимізації умов синтезу економічно ефективного порошкоподібного активованого вугілля. Адсорбент попередньо піддавався карбонізації та лужної (за допомогою KOH , NaOH) і кислотної (за допомогою H_2SO_4) модифікації. На основі ізотерми Ленгмюра максимальна адсорбційна здатність для видалення барвника метиленового синього становила $769,23 \text{ мг г}^{-1}$, для видалення барвника конго червоного $458,43 \text{ мг г}^{-1}$. Виходячи з моделей ізотерми, процес адсорбції відбувався за двома механізмами: моношаровий для аніонного барвника і багатошаровий для катіонного барвника. Дане дослідження показало, що наявність функціональних груп і активних центрів на виробленому адсорбенті сприяло його значній спорідненості до адсорбції при видаленні барвника. Тому, такі

сорбенти можуть бути ефективними і економічно вигідними для видалення барвників з промислових стічних вод.

У роботі [16] наведені результати дослідження адсорбційного очищення із водних середовищ двох часто використовуваних барвників: метиленового синього і родаміну В (виробництво фірми Merck, Німеччина). В якості адсорбентів використовували синтетичні цеоліти компанії Zeolyst International (м. Канзас-Сіті, США): BETA - з групи BEA, марка CP 814E, $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ - з групи MFI, марка CBV 3024E, NaY - з групи FAU, марка CBV 100. Видалення барвників цеолітами здійснювалося за допомогою двох механізмів: адсорбції і фотокаталізу. Видалення барвників шляхом адсорбції було досягнуто шляхом вивчення ізотерм адсорбції Фрейндліха, тоді як фотокаталітичне видалення барвників проводилося під УФ-опроміненням. В обох випадках експерименти з видалення проводилися протягом 180 хв при двох температурах (283 К і 293 К), а концентрації барвників визначалися спектрофотометрично. Експериментальні результати показали, що розглянуті цеоліти ефективно видаляють обидва барвники за допомогою обох механізмів, особливо NH_4BETA і $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, обумовлений наявністю активних кислотних центрів на зовнішній і внутрішній поверхнях цеоліту. Найнижча ефективність видалення барвника була досягнута в присутності NaY цеоліту, який має більш низьке співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Природними сорбентами, які володіють адсорбційними властивостями є активований алюміній оксид, активоване вугілля, відходи агропромислового виробництва, природні та синтетичні бентоніти, цеоліти, і т.і. [17]. Природні цеоліти – це каркасні алюмосилікати, які широко застосовують у різних галузях економіки та в охороні довкілля [18]. Цеоліт володіє унікальними фізико-хімічними властивостями, що обумовлюють високу каталітичну здатність, має високу хімічну та механічну стійкість, розвинену систему порожнин, площу поверхні та здатні регенеруватись [10]. Властивості цеоліту визначаються особливостями хімічної спорідненості йонів та кристалічної структури сорбенту. Сорбент володіє підвищеною пористістю, що додає матеріалу високих гідродинамічних характеристик. Пориста структура цеоліту містить активні обмінні центри і зумовлює унікальні адсорбційні, катіонообмінні та каталітичні властивості.

Дослідження сорбційних процесів на природних цеолітах пов'язане із визначенням сорбційної ємності; залежності ефективності поглинання адсорбтиву від часу протікання процесу адсорбції; дослідження кінетики адсорбції; встановлення рівняння, що описує ізотерму адсорбції. При дослідженні кінетики адсорбції в літературі використовується математичний опис, що базується на кінетичних рівняннях. Ця концепція передбачає відсутність транспорту адсорбата до зовнішньої поверхні сорбенту і дифузію цього компонента всередині пор і каналів сорбенту [19].

Формулювання цілей статті

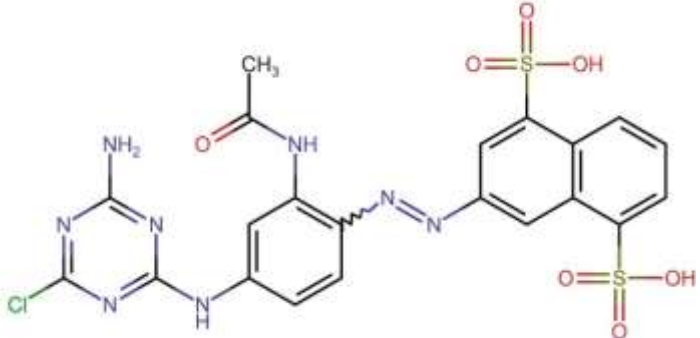
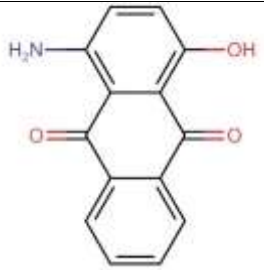
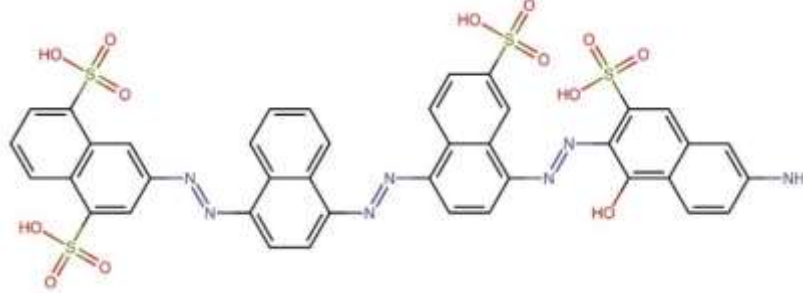
Метою роботи є дослідження кінетичних закономірностей адсорбції текстильних барвників (реактивних, прямих, дисперсних) природним сорбентом цеолітом Закарпатського родовища (Україна) шляхом теоретичного аналізу за допомогою моделей Ленгмюра та Фрейндліха.

