

**ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСИЙ
В СИСТЕМАХ «КАТИОНЫ МЕДИ (II) И СВИНЦА (II) – ПРИРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ»**

**Л.А. Джигола, О.С. Садомцева, В.В. Шакирова, К.В. Каргина, Е.А. Сютова,
П.Б. Разговоров, Р.С. Нагорнов**

Людмила Александровна Джигола, Ольга Сергеевна Садомцева, Виктория Викторовна Шакирова,
Кристина Васильевна Каргина

Кафедра аналитической и физической химии, Астраханский государственный университет,
пл. Шаумяна, 1, Астрахань, Российская Федерация, 414000

E-mail: djegola@mail.ru, sadomtseva.olga@yandex.ru, svv_2004@mail.ru, kristinochka505@mail.ru

Елизавета Анатольевна Сютова*

Кафедра химии фармацевтического факультета, Астраханский государственный медицинский
университет, Бакинская ул., 121, Астрахань, Российская Федерация, 414000

E-mail: elizoveta_ast@mail.ru*

Павел Борисович Разговоров, Роман Сергеевич Нагорнов

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии, Ивановский государственный
химико-технологический университет, ул. Жиделёва, 1, Иваново, Российская Федерация, 153002

E-mail: razgovorov@isuct.ru, r.s.nagornov@gmail.com

Исследованы закономерности извлечения из водных растворов катионов меди (II) и свинца (II) с помощью природных сорбентов Астраханской области – мергеля Баскунчакского месторождения, опоки Каменоярского месторождения и глины Волжского месторождения. Проведено сравнительное исследование применимости адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича для описания экспериментальных изотерм адсорбции указанных катионов на поверхности алюмосиликатов; определены константы и параметры уравнений, отвечающих этим моделям. Сопоставление коэффициентов регрессии показывает, что для описания адсорбционных равновесий в системах « M^{2+} – глина» подходящей является модель Темкина. Модель Фрейндлиха наиболее адекватно описывает экспериментальные данные по адсорбции в системах « M^{2+} – мергель/опока», что выявляет гетерогенную поверхность обоих указанных материалов с большим числом энергетически разнородных активных центров. Найденные в данном случае по модели Ленгмюра коэффициенты регрессии невелики; граничные условия для описания систем с мономолекулярным покрытием не соблюдаются. Для описания процесса концентрирования ионов свинца (II) на поверхности мергеля Баскунчакского месторождения и опоки Каменоярского месторождения использована также модель Дубинина-Радушкевича; расчетные значения свободной энергии адсорбции составили 11,2 (опока) и 4,17 кДж/моль (мергель). Процесс закрепления катионов свинца на этих природных сорбентах Астраханской области протекает по ионообменному механизму. Активность адсорбции ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} на поверхности сорбентов подтверждается расчетными значениями энергии Гиббса и энтропии. Эндотермический характер процессов, протекающих с участием глины Волжского месторождения и опоки Каменоярского месторождения, объясняется значительными затратами энергии на осуществление дегидратации поверхностных групп сорбентов.

Ключевые слова: природные сорбенты, мергель, опока, глина, катионы меди и свинца, изотермы адсорбции

APPLICATION OF ADSORPTION MODELS FOR DESCRIPTION OF EQUILIBRIA IN SYSTEMS CATIONS OF COPPER (II) AND LEAD (II) – NATURAL MATERIALS OF ASTRAKHAN REGION

L.A. Dzhigola, O.S. Sadomtseva, V.V. Shakirova, K.V. Kargina, E.A. Syutova, P.B. Razgovorov, R.S. Nagornov

Lyudmila A. Dzhigola, Olga S. Sadomtseva, Victoria V. Shakirova, Kristina V. Kargina

Department of Analytical and Physical Chemistry, Astrakhan State University, Shaumyan sq., 1, Astrakhan, 414000, Russia

E-mail: djegola@mail.ru, sadomtseva.olga@yandex.ru, svv_2004@mail.ru, kristinochka505@mail.ru

Elizaveta A. Syutova*

Department of Chemistry of the Pharmaceutical Faculty, Astrakhan State Medical University, Bakinskaya st., 121, Astrakhan, 414000, Russia

E-mail: elizoveta_ast@mail.ru*

Pavel B. Razgovorov, Roman S. Nagornov

Department of Food Technology and Biotechnology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Zhidelyova st., 1, Ivanovo, 153002, Russia

