

THE INTERACTION MECHANISM OF CALCIUM HYDROSILICATE WITH AQUEOUS SOLUTION OF COPPER CHLORIDE

Karen GRIGIRYAN

Institute of General and Inorganic Chemistry, Yerevan, Armenia, kar_grig05@yahoo.com

Lyusya BAGINOVA

Institute of General and Inorganic Chemistry, Yerevan, Armenia, lusia.baginova@mail.ru

Galina HARUTYUNYAN

Institute of General and Inorganic Chemistry, Yerevan, Armenia, galina.harutyunyan.35@mail.ru

Anna KHACHATRYAN

Institute of General and Inorganic Chemistry, Yerevan, Armenia, khachatryanannn@mail.ru

Suren HAYRAPETYAN

Institute of General and Inorganic Chemistry, Yerevan, Armenia, surenh2003@yahoo.com

Follow this and additional works at: <https://cce.researchcommons.org/journal>

Recommended Citation

GRIGIRYAN, Karen; BAGINOVA, Lyusya; HARUTYUNYAN, Galina; KHACHATRYAN, Anna; and HAYRAPETYAN, Suren () "THE INTERACTION MECHANISM OF CALCIUM HYDROSILICATE WITH AQUEOUS SOLUTION OF COPPER CHLORIDE," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2022: No. 2, Article 10.

DOI: 10.34920/cce2022210

Available at: <https://cce.researchcommons.org/journal/vol2022/iss2/10>

This Article is brought to you for free and open access by Chemistry and Chemical Engineering. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of Chemistry and Chemical Engineering. For more information, please contact zuchra_kadirova@yahoo.com.

THE INTERACTION MECHANISM OF CALCIUM HYDROSILICATE WITH AQUEOUS SOLUTION OF COPPER CHLORIDE

Karen GRIGIRYAN (kar_grig05@yahoo.com), Lyusya BAGINOVA (lusya.baginova@mail.ru), Galina HARUTYUNYAN (galina.harutyunyan.35@mail.ru), Anna KHACHATRYAN (khachatryanann@mail.ru), Suren HAYRAPETYAN (surenh2003@yahoo.com)
Institute of General and Inorganic Chemistry, Yerevan, Armenia

The aim of the research is study the mechanism of calcium silicate hydrates (CSH) interaction with an aqueous solution of copper chloride (CuCl_2) to further develop optimal parameters of the technological process of wastewater treatment from copper ions. The effect of the temperature and duration of the process, the concentration of CaCl_2 and the CSH/ CuCl_2 molar ratio on the synthesis of copper silicate hydrate was studied. X-ray, IR-spectroscopic and chemical analyzes methods confirmed the formation of copper silicate hydrate.

Keywords: calcium hydrosilicate, copper chloride, synthesis, copper hydrosilicate

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ХЛОРИДА МЕДИ

Карен ГРИГОРЯН (kar_grig05@yahoo.com), Люся БАГИНОВА (lusya.baginova@mail.ru), Галина АРУТЮНЯН (galina.harutyunyan.35@mail.ru), Анна ХАЧАТРЯН (khachatryanann@mail.ru), Сурен АЙРАПЕТАН (surenh2003@yahoo.com)
Институт общей и неорганической химии, Ереван, Армения

Целью исследования является изучение механизма взаимодействия гидросиликата кальция (CSH) с водным раствором хлорида меди (CuCl_2), что позволит в дальнейшем разработать оптимальные параметры технологического процесса очистки сточных вод от ионов меди. Исследовали влияние температуры и продолжительности процесса, концентрации CuCl_2 и молярного соотношения CSH/ CuCl_2 на синтез гидросиликата меди. Методами рентгенографического, ИК-спектроскопического и химического анализов подтверждено образование гидросиликата меди.