Виклад основного матеріалу

Для досліджень було використано природний цеоліт (сокирніт) Сокирицького родовища Закарпатської області (Україна) з розміром фракцій 2,5-5 мм. Мінеральний склад цеоліту: клиноптилоліт – 60-90 %, кварц і польовий шпат – 6-7 %, глинисті мінерали – 2-6 %, плагіоклаз – до 2 %, смектит – 7 %, решта – рентгеноаморфна фаза [20]. Природний сорбент перед використанням був підготовлений в кілька етапів. Перший етап - просіювання, для відділення часток матеріалу до 2,5 мм з метою зниження каламутності в очищеній воді. Просіювання здійснювали за допомогою механічних сит з різними діаметрами просіюючих вічок. Другий етап – промивання сорбенту для видалення пилу з поверхні шляхом обробки його під струменем води. Третій – сушка, для видалення вологи, що поглинув сорбент під час другого етапу. Сушку здійснювали в лабораторній сушильній шафі СНОЛ 100/300 (Україна) при температурі 105°C протягом 1 години, що забезпечує виділення вологи під час нагрівання, не змінюючи структуру самого цеоліту. Четвертим етапом є термічна активація цеоліту, яка сприяє підвищенню адсорбційної здатності сорбенту та полягає у прожарюванні його в муфельній печі типу СНОЛ – 1,6.2.5.1/9 – И4 при температурі $t=450^\circ\text{C}$ протягом 4,5 годин. Охолоджували без доступу повітря в ексікаторі [21]. «Більш високі температури призводять до зниження сорбційних властивостей глин, що спричинене спіканням глинистих часточок. При цьому кількість активних центрів, з якими взаємодіють молекули адсорбтивів, зменшується внаслідок видалення гідроксильних груп глин» [22]. Завершальним етапом підготовки цеоліту була його кислотна модифікація 10% розчином сульфатної кислоти, шляхом засипання термічно активованого цеоліту в розчин H_2SO_4 в об'ємному співвідношенні 1:2 (тверда фаза : розчин), ретельно перемішували і залишали утворену суспензію за нормальних умов на 1 год. По завершенню цього часу, відділяли рідку фазу від твердої та проводили десятикратне промивання цеоліту для відмивання залишків кислоти з поверхні. Промитий цеоліт піддавали осушенню в сушильній шафі при температурі 105°C протягом 30-60 хв до досягнення постійної маси [21].

В якості адсорбтивів були використані текстильні барвники трьох основних класів – реактивні (реактивний жовтий S-3R), дисперсні (дисперсний червоний 2C) та прямі (прямий синій Direct B2RL). Структурні формули барвників представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Текстильні барвники	
Назва барвника	Структурна формула барвника
Реактивний жовтий S-3R (Reactive Yellow 3 [23]). 3-[[2-ацетамідо-4-[(4-аміно-6-хлор-1,3,5-тріазин-2-іл)аміно]феніл]діазенил]нафталін-1,5-дисульфонова кислота	
Дисперсний Червоний 2C (Disperse [1-аміно-4-гідроксиантрацен-9,10-діон;	
Прямий синій Direct B2RL (Direct Blue 71) [25] 3-[[4-[[4-[(6-аміно-1-гідрокси-3-сульфонафталін-2-іл)діазенил]-6-сульфонафталін-1-іл]діазенил]нафталін-1-іл]діазенил]нафталін-1,5-дисульфонова кислота tetrasodium;3-[[4-[[4-[(6-amino-1-hydroxy-3-sulfonatophthalen-2-yl)diazenyl]-6-sulfonatophthalen-1-yl)diazenyl]naphthalen-1-yl)diazenyl]naphthalene-1,5-disulfonate	

Для визначення адсорбційної ємності сорбенту та часу його насичення були приготовлені модельні розчини трьох текстильних барвників (Таблиця 1) з різними концентраціями (1-20 мг/дм³). Вибір саме цих класів барвників зумовлений їх найбільш поширеним використанням в технології фарбування бавовняних та синтетичних текстильних матеріалів. Для проведення досліджень використовували лабораторну електричну лопатеву мішалку з регульованою кількістю обертів (Рис. 1).

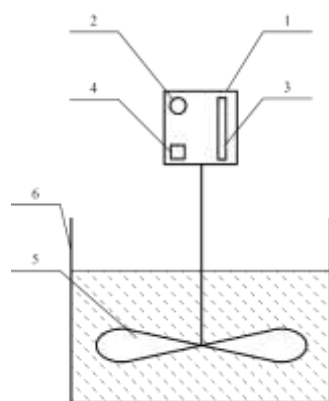


Рис. 1. Схематичне зображення електричної лопатевої мішалки: 1 – блок живлення, 2 – пристрій регулювання швидкості обертання, 3 – шкала кількості обертів, 4 – вмикач, 5 – лопаті, 6 – робоча ємність

Співвідношення сорбенту та розчину барвника обрано 1:5, швидкість обертів мішалки встановлено 300 об/хв. Кожні 10 хв відбирали пробу для визначення кількості поглинутого барвника. Контроль вмісту барвника в розчині проводили спектрофотометричним методом при значеннях довжин хвилі для жовтого барвника - 440 нм, червоного – 500 нм і синього – 590 нм, що відповідає максимумам поглинання цих барвників. За результатами досліджень побудовані графічні залежності ефективності поглинання барвників від часу дії адсорбенту (процесу адсорбції) (Рис. 2).

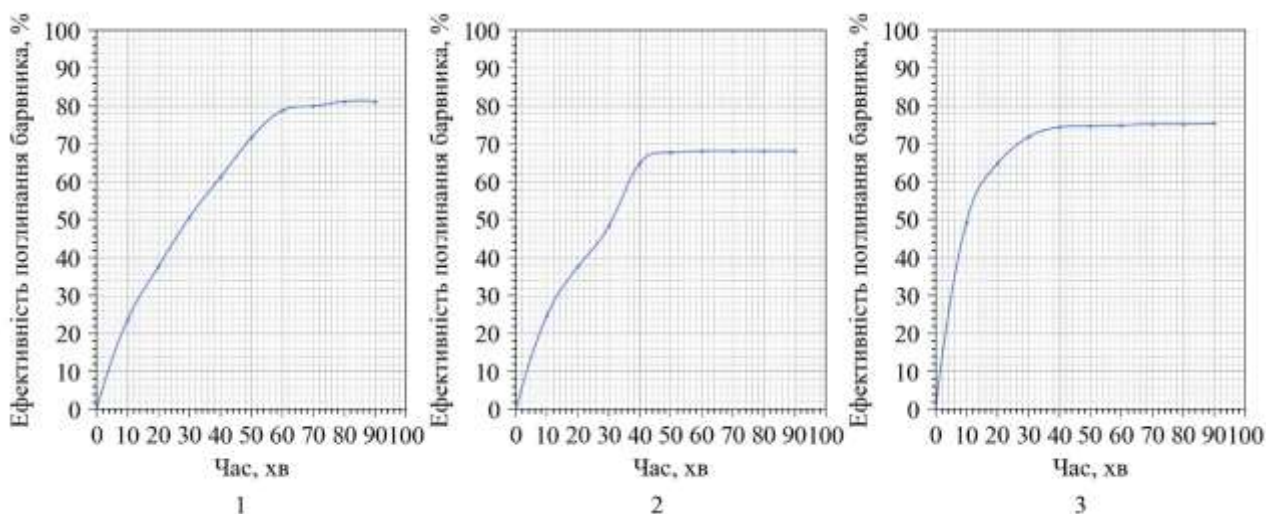


Рис. 2. Кінетичні криві залежності кількості поглинутого барвника від часу контакту із адсорбентом цеолітом: 1 – барвника реактивного жовтого S-3R; 2 – дисперсного червоного 2C; 3 – прямого синього Direct B2RL

Наведені криві відображають можливість ефективного використання природного цеоліту, як сорбенту, щодо поглинання барвників різних класів з їх водних розчинів. Відповідно до наведених кривих спостерігається насичення адсорбенту в часі, тобто досягнення рівноважної концентрації на його поверхні. А саме, на початку контакту спостерігається активна дія сорбенту з високою швидкістю поглинання барвника з поступовим зниженням інтенсивності до моменту досягнення рівноважного стану, який, у випадку використання прямих та дисперсних барвників, насичення сорбенту досягається через 40 хв, а при використанні реактивних – після 60 хв контакту. При цьому на початковій стадії сорбції спостерігається швидке вилучення барвників з розчину, завдяки наявності великої кількості вільних адсорбційних центрів. Подальше зниження швидкості сорбції пов'язане зі зменшення кількості доступних адсорбційних центрів та досягнення стану рівноваги.

