

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ

Е.А. Корж, Н.А. Клименко

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

Исследована кинетика адсорбции фармацевтических веществ на активных углях. Проанализирована пригодность математических моделей для оценки кинетических закономерностей адсорбции стрептоцида, норсульфазола, левамизола, прокаина и кофеина на разнопористых активных углях. Показана адекватность диффузионных моделей Бойда и Морриса-Вебера на начальном участке (до $F \div 0,4-0,6$) кинетических кривых. Возрастание эффективных коэффициентов диффузии и констант скорости адсорбции рассматриваемых кинетических моделей наблюдается в ряду левамизол < норсульфазол < прокаин < стрептоцид < кофеин. Наиболее точно отражает закономерности адсорбции модель псевдо-второго порядка.

Ключевые слова: фармацевтические вещества, активный уголь, кинетика, моделирование, диффузия, смешанный массообмен.

Введение. Биологически активные вещества фармацевтических препаратов рассматривают в качестве новых загрязнителей окружающей среды [1]. Они проявляют биологическую активность даже в микроконцентрациях, особенно при взаимодействии друг с другом, поэтому возникает практическая необходимость фактически полного извлечения фармацевтических веществ (ФВ) из водных растворов [2]. С подобной целью могут быть использованы адсорбционные методы, которые имеют важное значение для удаления микрозагрязнителей из водных систем [1].

Производительность и стоимость сорбентов, а также способы их применения, играют важную роль для проектирования технологически эффективных адсорберов. Адсорбционная емкость активных углей (АУ) и необходимое время контакта являются двумя ключевыми показателями, определяемыми равновесием адсорбции и кинетикой адсорбции. Статическая адсорбция может предсказать только конечное равновесное состояние системы. Кинетический анализ позволяет установить скорость поглощения адсорбата и время, необходимое для завершения процесса адсорбции [3].

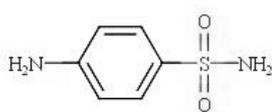
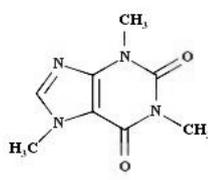
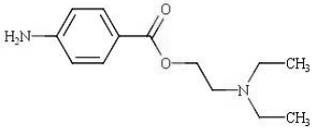
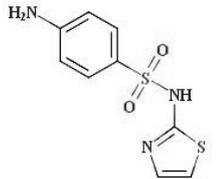
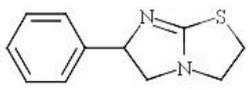
Для целей глубокого адсорбционного извлечения из воды следовых количеств ФВ необходимо оптимизировать процессы, протекающие в динамических условиях, что, в свою очередь, определяется природой и структурой сорбентов и их взаимодействием с извлекаемым компонентом [4]. Использование активных углей с развитой мезопористой структурой и высокой удельной площадью облегчает доступ объемных молекул ФВ к сорбционным центрам АУ, что может оказывать влияние на кинетические параметры сорбционного процесса. Вследствие сложности и многостадийности сорбционного процесса извлечения ФВ из водных растворов [5], для выявления лимитирующей стадии кинетики целесообразной является оценка адекватности применения нескольких кинетических моделей.

Таким образом, использование кинетических моделей при описании сорбционных процессов извлечения ФВ из разбавленных водных растворов может позволить охарактеризовать механизм сорбции ФВ на АУ с различной пористой структурой и установить лимитирующую стадию адсорбции для последующего определения рациональных условий осуществления технологического процесса очистки воды.

Целью настоящей работы была оценка адекватности использования химических и диффузионных моделей для описания кинетики сорбционного извлечения ФВ на активных углях с различной пористой структурой из разбавленных водных растворов.

