

УДК 541.183

## СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

© С.В. Беленова, В.И. Вигдорович, Н.В. Шель, Л.Е. Цыганкова

*Ключевые слова:* обзор; структура сорбентов; пористость; диффузия; природные сорбенты; сорбция; катионы; смеси катионов; анионы.

Обобщены литературные данные отечественных исследователей по влиянию пористой структуры адсорбентов и размера пор на кинетику, энергию активации и природу лимитирующей стадии. Рассмотрены и обобщены данные отечественных и зарубежных исследователей последних лет по адсорбции на природных глинистых адсорбентах ряда катионов тяжелых металлов (Ni(II), Co(II), Zn(II), Cu(II), Cd(II)), смесей, содержащих Cu(II) и Zn(II), и анионов (F<sup>-</sup>, Cr(VI)). Показана возможность существенного повышения удельной адсорбции природных сорбентов посредством их поверхностной модификации.

## ВВЕДЕНИЕ

Природные глинистые минералы и биопродукты продолжительное время изучаются с целью использования в качестве сорбентов для очистки питьевых, технологических и сточных вод [1–5] и как эффективные биоиндикаторы [6], чувствительные к экологической чистоте лито-, гидро- и атмосферы. Не ослабевает к ним интерес и в настоящее время как за рубежом [7–10], так и в нашей стране [11–15].

Недостатком природных глинистых минералов является их малая сорбционная емкость, находящаяся для катионов металлов в следующих пределах, ммоль/л: 0,09–0,12 (Ca) [16]; 0,048–0,107 (Mg) [16]; 0,02–0,034 (Sr) [11–12]; 0,163 (Fe<sup>3+</sup>) [16]; 0,12 (Mn) [16]; 0,11–0,16 (Zn<sup>2+</sup>) [16]; 0,06 (Fe<sup>2+</sup>) [16]. Однако это компенсируется низкой себестоимостью подобных сорбентов, богатой сырьевой базой, технологичностью их использования, экологической чистотой, отсутствием проблем с заменой сорбента при удалении нетоксичных катионов (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>). Кроме того, для существенного повышения удельной адсорбции природные минералы модифицируют [17–19]. Так, модификация хитозаном (рис. 1) гидрата силиката кальция повышает его предельную сорбционную емкость до следующих величин [17], ммоль/г: 6,93 (Ni<sup>2+</sup>); 6,12 (Zn<sup>2+</sup>); 3,84 (Pb<sup>2+</sup>); 6,69 (Cu<sup>2+</sup>).

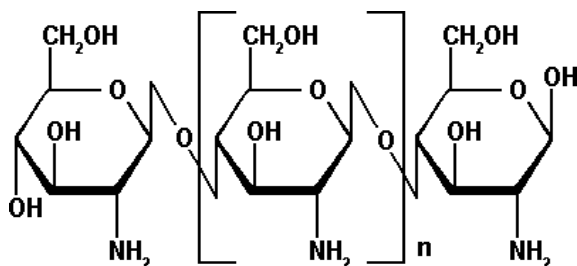


Рис. 1. Формула хитозана

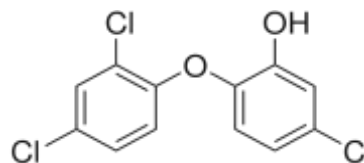


Рис. 2. Формула триклозана

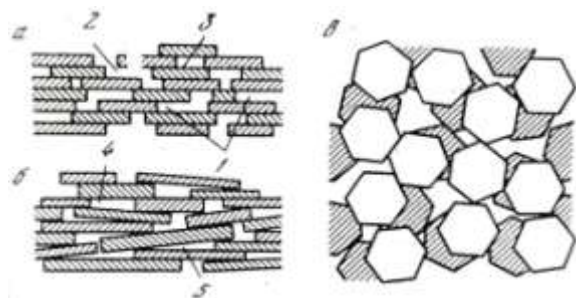
Гематит, кальцит, цеолитовый туф при модифицировании алюминием многократно повышают сорбционную емкость по F<sup>-</sup> [18]. Модификация монтмориллонита сурфактантом (ПАВ) позволяет достичь предельной удельной сорбции по триклозану (рис. 2) до 0,46 ммоль/г [19].

Смешанные бинарные сорбенты на основе глинистых минералов, в частности, каолинит/монтмориллонит и каолинит/гематит проявляет меньшую адсорбционную емкость, чем исходные индивидуальные продукты (Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) [9; 20].

РОЛЬ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ  
В АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Учитывая, что глинистые сорбенты представляют собой высокопористые образования, в которых этот фактор во многом может определять кинетику сорбции и их сорбционную емкость, рассмотрим эти вопросы несколько более подробно, хотя и в самом общем виде.

Согласно [21], уже многие годы в огромном числе публикаций приводятся данные об удельной поверхности, объеме и размерах пор и их распределении на многих сорбентах. Однако используется почти исключительно модель цилиндрических пор. Это существенно затрудняет понимание механизма, вызванного разного рода воздействиями, включая химические, механические, термодинамические, гидротермальные. Строение глинистых минералов показывает, что слоистые продукты могут иметь жесткую (каолинит, диоксид, слюда,



**Рис. 3.** Схема образования пор в пластинчатых минералах: а, б – разрез минерала; в – вид сверху; 1 – щелевидные поры; 2 – лабиринтообразные поры; 3 – замкнутые поры; 4, 5 – клиновидные поры [21]

пирофиллит, тальк) или расширяющуюся (монтмориллонит, вермикулит) решетку. Схема образования пор в пластических минералах приведена на рис. 3 [21].

Предложенные классификации пористых тел исходят преимущественно из экспериментальных данных по размеру пор или их фракционному составу. Они не отражают происхождения и строения пористых тел [21]. М.М. Дубинин, как известно, делит поры следующим образом (по эффективному радиусу):

- макропоры с  $r_{эфф} > 100$  нм;
- мезопоры с  $1,5 < r_{эфф} < 100$  нм;
- микропоры с  $r_{эфф} < 1,5$  нм.

Согласно [22], представляют интерес модели пор, приведенные в табл. 1.

В любой пористой системе промежутки между частицами образуют извилистую систему пор с чередующимися расширениями и сужениями. В расширения ведут несколько проходов (горло поры) из соседних подобных объемов.