Ключевые слова: гидросиликат кальция, хлорид меди, синтез, гидросиликат меди

KALTSIY GIDROSILIKATINING MIS XLORIDINING SUVDAGI ERITIMI BILAN O'ZBAR TA'SIRISH MEKANIZMASI

Karen GRIGORYAN (kar_grig05@yahoo.com), Lyusya BAGINOVA (lusya.baginova@mail.ru), Galina HARUTYUNYAN (galina.harutyunyan.35@mail.ru), Anna XACHATRYAN (khachatryanann@mail.ru), Suren HAYRAPETYAN (surenh2003@yahoo.com)
Umumiy va noorganik kimyo instituti, Yerevan, Armaniston

Tadqiqotning maqsadi - kaltsiy gidrosilikatning (CSH) mis xloridning (CuCl_2) suvdagi eritimi bilan o'zaro ta'siri mexanizmini o'rganish, bu esa oqava suvlarni mis ionlaridan tozalashning texnologik jarayonining optimal parametrlarini yanada rivojlantirishga imkon beradi. Harorat va jarayonning davomiyligi, CuCl_2 konsentratsiyasi va CSH/ CuCl_2 molyar nisbatining mis gidrosilikat sinteziga ta'siri o'rganildi. Rentgen nurlari diffraksiyasi, IQ spektroskopik va kimyoviy tahlil usullari mis gidrosilikat hosil bo'lishini tasdiqladi.

Kalit so'zlar: kaltsiy gidrosilikat, mis xlorid, sintez, mis gidrosilikat

DOI: 10.34920/cce2022110

Введение

Экологической проблемой, вызывающей все большую озабоченность во всем мире, является загрязнение сточных вод, которое увеличивается с ростом промышленности и человеческой деятельности, например, при производстве гальванических покрытий, аккумуляторов, пестицидов, горнодобывающей промышленности, захоронении радиоактивных отходов и т.д. Сброс таких сточных вод в реки, озера, океан может вызвать серьезные проблемы для флоры, фауны и здоровья людей [1, 2]. Тяжелые металлы, такие как медь, хром, кобальт, свинец, кадмий, ртуть, никель и цинк не поддаются биологическому разложению и могут быть канцерогенными [3–7]. Решение этой проблемы является актуальной задачей, требующей разработки экологически безопасных и недорогих методов детоксикации загрязненных объектов.

За последние два десятилетия экологические нормы стали более строгими, требующими

повышения качества обработки сточных вод [8]. Для удаления тяжелых металлов из загрязненных сточных вод разработан широкий спектр технологий очистки, таких как, мембранная фильтрация [9, 10], электродиализ [11, 12], фотокатализ [13, 14], адсорбция [15–18] и химическое осаждение [19–23].

Выбор наиболее подходящего метода очистки сточных вод, загрязненных металлами, зависит от некоторых основных параметров, таких как pH среды, начальная концентрация металлов, общая эффективность очистки по сравнению с другими технологиями, воздействие на окружающую среду и т.д. Наконец, техническая применимость, простота процесса и экономическая эффективность являются ключевыми факторами, которые играют важную роль в выборе наиболее подходящей системы очистки сточных вод. Все факторы, упомянутые выше, должны быть приняты во внимание при выборе наиболее эффективной и

недорогой обработки в целях защиты окружающей среды.

Адсорбционные и аналогичные им методы химического осаждения, основанные на ионном обмене, являются наиболее распространенными, практичными и экономически эффективными [7]. В качестве таких эффективных адсорбентов и осадителей довольно часто применяются силикаты алюминия [24], кальция [18] и, в частности, гидросиликат кальция [25-31].

Нами предложен метод синтеза гидросиликатов многозарядных катионов взаимодействием гидросиликата кальция с растворами солей тяжелых металлов, в данном случае, с хлоридом меди, который может быть использован при очистке производственных сточных вод.

Целью исследования является изучение механизма взаимодействия гидросиликата кальция с водным раствором хлорида меди, что позволит в дальнейшем разработать оптимальные параметры технологического процесса очистки сточных вод от ионов меди.

Методы исследования

В исследованиях использован CSH, содержащий (масс.%): CaO – 40.15; SiO₂ – 42.31; потери при прокаливании – 17.4 и CuCl₂ марки “ЧДА” ГОСТ 4330-50.

Процесс взаимодействия CSH с растворами многозарядных катионов проводился в реакторе, снабженном пропеллерной мешалкой и обратным холодильником. Во избежание прилипания реакционной смеси к стенкам реактора в него сначала подавалась пульпа гидросиликата кальция при соотношении жидкой фазы к твердой (Ж:Т) равной 4:1 и после подогрева пульпы до требуемой температуры, постепенно подавался подогретый раствор хлорида меди.