Материалы и методы. Объектами исследования в данной работе являются пять ФВ. Стрептоцид и норсульфазол – бактериостатические препараты, прокаин широко используется как местный анестетик. Левамизол, проявляющий антигельминтное и антиревматическое действие, в основном применяется в ветеринарии. Кофеин является стимулятором центральной нервной системы метилксантинового класса. Структурные формулы и некоторые важные физико-химические характеристики веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика исследуемых адсорбатов

Адсорбат	Структурная формула	М. м., г/моль	V_b , см ³ /моль	log P	log D (pH=7)
Стрептоцид C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S		172	166,3	-0,10	-0,25
Кофеин C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂		194	206,6	-0,79	-0,55
Прокаин C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₂		236	300,5	2,08	-0,07
Норсуль- фазол C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂		255	246,4	1,08	0,69
Левамизол C ₁₁ H ₁₂ N ₂ S		204	227	2,86	2,07

Примечание. V_b – молярный объем веществ; log P и log D – значения липофильности веществ в молекулярной и ионизированной формах.

В работе использовали промышленные активные угли КАУ (косточковый активный уголь) и F400, а также АА (активный антрацит), полученный в лабораторных условиях двухэтапной термической парогазовой активацией антрацита [6]. Характеристика пористой структуры АУ по адсорбции п-хлоранилина из водной фазы, рассчитанная по t-методу, приведена в табл. 2.

Таблица 2. Структурно-сорбционные характеристики АУ по адсорбции п-хлоранилина из водной фазы при 295 К

Сорбент	V_a , см ³ /г	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{ми}$, см ³ /г	$V_{ме}$, см ³ /г	$S_{ме}$, м ² /г	$V_{ме}/V_a$
КАУ	0,34	920	0,17	0,17	520	0,50
F400	0,39	1050	0,18	0,21	580	0,54
АА	0,24	650	0,09	0,15	400	0,63

Примечание. V_a – общий адсорбционный объем, $S_{БЭТ}$ – площадь поверхности сорбента, рассчитанная по методу БЭТ; $V_{ми}$ – объем истинных микропор; $V_{ме}$ и $S_{ме}$ – объем и площадь поверхности супермикро- и мезопор; $V_{ме}/V_a$ – степень мезопористости сорбента.

Кинетику адсорбции исследовали согласно методу ограниченного объема [7]. Рабочие растворы ФВ в концентрации 125 мг/дм³ готовились из фармацевтических субстанций качества не ниже "х.ч." на дистиллированной воде. Навеску АУ фракции 0,5-2 мм, предварительно отмытого дистиллятом от пыли и высушенного в сушильном шкафу при 107°С в течении 24 ч., массой 0,100 г вносили в систему, содержащую 0,2 дм³ раствора исследуемого ФВ, и помещали на качалку Biosan OS-20 с частотой вращения $\nu = 150$ об/мин, обеспечивающей ламинарное движение потока жидкости. Отбор проб аликвотным объемом 10 см³ проводили через различные промежутки времени после начала контакта фаз. На протяжении всего эксперимента температура колебалась в пределах 25±2°С.

Содержание ФВ в растворе определяли спектрофотометрически по максимуму поглощения в УФ-области на спектрофотометре Shimadzu UV-2450. Величины адсорбции веществ рассчитывали по формуле:

$$a_i = \frac{C_0 \cdot V_0 - C_i \cdot V_i}{m}, \quad (1)$$

где a_i – величина адсорбции в момент времени t_i , мг/г; C_0 и C_i – начальная концентрация и концентрация вещества в момент времени t_i , мг/дм³; m – масса навески угля, г; V_0 и V_i – начальный и текущий объемы раствора, соответственно, дм³.

Для моделирования кинетики адсорбции ФВ на АУ использовали диффузионные модели Морриса-Вебера и Бойда, модели псевдо-первого порядка Лагергрена, псевдо-второго порядка Хо и Маккея, модель Еловича.

Диффузионное уравнение Бойда (2) целесообразно использовать для описания случаев внутридиффузионного лимитирования кинетики адсорбции и расчета эффективных коэффициентов диффузии [5].

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt n^2), \quad (2)$$

где F – степень приближения адсорбции к равновесию, $F = \frac{a}{a_e}$; a – величина адсорбции в момент времени t , мг/г; a_e – величина адсорбции при достижении адсорбционного равновесия, мг/г; B – кинетический коэффициент, $B = \frac{D\pi^2}{r_0^2}$, мин⁻¹; D – эффективный коэффициент диффузии, см²/мин; r_0 – средний радиус зерна сорбента, см; t – время контакта сорбента с раствором адсорбата, мин; n – целые числа 1, 2, 3...