E-mail: razgovorov@isuct.ru, r.s.nagornov@gmail.com

In the work there were studied the regularities of extracting copper (II) and lead (II) cations from aqueous solutions with the help of natural sorbents from the Astrakhan region such as the marl of the Baskunchak deposit, the Kamennyy yar deposit and the clay of the Volzhsky deposit. A comparative study was made of the applicability of the adsorption models of Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich to describe the experimental adsorption isotherms of these cations on the surface of aluminosilicates. The constants and parameters of the equations corresponding to these models are determined. A comparison of the regression coefficients shows that the Temkin model is suitable for describing the adsorption equilibria in the "M²⁺-clay" systems. The Freundlich model most adequately describes the experimental data on adsorption in the "M²⁺-marl/opoka" systems, which reveals the heterogeneous surface of both of these materials with a large number of energetically dissimilar active centers. The regression coefficients found in this case by the Langmuir model are small; the boundary conditions for the description of systems with a monomolecular coating are not observed. The Dubinin-Radushkevich model was also used to describe the process of concentrating lead (II) compounds on the marl surface of the Baskunchak deposit and the Kamennyy Yar deposit. The calculated values of the free energy of adsorption were 11.2 (opoka) and 4.17 kJ/mol (marl). The process of fixing lead cations on these natural sorbents in the Astrakhan region proceeds according to the ion-exchange mechanism. The adsorption activity of Cu²⁺, Pb²⁺ ions on the surface of sorbents is confirmed by the calculated values of Gibbs energy and entropy. The endothermic nature of the processes taking place with the participation of the clay of the Volzhsky deposit and the Kamennyy Yar deposit is explained by the considerable energy expenditure for the dehydration of the surface groups of sorbents.

Key words: natural sorbents, marl, opoka, clay, copper and lead cations, adsorption isotherms

Для цитирования:

Джигола Л.А., Садомцева О.С., Шакирова В.В., Каргина К.В., Сютова Е.А., Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С. Применение адсорбционных моделей для описания равновесий в системах «катионы меди (II) и свинца (II) – природные материалы Астраханской области». *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 105–112

For citation:

Dzhigola L.A., Sadomtseva O.S., Shakirova V.V., Kargina K.V., Syutova E.A., Razgovorov P.B., Nagornov R.S. Application of adsorption models for description of equilibria in systems cations of copper (II) and lead (II) – natural materials of Astrakhan region. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 9-10. P. 105–112

ВВЕДЕНИЕ

Для очистки промышленных сточных и пластовых вод разработано множество методов и технологий, позволяющих снизить антропогенную нагрузку на водные объекты [1, 2]. Заключительным этапом при реализации таких технологий, как правило, является доочистка стоков с применением сорбционных материалов. Однако относительно недорогие сорбенты, способные эффективно очищать воду от соединений тяжелых металлов [3] и других загрязнителей, в Российской Федерации используются пока в недостаточной степени.

В принципе, существует большое количество природных сорбентов, которые еще недостаточно изучены и поэтому не нашли широкого промышленного применения. Между тем выраженные адсорбционные свойства и распространенность в природе определяют целесообразность их использования [4]. Так, в нашей стране довольно известны кварцевый песок, «горелые» и глинистые породы, цеолиты, к достоинствам которых можно отнести устойчивость к нагреванию, ионизирующим излучениям, органическим растворителям, высокую избирательность. При этом кварц, например, характеризует весьма умеренная сорбционная активность по отношению к тяжелым металлам [5], а сложный состав «горелых пород» создает ряд проблем в процессе водоподготовки [6], что выявляет перспективы использования для таких сорбентов, как цеолиты и глины [7].

В большинстве случаев присутствующие на отечественном рынке природные сорбенты представляют собой составы, характеризующиеся селективными сорбционными свойствами в отношении определенного класса загрязнителей. Так, недорогие сорбенты, освобождающие стоки от соединений тяжелых металлов [8, 9], включают минералы группы монтмориллонита и подобные им вещества [10-14].

При разработке рациональных предложений по использованию природных сорбентов Астраханской области для очистки вод от катионов Cu^{2+} и Pb^{2+} необходимо предварительное исследование их ионообменных свойств. Целью настоящей работы является выбор оптимальных параметров насыщения таких сорбентов катионами меди (II) и свинца (II) и выявление приемлемой модели адсорбционного процесса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований использовали минеральное сырье Астраханской области, добываемое карьерным способом: мергель Баскунчакского месторождения, опоку (породообразующий минерал – опал мергелевого типа) Каменнаярского месторождения Черноярского района и глину Волжского месторождения. Основанием для выбора служило образование труднорастворимых соединений катионов тяжелых металлов при ионном обмене с сорбентами, а также низкая степень гидролиза получаемых соединений [14]. Природные материалы измельчали на шаровых мельницах, просеивали на виброситах, промывали в воде с целью освобождения от растворимых компонентов и высушивали при температуре 105-120 °С до постоянной массы. Степень раздробленности частиц составляла для мергеля – 0,3, опоки – 0,5 и глины – 0,05 см соответственно.