В [22] изучены структурные характеристики катализаторов, нанесенных на микропористые сорбенты. В случае природных сорбентов подобные представления важно учитывать при их модификации. Они могут позволить управлять влиянием на сорбционную способность сорбентов за счет модифицирующих их агентов.

Так, алюмосиликат, содержащий 80 масс.%  $Al_2O_3$ , значительно быстрее сорбирует  $H_2PtCl_6$ , чем он же, но с содержанием 85 %  $SiO_2$  [22]. Повышение кислотности поверхности фторированием или снижение доли пор гидротермальной обработкой еще более уменьшает способность алюмосиликата сорбировать гексахлорплатинат (IV) водорода. С другой стороны, алюмосиликат с 85 масс.%  $SiO_2$  очень быстро поглощает  $Pt(NH_3)_4Cl_2$  [22].

Для активированных углей (АУ) наблюдается сильная зависимость сорбируемости соединений платины от их химических свойств. На АУ  $H_2PtCl_6$  сорбируется много быстрее и в большем количестве, чем на алюмосиликатах. Так, активированный березовый уголь за 2 ч сорбирует из водного раствора  $H_2PtCl_6$  230 мг Pt на 1 г сорбента [22]. Но с другой стороны, за 200 ч из раствора  $Pt(NH_3)_4Cl_2$  сорбируется лишь 2 мг Pt на 1 г [22].

В [23] отмечается, что неоднородность структуры адсорбента оказывает существенное влияние на кинетику адсорбции. Вместе с тем кинетические измерения позволяют получить важную информацию о пористой структуре адсорбента.

Касаясь структуры цеолитов, авторы [23] отмечают, что помимо микропористой структуры кристаллов (первичная пористость), обуславливающей в большинстве случаев адсорбционные свойства цеолитов, в их гранулах имеется также система транспортных пор, образованных зазорами между кристаллами (вторичная пористость). Коэффициенты диффузии в микропорах кристалликов  $D_a$  и в транспортных порах гранул цеолита ( $D_i$ ) могут существенно различаться, следовательно, адсорбционный процесс следует рассматривать с бидисперсным распределением пор.

Согласно [23], усредненное уравнение баланса массы адсорбата имеет вид:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial \tau} = \nabla (D_i \nabla C_i),$$

$D_i$  – коэффициент внутренней диффузии,  $c$  и  $a$  – соответственно локальные концентрации и активность адсор-

Таблица 1

Основные модели реальных пористых тел по [21]

Модель	Описываемые моделью системы
Глобулярная	сажи, аэросилы, аморфные и кристаллические ксерогели и различные порошки с частицами не очень вытянутой и плоской формы, байеритная гидроокись алюминия и полученный из нее оксид (вторичные поры), металлические напыленные пленки, пористые кристаллы, песок, грунты, кирпич, бетон и другие системы
Щелевидные поры	каолинит, дикцит, тальк, пирофиллит, слюды, гидрослюды, монтмориллонит, вермикулит, каналные сажи (поры в частицах), активированный уголь (микропоры), окись железа (микропоры), $Al_2O_3$ (первичные поры), окись магния (первичные поры), графит, окись графита, порошки из пластинчатых кристаллов
Поры между круглыми стержнями	гели пятиоксида ванадия, бемитная гидроокись алюминия, $\gamma-Al_2O_3$ , $\alpha-Fe_2O_3$ (вторичные поры), гели оксида вольфрама, диоксид циркония, палыгорскит и сепиолит (вторичные поры), хризолитовый асбест (вторичные поры), бумага, фильтры, пряжа
Цилиндрические капилляры	энделлит, галлуазит, палыгорскит и сепиолит (первичные поры), анодные и окисно-алюминиевые пленки, сосуды животных и растительных организмов
Бутылкообразные поры	пористые стекла, активированный уголь (мезо- и макропоры), восстановленный оксид железа, скелетные катализаторы

бата в подвижной и неподвижной фазах, связанные с уравнением изотермы адсорбции:

$$a = f(c).$$

В микропорах не имеет смысла дифференциация частиц адсорбата на находящиеся в свободном и адсорбированном состоянии. Тогда уравнение внутренней диффузии принимает вид [23]:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial c_1}{\partial \tau} + \frac{\partial c_2}{\partial \tau}, \frac{\partial c}{\partial \tau} = 4\pi r_0^2 N D_a \left( \frac{\partial a^*}{\partial r^*} \right), r^* = r_0,$$

где  $c_1$  – усредненная концентрация вещества на стенках вторичных пор;  $c_2$  – то же в кристалликах цеолита;  $N$  – среднее число кристалликов в единице объема гранулы, а сами кристаллики – сферы радиуса  $r_0$ .

Отметим, что кинетика сорбции может контролироваться диффузией во вторичной пористой структуре ( $\tau_i \gg \tau_a$ ), либо внутренней диффузией в микропористых образованиях (кристалликах,  $\tau_a \gg \tau_i$ ,  $D_i \rightarrow \infty$ ). Возможен и промежуточный случай (детали в [23]).

Особый интерес представляет характеристика микропористой структуры адсорбентов в случае активированного характера адсорбции [25]. Следует напомнить, что по классификации М.М. Дубинина эффективный радиус микропор находится в пределах  $r \leq 1,6...1,8$  нм. В ряде работ к микропорам отнесены образования с  $r < 0,6...0,7$  нм [25]. Более крупные микропоры, т. н. супермикропоры, представлены переходной областью между собственно микро- и мезопорами [24]. Основные параметры, характеризующие микропористую структуру, – предельный объем пор адсорбционного пространства, приблизительно равный у адсорбентов со слабо развитой структурой переходных пор их объему (микропоры), и эффективная энергия адсорбции  $E_a$  или константа  $B$  в соответствии с соотношением [24]:

$$E_a = 4,574B^{-1/2}.$$

К параметрам относят и показатель степени  $n$  – небольшое целое число. Но эти параметры не характеризуют размер входа в микропоры и не учитывают соотношение между критическими размерами частиц адсорбата  $D_i$  и эффективным диаметром входа в микропоры  $D_{вх}$ . Но при близости  $D_{част}$  и  $D_{вх}$  этот фактор может стать определяющим. В связи с такой ситуацией для каждой конкретной системы «адсорбент–адсорбат» в определенном интервале температур заполненный объем адсорбционного пространства (АП) растет с повышением температуры. Этот рост наблюдается до достижения величины предельного объема АП [24].