Рентгенографический анализ фазового состава полученных образцов был осуществ-

лен на дифрактометре URD-63 (Германия) с CuKα излучением и никелевым фильтром.

ИК спектроскопический анализ исследованных материалов был проведен на спектрофотометре ИКС-22 (Россия).

Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены значения pH фильтрата и осадка (при Ж:Т = 10:1) гидросиликата, полученного при взаимодействии CSH с раствором CuCl₂ (концентрация 50 г/л, pH = 5.65) при температуре 50 °С, продолжительности перемешивания 30 мин и соотношении CSH/CuCl₂ от 1 до 0.1.

Как следует из значений pH (табл. 1) при этих соотношениях CSH/CuCl₂ среда в реакционной зоне щелочная.

Так как процесс взаимодействия CSH с растворами многозарядных катионов металлов происходит в основном в щелочной среде, не исключено, что в определенных условиях скорость осаждения гидроксида может опережать скорость образования гидросиликата. Поэтому для выявления механизма взаимодействия гидросиликата кальция с хлоридом меди были проведены исследования с ее водными растворами.

По окончании процесса взаимодействия CSH с раствором хлорида меди пульпа отфильтровывалась и проводился химический анализ фильтрата и осадка. Медь и кальций определялись методом комплексометрии и титрованием трилоном “Б” [32]. В осадке, после высушивания количество SiO₂ определялось весовым методом [33].

С целью установления зависимости степени перехода CuO из раствора в осадок и CaO из гидрометасиликата в раствор от продолжительности и температуры процесса исследования проводились при температурах 20, 40, 80 °С и продолжительности от 1 до 160 мин. Концентрация раствора CuCl₂ составляла 50 г/л, соотношение CuCl₂/CSH = 1.1. Скорость про-

Таблица 1

Значения pH фильтрата и осадка

Соотношение CSH/CuCl ₂	pH фильтрата	pH осадка при Ж:Т = 10:1
1	7,40	7,70
0,8	7,70	8,30
0,6	8,20	8,80
0,4	8,75	9,25
0,2	9,40	9,70
0,1	9,75	9,90
CSH	11,45	11,30

цесса контролировалась изменением концентрации CuO и CaO в растворе (рис. 1, 2).

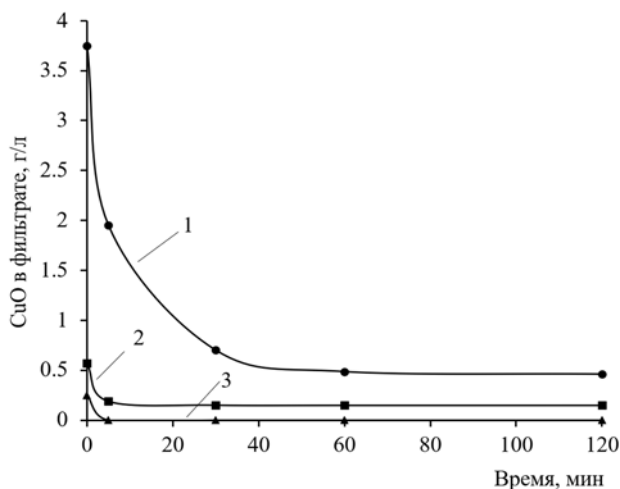


Рисунок 1. Зависимость содержания CuO в фильтрате от температуры и продолжительности опыта: 1 – 20 °; 2 – 40 °; 3 – 80 °С.

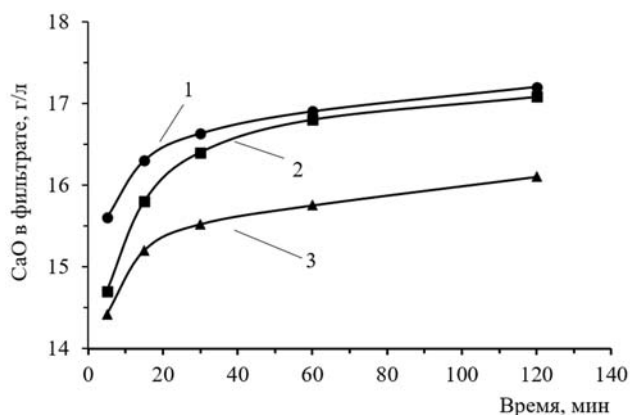


Рисунок 2. Зависимость содержания CaO в фильтрате от продолжительности опыта и температуры: 1 – 80; 2 – 40; 3 – 20 °С.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при температурах 40 и 80 °С CuO практически полностью переходит из раствора в осадок в течение 5 мин, в то время как при 20 °С такой результат не достигается даже за 180 мин.