Для повышения сорбционной активности глину Волжского месторождения активировали раствором соляной кислоты (1М). Дополнительно отметим, что активацию целесообразно проводить именно соляной кислотой, поскольку она, в отличие от серной и азотной, не дает побочных продуктов окисления и позволяет предохранить структуру материала от разрушения. После активации и промывки проверяли наличие в образцах остаточных хлорид-ионов.

Исследование процессов адсорбции катионов меди и свинца на природных сорбентах Астраханской области осуществляли при постоянном перемешивании. Ионное равновесие поддерживали введением 1М раствора нитрата натрия.

Среди методов аналитической химии, используемых для контроля состояния окружающей среды, достойное место занимают электрохимические методы анализа, так как они способны обеспечить определение огромного числа как неорганических, так и органических экологически опасных веществ. Для них характерна высокая чувствительность и селективность, быстрота отклика на изменение состава анализируемого объекта, легкость автоматизации и возможность дистанционного управления, они не требуют дорогостоящего оборудования и могут применяться в лабораторных, производственных и полевых условиях. В отличие от других методов анализа, позволяющих оценить лишь общую концентрацию вещества, ионометрия позволяет оценить активность

свободных ионов и поэтому играет большую роль в изучении распределения ионов между их различными химическими формами. Для изучения сорбционного концентрирования ионметрия использовалась крайне редко [15-17]. Анализ начальной и конечной концентрации катионов тяжелых металлов в растворе проводили методом прямой потенциометрии с учетом фона. Анализатором жидкости «ЭКСПЕРТ-001-3» измеряли потенциал ионоселективных электродов на ионы меди (II) – «ЭЛИС-Cu» относительно хлорсеребряного электрода сравнения «ЭВЛ-1МЗ.1» и на ионы свинца (II) – «ЭЛИС-131Pb» с хлорсеребряным двухлучевым электродом сравнения ЭСр-10101. Модельные растворы солей меди и свинца были приготовлены объемно-весовым способом, рабочие растворы заданной концентрации – методом последовательного разбавления. Исследования проводили при температурах 275, 298 и 313 К (с дрейфом ± 2 К); для учета фона параллельно осуществляли замеры с использованием «холостого» раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основными параметрами равновесного процесса принято считать максимальную адсорбционную емкость материала, которая служит основой для определения оптимальной массы сорбента, и константу равновесия; при этом величина последней характеризует распределение поглощаемого компонента между адсорбентом и водой. Для оценки оптимальной концентрации твердой фазы, поглощающей катионы меди (II) и свинца (II) из растворов, изучали влияние массы материала на степень адсорбции.

По концентрации катионов меди (II) и свинца (II) в модельных растворах при различных массах природного материала рассчитали степень извлечения ионов указанных металлов, %:

$$S = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация катионов в растворе, ммоль/дм³; C_τ – концентрация катионов в растворе в момент времени τ , ммоль/дм³.

При степени извлечения катионов металлов 99 % и выше оптимальный расход опоки Астраханской области (Каменнаярское месторождение) и глины Волжского месторождения составил 20 г/л; подходящий расход мергеля для ионов свинца – 10 г/л, для ионов меди – 60 г/л.

Результаты исследования адсорбции катионов меди и свинца на примере мергеля в интервале температур 273-313 К представлены на рисунке.

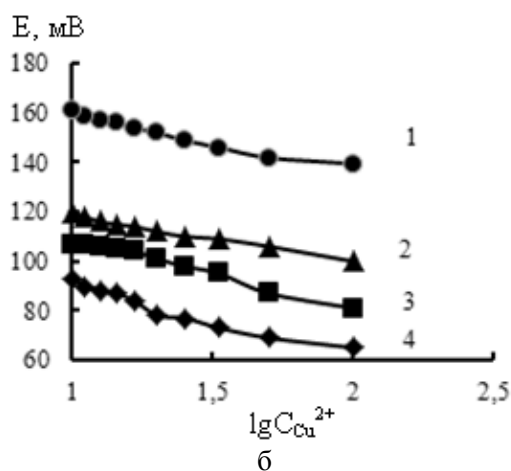
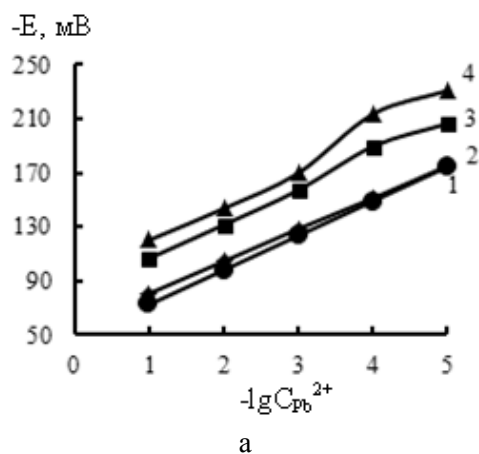