Явление недоступности микропор носит кинетический характер, связанный с  $E_{a, вх}$  процесса вхождения частиц адсорбата в микропоры. Иначе говоря, степень заполнения предельного объема АП определяется  $E_{a, вх}$  и характеризует в числе прочих параметров отношение критических размеров частиц адсорбата и эффективный диаметр входа в микропоры.

Согласно уравнению С. Аррениуса, имеем:

$$d \ln K / dT = E_a / KT^2,$$

где  $K$  – константа скорости химического процесса.

Этот подход применительно к процессам диффузии выражается зависимостью:

$$D = D_0 \exp \left[ -E_a / RT \right], [24]$$

где  $D$  и  $D_0$  – соответственно, коэффициент диффузии и предэкспоненциальный множитель. В условиях активированного характера процесса по [25] можно записать:

$$d \ln \beta_a / dT = E_a / RT^2,$$

$\beta_a$  – кинетический коэффициент проникновения частиц в микропоры. Интегрирование последнего уравнения дает:

$$\ln \beta_a = H - (E_a / RT).$$

При малых  $E_a$  адсорбция наблюдается уже при 0 °С (1,3,5–триэтилбензол (ТЭБ) на цеолите NaX), но при больших она начинается при существенно более высоких температурах (225 °С ТЭБ на цеолите CaX), т. е.  $E_a$  характеризует отношения критических размеров частиц и входа в микропоры. Иначе говоря, в условиях активированной адсорбции адсорбироваться будут лишь те частицы, которые обладают достаточной кинетической энергией [25].

#### СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Обширный материал по адсорбции на глинистых минералах изложен и обобщен в [1–2]. В этих работах можно познакомиться со многими особенностями сорбции в системах «глинистый адсорбент–адсорбат» ( $H_2O$ , катионы металлов, многочисленные органические соединения). Отсылаем к ним интересующихся, здесь же рассмотрим некоторые факторы, определяющие сорбционную емкость глинистых минералов и носящие, на наш взгляд, фундаментальный характер. Согласно [1], емкость обусловлена, по крайней мере, двумя причинами.

Первая из них следующая: замещение внутркристаллографических сеток  $Si^{4+}$  на трехзарядный  $Al^{3+}$  и  $Al^{3+}$  на  $Me^{2+}$ , чаще всего  $Mg^{2+}$ . Это приводит к появлению нескомпенсированного отрицательного заряда. Такой заряд обычно компенсируется обменными катионами. Энергия взаимодействия подобных катионов зависит от их заряда, размера, места локализации. В октаэдрических сетках слоистых минералов они находятся дальше от поверхности, чем подобные ионы, возникающие за счет нестехиометрического замещения в тетраэдрических сетках. В октаэдрах же катионы более слабо связаны с поверхностью, чем частицы, нейтрализующие заряд тетраэдрических сеток. Если плотность заряда тетраэдрических сеток минералов со структурой 2:1 высока (1,5 единицы на элементарную ячейку и выше), а компенсирующими выступают большие катионы  $Me^+$ , то они, исключая ионы на внешних базальных плоскостях, оказываются необменными (межпакетный катион  $Me^+$  в слюдах).

И во-вторых, свойства О–Н групп, связанных с  $Al^{3+}$  или  $Mg^{2+}$ , в первом приближении, можно приравнять к свойствам ОН групп на поверхности гидратированных оксидов  $Al_2O_3$  или  $MgO$ . Изозлектрическая точка  $\alpha-Al_2O_3$

соответствует  $pH \sim 9,2$ ,  $MgO$  – близка к 12,5 единицам  $pH$ . Следовательно, при  $pH > 12,5$  или  $> 9,2$  эти оксиды ведут себя как кислоты, нижеуказанных критериальных величин  $pH$  – как основания. Иначе говоря,  $OH$  группы, связанные с  $Al^{3+}$  или  $Mg^{2+}$  на боковых гранях кристаллов, в кислой, нейтральной и слабощелочной среде участвуют не в катионном, а в анионном обмене. Они замещаются на  $F^-$ ,  $H_2PO_4^-$ . И лишь при  $pH > pH_{изол.точки}$  протоны гидроксильных групп, связанные с поверхностными катионами октаэдрических слоев, вступают в катионный обмен.

Изоэлектрическая точка  $O-H$  групп, связанных с атомами  $Si$ , расположенными на боковых гранях, близка к  $pH \sim 1,7$ . Тогда при  $pH < 1,7$  имеет место анионный обмен, и при  $pH > 1,7$  – катионный обмен. При  $pH \sim 7$   $OH$  группы кремнезема резко повышают активность к катионному обмену, что приводит к величинам  $\Gamma_{\infty}$  катионного обмена порядка нескольких мг/г.

Таким образом, наряду с изоморфным замещением в решетке,  $O-H$  группы боковых граней и ребер кристаллитов, а также связанные с атомами  $Si$  – источник катионного обмена.

Появление отрицательного заряда на  $Si-O$ -сетках за счет замещения  $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$  увеличивает кислотные свойства группировок  $Si-O-H$  и обеспечивает обмен  $H$ -атомов на катионы.

Рассмотрим последние данные отечественных исследователей о сорбции различных экотоксикантов природными сорбентами. В [13] изучена сорбция катионов  $Sr(II)$  на глине в  $H$ -форме при  $pH \approx 2,8-3,0$  (ацетатный буфер), что предотвращает гидролиз  $Fe^{3+}$ . Коэффициент распределения  $Sr(II)$  между твердой и жидкой фазами порядка  $10 \pm 1,8$ . Сорбция описывается изотермой Ленгмюра с  $\Gamma_{\infty} = 0,034$  ммоль/г, радиус сорбированных катионов  $Sr(II)$  равен 0,3 нм, площадь занимаемой ими поверхности –  $28,6 \cdot 10^{-20} m^2$  ( $r_{эфф}$  по Стоксу – 0,31 нм).  $K_{адс. равн.} = 294$  л/моль,  $\Delta G_{298}^0 = -5,7$  кДж/моль.

Так как справедлива зависимость:

$$\Gamma = C_{равн} \gamma D_{м/ж} = \Gamma_{\infty} \frac{k C_{равн}}{1+k C_{равн}},$$

то имеем [18]:

$$D_{м/ж} = \frac{\Gamma_{\infty} k}{\gamma (1+k C_{равн})},$$

$D_{т/ж}$  и  $\gamma$  – соответственно, коэффициенты распределения и активности ионов  $Sr(II)$ .  $\gamma$  авторы рекомендуют рассчитывать по уравнению Дэвиса.