Для опису процесу адсорбції на поверхні природного сорбенту цеоліту використовували ізотерму адсорбції та оцінювали максимальну адсорбційну ємність цеоліту. Визначення сорбційної ємності сорбенту щодо сорбованого компоненту є важливим етапом проведення досліджень, адже воно визначає максимально можливу кількість сорбованого компоненту, його залежність від концентрації адсорбтива, а також може слугувати основою для визначення десорбції.

Для визначення точної концентрації барвника спектрофотометричним методом у досліджуваних розчинах використовували основний закон світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера, згідно якого оптична густина розчину прямопропорційна концентрації поглинутої речовини, товщині шару розчину і молярному коефіцієнту світлопоглинання [26, С. 164]:

$$D = \varepsilon_{\lambda} C l, \quad (1)$$

де D – оптична густина; ε_{λ} – молярний коефіцієнт світлопоглинання (коефіцієнт екстинції); C – молярна концентрація барвника в розчині, г/моль·дм³; l – товщина шару (кювети), см.

Відомо, що коефіцієнт екстинції не залежить від концентрації розчину, тому його величина є сталою як для вихідного модельного розчину, так і розчину після процесу очищення, що дозволяє визначити молярну концентрацію барвника у розчині в момент насичення сорбенту та досягнення рівноваги, тобто розрахувати рівноважну концентрацію барвника. Використовуючи отримані дані розрахунків, адсорбційна ємність цеоліту визначається за формулою [27, С. 606]:

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

де a – адсорбційна ємність цеоліту, мг/г; C_0 – концентрація вихідного розчину барвника, мг/дм³; C_p – концентрація барвника в розчині в момент насичення (рівноважна концентрація) мг/дм³; m – маса наважки цеоліту, г; V – об'єм розчину барвника, дм³.

Відсоток адсорбції розраховується за формулою [28]:

$$\%ads = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100\%, \quad (3)$$

де C_0 – вихідна концентрація, мг/л; C_p – концентрація барвника в розчині в момент насичення (рівноважна концентрація), мг/дм³.

Одержані практичні результати та обрахунки наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Значення концентрацій досліджуваних розчинів барвників та адсорбційних характеристик цеоліту

Барвник	Концентрація барвника у вихідному розчині C_0 , мг/дм ³	Рівноважна концентрація барвника C_p , мг/дм ³	Адсорбційна ємність a , мг/г	Відсоток
Реактивний жовтий S-3R	1	0,06	0,0047	94
	5	1,1	0,0195	78
	10	2,6	0,037	74
	15	6,0	0,045	60
	20	8,8	0,056	56
Дисперсний червоний 2C	1	0,05	0,0047	95
	5	1,0	0,02	80
	10	2,7	0,0365	73
	15	6,0	0,045	60
	20	9,7	0,0515	51,5
Прямий синій Direct B2RL	1	0,05	0,047	95
	5	1,1	0,0195	78
	10	2,8	0,036	72
	15	6,1	0,045	59,3
	20	9,7	0,0515	51,5

Для оцінки характеру адсорбції будується ізотерма у вигляді залежності сорбційної ємності адсорбенту від рівноважної концентрації барвника у розчині $a=f(C_p)$ (Рис. 3).

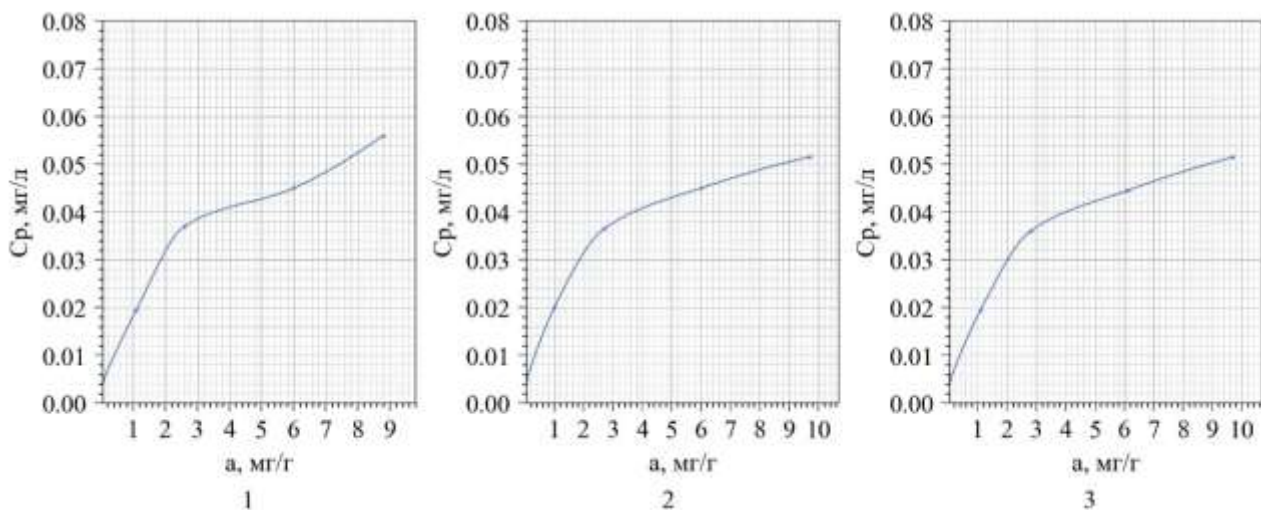


Рис. 3. Ізотерми адсорбції барвників на цеоліті: 1 – барвника реактивного жовтого S-3R; 2 – дисперсного червоного 2C; 3 – прямого синього Direct B2RL

За характером кривизни ізотерм, зображених на рис. 3, їх можна віднести до ізотерм I типу (згідно класифікації ізотерм адсорбції Брунауера, Демінга і Теллера), що свідчить про спорідненість барвників до сорбенту та можливість ефективного їх видалення. Кривизна ізотерми характеризує розмір пор адсорбента [29]. Кристали цеолітів мають типову мікропористу структуру, вони є молекулярними ситами [30], що підтверджується випуклістю ізотерм на рис. 3.