Рис. Изотермы адсорбционного равновесия в системах: а) Pd²⁺ – мергель, б) Cu²⁺ – мергель; 1 – исходная; 2-4 – после сорбции при 313 (2), 298 (3), 273 К (4)
Fig. Isotherms of adsorption equilibrium in а) Pd²⁺ – marl system, б) Cu²⁺ – marl system; 1 – initial; 2-4 – after sorption at 313 (2), 298 (3), 273 К (4)

Из рисунка видно, что температурная зависимость для ионов меди (II) носит эндотермический характер. Концентрирование ионов свинца (II) на поверхности мергеля Баскунчакского месторождения эффективнее протекает при снижении температуры (процесс экзотермический). Эмпирические данные дают возможность судить о преобладающем вкладе хемосорбции ионов меди и физической адсорбции катионов свинца на указанном сорбенте [18].

С учетом формы равновесных кривых, экспериментальные результаты рассматривали на соответствие положениям классических теорий

Ленгмюра, Темкина, Фрейндлиха и Дубинина-Радущкевича [19-23]. В табл. 1-4 представлены основные параметры адсорбционных моделей, найденные путем графического решения линейных уравнений.

Данные, представленные в табл. 1, позволяют сделать вывод, что для описания адсорбции катионов меди (II) и свинца (II) на поверхности мергеля и опоки Астраханской области можно использовать модель Фрейндлиха.

Таблица 1

Параметры модели Фрейндлиха для изотерм адсорбции катионов Cu^{2+} и Pb^{2+} на материалах Астраханской области

Table 1. Parameters of the Freundlich model for adsorption isotherms of Cu^{2+} and Pb^{2+} cations on the Astrakhan region materials

Сорбент	Константы	Cu^{2+}	Pb^{2+}
Мергель	$1/n$	1,14	1,09
	K_F	2,27	3,04
	R^2	0,98	0,99
Глина	$1/n$	0,81	1,23
	K_F	6,41	5,57
	R^2	0,85	0,87
Глина активированная	$1/n$	0,76	0,97
	K_F	10,2	3,62
	R^2	0,86	0,87
Опока	$1/n$	0,81	2,77
	K_F	83,6	5,39
	R^2	0,99	0,99

Для этих природных сорбентов можно ожидать проявления систематической однородности адсорбционных центров. Это подтверждается значениями $1/n$, полученными при описании процесса адсорбции свинца на опоке, где энергия связи между активными центрами сорбента и ионами адсорбата возрастает по мере заполнения поверхности. Значения K_F при адсорбции катионов меди на опоке указывают на повышенную поглощающую способность данного природного материала в отношении ионов адсорбата. Мергель Баскунчакского месторождения, в свою очередь, отличается максимальной сорбционной емкостью ($Q_{\infty}^{\text{экс}}$: 2,45 и 2,91 ммоль/г) к катионам меди (II) и свинца (II) (табл. 2). Анализ коэффициентов детерминации (табл. 2) указывает, что процессы сорбции Cu^{2+} на поверхности природных материалов не могут быть описаны моделью адсорбционного равновесия Ленгмюра, тогда как концентрирование ионов свинца на глине Волжского месторождения и опоке Астраханской области описывается, по Ленгмюру, уже вполне удовлетворительно ($R^2 = 0,94-0,97$).

Таблица 2

Параметры модели Ленгмюра для изотерм адсорбции катионов Cu^{2+} и Pb^{2+} на материалах Астраханской области

Table 2. Parameters of the Langmuir model for adsorption isotherms of Cu^{2+} and Pb^{2+} cations on the Astrakhan region materials

Сорбент	Константы	Cu^{2+}	Pb^{2+}
Мергель	$Q_{\infty}^{\text{экс}}$, ммоль/г	2,45	0,91
	Q_{∞}^L , ммоль/г	5,99	3,29
	K_L , $\text{дм}^3/\text{ммоль}$	0,46	0,09
	R^2	0,62	0,73
Глина	$Q_{\infty}^{\text{экс}}$, ммоль/г	0,46	0,42
	Q_{∞}^L , ммоль/г	1,21	0,67
	K_L , $\text{дм}^3/\text{ммоль}$	0,13	0,34
	R^2	0,64	0,94
Глина активированная	$Q_{\infty}^{\text{экс}}$, ммоль/г	0,42	0,5
	Q_{∞}^L , ммоль/г	1,03	0,98
	K_L , $\text{дм}^3/\text{ммоль}$	0,07	0,33
	R^2	0,65	0,74
Опока	$Q_{\infty}^{\text{экс}}$, ммоль/г	0,11	0,34
	Q_{∞}^L , ммоль/г	0,21	0,37
	K_L , $\text{дм}^3/\text{ммоль}$	0,06	1,22
	R^2	0,73	0,97