В [26] рассмотрены закономерности адсорбции ацетата цинка из водных растворов на модифицированных активированных углях (АУ), которые широко применяются в промышленности (синтезы винилхлорида, винилацетата, процессы гидрирования углеводородов и окисления  $CO$ ). Там же изучена адсорбция  $Zn(OAc)_2$  на АУ марок АГН-2 и АГН-3, обработанных  $HNO_3$ ,  $H_2O_2$  или  $CH_3COOH$ .

Исходные АУ получены из углеродсодержащего сырья методом химической активации (подробности процесса в [26]). Количественный состав поверхностных функциональных групп приведен в табл. 2.

После обработки  $H_2O_2$  адсорбционная емкость по  $Zn(OAc)_2$  составляла порядка 0,2–0,3 ммоль/г (20 °С здесь и далее, если не указано иное) и проходит через максимум при 50 °С. После обработки  $HNO_3$  (40 %, кипящая) и уксусной кислотой (19,6 масс.%) емкость достигает, соответственно,  $\sim 0,6...0,7$  и  $0,05...1,2$  ммоль/г (в зависимости от продолжительности воздействия кислоты).

В [13] изучена сорбция ионов  $Ni(II)$  на углеродных сорбентах: природным АД-05-2, и им же, модифицированным диметилглиоксимом (ДМ), и сибунитом – мезопористым гранулированным материалом, синтезированным на основе пироуглерода, и сибунитом, модифицированным ДМ. Растворы готовили из  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  (х.ч.), рабочая концентрация катионов никеля – 33 мг/л ( $5,62 \cdot 10^{-4}$  моль/л).

В кислой среде адсорбционная емкость  $Ni(II)$  составляет 0,5 мг/г (0,017 ммоль-экв/г). Модифицированный АД-05-2 сорбирует в нейтральной среде  $\sim 2$  мг/л (0,068 ммоль-экв/г)  $Ni(II)$ .

В интервале  $pH$  10–12 адсорбционная емкость возрастает в 2–3 раза. Степень извлечения исходного

Таблица 2

Концентрация поверхностных оксидных образований на поверхности АГН-2 (для АГН-3 эти данные близки) [26]

Способ предварительной обработки АУ	Содержание функциональных кислотных групп, мг-экв/г				
	Карбоксильные			Фенольные	$\Sigma$
	сильные, титрование $NaHCO_3$	слабые, титрование $Na_2CO_3$	$\Sigma_{кислотных}$ , титрование $NaOH$		
Исходный	0,020	0,015	0,035	0,040	0,075
Обработанный $HNO_3$	0,240	0,030	0,270	0,150	0,420

Таблица 3

Термодинамические константы сорбции катионов  $Ni(II)$  при 298 К [13]

Тип АУ	$\Gamma_{\infty}$ , ммоль/г	$K_{равн.}$ , л · моль <sup>-1</sup>	$\Delta G$ , кДж/моль
Исходный АД-05-2	0,10	394	-20,5
Модифицированный АД-05-2	0,44	1133	-17,4
Исходный сибунит	$\sim 0,02$	121	-11,9
Модифицированный сибунит	0,12	1484	-18,1

сорбента, составляющая 80–90 %, достигается за 60–120 мин. При этом сорбционная способность модифицированного сибунита несколько ниже.

Адсорбция Ni(II) хорошо описывается изотермой Фрейндлиха, которая спрямляется в двойных логарифмических координатах « $C_{Ni(II)}$ , мг/г –  $C_{Ni(II)равн}$ » [13].

Термодинамические константы сорбции Ni(II) приведены в табл. 3.

В [27] изучено сорбционное извлечение меди (II) из водных растворов природными минеральными сорбентами на основе опал-кристобалитовых пород (диатомиты, трепелы, опоки). Такие породы (минералы) представляют собой однородную смесь опалового кремнезема (60–80 %), глинистого (10–40 %) и обломочного песчано-алевритового материала (~ 10 %). Использованы сульфатные растворы с  $C_{Cu(II)}$  – 20,0 мг/л и с 1 г сорбента на 0,1 л рабочей среды. Изучен интервал pH от 2 до 11. Кислые среды получали введением ацетатно-аммиачного буфера (pH = 4–9) или растворы HCl (pH = 2–3) и NaOH (pH = 10–11). Скорость перемешивания – 200 об./мин. Продолжительность сорбции – 150 мин.  $C_{Cu,исх}$  от 5 до 50 мг·л<sup>-1</sup>.  $C_{Cu}$  оценивали комплексометрически. Изучены Na-, OH-, исходная и H-формы сорбента. Максимальная скорость и степень сорбции характерны для Na-формы, в целом наблюдается ряд: Na-форма > OH-форма > природная необработанная форма (АС) > H-форма.

Учитывая достаточно большую информационность величины энергии активации процессов, авторы оценили ее в нескольких температурных интервалах (табл. 4).

Скорость сорбции для гетерофазных систем авторы [11] рекомендуют рассчитывать по формуле:

$$\frac{dC}{dt} = K(C_t - C_\infty).$$

Или в интегральной форме:

$$\ln(C_t - C_\infty) = \ln(1 - F) = -Kt,$$

где  $C_t$  и  $C_\infty$  – концентрации частиц в растворе к моменту времени  $t$  и после установления сорбционного равновесия соответственно, мг/л;  $F = \Gamma_t/\Gamma_\infty$  – безразмерная величина, характеризующая степень достижения сорбционного равновесия, определяемая, как отношение количества сорбируемых частиц за время  $t$  ( $\Gamma_t$ ) и в момент равновесия ( $\Gamma_\infty$ );  $K$  – константа скорости реакции, с<sup>-1</sup>.

Константу скорости процесса сорбции из раствора находили при температурах 293, 313 и 333 К графически как тангенс угла наклона кривой, построенной в координатах  $\ln(1 - F) = f(t)$ . Полученные значения констант скоростей представлены в табл. 5.