Расчет эффективных коэффициентов диффузии с использованием табличных значений $Bt = f(F)$ [8], проводили по формуле:

$$D = \frac{Bt \cdot r_0^2}{\pi^2 \cdot t} \quad (3)$$

Уравнение модели Морриса-Вебера [9], описывающее внутрипористую диффузию, имеет следующий вид:

$$a = K_{id} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (4)$$

где K_{id} – константа скорости внутрипористой диффузии, мг г⁻¹ мин^{-1/2}; C – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя, мг/г.

Уравнение псевдо-первого порядка Лагергрена широко используется для описания скорости адсорбции загрязнителей из водных растворов [10]. В линейной форме это уравнение выглядит следующим образом:

$$\ln(a_e - a) = \ln a_e - k_1 t \quad (5)$$

где k_1 – константа скорости адсорбции псевдо-первого порядка, мин^{-1} .

Это уравнение описывает случаи плёночной диффузии, контролирующей скорость адсорбции в течение нескольких первых минут в экспериментах с перемешиванием [11]. Уравнение псевдо-второго порядка Хо и Маккея [12] широко используется для описания кинетических закономерностей адсорбции. В интегрированной форме это уравнение может быть представлено следующим образом [13]:

$$\frac{t}{a} = \frac{1}{k_2 \cdot a_e^2} + \frac{t}{a_e} \quad (6)$$

где k_2 – константа скорости адсорбции псевдо-второго порядка, $\text{г мг}^{-1} \text{мин}^{-1/2}$.

Экспоненциальная модель Еловича описывает случаи гетерогенной хемосорбции на твёрдых поверхностях [14]. Уравнение Еловича, упрощенное Ченом и Клейтоном [15], имеет следующий вид:

$$a = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (7)$$

где α – константа начальной скорости адсорбции, $\text{г мг}^{-1} \text{мин}^{-1}$; β – десорбционная константа, г/мг .

Пригодность использования кинетических моделей определяли методом линеаризации данных в координатах их интегральных уравнений и статистического анализа с определением коэффициентов детерминации.

Результаты и обсуждение. Экспериментально были получены кинетические кривые адсорбции стрептоцида, норсульфазола, левамизола, прокаина и кофеина на сорбентах КАУ, F400 и АА. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости абсолютной величины адсорбции a от времени контакта t для адсорбции исследуемых ФВ на F400.

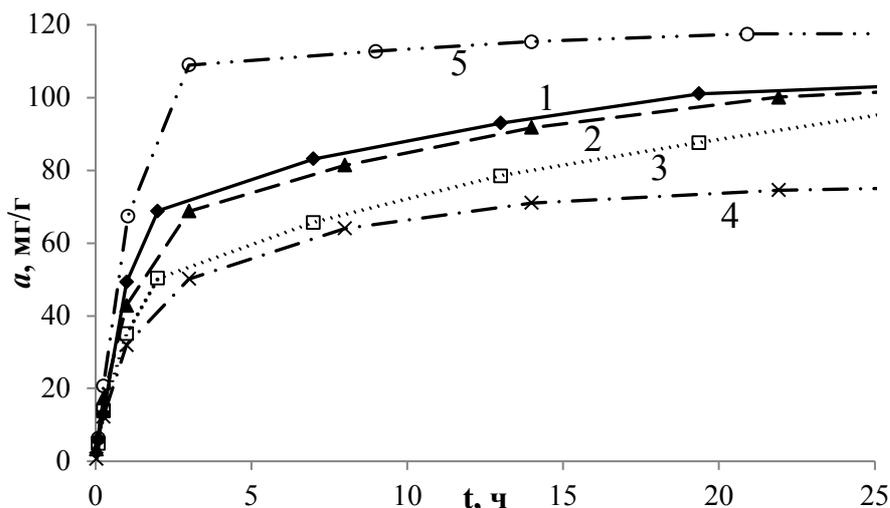


Рис. 1. Экспериментальные кинетические кривые адсорбции стрептоцида (1), норсульфазола (2), прокаина (3), левамизола (4) и кофеина (5) на F400.