Повышение коэффициентов детерминации при моделировании процесса адсорбции катионов свинца на глине и опоке позволяет, с учетом значений K_L , предположить усиление взаимодействия «адсорбент – адсорбат» (за счет дополнительного выделения энергии при гидратации). Из данных табл. 2 видно, что максимальное значение адсорбции Q_{∞}^L (0,91 ммоль/г) не совпадает с наибольшей константой сорбционного равновесия K_L (0,09 много меньше 1,22 $\text{дм}^3/\text{ммоль}$). Это можно связывать со сложным химическим составом сорбентов, а именно, наличием разнородных функциональных групп, обеспечивающих данное сродство [19-23]. Изучение параметров адсорбционной модели Темкина (табл. 3) позволяет уверенно расценивать поверхности природной и активированной глины Волжского месторождения (образец сравнения) как равномерно-неоднородные.

Значения констант теплоты адсорбции (K_T) в уравнении Темкина свидетельствуют о вероятном увеличении числа активных центров при активации глины. При адсорбции глинами ионов свинца $K_T \approx$ в 2 раза выше, чем таковые при адсорбции ионов меди. В данном случае влияние на ход процесса оказывают как неоднородность поверхности глины Волжского месторождения, так и силы отталкивания адсорбированных частиц, причем роль неоднородной поверхности является главенствующей.

Несмотря на широту использования для описания равновесий, модели Фрейндлиха, Ленгмюра и Темкина все же не дают полной информации о механизме адсорбции; поэтому полученные данные были также обработаны в координатах уравнения Дубинина-Радущкевича [21, 22].

Таблица 3

Параметры модели Темкина для изотерм адсорбции катионов Cu^{2+} и Pb^{2+} на материалах Астраханской области

Table 3. Parameters of the Temkin model for adsorption isotherms of Cu^{2+} and Pb^{2+} cations on the Astrakhan region materials

Сорбент	Константы	Cu^{2+}	Pb^{2+}
Мергель	K_T	16,48	2,64
	Q_∞^T	1,82	0,24
	R^2	0,86	0,84
Глина	$K_T \cdot 10^{-3}$	2,01	3,41
	Q_∞^T	3,69	5,79
	R^2	0,98	0,97
Глина активированная	$K_T \cdot 10^{-3}$	1,66	3,56
	Q_∞^T	4,22	3,99
	R^2	0,98	0,98
Опока	K_T	1,14	21,1
	Q_∞^T	16,9	14,8
	R^2	0,91	0,95

Таблица 4

Параметры модели Дубинина-Радушкевича для описания адсорбции ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} на материалах Астраханской области

Table 4. Parameters of the Dubinin-Radushkevich models for adsorption Cu^{2+} and Pb^{2+} ions on the Astrakhan region materials

Сорбент	Константы	Cu^{2+}	Pb^{2+}
Мергель	Q_∞^{DP} , моль/г	2,96	1,45
	E , кДж/моль	4,19	4,17
	R^2	0,67	0,97
Глина	Q_∞^{DP} , моль/г	49,3	0,06
	E , кДж/моль	6,0	9,0
	R^2	0,61	0,63
Глина активированная	Q_∞^{DP} , моль/г	–	0,36
	E , кДж/моль	–	8,3
	R^2	–	0,64
Опока	Q_∞^{DP} , моль/г	5,6	0,059
	E , кДж/моль	3,0	11,2
	R^2	0,85	0,93

Анализ равновесий с участием катионов Pb^{2+} , по Дубинину-Радушкевичу (табл. 4), показывает, что мергель и опока являются, по-видимому, микропористыми сорбентами (размеры пор сопоставимы с размерами гидратированных ионов). Физический характер адсорбции ионов свинца (II) на мергеле подтверждается положениями теории Дубинина-Радушкевича; значения энергии адсорбции (табл. 4) укладываются в рамки данной теории и подчеркивают присутствие на поверхности твердой фазы большого числа активных центров, участвующих во взаимодействии.

На основании экспериментальных данных, представленных на рисунке и в табл. 1-4, рассчи-

тали свободную энергию Гиббса, энтальпию и энтропию процесса адсорбции указанных катионов на поверхности природных материалов, а также активированной глины Волжского месторождения [23]. Характер изменения энергии Гиббса в исследуемом температурном интервале указывает на самопроизвольное протекание процесса и устойчивое закрепление сорбата (Cu^{2+} , Pb^{2+}) на твердофазных материалах. Задача концентрирования ионов меди и свинца из растворов в данном случае разрешается с термодинамических позиций, что подтверждается положительными значениями расчетной энтропии (табл. 5).