С увеличением температуры раствора электролита происходит повышение значений константы скорости сорбции ионов Cu(II) для всех исследуемых сорбентов, наиболее сильно это проявляется для их Na-формы. Для определения степени сродства исследуемых сорбентов по отношению к ионам Cu(II) получены изотермы адсорбции, которые имеют выпуклый характер, но при этом наблюдается существенное отличие в степени сродства к ионам Cu(II) для каждой из форм сорбента. Показано также, что щелочная и солевая обработка природного материала приводит к увеличению сорбируемости меди. При кислотной обработке сорбента АС имеет место эффект снижения извлечения сорбата.

Степень извлечения Cu(II) из водного раствора (с исходной концентрацией раствора по иону металла 50 мг/л) составила (%): Na-форма – 72, OH-форма – 76, чистая порода – 56. Сорбционная емкость исследованных форм сорбентов в данных условиях по ионам меди (II) 3,6; 3,8 и 2,8 мг/г соответственно.

Таким образом, Na- и OH-формы сорбентов проявляют наибольшую сорбционную способность по отношению к ионам Cu(II) по сравнению с природным минералом.

В [28] изучена сорбция катионов Ni(II) природными цеолитами месторождения Восточного Забайкалья (каркасные алюмосиликаты с кристаллической решеткой, образованной тетраэдрами  $[SiO_4]^{4-}$  и  $[AlO_4]^{5-}$ ).

Таблица 4

Значения энергии активации при сорбции Cu(II) из водного раствора электролита различными формами АС [27]

Тип сорбента	Энергия активации ( $E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup> ) в интервалах $T_1, T_2$		
	293,313 К	313,330 К	293,333 К
Сорбент АС	10,6	9,0	10,0
OH-форма	27,5	23,2	25,7
Na-форма	30,7	34,3	32,0

Таблица 5

Влияние температуры на величины констант скоростей при сорбции Cu(II) из водного раствора электролита различными формами АС [27]

Тип сорбента	Константа скорости, мин. <sup>-1</sup>		
	293 К	313 К	333 К
Сорбент АС	0,0036	0,0060	0,0072
OH-форма	0,0048	0,0072	0,0114
Na-форма	0,0078	0,0174	0,0342

Таблица 6

Термодинамические параметры сорбции [28]

$\Gamma_{\infty}$ , мг/г	$K_{\text{равн.}}^*$ , л·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G$ , кДж/моль	$K_{\text{скорости адс.}}$ , мин. <sup>-1</sup>
9	928	-22,6	0,0235

Таблица 7

Результаты очистки от ряда катионов [29]

Катион	$C_{\text{исх.}}$ , мг/л	$C_{\text{кон.}}$ , мг/л	$\rho^*$ , %
Ni(II)	2,3	0,26	89
Cu(II)	1,4	0,20	86
Zn(II)	2,1	0,31	85

Примечание: \* – доля извлеченных катионов.

Исходная соль – NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (х.ч.). Масса сорбента 1 г, объем модельного раствора – 0,1 л. Адсорбция Ni(II) подчиняется в условиях эксперимента изотерме Ленгмюра с параметрами, указанными в табл. 6 [28].

Авторы [28] приводят данные по сорбционной очистке на цеолите промышленных сточных вод гальванического производства при pH = 8,8 (табл. 7).

В [29] изучены структурно-сорбционные свойства H-формы глины Луговского месторождения Псковской области и ее эффективность по отношению к сорбции Ni(II) из нитратных растворов. Состав сорбента, который готовили в виде гранул, сушили при 120 °С и подвергали дальнейшей 3-часовой термической обработке при 650 °С для удаления органических примесей и обеспечения механической прочности и устойчивости в воде, приведен в табл. 8. Для перевода сорбента в H-форму его выдерживали 72 ч в 1 М растворе HCl с последующей отмывкой дистиллированной водой.

Сорбцию катионов Ni(II) изучали в статических условиях из растворов с исходной концентрацией катионов 10<sup>-5</sup>–10<sup>-2</sup> моль/л (0,59–590 мг/л). Величина pH растворов не превышала 6–7. Согласно [29], начало pH гидратообразования из растворов с концентрацией Ni(II) 10<sup>-1</sup> и 10<sup>-2</sup> моль/л составляет 7,15 и 7,65 соответственно.

Сорбция катионов описывается изотермой Ленгмюра [29] с  $\Gamma_{\infty}$ , равной 0,34 ммоль/г, константой адсорбционного равновесия 143 л·моль<sup>-1</sup> и  $\Delta G$ , близкой к – 12,1 кДж/моль.

В работе [30] изучена сорбция другого элемента подгруппы железа (Co) термически активированным доломитом месторождения Руба Витебской области. Использована фракция с эффективным размером частиц 630–1000 нм следующего химического состава,

масс. %: CaO – 30,3; MgO – 20,0; SiO<sub>2</sub> – 1,1; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,5; SO<sub>3</sub> – 0,4; K<sub>2</sub>O – 0,2; Na<sub>2</sub>O – 0,1.

Природный сорбент термически активировали при 700, 800 или 900 °С. Сорбцию проводили из нитратных растворов при продолжительности до 24 ч (статические условия) и в потоке при его линейной скорости 20 м/ч и высоте слоя сорбента – 70 мм. Рассматривали соответствие сорбции изотермам Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха–Петерсона. Последняя имеет вид:

$$\Gamma_{\text{равн}} = KC_{\text{равн}} / (1 + \alpha C_{\text{равн}}^n),$$

где  $\alpha$  – ммоль<sup>-1</sup>;  $K$ , л/г и показатель степени находится в пределах:  $0 < n < 1$ .

Модель адсорбции Ленгмюра привела к величинам [30]:  $K_{\text{сорб. равн.}}$  равна 5600 (700 °С), 281000 (800 °С) и 455000 (900 °С) л·моль<sup>-1</sup>; величина  $\Gamma_{\infty}$  составила: 0,34 (700 °С), 1,54 (800 °С) и 1,36 (900 °С) ммоль/г. По модели Фрейндлиха [30]:  $K_{\text{адс. равн.}}$  = 0,223 (700 °С), 2,41 (800 °С) и 6,41 (900 °С) ммоль/г/(л·ммоль)<sup>n</sup> при  $n = 4,12$  (700 °С), 2,67 (800 °С) и 2,18 (900 °С). Из модели Редлиха–Петерсона получено [30] (обработка при 700 °С):  $K_{\text{адс. равн.}}$  = 0,844 л/г,  $a = 2,95$  ммоль<sup>-1</sup>,  $n = 0,969$ . Величина pH<sub>исх.</sub> ≈ 6,0, после контакта с сорбентом – pH = 7,5–9,8. Значение pH гидратообразования Co(II) составляет 6,6–7,8. Сорбция завершается за 15–20 минут. При пропускании до 500 колоночных объемов глубина очистки ~ 98 % при скорости потока 20 м/ч и исходной концентрации кобальта – 10 мг/л.