Степень перехода CuO в осадок при 20, 40 и 80 °С составляла соответственно 92,6; 99,4

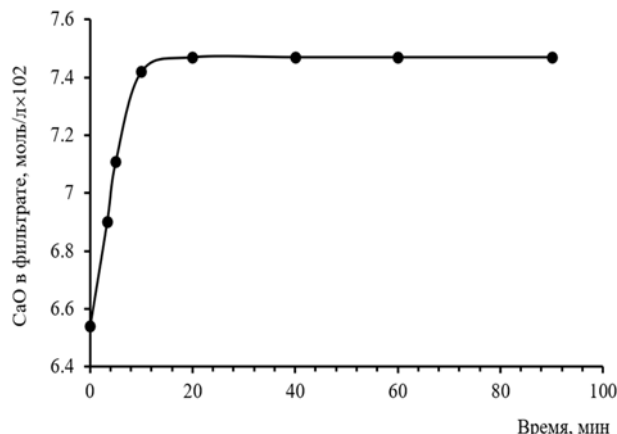


Рисунок 3. Зависимость концентрации CaO в фильтрате от продолжительности процесса.

и 99,56 масс.%. Переход CaO из осадка в раствор отстает от степени перехода CuO в осадок и через 120 мин содержание окиси меди в продукте составило 78,4; 84,0 и 92,0 масс.%, а концентрация CaO в фильтрате – 16,07; 17,0 и 17,1 г/л (рис. 2).

Отставание скорости перехода CaO в раствор объясняется адсорбцией образующегося оксида кальция синтезированным силикатом меди.

С целью исключения влияния скорости взаимодействия CSH с хлоридом меди на процесс перехода оксида кальция из осадка в раствор проводились опыты при избытке CSH, т.е. подавалось всего 12% хлорида меди от расчетного количества. В этом случае через минуту CuO полностью переходит в осадок, а переход CaO составляет 87%. 100 % переход CaO достигается за 10 мин (рис. 3).

Концентрация раствора хлорида меди в экспериментах менялась от 20 до 300 г/л, а соотношение CuCl₂/CaSiO₃ в исходной смеси - от 1,0 до 1,4. Установлено, что при стехиометрических соотношениях CuCl₂/CaSiO₃ = 1,0; 1,1; 1,2 и 1,4 содержание CuO в осадке составляло соответственно 41,0; 42,6; 46,0 и 50,7, а CaO – 7,08 - 1,0 масс.%. При этом сте-

Таблица 2

Зависимость степени перехода CaO в раствор и CuO в осадок от концентрации CuCl₂ в растворе

Концентрация CuCl ₂ , г/л	Степень перехода, масс.%	
	CaO в раствор	CuO в осадок
20	93,7	100
50	92,0	100
100	91,0	100
300	78,7	100

пень перехода CuO в осадок составляла 98,3-94,5 масс.%, а CaO из осадка в раствор 70,0; 75,0; 85,0; 92,0 и 96,0 масс.%. Соотношение CuO/SiO_2 в продукте увеличивалось от 1,11 до 1,43, а количество CaO – от 1,0 до 7,0 %. Результаты по исследованию влияния концентрации CuCl_2 в растворе на процесс представлены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 видно, что повышение концентрации CuCl_2 в растворе приводит к снижению степени перехода CaO в раствор, тогда как степень перехода CuO из раствора в осадок остается неизменной. Полученные результаты подтверждают отставание степени перехода CaO из осадка в раствор от степени перехода CuO из раствора в осадок.

Был проведен рентгенографический анализ (рис. 4) образцов, полученных при взаимодействии гидросиликатов кальция и хлорида меди при температуре 80 °С, продолжительности реакции 60 мин, концентрации раствора CuCl_2 – 2; 20 и 50 г/л и соотношении $\text{CuCl}_2/\text{CaSiO}_3$ по стехиометрии. Полученный продукт имел следующий химический состав (масс.%): CuO – 41,8; SiO_2 – 29,5; CaO – 5,6.