Экспериментальные данные зачастую удовлетворительно аппроксимируют кинетическими моделями без детального рассмотрения механизма адсорбции [12]. Авторами [11] был предложен алгоритм выбора математических моделей для описания кинетики

процесса, который базируется на определении ключевого механизма адсорбции и позволяет установить лимитирующую стадию.

В рамках диффузионных моделей Бойда и Морриса-Вебера используют количественный подход для первичного разграничения внутри- и внешнедиффузионного лимитирования адсорбции, предполагающий анализ кинетических данных в координатах $-\ln(1-F) - t$ и $F - t^{1/2}$ соответственно. Линеаризация данных в координатах $-\ln(1-F)$ с $R^2 > 0,9$ (рис. 2а) может указывать на внешнедиффузионный механизм адсорбции. Для всех исследуемых веществ на начальном участке кривой наблюдается нелинейная зависимость изменения адсорбции от времени, что свидетельствует о влиянии пленочной диффузии на сорбционный процесс.

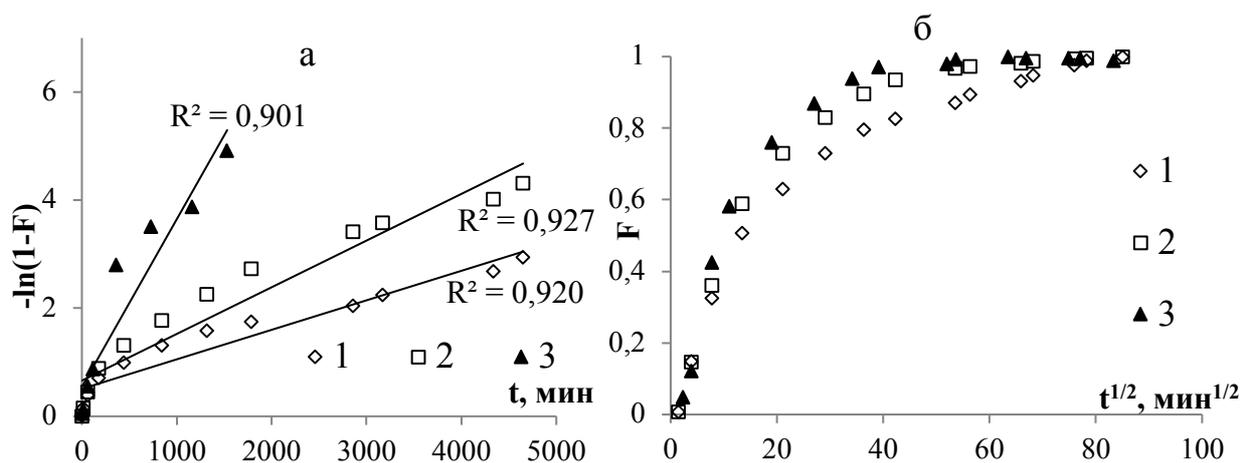


Рис. 2. Зависимости $-\ln(1-F) - t$ и $F - t^{1/2}$ для случаев адсорбции левамизола (1), прокаина (2), стрептомицида (3), на сорбенте КАУ

Зависимости $F - t^{1/2}$ в координатах уравнения Морриса-Вебера (рис. 2б) для адсорбции ФВ на АУ не являются линейными, что говорит о смешаннодиффузионном механизме кинетики адсорбции, когда процесс не может однозначно лимитироваться внешней или внутренней диффузией.

Эффективные коэффициенты диффузии были рассчитаны для исследованных случаев адсорбции ФВ на АУ согласно диффузионной модели Бойда (табл. 3).