Єдиної теорії, яка досить коректно описувала б всі види адсорбції на різних поверхнях розділу фаз, немає. Моделі ізотерми адсорбції є важливими інструментами для опису механізмів взаємодії між молекулами адсорбату та адсорбентом при постійній температурі [31]. Тому, вони відіграють важливу роль для розуміння процесу адсорбції. Найбільш часто для опису ізотерми адсорбції використовують моделі Ленгмюра і Фрейндліха, які дозволяють лінійно інтерпретувати експериментальні дані та визначати константи рівнянь [32].

Ізотерма Ленгмюра є ідеальною одношаровою адсорбованою моделлю, яка передбачає, що молекули, адсорбовані на поверхні адсорбенту, можуть утворювати моношар. Для встановлення кореляції адсорбційної рівноваги та точності прогнозування параметрів нелінійних моделей, ізотерми були виражені у лінеаризованому вигляді [33]:

$$\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{C_p}\right), \quad (4)$$

де a – сорбційна ємність адсорбенту цеоліту, мг/г; C_p – концентрація барвника в розчині в момент насичення (рівноважна концентрація) мг/дм³.

За показниками значень $\frac{1}{a}$ і $\frac{1}{C_p}$ (Табл. 3) будуються ізотерми адсорбції (Рис. 4).

Таблиця 3

Значення для побудови ізотерми адсорбції Ленгмюра у лінеаризованому вигляді

Барвник	Рівноважна концентрація барвника C_p , мг/дм ³	Адсорбційна ємність a , мг/г	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{C_p}$
Реактивний жовтий S-3R	0,06	0,0047	212,766	16,667
	1,1	0,0195	51,282	0,909
	2,6	0,037	27,027	0,385
	6,0	0,045	22,222	0,167
	8,8	0,056	17,857	0,114
Дисперсний червоний 2C	0,05	0,0047	210,526	20,0
	1,0	0,02	50,0	1,0
	2,7	0,0365	27,397	0,370
	6,0	0,045	22,22	0,167
	9,7	0,0515	19,417	0,103
Прямий синій Direct B2RL	0,05	0,0047	210,53	20,0
	1,1	0,0195	51,282	0,909
	2,8	0,036	27,77	0,357
	6,1	0,0445	22,47	0,164
	9,7	0,0515	19,418	0,103

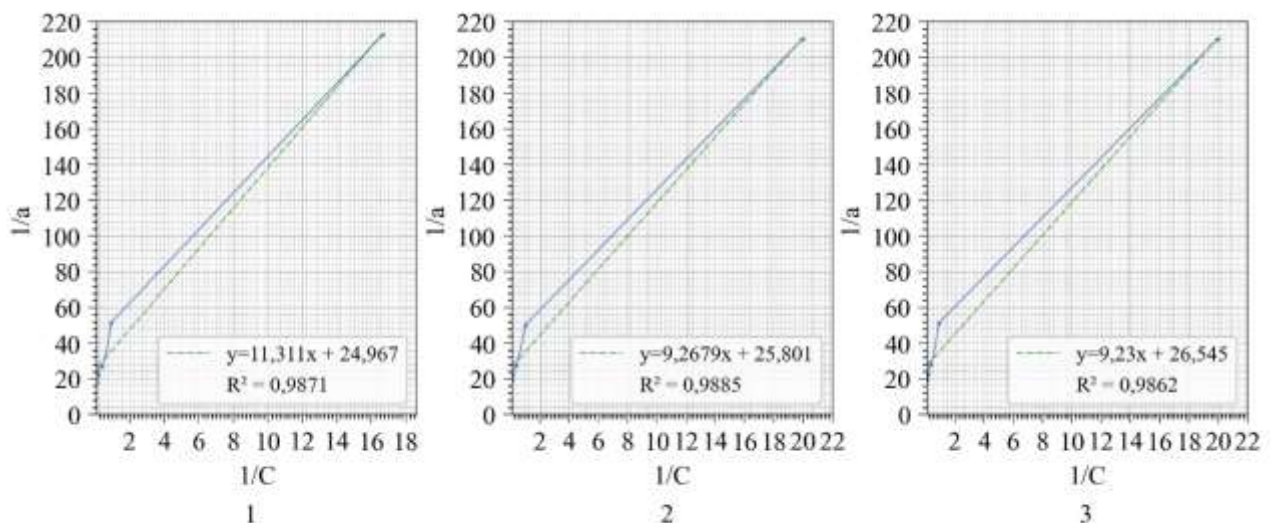


Рис. 4. Лінеаризовані ізотерми Ленгмюра адсорбції барвників: 1 – реактивного жовтого S-3R; 2 – дисперсного червоного 2C; 3 – прямого синього Direct B2RL

Повна лінеаризована форма рівняння ізотерми Ленгмюра має вигляд [28]:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0C_p}, \quad (5)$$

де a – адсорбційна ємність сорбенту, мг/г; Q^0 – гранична адсорбційна ємність шару, мг/г; b – константа рівняння Ленгмюра; C_p – концентрація барвника в розчині в момент насичення (рівноважна концентрація)

З одержаних графіків ізотерм, представлених на рис. 4, визначаються показники рівняння Ленгмюра: відрізок, який відсікає лінія тренду на координаті $\frac{1}{a}$ дорівнює величині $\frac{1}{Q^0}$; тангенс кута між лінією тренду та горизонтальною лінією дорівнює $\frac{1}{bQ^0}$. Виходячи з графіків на рис. 4 обраховуються математичні величини та вирази ізотерм рівняння Ленгмюра для кожного із досліджуваних барвників. Результати представлені в таблиці

Модель ізотерми адсорбції Ленгмюра є теоретичним поясненням для відповідності ізотермам I типу в цілому і не є достатньо точною для опису адсорбції цеолітами, тому що вони є адсорбентами з енергетично неоднорідною поверхнею [34]. Теоретичні уявлення, розвинені Ленгмюром, в значній мірі ідеалізують і

спрощують справжню картину адсорбції. Насправді поверхня адсорбенту неоднорідна, між адсорбованими частинками має місце взаємодія, активні центри не є повністю незалежними один від одного і т.д.

Таблиця 4

Результати обрахунків ізотерми адсорбції Ленгмюра

Барвник						Коефіцієнт достовірності	Вираз рівняння Ленгмюра
Реактивний жовтий S-3R							$\frac{1}{a} = 24,967 + \frac{11,311}{C_p}$
Дисперсний червоний 2C							$\frac{1}{a} = 25,801 + \frac{9,268}{C_p}$
Прямий синій Direct B2RL							$\frac{1}{a} = 26,545 + \frac{9,230}{C_p}$

Для більш повного опису адсорбції природним цеолітом використано модель Фрейндліха. Ізотерма адсорбції Фрейндліха в основному використовується для вираження адсорбції неідеалізованих систем, де поверхня адсорбенту енергетично неоднорідна, що свідчить про утворення багат шаровості. Все це ускладнює вид рівняння ізотерми. Фрейндліх показав, що при постійній температурі число молей адсорбованої розчиненої речовини, що припадає на одиницю маси адсорбенту (так звана питома адсорбція), пропорційно рівноважне рівноважній концентрації адсорбенту, зведеним в деяку ступінь $1/n$, яка завжди менше одиниці. Рівняння Фрейндліха має загальний вигляд [35]:

$$a = K_F \cdot C_p^{\frac{1}{n}}, \quad (6)$$

де a – адсорбційна ємність цеоліту, мг/г; K_F – константа адсорбенту (відносна адсорбційна ємність), мг·г⁻¹; n – константа рівняння Фрейндліха (адсорбційна інтенсивність); C_p – концентрація барвника в розчині в момент насичення (рівноважна концентрація) мг/дм³.