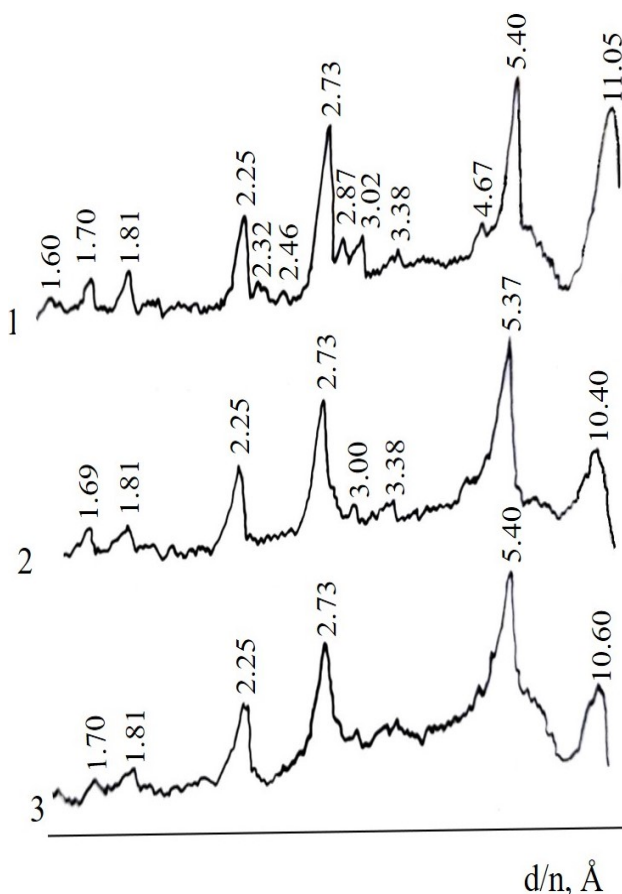


Рисунок 4. Рентгенограммы синтезированных гидросиликатов меди с использованием растворов CuCl_2 различной концентрации: 1 – 2 г/л; 2 – 20 г/л; 3 – 50 г/л.

Сопоставление рентгенограмм образцов, полученных при различных концентрациях CuCl_2 в растворе, с данными, приведенными в [34], показывает идентичность интенсивных рефлексов с рефлексами, характерными для $\text{CuSiO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ($d/n = 5,40; 2,73; 2,25$ и $1,81 \text{ \AA}$). При этом продукт, полученный при концентрации раствора CuCl_2 20 г/л имел более выраженную кристаллическую структуру. Представляют интерес рефлексы с $d/n = 10,60; 11,05 \text{ \AA}$, которые обнаружены на рентгенограммах образца смеси $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и аморфного SiO_2 .

Следует обратить внимание на тот факт, что рефлексы на рентгенограмме более интенсивны при концентрации CuCl_2 в исходном растворе 2 г/л, т.е. когда скорость гидролиза высока, что приводит к увеличению скорости взаимодействия раствора CuCl_2 с CSH тем самым создавая благоприятные условия для образования SiO_2 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Продукту взаимодействия последних мы приписываем наличие интенсивных рефлексов с $d/n = 10,60; 11,05 \text{ \AA}$.

С целью установления наличия в осадке непрореагировавшего гидроксида меди и свободного SiO_2 были синтезированы кристаллический гидроксид меди и аморфный диоксид кремния [35], а также была приготовлена смесь кристаллической гидроокиси меди и аморфного SiO_2 . Условия смешивания $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и SiO_2 аналогичны условиям синтеза $\text{CuSiO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$.

Анализ образцов показал, что получена хорошо закристаллизованная гидроксид меди, о чем свидетельствуют рефлексы с межплоскостными расстояниями $d/n = 5,20; 3,69; 2,61; 2,24$ и $1,70 \text{ \AA}$ (рис. 5), соответствующие наиболее интенсивным дифракционным пикам $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [34]. Рентгенограмма смеси $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и SiO_2 подобна рентгенограмме чистой гидроокиси меди, однако имеются и другие рефлексы с $d/n = 10,28; 3,70$ и $3,38 \text{ \AA}$.