В [31] изучена сорбция ионов стронция монтмориллонит-гидроslудными глинами. Их фракционный состав приведен в табл. 9.

В целом, компонентный состав глины следующий: монтмориллонит (40–45 масс. %), кварц, иллит, каолинит, кальцит, полевые шпаты.

Адсорбция катионов Sr(II) описывается изотермой Ленгмюра с  $K_{\text{адс. равн.}}$  = 1300 л/моль,  $\Gamma_{\infty}$  = 1,55·10<sup>-4</sup> ммоль/г, т. е. сорбционная емкость глин по этим катионам очень мала и вряд ли различается для разных его изотопов, в т. ч. и для радиоактивного стронция (II).

Представляет интерес оценка сорбционной способности катионов кадмия (II) продуктом щелочной обработки отходов борного производства [32] – борогипс с содержанием основных компонентов (масс. %): SiO<sub>2</sub> – 32,2; CaO – 28,4; SO<sub>3</sub> – 31,3; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,7 (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O и аморфный SO<sub>2</sub>). Борогипс смешивали с KOH в соотношении 1:1 (молярное соотношение), синтез вели при  $p = 1,7$  атм,  $t = 118$  °С,  $\tau = 2$  ч. Затем продукт промывали дистиллированной водой, фильтровали и сушили (85 °С, 5 ч). Сорбцию проводили из хлоридных растворов. Она, по мнению авторов, подчиняется изотерме Ленгмюра. Для борогипса:  $K_{\text{равн. сорб.}}$  = 46 л·моль<sup>-1</sup>,  $\Gamma_{\infty}$  = 0,43 ± 0,08 ммоль/г; для силикатного сорбента:  $K_{\text{равн. сорб.}}$  = 750 ± 150 л·моль<sup>-1</sup>,  $\Gamma_{\infty}$  = 1,70 ± 0,34 ммоль/г. Сорбция протекает с большой скоростью, степень извле-

Таблица 8

Содержание оксидных форм в составе глины (~ 12 масс.% неконтролируемых примесей) [29]

Оксид	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Масс.% в глине	55,16	15,52	6,51	5,33	2,73	1,0	0,83	0,81
Число моль сорбента в навеске	9,18	1,52	1,16	0,48	0,87	0,11	0,13	0,10

Таблица 9

Гранулометрический состав глины [31]

Фракция, мкм	Содержание фракции, масс.%
250–60	~ 26
60–10	~ 24
10–5	~ 41
5–2	~ 6
< 2	~ 3
$\Sigma$	100

чения достигает 99 % за 1 мин. С учетом кинетического уравнения 1-го порядка величина  $K_{\text{сорб.}} = 4,34 \text{ мин.}^{-1}$ , для 2-го порядка –  $76 \text{ л}\cdot\text{ммоль}^{-1}\cdot\text{мин.}^{-1}$ .

Сорбция Cd(II) на  $\text{CaCO}_3$  характеризуется следующими параметрами:  $K_{\text{сорб. равн.}} = 833 \pm 160 \text{ л/моль}$ ,  $\Gamma_{\infty} = 0,036 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$ .

Особенности сорбции Mn(II) цеолитами исследованы в [33]. Сорбцию проводили из сульфатных растворов на природном цеолите (ПЦ), содержащем не менее 60 масс.% клиноптилолита и сопоставляли с процессом на цеолитизированном трепеле (25–30 масс.% клиноптилолита). Пробы предварительно измельчали и сушили при  $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (4 ч). Использована фракция 0,5–0,8 нм. Использовали 1 г сорбента на 0,1 л раствора, десорбцию проводили ионами  $\text{Na}^+$ . Удельная емкость Na-формы цеолитовых пород различных месторождений находится в пределах 2,2–3,4 мг/г, десорбция составляет 46–53 %.

В присутствии конкурирующего иона ( $\text{NaNO}_3$ ) снижается сорбционная способность катионов Mn(II).  $S_{\text{исх.}}(\text{Mn(II)}) = 100 \text{ мг/л}$ . Особенно сильное снижение удельной емкости наблюдается при введении до 1 г/л нитрата натрия, с дальнейшим ростом его концентрации этот эффект ослабевает. Это коррелирует с данными [34–35].

Особый интерес представляет совместная сорбция нескольких экотоксикантов, когда имеет место конкуренция частиц сорбата за активные центры. В [36] рассмотрено осаждение катионов Cu(II) и Zn(II) на природных карбонатах кальция при совместном присутствии полиантонов. Растворы готовили с использованием  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ч) и  $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (ч).  $C_{\text{Cu(II)}}$  и  $C_{\text{Zn(II)}}$  в исходных растворах – 1 г/л. Реагентный карбонат кальция получен из строительного щебня, мраморизованный известняк – из декоративной мраморной крошки. Использована фракция с размером частиц 74 нм и менее. Сорбцию проводили из суспензии, перемешиваемой магнитной мешалкой из расчета 3, 6 или 9 г сорбента на 1 л рабочего раствора.

Из монометалльных растворов катионы Zn(II) осаждаются медленно –  $\tau_{\text{равн.}} \sim 2100 \text{ мин.}$ , для Cu(II)  $\tau_{\text{равн.}} = 50–90 \text{ мин.}$  и сопровождается ростом pH растворов с ~ 5,4 до 7,7. При совместном осаждении Cu(II) и Zn(II) их удаление из растворов в начальный период (первые 5–10 мин.) существенно осложнено и характеризуется резкими колебаниями концентраций по мере стабилизации процесса. До 20 % катионов цинка (II) сначала соосаждается вместе с медью (II), затем ионы Cu(II) частично снова переходят в раствор. Дальнейшего осаждения цинка (II) не происходит до практически полного извлечения меди (II) (остаточная концентрация меди (II) около  $1,5 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ , глубина осаждения более

99 %). Затем в течение 2–2,5 ч концентрация цинка (II) достаточно быстро (в сравнении с монометалльным раствором) снижается до  $20–22 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ . До следовых количеств уменьшается и содержание меди (II) в растворе. Далее вплоть до 30 ч от начала эксперимента глубина осаждения цинка (II) остается практически неизменной. Поведение разных природных карбонатов кальция различается незначительно [36].