Для визначення значення коефіцієнтів у рівнянні Фрейндліха його логарифмують [28], отримуючи:

$$\log a = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_p, \quad (7)$$

де a – адсорбційна ємність цеоліту, мг/г; K_F – константа адсорбенту (відносна адсорбційна ємність), мг·г⁻¹; n – константа рівняння Фрейндліха (адсорбційна інтенсивність); C_p – концентрація барвника в розчині в момент насичення (рівноважна концентрація) мг/дм³.

Результати математичних обрахунків представлені в таблиці 5.

Таблиця 5

Результати обрахунків ізотерми адсорбції Фрейндліха

Барвник	Концентрація барвника у вихідному розчині C_0 , мг/дм ³	Рівноважна концентрація барвника C_p , мг/дм ³	Адсорбційна ємність a , мг/г	Відсоток a до C_p	p	
Реактивний жовтий S-3R	1	0,06	0,0047	94	-1,222	-2,328
	5	1,1	0,0195	78	0,041	-1,710
	10	2,6	0,037	74	0,415	-1,432
	15	6	0,045	60	0,778	-1,347
	20	8,8	0,056	56	0,944	-1,252
Дисперсний червоний 2C	1	0,05	0,00475	95	-1,301	-2,323
	5	1,0	0,02	80	0,00	-1,699
	10	2,7	0,0365	73	0,431	-1,438
	15	6,0	0,045	60	0,778	-1,347
	20	9,7	0,0515	51,5	0,987	-1,288
Прямий синій Direct B2RL	1	0,05	0,0048	95	-1,301	-2,323
	5	1,1	0,0195	78	0,041	-1,710
	10	2,8	0,036	72	0,447	-1,444
	15	6,1	0,0445	59,3	0,785	-1,352
	20	9,7	0,0515	51,5	0,987	-1,288

Побудова ізотерм адсорбції Фрейндліха здійснюється за рівнянням [28]:

$$\log a = f(\log C_p) \quad (8)$$

де a – сорбційна ємність адсорбенту цеоліту, мг/г; C_p – концентрація барвника в розчині в момент насичення (рівноважна концентрація), мг/дм³.

За показниками значень $\log a$ і $\log C_p$ будуються ізотерми адсорбції (Рис. 5).

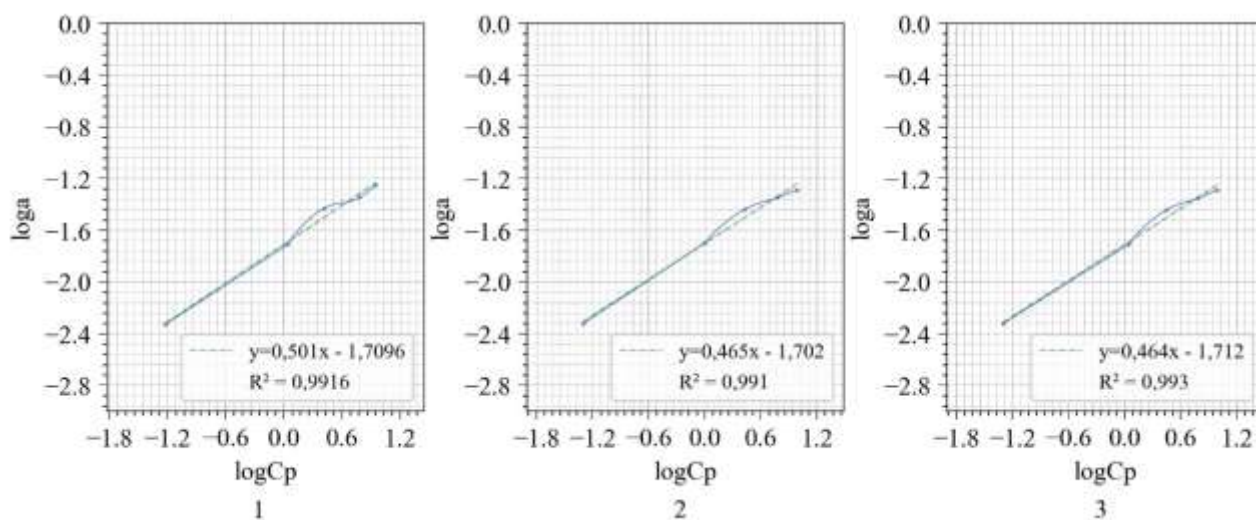


Рис. 5. Лінеаризовані ізотерми Фрейндліха адсорбції барвників: 1 – реактивного жовтого S-3R; 2 – дисперсного червоного 2C; 3 – прямого синього Direct B2RL

З одержаних графіків ізотерм, представлених на рис. 5, графо-аналітичним методом визначаються показники рівняння Фрейндліха: відрізок, який відсікає лінія на осі $\log a$ дорівнює коефіцієнту $\log K_F$; тангенс кута, який утворює вісь із цією горизонтальною лінією рівний коефіцієнту $1/n$. Виходячи з графіків на рис. 5 обраховуються математичні величини та вирази ізотерм рівняння Фрейндліха для кожного із досліджуваних барвників. Результати представлені в таблиці 6.

Таблиця 6

Результати обрахунків ізотерми адсорбції Фрейндліха

Барвник	Адсорбційна інтенсивність	Константа адсорбенту $K_F, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$	$\log K$	Коефіцієнт достовірності	Вираз рівняння Фрейндліха
Реактивний жовтий S-3R					$a = 0.020 \cdot C^{0.501}$
Дисперсний червоний 2C					$a = 0.020 \cdot C^{0.465}$
Прямий синій Direct B2RL					$a = 0.019 \cdot C^{0.464}$

За результатами ізотерм адсорбції, представлених на рис. 4, 5 та обрахованих математичних величин графо-аналітичним методом, представлених в табл. 2, 3 і 5, можна зробити висновок, що адсорбція на цеоліті молекул текстильних барвників відбувається як за Ленгмюром ($R^2 = 0.98$) так і за Фрейндліхом ($R^2 = 0.99$). Ізотерма Фрейндліха забезпечує кращу відповідність і більш застосовна, ніж модель Ленгмюра, оскільки коефіцієнт достовірності R^2 , розрахований за моделлю Фрейндліха для розчинів всіх трьох барвників має вищі значення ($R^2 = 0.99$) ніж коефіцієнт, розрахований за моделлю Ленгмюра. Такі експериментальні результати модельних ізотерм свідчать про переважно багаточастотну адсорбцію на поверхні адсорбенту цеоліту та вказують на хімічну адсорбцію, яка виникає за рахунок утворення між молекулами барвників та молекулами цеоліту поверхневих хімічних сполук. Дане твердження потребує додаткових лабораторних досліджень та розрахунків.