Таблица 3. Эффективные коэффициенты диффузии ФВ

Сорбент	Стрептоцид	Норсульфазол	Прокаин	Левамизол	Кофеин
$D \cdot 10^{-7}, \text{ см}^2/\text{с}$					
КАУ	60,7	38,1	42,3	29,4	75,2
F400	83,3	42,1	50,5	34,5	94,8
АА	116,7	47,4	66,2	39,7	126,1

Таким образом, эффективные коэффициенты диффузии возрастают в ряду левамизол < норсульфазол < прокаин < стрептоцид < кофеин, что соответствует уменьшению сродства во взаимодействиях типа сорбат-сорбент. Полученная зависимость не совпадает с изменением параметров молекулярных масс и молярных объемов молекул ФВ (табл. 1), однако удовлетворительно коррелирует со значениями липофильности молекул $\log P$ и ионизированных частиц $\log D$, что говорит о значительном влиянии гидрофобности и ионизации молекул веществ на скорость адсорбции на АУ.

Среди активных углей коэффициенты диффузии возрастают в ряду КАУ < F400 < АА, что отражает различия в пористой структуре сорбентов (табл. 2). Согласно структурно-сорбционным данным, доля мезопор в пористой структуре сорбентов возрастает в ряду КАУ < F400 < АА, и соответственно уменьшается микропористость сорбента, что обуславливается степенью активации сорбента.

Уравнение псевдо-первого порядка адекватно описывает закономерности адсорбции на начальных этапах (до 3-х часов) адсорбционного процесса (рис. 3, а), когда значительное влияние на процесс оказывает явление пленочной диффузии. По всей видимости, увеличение концентрации ФВ у поверхности АУ в начальные моменты процесса ($F \leq 0,5$) при невысоких степенях заполнения адсорбционного пространства промотирует диффузию молекул адсорбата внутрь пор адсорбента под влиянием градиента концентрации.

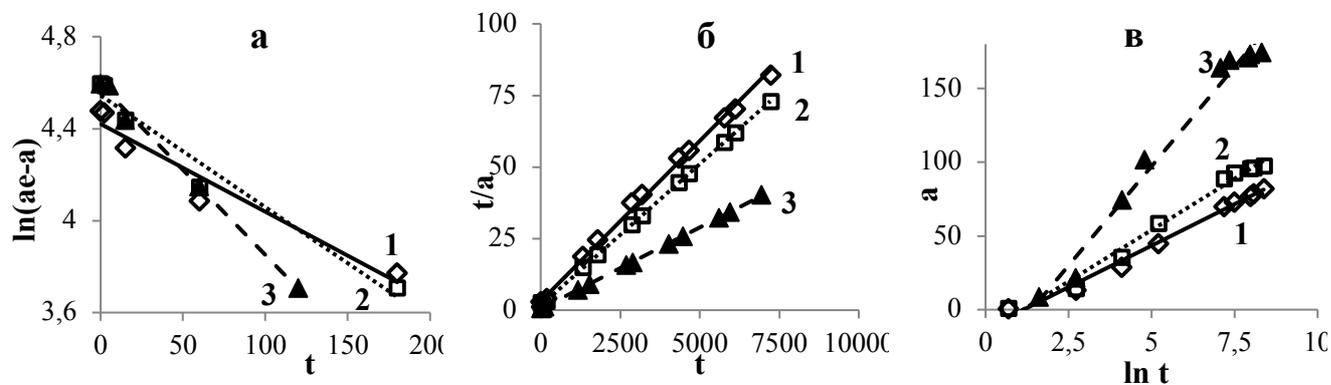


Рис. 3. Описание кинетики адсорбции левамизола (1), прокаина (2) и стрептомицида (3) на КАУ в координатах моделей псевдо-первого порядка (а), псевдо-второго порядка (б) и упрощённой модели Еловича (в)

Было установлено, что все экспериментальные данные в координатах уравнения псевдо-второго порядка в течение всего эксперимента описываются с высокой точностью (рис. 3, б). Данное уравнение позволяет учитывать не только взаимодействия сорбат-сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия адсорбируемых веществ [5], что и определяет высокую адекватность использования кинетической модели Хо и Маккея.

Линеаризация данных в координатах модели Еловича также не вызывает затруднений (рис. 3, в). Данная модель учитывает вклад в кинетику извлечения вещества как процессов адсорбции, так и явление десорбции, приобретающей значительное влияние при приближении к равновесному состоянию. Поскольку изученные АУ обладают неоднородной пористой структурой, указанная модель адекватно оценивает процесс адсорбции на гетерогенных поверхностях данных сорбентов.