Обобщим данные ряда зарубежных исследований последних лет. В обстоятельном исследовании [9; 20] также изучено сорбционное удаление катионов меди (II) и цинка (II) из водных растворов кислых дренажных шахтных стоков. В качестве сорбентов использовали смесь каолинита, монтмориллонита и галита, температура –  $23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Использование смесевых сорбентов уменьшало протонный обмен на Cu(II) и Zn(II), снижая их удаление из растворов [9]. Сорбция катионов Cu(II) и Zn(II) протекала в средах с ионной силой 0,01 и 0,1 и pH = 4 по механизму внутрисферного и внешнесферного комплексообразования. Смесевые сорбенты характеризуются меньшей скоростью сорбции Cu(II) по сравнению с однокомпонентными суспензиями. В [20] эти же авторы более конкретно отмечают, что смешанные сорбенты каолинит/монтмориллонит и каолинит/гоетит (гематит) проявляют более низкую сорбционную способность по сравнению с индивидуальными природными минералами, снижая сорбируемость катионов Cu(II) и Zn(II). Правда, из этого правила есть и исключения. Например, катионы Cu(II) лучше сорбируются на смесевом сорбенте монтмориллонит/гоетит. При этом сорбируемость этих катионов зависит от ионной силы ( $\mu$ ) раствора, снижаясь с повышением  $\mu$ . Авторы отмечают [20], что наблюдается увеличение адсорбции катионов Cu(II) по мере старения смесевого сорбента монтмориллонит/гоетит, и объясняют это явление протеканием поверхностного гидролиза, ведущего к образованию новых центров адсорбции. Отметим, что данные по смесевым природным сорбентам в отечественной литературе практически отсутствуют.

Учитывая, что загрязненные и зараженные почвы обычно содержат целый ряд катионов тяжелых металлов одновременно, в [4] изучена конкурентная сорбция катионов нескольких тяжелых металлов на каолините. Авторы указывают на возможное взаимовлияние на их сорбционную способность, которую можно рассматривать как конкуренцию за активные центры, но возможна и иная трактовка. Например, этот же эффект способно обусловить влияние усиления или ослабления аттракционного взаимодействия. В [4] изучена сорбция Cu(II), Cd(II), Zn(II) и Pb(II) каолинитом из одно- и многометалльных растворов как функция pH (3,5–10) и наличия в данном растворе  $0,01 \text{ M NaNO}_3$ . Суммарная исходная концентрация катионов –  $133,3 \text{ мкМ}$ , в однометалльном растворе она составляет  $33,3 \text{ мкМ}$ .

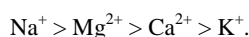
При присутствии в растворе всех катионов указанных металлов по их сорбционной способности при 50 %-ном удалении исходных катионов имеют место ряды:

- Cd(II) > Pb(II) > Zn(II) > Cu(II) (онометалльные растворы);
- Cd(II) > Zn(II) > Pb(II) > Cu(II) (многометалльная система).

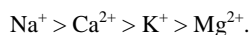
Авторы полагают, что в многометалльных системах наблюдается конкурентная адсорбция. При pH < 7 ре-

лизуется механизм ионного обмена, при  $pH > 7$  – образуются внутрисферные поверхностные комплексы, особенно в случае катионов  $Cu(II)$  и  $Pb(II)$ .

В качестве иного фактора, влияющего на адсорбцию, использована ультразвуковая обработка раствора при сорбции катионов  $Cd(II)$  и  $Zn(II)$  бентонитом [10]. Предварительно изучалась сорбционная способность сорбента при различных  $pH$  (нейтральная и кислая среда) как функция исходной концентрации катионов, массы сорбента, скорости перемешивания, продолжительности сорбции. Максимальная глубина извлечения из растворов  $Zn(II)$  и  $Cd(II)$  составила, соответственно, 99,85 и 96,84 %. Максимальная десорбция этих же катионов с сорбента при ультразвуковом облучении составила, соответственно, 66,57 и 51,37 %. В [37] изучена декатионизация и деалюминирование клиноптилолитового туфа и аммонийный обмен на его  $H$ -форме. Реакцию обменных катионов с заменой на ионы  $H^+$  изучали в 0,1 М  $HCl$ , обмен ионов аммония – из растворов с концентрацией от 0,0071 до 2,6 моль/л. Рассматривалась природа обменных катионов по отношению к эффективности вытеснения их ионами  $NH_4^+$ . При концентрации катионов аммония менее 0,1 моль/л имеет место ряд:



Следовательно, натриевый обмен наиболее эффективен. Однако при  $C(NH_4^+) \geq 1$  моль/л последний ряд трансформируется:



На кислотномодифицированном клиноптилолите обмен  $NH_4^+$  выражен слабее, чем на исходном минерале. Чем продолжительнее кислотная обработка сорбента, тем слабее аммонийный обмен.

Обычно анионная адсорбция на природных сорбентах невелика. Между тем, в [18] изучена сорбция анионов фтора на электрохимически модифицированных алюминием гематите, кальците и цеолитовом туфе. Исходный раствор содержал 8,29 мг/л  $F^-$ . Оценивалось влияние продолжительности сорбции, массы сорбента. Точки нулевого заряда на этих сорбентах соответственно равны ( $pH$ ): 6,2; 8,4 и 5,8. Кинетика сорбции описывается уравнением псевдвторого порядка по модели Еловича и изотермами Ленгмюра или Фрейндлиха. Наибольшая сорбционная емкость характерна для цеолитового туфа и составляет 10,25 и 1,16 мг/г для водных (технологических) сред и питьевой воды. Использовались также масса сорбента 10 г/л и концентрация фторид-ионов в воде – 8÷9 мг/л, в питьевой воде – 0,08 и 0,7 мг/л. Достигнута глубина извлечения загрязнителя, соответственно, 99,1 и 91,6 %.