Для знаходження енергії та кількості адсорбованих молекул барвників необхідно розробити термодинамічну модель процесу адсорбції. В цій роботі за основу взято метод, заснований на мінімізації вільної енергії Гіббса. Застосування цього методу припускає, що в системі існує рівновага і всі кінетичні процеси стали стаціонарними. У цьому випадку, за постійної температури і тиску, має бути мінімальною вільна енергія Гіббса.

Розрахунок сили адсорбційної взаємодії виходячи зі значення вільної енергії Гіббса розраховувався за формулою [28]:

$$G^0 = -RT \ln K_C \quad (9)$$

де G^0 – величина вільної енергії (енергія Гіббса) КДж/моль; R – універсальна газова стала, $8,314 \cdot 10^{-3}$ Дж/моль · К; T – температура, K ($T = 298$); K_C – константа рівноваги

Константа рівноваги K_C розраховується математично за формулою [28]:

$$K_C = C_{Ae} \cdot C_p \quad (10)$$

де C_{Ae} – концентрація барвника на поверхні сорбенту (кількість адсорбованого барвника), мг/дм³; C_p – концентрація барвника в розчині, що залишився після адсорбції, мг/дм³.

Розраховані величини та значення вільної енергії (енергії Гіббса) для процесу адсорбції всіх трьох розчинів барвників представлені в таблиці 7.

**Результати математичних обрахунків вільної енергії (енергії Гіббса) для процесів сорбції барвників
цеолітом**

Барвник	C_p , мг/дм ³	$C_{де}$, мг/дм ³	K_c	G_0 , КДж/моль
Реактивний жовтий S-3R				
Дисперсний червоний 2С				
Прямий синій Direct 2RL				

Отримані значення вільної енергії свідчать про достатньо високу спорідненість сорбенту та сорбату, а також можливість застосування цеолітів у процесах адсорбційного виділення барвників. Від'ємні значення енергії Гіббса свідчать про те, що процес проходить спонтанно і термодинамічно є можливим.

Висновки з даного дослідження

і перспективи подальших розвідок у даному напрямі

Результатом проведених досліджень є теоретичне підтвердження практичної можливості використання природного сорбенту цеоліту у процесах адсорбційного очищення стічної води від органічних текстильних барвників. Експериментальним шляхом визначено, що активна дія сорбенту з високою швидкістю поглинання барвників дисперсних та прямих з досягненням рівноважного стану спостерігається через 40 хв, а при використанні реактивних барвників – після 60 хв контакту, ефективність поглинання становить 70-90%. Подальше зниження швидкості сорбції пов'язане зі зменшення кількості доступних адсорбційних центрів та досягнення стану рівноваги. Визначено, що на процес адсорбції клас текстильного барвника впливає несуттєво.

Визначено, що текстильні барвники (реактивні, прямі, дисперсні) мають спорідненість до сорбенту цеоліту та можливість ефективного їх видалення із водних розчинів, про що свідчать ізотерми адсорбції, побудовані графо-аналітичним методом. Визначено, що за характером кривизни та випуклості, ізотерми можна віднести до ізотерм І типу, що підтверджує типову мікропористу структуру цеолітів.

Проведено обробку експериментальних даних ефективності сорбції текстильних барвників відповідно до теорій Ленгмюра та Фрейндліха. Графо-аналітичним методом визначено, що адсорбція на цеоліті молекул текстильних барвників відбувається як за Ленгмюром ($R^2 = 0,98$) так і за Фрейндліхом ($R^2 = 0,99$). Ізотерма Фрейндліха забезпечує кращу відповідність і більш застосовна до процесу сорбції барвників цеолітом, оскільки коефіцієнт достовірності має вищі значення ($R^2 = 0,99$).

Визначено значення вільної енергії (енергії Гіббса) та підтверджено термодинамічно можливість застосування цеоліту для сорбції барвників.

Експериментальні результати модельних ізотерм свідчать про переважно багаточасткову адсорбцію на поверхні сорбенту цеоліту та вказують на хімічну адсорбцію. Дане твердження потребує додаткових лабораторних досліджень та розрахунків.

Література

1. Al-Tohamy R., Ali S.S., Li F., Okasha K.M., Mahmoud Y.-A.-G., Elsamahy T., Jiao H., Fu Y., Sun J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety, *Ecotoxicol Environ.* 2022. Saf. 231. P. 113-160. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.113160
2. efficient treatment of petrochemical spent caustic effluents via electro-Fenton process for COD and TOC removal: optimization and experimental, *Biomass Convers. Biorefinery*, Semantic Scholar. 2023. P. 231-267. DOI: 10.1016/j.bcb.2023.100000
3. Tkaczyk A., Mitrowska K., Posyniak A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: *Science Total Environ.* 2020. 717. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137222
4. Mishra S., Maiti A. The efficacy of bacterial species to decolourise reactive azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes from wastewater: a review, *Environmental Science and Pollution Research.* 2018. 25 (9). P. 8286–8314. DOI: 10.1007/s11356-018-1273-2
5. Malik R., Ramteke D.S., Wate S.R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management.* 2007. Volume 27, Issue 9. P. 1129-1138. DOI: 10.1016/j.wasman.2006.06.009
6. Stanetić R., Borković A., Botić T., Dugić P. Testing the possibility of dyes adsorption from aqueous solutions by chemically modified bentonite. VII International congress engineering, environment and materials in process industry. 2021. P. 284-294. DOI: 10.7251/EEMEN2101284S
7. Кобаса І. М. Природний мінерал базальтовий туф: склад, властивості та використання : монографія / І. М. Кобаса, В. В. Цимбалюк. – Чернівці : Чернівецький нац. ун-т. – 2015. – 264 с.
8. Konduru R. Ramakrishna, Viraraghavan T. Dye removal using low cost adsorbents. *Water Science and Technology.* 1997. Volume 36, Issues 2–3. P. 189-196. DOI: https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00387-9
9. Ho Y.S., McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal.* 1998, Volume 70, Issue 2. P. 115-124. DOI: https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1
10. Kay G. Mc, Blair H.S, Gardner J. Rate studies for the adsorption of dyestuffs onto chitin. *Journal of Colloid and Interface Science.* 1983, Volume 95, Issue 1. P. 68-82. DOI:108-119 https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90078-d