Значения констант и величин достоверности аппроксимации кинетических моделей адсорбции исследуемых ФВ на АУ представлены в табл. 4. Рассчитанные значения коэффициентов детерминации достаточно высоки ($R^2 > 0,9$), что говорит о применимости всех использованных кинетических моделей для прогноза кинетики адсорбции ФВ на АУ.

При этом адсорбцию кофеина наиболее точно описывает модель псевдо-первого порядка Лагергрена, адсорбцию левамизола – упрощенная модель Еловича. Наиболее адекватно отражает общую картину адсорбции изученных ФП на АУ модель псевдо-второго порядка. В целом изменения значений констант скорости адсорбции всех трех моделей имеют общие закономерности для сорбатов и сорбентов: в рядах левамизол < норсульфазол < прокаин < стрептомицид < кофеин и КАУ < F400 < АА они возрастают. Значения константы десорбции Еловича β максимальны для случаев адсорбции левамизола и прокаина, что сказывается на скорости установления адсорбционного равновесия в системе АУ–ФВ.

Исходя из проанализированных кинетических моделей, можно предположить следующий механизм адсорбции. Исследуемые сорбенты не поддавались специальному окислению [16], поэтому характеризуются невысоким содержанием поверхностных групп. Хемосорбционные процессы с образованием прочных ковалентных связей между поверхностными группами и молекулами адсорбата не могут лимитировать скорость адсорбции на таких АУ. В большинстве случаев влияние поверхностных групп при адсорбции слабых органических электролитов будет проявляться при относительно небольшом заполнении адсорбционного пространства ($F \leq 0,2$) [16]. Кроме того, следует иметь в виду, что

кислотные и основные центры на поверхности АУ при рН ≈ 7 (в условиях нашего эксперимента) ионизированы в незначительной степени. Поэтому основной механизм адсорбции ФВ на АУ заключается в явлении физической адсорбции, при которой в первую очередь молекулы сорбата будут занимать места с повышенной энергией адсорбции.

Таблица 4. Константы кинетических уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка, модели Еловича

Параметр	Сорбент	Стрептоцид	Норсульфазол	Прокаин	Левамизол	Кофеин
Модель псевдо-первого порядка Лагергрена						
K_1 , мин ⁻¹	КАУ	0,0074	0,0039	0,0049	0,0038	0,0084
	F400	0,0107	0,0050	0,0054	0,0040	0,0119
	АА	0,0110	0,0061	0,0101	0,0054	0,0128
R^2	КАУ	0,993	0,953	0,978	0,946	0,998
	F400	0,996	0,967	0,969	0,910	0,999
	АА	0,953	0,958	0,975	0,920	0,997
Модель псевдо-второго порядка Хо и Маккея						
$K_2 \cdot 10^5$, г/(мг*мин)	КАУ	7,2	1,9	6,3	4,1	6,1
	F400	11,0	2,9	10,3	4,1	14,9
	АА	13,4	5,7	11,8	7,2	15,3
R^2	КАУ	0,998	0,987	0,992	0,964	0,982
	F400	0,996	0,987	0,999	0,958	0,978
	АА	0,998	0,982	0,991	0,942	0,992
Упрощенная модель Еловича						
α , мг/(г*мин)	КАУ	6,7	3,8	4,5	3,6	3,4
	F400	7,9	5,5	5,2	3,9	8,9
	АА	9,7	5,5	5,7	4,3	10,5
β , г/мг	КАУ	0,037	0,034	0,072	0,089	0,051
	F400	0,039	0,033	0,076	0,084	0,056
	АА	0,075	0,053	0,076	0,100	0,055
R^2	КАУ	0,941	0,982	0,975	0,992	0,962
	F400	0,918	0,984	0,967	0,992	0,910
	АА	0,902	0,988	0,960	0,997	0,944

Выводы. Диффузионные модели удовлетворительно описывают только начальный участок (до $F \div 0,4-0,6$) кинетики адсорбции ФВ на АУ. Кинетически процесс адсорбции протекает в смешаннодиффузионной области.