На рентгенограмме образца полученного при взаимодействии CuCl_2 в течение минуты имеются те же интенсивные пики, что и на рентгенограмме образца, полученного при продолжительности процесса 60 мин ($d/n = 5,37; 2,75; 2,24 \text{ \AA}$), т.е. гидросиликат меди образуется при взаимодействии раствора с гидросиликатом кальция. Однако нужно отметить, что в случае продолжительности опыта 1 мин рефлексы с $d/n = 10,40; 3,38 \text{ \AA}$ отсутствуют. Это еще раз подтверждает предположение о том, что они характерны для продукта взаимодействия $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и SiO_2 .

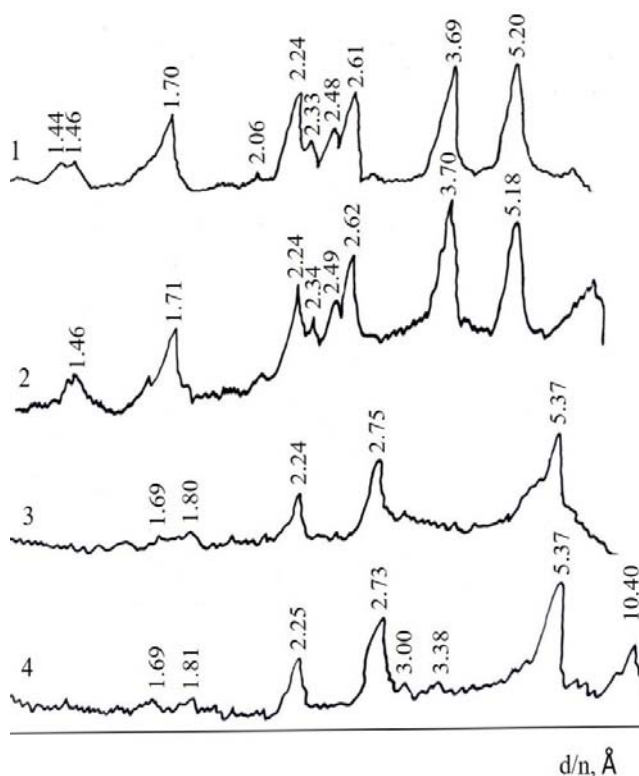


Рисунок 5. Рентгенограммы $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (1), смеси $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и SiO_2 (2), $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - продолжительность опыта 1 мин (3), $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - продолжительность опыта 60 мин (4).

Был проведен ИК спектроскопический анализ (рис. 6) смеси $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и SiO_2 , а также $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированного при температуре 80°C при продолжительности процесса 60 мин и концентрации раствора CuCl_2 20 г/л.

ИК спектр смеси $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и SiO_2 представляет собой наложение спектров обоих компонентов, т.к. имеются полосы 1090 и 474 см^{-1} , характерные для аморфного диоксида кремния и полоса 960 см^{-1} ротационного колебания OH^- , соответствующего спектру $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Имеется также полоса 424 см^{-1} , полученная в результате взаимодействия $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и SiO_2 . ИК спектр $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет более сложный характер. Полосы 960 и 698 см^{-1} , характерные для гидроокиси меди отсутствуют, а полосы SiO_2 несколько смещены, что может быть обуслов-

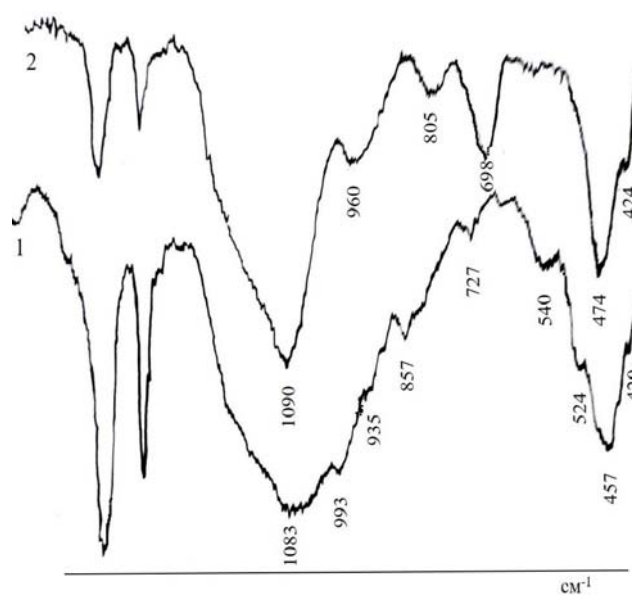


Рисунок 6. ИК спектры смеси $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и SiO_2 (1); $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученного с использованием раствора CuCl_2 концентрации 20 г/л (2).