Таблица 5

Термодинамические параметры адсорбции ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} на материалах Астраханской области

Table 5. The thermodynamic parameters of adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} ions on the Astrakhan region materials

T, K	Термодинамические параметры			
	$K \cdot 10^{-3}$	ΔG , кДж/моль·К	ΔS , Дж/моль·К	
Глина				
Cu^{2+}				
273	1,6	-16,8	196,8	36,9
298	2,01	-18,8	187,3	
313	12,9	-24,6	196,8	
Pb^{2+}				
273	1,35	-16,4	155,9	26,2
298	3,41	-20,2	155,5	
313	5,9	-22,6	155,9	
Глина активированная				
Cu^{2+}				
273	1,23	-16,1	204,0	39,5
298	1,66	-18,4	194,4	
313	11,4	-24,3	204,0	
Pb^{2+}				
273	1,53	-16,6	167,0	28,9
298	3,56	-20,2	165,1	
313	7,81	-23,3	167,0	
Опока				
Cu^{2+}				
273	41,6	-24,	115,5	7,4
298	83,6	-28,1	119,1	
313	63,1	-28,8	115,3	
Pb^{2+}				
273	1,1	-15,9	100,6	11,6
298	5,39	-21,2	110,3	
313	2,11	-19,9	100,6	
Мергель				
Cu^{2+}				
278	0,75	-15,3	267,3	58,99
292	2,27	-18,76	266,3	
313	13,04	-24,66	267,3	
Pb^{2+}				
273	3,97	-18,81	37,24	-8,64
298	3,04	-19,87	37,67	
313	2,44	-17,70	28,93	

Дополнительно выявлено, что процессы с включением ионов тяжелых металлов в указанные сорбенты Астраханской области относятся к эндотермическим, за исключением поглощения ионов свинца мергелем.

ВЫВОДЫ

Использование модели Фрейндлиха для описания поглощения ионов меди и ионов свинца мергелем Баскунчакского месторождения и опокой Астраханской области свидетельствует о том, что адсорбционные центры на поверхности данных материалов энергетически неэквивалентны, и поверхность этих природных сорбентов неоднородна. Предположительно, основной вклад в реализацию механизма адсорбции в данном случае вносит процесс внутренней диффузии к зерну сорбента.

Адсорбционное равновесие катионов меди и свинца на поверхности природной и активированной глины Волжского месторождения подчиняется уравнению Темкина; значения и характер изменений констант адсорбционного равновесия

указывают на возможность хемосорбции для катионов меди и физической адсорбции для катионов свинца.

Вопрос о применимости теории объемного заполнения микропор Дубинина-Радушкевича для описания поглощения ионов свинца требует проведения дополнительных физико-химических исследований поверхности природных сорбентов.

Материалы Астраханской области по увеличению равновесной сорбционной емкости к катионам меди и свинца располагаются:

$$\text{Cu}^{2+}: \text{глина} \leq \text{активированная глина} < \text{мергель} < \text{опока}; \quad (2)$$

$$\text{Pb}^{2+}: \text{глина} < \text{мергель} \leq \text{опока} < \text{активированная глина}. \quad (3)$$

По адекватности описания адсорбции катионов на изучаемых материалах модели составляют ряды:

$$\text{Cu}^{2+}: \text{Дубинина-Радушкевича} < \text{Фрейндлиха} < \text{Ленгмюра} < \text{Темкина}; \quad (4)$$