Эффективные коэффициенты диффузии Бойда для молекул адсорбатов возрастают в ряду левамизол < норсульфазол < прокаин < стрептоцид < кофеин и КАУ < F400 < АА – для сорбентов.

Высокие коэффициенты детерминации R^2 говорят о пригодности проанализированных кинетических моделей для описания адсорбции ФВ на АУ. Наиболее адекватно общую картину адсорбции ФВ на АУ отражает модель псевдо-второго порядка Хо.

СПЕЦИФІКА МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ РЕЧОВИН НА АКТИВНИХ ВУГІЛЛЯХ

Є.О. Корж, Н.А. Клименко

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, Україна

Проаналізовано придатність математичних моделей для оцінки кінетичних закономірностей адсорбції стрептоциду, норсульфазолу, левамізолу, прокаїну та кофеїну на різнопористих активних вугіллях. Показано адекватність дифузійних моделей Бойда і Моріса-Вебера у початковій області (до $F \div 0,4-0,6$) кінетичних кривих. Зростання ефективних коефіцієнтів дифузії і констант швидкості адсорбції розглянутих кінетичних моделей спостерігається в ряду левамізол < норсульфазол < прокаїн < стрептоцид < кофеїн. Найбільш точно відображує закономірності адсорбції модель псевдо-другого порядку.

Ключові слова: фармацевтичні речовини, активоване вугілля, кінетика, моделювання, дифузія, змішаний масообмен.

KINETIC ADSORPTION MODELING OF PHARMACEUTICALS ON ACTIVATED CARBONS

E.A.Korzh, N.A. Klymenko

A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

adsl14@rambler.ru; klimenko@carrier.kiev.ua

Biologically active substances of pharmaceutical chemicals are considered as environmental contaminants. They exhibit biological activity even at microconcentrations, especially during the interaction with each other. Therefore, it leads to a practical need of actually complete removal of pharmaceutical substances (PS) from aqueous solutions.

The adsorption capacity of activated carbons (AC) and the necessary contact time are two key indicators, which are determined by the adsorption equilibrium and the kinetics of adsorption. Static adsorption can only predict the final equilibrium state of the system. Kinetic analysis allows us to determine the adsorbate uptake rate and the time required for the completion of the adsorption process. Thus, the use of kinetic models for describing sorption processes of PS extraction from diluted aqueous solutions can allow us to characterize the mechanism of PS sorption on AC with different porous structure and establish the limiting adsorption stage for subsequent determination of rational conditions of implementing the water treatment process.

Adsorption methods are important for the micropollutant extraction from aqueous systems and may be used for this purpose. Applicability of mathematical models for kinetic adsorption regularities estimation of sulfanilamide, sulfathiazole, levamisole, procaine and caffeine on active carbons with different porous structure was analyzed. Adequacy of diffusion models of Boyd and Morris-Weber in the initial area (up to $F \div 0,4-0,6$) kinetic curves was shown. The effective diffusion coefficients and adsorption rate constants of reviewed kinetic models increased in the series levamisole < sulfathiazole < procaine < sulfanilamide < caffeine. Pseudo-second order model reflects the adsorption regularities most accurately.

Key words: Pharmaceuticals, activated carbon, kinetics, modeling, diffusion, mixed mass transfer.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kyzas G.Z., Fu J., Lazaridis N.K., Bikiaris D.N., Matis K.A. // Journal of molecular liquids. Matis K.A. // Journal of molecular liquids. –

REFERENCES

– 2015. – **209**. – P. 87–93.

2. *De Ridder D.J., McConville M., Verliefde A.R.D., Van der Aa L.T.J., Heijman S.G.J., Verberk J.Q.J.C., Rietveld L.C., Van Dijk J.C.* // Drinking water engineering and science. – 2009. – **2**. – P. 57–62.

3. *Qui H., Lv. L., Pan B.C., Zhang Q.J., Zhang W.M., Zhang Q.X.* // J. Zhejiang Univ. Sci. A. – 2009. – **10(5)**. – P. 716–724.