лено колебанием кольцевых групп SiO_2 в силикате меди. В основном спектр аналогичен спектру плохо закристаллизованного гидросиликата меди.

Таким образом, результаты химического, рентгенографического, ИК спектроскопического анализов подтверждают образование $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Для синтеза гидросиликата меди предлагаются следующие оптимальные условия: температура - 80°C , концентрации раствора CuCl_2 - 50 г/л, продолжительность процесса 90 мин, соотношение $\text{CuCl}_2/\text{CSH} = 1.1$.

Заключение

Проведенные исследования позволили установить оптимальные условия процесса синтеза гидросиликата меди при взаимодействии CSH с водными растворами хлорида меди.

Рентгенографическим, ИК-спектроскопическим и химическим методами анализа подтверждено образование гидрометасиликата меди следующего состава $\text{CuSiO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

REFERENCES

1. Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B.B., Beeregowda K.N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 2014, vol. 7, no. 2, pp. 60-72. DOI: 10.2478/intox-2014-0009.
2. Balali-Mood M., Naseri K., Taherogorabi Z., Khazdair M.R., Sadeghi M. (2021) Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. *Frontiers in Pharmacology*, 12:643972. DOI: 10.3389/fphar.2021.643972.
3. Taseidifar M., Makavipour F., Pashley R. M., Rahman A.F.M.M. Removal of heavy metal ions from water using ion flotation. *Environmental Technology & Innovation*, 2017, vol. 8, pp. 182-190. DOI: 10.1016/j.eti.2017.07.002.
4. García-Niño W. R., Pedraza-Chaverri J. Protective effect of curcumin against heavy metals-induced liver damage. *Food and Chemical Toxicology*, 2014, vol. 69, pp. 182-201. DOI: 10.1016/j.fct.2014.04.016.
5. Borba C. E., Guirardello R., Silva E. A., Veit M. T., Tavares C. R. G. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, vol. 30, pp. 184-191. DOI: 10.1016/j.bej.2006.04.001.
6. Brewer G.J. Copper toxicity in the general population. *Clinical Neurophysiology*, 2010, vol. 121, no. 4, pp. 459-60. DOI: 10.1016/j.clinph.2009.12.015.
7. Qasem N.A.A., Mohammed R.H., Lawal D.U. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *npj Clean*