11. Chiou Ming-Shen, Ho Pang-Yen, Li Hsing-Ya. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments*. 2004, Volume 60, Issue 1. P. 69-84. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(03\)00140-2](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00140-2)
12. Dutta S., Gupta B., Srivastava S. K., Gupta A. K. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review. *Materials Advances*. 2021, № 2, P. 4497-4531. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>
13. Astuti D. W., Aprilita N.H., Mudasir M. Adsorption of the anionic dye of Congo Red from aqueous solution using a modified natural zeolite with benzalkonium chloride. *Journal of Chemistry*. 2020, 13(2). P. 845-853. DOI: 10.31788/RJC.2020.1325537
14. Maheshwari K., Solanki Y. S., Ridoy Md S. H., Agarwal M., Dohare R., Gupta R. Ultrasonic treatment of textile dye effluent utilizing microwave-assisted activated carbon. *Environmental progress AIChE & sustainable energy*. 2020, Volume 39, Issue 5. P. 678-874. DOI: <https://doi.org/10.1002/ep.13410>
15. Nizam N.U.M., Hanafiah M.M., Mahmoudi E. The removal of anionic and cationic dyes from an aqueous solution using biomass-based activated carbon. *Scientific Reports*. 2021. 11. P. 8623-8875. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-88084-z>
16. Rakanović M., Vukojević A., Savanović M. M., Armarković S., Pelemiš S., Živić F., Sladojević S., Armarković S. J. Zeolites as Adsorbents and Photocatalysts for Removal of Dyes from the Aqueous Environment. *M*
17. Nakhjiri M.T., Bagheri Marandi G., Kurdtabar M. Preparation of magnetic double network nanocomposite hydrogel for adsorption of phenol and p-nitrophenol from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021, 9. 105039. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105039>
18. Іваненко О.І., Крисенко Д.А., Крисенко Т.В., Тобілко В.Ю. Використання природного цеоліту Сокиринського родовища для отримання окисдно-марганцевого каталізатора окислення монооксиду вуглецю. *Вісник ХНТУ*. 2020, 3 (74). С. 26-37.
19. Petrus R., Warchol J., Chutkowski M.: *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach* 2006, 7. P. 33-47.
20. Паспорт якості цеоліту природного Сокиринського родовища (сокирніту). ТОВ «Сокиринський цеолітовий завод». с. Бороняво, Закарпатська обл. (Україна). 2019. 12 с.
21. Коваль М.Г. Дослідження очищення стічних вод фарбувально-опоряджувального виробництва адсорбційним методом з використанням природного цеоліту. *Вчені записки Таврійського національного*
22. Фізико-хімічні властивості природних сорбентів та металокомплексних каталізаторів на їх основі: навчальний посібник для студентів хімічного факультету за спеціальністю 102 Хімія / Т.Л. Ракитська, Т.О. Юосе, А.С. Труба, Л.А. Раскола. – Одеса: Одеський національний університет імені І. І. Мечникова. – 2018. – 52 с.
23. Reactive Yellow 3. PubChem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/78686>.
26. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія : підручник. – 2-е вид., доп. і випр. – К. : Центр учбової літератури, 2009. – 312 с.
27. Tran B. L. Dye adsorption on UiO-66: the importance of electrostatic attraction mechanism. *Хімія і Технологія води*. 2020, № 6 (278). P. 603-614.
28. Muryanto S., Hadi S. D. Adsorption laboratory experiment for undergraduate chemical engineering: introducing kinetic, equilibrium and thermodynamic concepts. *Second International Conference on Chemical Engineering (ICCE) UNPAR. P Conf. Series: Materials Science and Engineering* 162. 2017 012004, P. 1-7. DOI: 10.1088/1757-899X/162/1/012004
29. Василечко В. Природоохоронні аспекти застосування цеолітів українського Закарпаття. *Вісник Наукового Товариства ім. Т.Г. Шевченка*. 2017, № 57, С. 62-70.
30. Pérez-Botella E., Valencia S., Rey F. Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects *Chemical Reviews*. 2022, 122, 24, P. 17647-17695.
31. Zhou Y., Lu J., Zhou Y., Liu Y. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review, *Environmental Pollution*. 2019. 252. P. 352–365. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>.
32. Інженерна екологія. Загальний курс : навч. посіб. Ч. 1 / Я.М. Гумницький, І.М. Петрушка ; Львів : <https://lib.ysu.org.ua/3399/monocides271963826>. – 250 с.
33. Конспект лекцій з курсу "Колоїдна хімія" для здобувачів вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія / Уклад. : Г.М. Гордійчук, Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, Н.Н. Муратов; Національний університет "Одеська політехніка". Одеса, 2023. – 97 с.
34. Вивчення перспектив застосування цеолітів для теплових акумуляторів / І. Л. Бошкова, Н. В. Волгушева, І. І. Мукмінов, О. С. Бондаренко, О. А. Паскаль. *Холодильна техніка та технологія*. – 2021. – 57 (3), С. 196-205. <https://doi.org/10.15673/ret.v57i3.2171>
35. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу «Фізико-хімічні основи процесів очищення води. Частина 2. Фізико-хімічні методи очищення води» для студентів напряму підготовки 6.040106

“Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування” / Укл. Гомеля М. Д., Шаблій Т. О., Носачова Ю.В. – К. : НТУУ “КПІ”, 2012. – 74 с.