4. *El-Khaiary M.I., Malash G.F., Ho Y.S.* // Desalination. – 2010. – **257**. – P. 93–101.

5. *Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф., Бородин Е.В., Рёсснер Ф.* // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – **15**, № 5. – С. 784–794.

6. *Клименко Н.А., Гречаник С.В., Безпояско В.А., Савчина Л.А.* // Химия и технология воды. – 2013. – **35**, № 6. – С. 470–481.

7. *Селеменев В.Ф., Славинская В.Г., Хохлов В.Ю., Иванов В.А.* Практикум по ионному обмену // Воронеж: Изд-во Воронеж. Ун-та, 2004. – 160 с.

8. *D. Reichenberg* // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – **75(3)**. – P. 589–597.

9. *Weber Jr.W.J., Morris J.C.* // J. Sanit. Eng. Div. – 1963. – **89**, N 2. – P. 31–60.

10. *Ho Y.S.* // Scientometrics. – 2004. – **59**. – P. 171–177.

11. *Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G.* // Separation and purification methods. – 2000. – **29(2)**. – P. 189–232.

12. *Douven S., Paez C.A., Gommès C.J.* // Journal of colloid and interface science. – 2015. – **448**. – P. 437–450

13. *Ho Y.S.* // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – **136**. – P. 681–689.

14. *Javadian H.* // Journal of industrial and engineering chemistry. – 2014. – **20(6)**. – P. 4233–4241.

2015. – **209**. – P. 87–93.

De Ridder D.J., McConville M., Verliefde A.R.D., Van der Aa L.T.J., Heijman S.G.J., Verberk J.Q.J.C., Rietveld L.C., Van Dijk J.C. // Drinking water engineering and science. – 2009. – **2**. – P. 57–62.

Qui H., Lv. L., Pan B.C., Zhang Q.J., Zhang W.M., Zhang Q.X. // J. Zhejiang Univ. Sci. A. – 2009. – **10(5)**. – P. 716–724.

El-Khaiary M.I., Malash G.F., Ho Y.S. // Desalination. – 2010. – **257**. – P. 93–101.

Krizhanovskaya, O. O., Sinyaeva, L. A., Karpov, S. I., Selemenev V. F., Borodina, E. V. & Roessner, F. Kinetic models in the description of the sorption of fat-soluble physiologically active substances on highly ordered inorganic siliconcontaining polymers / Sorption and Chromatographic Processes – 2014. – **15**, № 5. – С. 784–794.

Klymenko, N. A., Grechanik, S. V., Bezpoyasko, V. A. & Savchina, L. A. The efficiency improving of water treatment by use activated carbon with advanced sorption characteristics. J. Water Chem. Technol. – 2013. – **35**, № 6. – С. 470–481.

Selemenev V.F., Slavinskaya V.G., Khokhlov V.U. & Ivanov V.A. 2004 Practical Course on Ion Exchange [in Russian]. Izd-vo Voronezh. Un-ta., Voronezh, ISBN: 5-9273-0564-4.

D. Reichenberg // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – **75(3)**. – P. 589–597.

Weber Jr.W.J., Morris J.C. // J. Sanit. Eng. Div. – 1963. – **89**, N 2. – P. 31–60.

Ho Y.S. // Scientometrics. – 2004. – **59**. – P. 171–177.

Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. // Separation and purification methods. – 2000. – **29(2)**. – P. 189–232.

Douven S., Paez C.A., Gommès C.J. // Journal of colloid and interface science. – 2015. – **448**. – P. 437–450

Ho Y.S. // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – **136**. – P. 681–689.

Javadian H. // Journal of industrial and engineering chemistry. – 2014. – **20(6)**. – P. 4233–4241.

15. *Sparks D.L. Kinetics of Soil Chemical Processes* // New York: Academic Press, 1989. – 210 p.

–

Koganovskii A. M., Klymenko N. A., Levchenko T. M. & Roda I. G. 1990

Adsorption of Organic Substances from Water [in Russian]. Khimiya, Kyiv, Ukraine, ISBN: 5-7245-0553-3.