- Water*, 2021, vol. 4, **REFERENCES**.1038/s41545-021-00127-0.
8. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011, vol. 4, pp.361-377. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019.
 9. Abdullah N., Yusof N., Lau W.J., Jaafar J., A.F. Ismail A.F. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, vol. 76, pp. 17–38. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.03.029.
 10. Jamil T. S., Mansor E. S., Abdallah H., Shaban A. M., Souaya E. R. Novel anti fouling mixed matrix CeO₂/Ce₃O₁₂ nanofiltration membranes for heavy metal uptake. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, vol. 6, pp. 3273–3282. DOI: 10.1016/j.jece.2018.05.006.
 11. Min, K. J., Kim, J. H. & Park, K. Y. Characteristics of heavy metal separation and determination of limiting current density in a pilot-scale electro dialysis process for plating wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 2021, vol. 757, 143762. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143762.
 12. Gherasim C. V., Křivčík J., Mikulášek P. Investigation of batch electro dialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 256, pp. 324–334. DOI: 10.1016/j.ccej.2014.06.094.
 13. Nasir A.M, Jaafar J., Aziz F., Wan Salleh W. N., Ismail A.F., Aziz M. A review on floating nanocomposite photocatalyst: fabrication and applications for wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, vol. 36, 101300. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101300.
 14. Onotri L., Race M., Clarizia L., Guida M., Alfe M., Androozzi R., Marotta R. Solar photocatalytic processes for treatment of soil washing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 2017, vol. 318, pp. 10-18. DOI: 10.1016/j.ccej.2016.04.053.
 15. Krishna Kumar A.S., Jiang S-L., Tseng W-L. Effective adsorption of chromium (vi)/Cr(iii) from aqueous solution using ionic liquid functionalized multiwalled carbon nanotubes as a super sorbent. *Journal of Material Chemistry A*, 2015, vol.3, pp.7044-7057. DOI: 10.1039/C4TA06948J.
 16. Marciniak M., Goscianska J., Frankowski M., Pietrzak, R. Optimal synthesis of oxidized mesoporous carbons for the adsorption of heavy metal ions. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, vol. 276, pp. 630–637. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.042.
 17. Zhang T., Wang W., Zhao Y., Bai H., Wen T., Kang S., Song G., Song S., Komarneni S. Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites. *Chemical Engineering Journal*, 2021, vol. 420, Part 2, 127574. DOI: 10.1016/j.ccej.2020.127574.
 18. Svatovskayaa L., Shershneva M., Baydarashvily M., Sychova A., Sychov M., Gravit M. Geocoprotective properties of cement and concrete against heavy metal ions. *Procedia Engineering*, 2015, vol. 117, pp. 345 – 349. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.08.171.
 19. Kurniawan T. A., Chan G. Y. S., Lo W.-H., Babel S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 2006, vol. 118, pp. 83–98. DOI: 10.1016/j.ccej.2006.01.015.
 20. Elsheikh M.A., Al-Hemaidi W.K. Approach in Choosing Suitable Technology for Industrial Wastewater Treatment. *Journal of Civil & Environmental Engineering*, 2012, vol. 2, 1000123. DOI: 10.4172/2165-784X.1000123.
 21. Kremer M. L. The fenton reaction. Dependence of the rate on pH. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, vol. 107, no. 11, pp. 1734–1741. DOI: 10.1021/jp020654p.
 22. Fu F., Wang Q., Tang B. Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 174, pp.17-22. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.009.
 23. A.Papadopoulos A., Fatta D., Parperis K., Mentzis A., Haralambous K.-J., Loizidzu M. Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods. *Separation and Purification Technology*, 2004, vol. 39, pp. 181-188. DOI: 10.1016/j.seppur.2003.10.010.
 24. Treto-Suarez M.A., Prieto-Garcia J.O., Mollineda-Trujillo A., Lamazares E., Hidalgo-Rosa Y., Mena-Ulecia K. Kinetic study of removal heavy metal from aqueous solution using the synthetic aluminum silicate. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, 10836. DOI: 10.1038/s41598-020-67720-0.
 25. Kuwahara Y., Yamashita H., Phosphate Removal from Aqueous Solutions Using Calcium Silicate Hydrate Prepared from Blast Furnace Slag. *ISIJ International*, 2017, vol. 57, pp. 1657-1664. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-123.
 26. Shao N., Tang S., Liu Z., Li L., Yan F., Liu F., Li S., Zhang Z. Hierarchically Structured Calcium Silicate Hydrate-Based Nanocomposites Derived from Steel Slag for Highly Efficient Heavy Metal Removal from Wastewater. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2018, vol. 6, no. 11, pp.14926–14935. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b03428.
 27. Liu, S., Cui, S., Guo, H., Wang, Y., Zheng, Y. Adsorption of Lead Ion from Wastewater Using Non-Crystal Hydrated Calcium Silicate *Gel. Materials*, 2021, vol. 14, 842. DOI: 10.3390/ma14040842.
 28. Zhang Q., Liu G., Peng S., Zhou C. Synthesis of Calcium Silicate Hydrate from Coal Gangue for Cr(VI) and Cu(II) Removal from Aqueous Solution. *Molecules*, 2021, vol. 26, 6192. DOI: 10.3390/molecules26206192.
 29. Gizaw A., Zewge F., Chebude Y., Tesfaye M., Mekonnen A. Phosphate abatement using calcium silicate hydrate synthesized from alum factory solid waste residue. *Separation Science and Technology*, 2022, vol. 57, pp. 1669-1687. DOI: 10.1080/01496395.2021.1998125.
 30. El-Korashy, S. Synthetic Crystalline Calcium Silicate Hydrate (I): Cation Exchange and Caesium Selectivity. *Monatshfte fuer Chemie*, 2002, vol. 133, pp. 333–343. DOI: 10.1007/s007060200012.
 31. Bernard E., Yan Y., Lothenbach B. Effective cation exchange capacity of calcium silicate hydrates (C-S-H). *Cement and Concrete Research*, 2021, vol. 143, 106393. DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106393.