$$\text{Pb}^{2+}: \text{Темкина} < \text{Ленгмюра} \leq \text{Дубинина-Радушкевича} < \text{Фрейндлиха}. \quad (5)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Rozenstrauha I., Survila S., Krage L., Drille M., Sedmale G., Pastare I. Recycling possibilities of sewage sludge from water purification. *J. Sustain. Architect. Civil Eng.* 2012. N 1(1). P. 46-51. DOI: 10.5755/j01.sace.1.1.2617.
2. Abuh M.A., Akpomie G.K., Nwagbara N.K., Abia-Bassey N., Ape D.I., Ayabie B.U. Kinetic rate equations application on the removal of copper (II) and zinc (II) by unmodified lignocellulosic fibrous layer of palm tree trunk-single component system studies. *Internat. J. Basic Appl. Sci.* 2013. V. 1 (4). P. 800-809.
3. Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A.P., Namieśnik J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 304 (1). P. 21-28.
4. Bandura L., Wozzuk A., Kolody'nska D., Franus W. Application of mineral sorbents for removal of petroleum substances: a review. *Minerals.* 2017. V. 7. N 37. P. 2-25.
5. He Y., Zeng F., Lian Z., Xu J., Brookes P.C. Natural soil mineral nanoparticles are novel sorbents for pentachlorophenol and phenanthrene removal. *Environ. Pollution.* 2015. V. 205. P. 43-51.
6. Farouk R., Yousef N.S. Equilibrium and kinetics studies of adsorption copper (II) on natural biosorbent. *Internat. J. Chem. Eng. Appl.* 2015. V. 6. N 5. P. 319-324.
7. Chantawong V., Harvey N.W., Bashkin V.N. Comparison of heavy metal adsorptions by thai kaolin and ball clay. *Water Air and Soil Pollution.* 2003. V. 148. P. 111-125.
8. Moradi O., Mirza B., Norouzi M., Fakhri A. Removal of Co(II), Cu(II) and Pb (II) ions by polymer based 2-hydroxyethyl methacrylate: thermodynamics and desorption studies. *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.* 2012. V. 9 (1) P. 2-31.
9. Pomazkina O.I., Filatova E.G., Lebedeva O.V., Pozhidaev Yu.N. Deep purification technogenic solutions of nickel ions (II) by the modified aluminosilicate. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. Technol.* 2017. V. 10 (3). P. 327-336. DOI: 10.17516/1999-494X-201710-3-327-336.

REFERENCES

1. Rozenstrauha I., Survila S., Krage L., Drille M., Sedmale G., Pastare I. Recycling possibilities of sewage sludge from water purification. *J. Sustain. Architect. Civil Eng.* 2012. N 1(1). P. 46-51. DOI: 10.5755/j01.sace.1.1.2617.
2. Abuh M.A., Akpomie G.K., Nwagbara N.K., Abia-Bassey N., Ape D.I., Ayabie B.U. Kinetic rate equations application on the removal of copper (II) and zinc (II) by unmodified lignocellulosic fibrous layer of palm tree trunk-single component system studies. *Internat. J. Basic Appl. Sci.* 2013. V. 1 (4). P. 800-809.
3. Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A.P., Namieśnik J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 304 (1). P. 21-28.
4. Bandura L., Wozzuk A., Kolody'nska D., Franus W. Application of mineral sorbents for removal of petroleum substances: a review. *Minerals.* 2017. V. 7. N 37. P. 2-25.
5. He Y., Zeng F., Lian Z., Xu J., Brookes P.C. Natural soil mineral nanoparticles are novel sorbents for pentachlorophenol and phenanthrene removal. *Environ. Pollution.* 2015. V. 205. P. 43-51.
6. Farouk R., Yousef N.S. Equilibrium and kinetics studies of adsorption copper (II) on natural biosorbent. *Internat. J. Chem. Eng. Appl.* 2015. V. 6. N 5. P. 319-324.
7. Chantawong V., Harvey N.W., Bashkin V.N. Comparison of heavy metal adsorptions by thai kaolin and ball clay. *Water Air and Soil Pollution.* 2003. V. 148. P. 111-125.
8. Moradi O., Mirza B., Norouzi M., Fakhri A. Removal of Co(II), Cu(II) and Pb (II) ions by polymer based 2-hydroxyethyl methacrylate: thermodynamics and desorption studies. *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.* 2012. V. 9 (1) P. 2-31.
9. Pomazkina O.I., Filatova E.G., Lebedeva O.V., Pozhidaev Yu.N. Deep purification technogenic solutions of nickel ions (II) by the modified aluminosilicate. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. Technol.* 2017. V. 10 (3). P. 327-336. DOI: 10.17516/1999-494X-201710-3-327-336.