References

1. Al-Tohamy R., Ali S.S., Li F., Okasha K.M., Mahmoud Y.-A.-G., Elsamahy T., Jiao H., Fu Y., Sun J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety, *Ecotoxicol Environ.* 2022. Saf. 231. R. 113-160. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.113160
2. Gholami A., Mousavi S.B., Heris S.Z., Mohammadpourfard M. Highly efficient treatment of petrochemical spent caustic effluents via electro-Fenton process for COD and TOC removal: optimization and experimental, *Biomass Convers. Biorefinery*, Semantic Scholar. 2023. R. 231-267. DOI: 10.1007/s13399-023-03772-2
3. Tkaczyk A., Mitrowska K., Posyniak A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: *Science Total Environ.* 2020. 717. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137222
4. Mishra S., Maiti A. The efficacy of bacterial species to decolourise reactive azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes from wastewater: a review, *Environmental Science and Pollution Research.* 2018. 25 (9). R. 8286–8314. DOI: 10.1007/s11356-018-1273-2
5. Malik R., Ramteke D.S., Wate S.R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management.* 2007. Volume 27, Issue 9. R. 1129-1138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.06.009>
6. Stanetić R., Borković A., Botić T., Dugić P. Testing the possibility of dyes adsorption from aqueous solutions by chemically modified bentonite. VII International congress engineering, environment and materials in process industry. 2021. R. 284-294. DOI: 10.7251/EEMEN2101284S
7. Kobasa I. M. Pryrodnyi mineral bazaltovyi tuf: sklad, vlastyosti ta vykorystannia : monohrafiia / I. M. Kobasa, V. V. Tsybaliuk. – Chernivtsi : Chernivetskyi nats. un-t. – 2015. – 264 s.
8. Konduru R. Ramakrishna, Viraraghavan T. Dye removal using low cost adsorbents. *Water Science and Technology.* 1997. Volume 36, Issues 2–3. R. 189-196. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00387-9](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00387-9)
9. Ho Y.S., McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal.* 1998, Volume 70, Issue 2. R. 115-124. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1)
10. Kay G. Mc, Blair H.S., Gardner J. Rate studies for the adsorption of dyestuffs onto chitin. *Journal of Colloid and Interface Science.* 1983, Volume 95, Issue 1. R. 68-82. DOI:108-119 [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(83\)90078-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90078-4)
11. Chiou Ming-Shen, Ho Pang-Yen, Li Hsing-Ya. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments.* 2004, Volume 60, Issue 1. R. 69-84. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(03\)00140-2](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00140-2)
12. Dutta S., Gupta B., Srivastava S. K., Gupta A. K. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review. *Materials Advances.* 2021, № 2, R. 4497-4531. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>
13. Astuti D. W., Aprilita N.H., Mudasir M. Adsorption of the anionic dye of Congo Red from aqueous solution using a modified natural zeolite with benzalkonium chloride. *Journal of Chemistry.* 2020, 13(2). R. 845-853. DOI: 10.31788/RJC.2020.1325537
14. Maheshwari K., Solanki Y. S., Ridoy Md S. H., Agarwal M., Dohare R., Gupta R. Ultrasonic treatment of textile dye effluent utilizing microwave-assisted activated carbon. *Environmental progress AIChE & sustainable energy.* 2020, Volume 39, Issue 5. R. 678-874. DOI: <https://doi.org/10.1002/ep.13410>
15. Nizam N.U.M., Hanafiah M.M., Mahmoudi E. The removal of anionic and cationic dyes from an aqueous solution using biomass-based activated carbon. *Scientific Reports.* 2021. 11. R. 8623-8875. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-88084-z>
16. Rakanović M., Vukojević A., Savanović M. M., Armaković S., Pelešić S., Živić F., Sladojević S., Armaković S. J. Zeolites as Adsorbents and Photocatalysts for Removal of Dyes from the Aqueous Environment. *Molecules.* 2022, 27(19), R. 65-82. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27196582>
17. Nakhjiri M.T., Bagheri Marandi G., Kurdtabar M. Preparation of magnetic double network nanocomposite hydrogel for adsorption of phenol and p-nitrophenol from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2021, 9. 105039. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105039>
18. Ivanenko O.I., Krysenko D.A., Krysenko T.V., Tobilko V.Iu. Vykorystannia pryrodnoho tseolitu Sokyrmyskoho rodovyscha dlia otrymannia oksydno-marhantsevoho katalizatora oksyleniya monooksydu vuhletsu. *Visnyk KhNTU.* 2020, 3 (74). S. 26-37.
19. Petrus R., Warchol J., Chutkowski M.: *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach* 2006, 7. R. 33-47.
20. Pasport yakosti tseolitu pryrodnoho Sokyrmyskoho rodovyscha (sokymitu). TOV «Sokyrmyskyi tseolitovyi zavod». s. Boroniavo, Zakarpatska obl. (Ukraina). 2019. 12 s.
21. Koval M.H. Doslidzhennia ochyshchennia stichnykh vod farbuvalno-oporiadzhuvannia vyrobnytstva adsorbtsiynym metodom z vykorystanniam pryrodnoho tseolitu. Vcheni zapysky Tavriiskoho natsionalnoho universytetu imeni V.I. Vernadskoho. Serii: Tekhnichni nauky. 2024, chastyna 2. Tom 35 (74) № 1. S. 96-105 DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.1.2/17>
22. Fyzyko-khimichni vlastyosti pryrodnykh sorbentiv ta metalokompleksnykh katalizatoriv na yikh osnovi: navchalnyi posibnyk dlia studentiv khimichnoho fakultetu za spetsialnistiu 102 Khimiia / T.L. Rakytska, T.O. Kiose, A.S. Truba, L.A. Raskola. – Odesa: Odeskyyi natsionalnyi universytet imeni I. I. Mechnikova. – 2018. – 152 s.
23. Reactive Yellow 3. PubChem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/78686>.
24. Disperse Red 15. PubChem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8323>.
25. Direct Blue 71. PubChem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/20428>.
26. Kononskyi O.I. Fyzychna i koloidna khimiia : pidruchnyk. – 2-e vyd., dop. i vypr. – K. : Tsentr uchbovoi literatury, 2009. – 312 s.
27. Tran B. L. Dye adsorption on UiO-66: the importance of electrostatic attraction mechanism. *Khimiia i tekhnolohiia vody.* 2020, № 6 (278). R. 603-614.
28. Muryanto S., Hadi S. D. Adsorption laboratory experiment for undergraduate chemical engineering: Introducing kinetic, equilibrium and thermodynamic concepts. Second International Conference on Chemical Engineering (ICCE) UNPAR. P Conf. Series: Materials Science and Engineering 162. 2017 012004, R. 1-7. doi:10.1088/1757-899X/162/1/012004
29. Vasylechko V. Pryrodookhoronni aspekty zastosuвання tseolitiv ukrainskoho Zakarpattia. *Visnyk Naukovoho Tovarystva im. T.H. Shevchenka.* 2017, № 57, S. 62-70.
30. Pérez-Botella E., Valencia S., Rey F. Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects *Chemical Reviews.* 2022, 122, 24, R. 17647-17695.
31. Zhou Y., Lu J., Zhou Y., Liu Y. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review, *Environmental Pollution.* 2019. 252. R. 352–365. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>.
32. Inzhenerna ekologiia. Zahalnyi kurs : navch. posib. Ch. 1 / Ya.M. Humnytskyi, I.M. Petrushka ; Lviv : Vyd-vo NU «Lvivska politekhnika», 2016. – 250 s.
33. Konspekt lektii z kursu "Koloidna khimiia" dlia zdobuvachiv vyshchoi osvity za spetsialnistiu 161 – Khimichni tekhnolohii ta inzheneriia / Uklad. : H.M. Hordichuk, L.V. Ivanchenko, V.Ia. Kozhukhar, N.N. Muratov; Natsionalnyi universytet "Odeska politekhnika". Odesa, 2023. – 97 s.
34. Vyvchennia perspektiv zastosuвання tseolitiv dlia teplovykh akumulativ / I. L. Boshkova, N. V. Volhusheva, I. I. Mukminov, O. S. Bondarenko, O. A. Paskal. *Kholodylna tekhnika ta tekhnolohiia.* – 2021. – 57 (3), S. 196-205. <https://doi.org/10.15673/ret.v57i3.2171>

35. Metodichni vkazivky do vykonannia laboratnykh robot z kursu «Fizyko-khimichni osnovy protsesiv ochyshchennia vody. Chastyna 2. Fizyko-khimichni metody ochyshchennia vody» dlia studentiv napriamu pidhotovky 6.040106 «Ekolohiia, okhorona navkolyshnoho seredovyscha ta zbalansovane pryrodokorystuvannia» / Ukl. Homelia M. D., Shablii T. O., Nosachova Yu. V. – K. : NTUU «KPI», 2012. – 74 s.