10. **Tripathy S.S., Raichur Ashok M.** Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina. *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 153. P. 1043-1051.
11. **Rao C.R., Nagendra, Karthikeyan J.** Adsorption of fluoride by gamma alumina. *Proceedings IWTC12.* 2008. P. 141-152.
12. **Demirbas A.** Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 157. P. 220-229.
13. **Рамазанов А.Ш., Есмаил Г.К.** Сорбционное концентрирование ионов меди, цинка, кадмия и свинца из водных растворов природной глиной. *Вестн. Дагестан. гос. ун-та.* 2014. Вып. 1. С. 179-183.
14. **Шакирова В.В., Садомцева О.С., Джигола Л.А., Шамсуарова Р.Р., Сютова Е.А.** Сорбционное концентрирование некоторых ионов тяжелых металлов на природных материалах Астраханской области. *Экологич. системы и приборы.* 2015. № 2. С. 34-39.
15. **Санжиева Д.А., Алыков Н.М.** Сорбционное удаление стронция из воды. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2005. Т. 48. Вып. 1. С. 100-102.
16. **Джигола Л.А., Алыков Н.М.** Изучение сорбционного концентрирования ионов цезия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 87-90.
17. **Татаева С.Д., Рамазанов А.Ш., Магомедова В.С., Магомедов К.Э., Зейналов Р.З.** Диантипирилпропилметан в качестве электродноактивного компонента мембраны свинецселективного электрода. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 23-28.
18. **Abd Kadir A., Al Bakri Abdullah M.M., Sandu A.V., Noor N.M., Abd Latif A.L., Hussin R.** Usage of palm shell activated carbon to treat landfill leachate. *Int. J. Conserv. Sci.* 2014. V. 5. N 1. P. 117-126.
19. **King P., Srinivas P., Kumar Y.P., Prasad V.S.R.K.** Sorption of copper(II) ion from aqueous solution by *Tectona grandis* l.f. *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 136. N 3. P. 560-566.
20. **Gutha Y., Nettem K., Munagapati V.S., Abburi K.** Biosorption of Pb (II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* V. 114. N 1. P. 75-81.
21. **Thouria B., Ammar S., Djaafar D.** Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration. *Adsorp. Sci. Technol.* 2018. V. 36. N 1-2. P. 114-129.
22. **Shahmohammadi-Kalalagh Sh., Babazadeh H., Nazemi A.H., Manshouri M.** Isotherm and kinetic studies on adsorption of Pb, Zn and Cu by kaolinite. *Caspian J. Env. Sci.* 2011. V. 9. N 2. P. 243-255.
23. **Свешникова Д.А., Атаев Д.Р., Гафуров М.М., Кунжуева К.Г., Рамазанов А.Ш.** Адсорбция ионов цезия на активированных углях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 63-65.
10. **Tripathy S.S., Raichur Ashok M.** Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina. *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 153. P. 1043-1051.
11. **Rao C.R., Nagendra, Karthikeyan J.** Adsorption of fluoride by gamma alumina. *Proceedings IWTC12.* 2008. P. 141-152.
12. **Demirbas A.** Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 157. P. 220-229.
13. **Ramazanov A.S., Esmail G.K.** Sorption concentration of ions of copper, zinc, cadmium and lead from aqueous solutions of natural clay. *Vestn. Dagestan. Gos. Un-ta.* 2014. V. 1. P. 179-183 (in Russian).
14. **Shakirova V.V., Sadomtseva O.S., Dzhigola L.A., Shamsuarova R.R., Syutova E.A.** Sorption concentration of some heavy metal ions on natural materials in the Astrakhan region. *Ecologich. Systemy I Pribory.* 2015. N 2. P. 34-39 (in Russian).
15. **Sanjjeva D.A., Alykov N.M.** Sorption removal of strontium from water. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2005. V. 48. N 1. P. 100-102 (in Russian).
16. **Dzhigola L.A., Alykov N.M.** Study of the sorption concentration of cesium ions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2005. V. 48. N 2. P. 87-90 (in Russian).
17. **Tataeva S.D., Ramazanov A.Sh., Magomedova V.S., Magomedov K.E., Zeynalov R.Z.** Diantipyrylpropylmethane as electrode-active component of membrane of lead selective electrode. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 2. P. 23-28 (in Russian).
18. **Abd Kadir A., Al Bakri Abdullah M.M., Sandu A.V., Noor N.M., Abd Latif A.L., Hussin R.** Usage of palm shell activated carbon to treat landfill leachate. *Int. J. Conserv. Sci.* 2014. V. 5. N 1. P. 117-126.
19. **King P., Srinivas P., Kumar Y.P., Prasad V.S.R.K.** Sorption of copper(II) ion from aqueous solution by *Tectona grandis* l.f. *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 136. N 3. P. 560-566.
20. **Gutha Y., Nettem K., Munagapati V.S., Abburi K.** Biosorption of Pb (II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* V. 114. N 1. P. 75-81.
21. **Thouria B., Ammar S., Djaafar D.** Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration. *Adsorp. Sci. Technol.* 2018. V. 36. N 1-2. P. 114-129.
22. **Shahmohammadi-Kalalagh Sh., Babazadeh H., Nazemi A.H., Manshouri M.** Isotherm and kinetic studies on adsorption of Pb, Zn and Cu by kaolinite. *Caspian J. Env. Sci.* 2011. V. 9. N 2. P. 243-255.
23. **Sveshnikova D.A., Ataev D.R., Gafurov M.M., Kunzhuева K.G., Ramazanov A.Sh.** Adsorption of cesium ions on activated coals. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 9. P. 63-65 (in Russian).

Поступила в редакцию 16.04.2018

Принята к опубликованию 29.08.2018

Received 16.04.2018

Accepted 29.08.2018