Другой пример сорбционного удаления анионов рассмотрен в [8]. Исследовалась адсорбция  $Cr(VI)$  на сорбенте на основе рисовых отрубей из сточной воды. Наибольшая глубина извлечения  $Cr(VI)$  составила 99,4 % при  $pH = 2$  и  $C_{исх.}(Cr(VI)) = 200$  мг/л (20 °C). Оценивалось влияние продолжительности сорбции, величины кислотности среды, концентрации адсорбата и температуры. Сопоставлены термодинамические константы, константы адсорбции и скорости процесса применительно к изотермам Ленгмюра и Фрейндлиха. Полная десорбция  $Cr(VI)$  с адсорбента наблюдается при  $pH = 9,5$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Р.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
2. *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 1981. 208 с.
3. *Климова Г.М., Панасевич А.А., Тарасевич Ю.И., Сивалов Е.Г.* Адсорбция полиоксизтилена монтмориллонитом // Коллоидн. журн. 1980. Т. 42. № 2. С. 238-244.
4. *Yamanaka S., Brindley G.W.* High surface area solids obtained by reaction of montmorillonite with zirconyl chloride // Clays and Clay Miner. 1979. V. 27. № 2. P. 119-124.
5. *Loval N., Shani U., Shabta J.* Crosslinked smectites. I. Synthesis and properties of hydroxyl-aluminium-montmorillonite // Clays and Clay Miner. 1978. V. 26. № 2. P. 107-115.
6. *Gonzalez A.G., Pokrovsky O.S.* Metal adsorption on mosses: Toward a universal absorption model // J. Coll. Interface Sci. 2014. V. 415. P. 169-178.
7. *Srivastava P., Singh B., Angove M.* Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite // J. Coll. Interface Sci. 2005. V. 290. № 1. P. 28-38.
8. *Singh K.K., Rastogy R., Hasan S.H.* Removal of Cr(VI) from wastewater using rice bran // J. Coll. Interface Sci. 2005. V. 290. № 1. P. 61-68.
9. *Egrany D.E., Baker A.R., Andrews J.E.* Copper and zinc removal from aqueous solution by mixed mineral systems: I Reactivity and removal kinetics // J. Coll. Interface Sci. 2005. V. 291. № 2. P. 319-325.
10. *Lacin O., Bayrak B., Korkut P., Sayan E.* Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium (II) and zinc (II) on local bentonite // J. Coll. Interface Sci. 2005. V. 292. № 2. P. 330-335.
11. *Чиркст Д.Э., Литвинова Т.Е., Черемисина О.В., Иванов М.В., Миряненко Н.А.* Изотерма сорбции катионов стронция на глинне // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 5. С. 755-758.
12. *Голдовская-Перистая Л.Ф., Воловичева Н.А., Везинцев А.И., Перистый В.А.* Изотерма сорбции ионов стронция монтмориллонит-гидролюидными глинами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 2. С. 165-171.
13. *Дударева Г.Н., Петухова Г.Н., Нгуен А.Т.Н., Сырых Ю.С.* Исследование сорбции ионов никеля (II) на углеродных сорбентах // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. С. 389-396.
14. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И., Румянцев Ф.А.* Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 1. С. 121-126.
15. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И.* Извлечение ионов меди (II) и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 6. С. 930-937.
16. *Григорьева Е.А.* Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения: автореф. дис ... канд. хим. наук. Челябинск. 2004.
17. *Zhao J., Zhu Y.J., Wu J., Zheng J.-O., Zhao X.-Yu., Lu B.-Q., Chen F.* Chitosan-coated mesoporous microspheres of Calcium silicate hydrate: Environmentally friendly synthesis and application as a highly efficient adsorbent for heavy metal ions Original Research Article // J. Coll. Interface Sci. 2014. V. 418. № 1. P. 208-215.
18. *Teutly A., Solache-Rios M., Martinez-Muranda M., Linares-Yermandez I.* Comparison of aluminium modified natural materials in the removal of fluoride ions Original Research Article // J. Coll. Interface Sci. 2014. V. 418. № 1. P. 254-260.
19. *Liu B., Lu J., Xie Yu., Yang B., Wang X., Sun R.* Microwave-assisted modification on montmorillonite with ester-containing Gemini surfactant and its adsorption behavior for triclosan Original Research Article // J. Coll. Interface Sci. 2014. V. 418. № 1. P. 208-215.
20. *Eqrani D.E., Baker A.R., Andrews J.E.* Copper and zinc removal from aqueous solution by mixed mineral systems: The role of solution composition and aging // J. Coll. Interface Sci. 2014. V. 418. № 1. P. 326-333.
21. *Карнаухов А.П.* Иометрическое строение, классификация и моделирование дисперсных и пористых тел // Адсорбция и пористость: тр. 4 Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1976. С. 7-15.
22. *Царан Е., Парлтиц Б., Шнабель К.-Х.* Структурные характеристики катализаторов, нанесенных на микропористые адсорбенты // Адсорбция и пористость: тр. 4 Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1976. С. 127.
23. *Волощук А.М., Дубинин М.М., Золотарев П.П.* Неоднородность пористой структуры адсорбентов и кинетика физической адсорбции // Адсорбция и пористость: тр. 4 Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1976. С. 285-290.
24. *Николаев К.М., Поляков Н.С.* Характеристика микропористой структуры адсорбентов в случае активированного характера адсорбции // Адсорбция и пористость: тр. 4 Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1976. С. 236-240.



25. Николаев К.М., Поляков Н.С. Дискуссия // Адсорбция и пористость: тр. 4 Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1976. С. 278-279.
26. Бонг Л.К., Биль Х.Х., Курляндская И.И., Ныркова А.Н., Ямандий Д.И., Темкин О.Н. Закономерности адсорбции ацетата цинка из водных растворов на поверхности модифицированных активированных углей // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 11. С. 1740-1751.
27. Хурамышина И.З., Никифоров А.Ф., Липунов И.Н., Первова И.Г. Сорбционное извлечение меди (II) из водных растворов природными минеральными сорбентами на основе опал-кristобаллитовых пород // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 2. С. 338-344.
28. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. Адсорбция катионов никеля (II) природными цеолитами // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 262-267.
29. Иванова Е.С., Гаверонская Ю.Ю., Пак В.Н. Структура и сорбционные свойства Н-формы глины Луговского месторождения Псковской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 2. С. 254-259.
30. Иванец А.И., Шапкова И.Л., Китикова Н.В., Дроздова Н.В. Извлечение ионов Со(II) из водных растворов термически активированным доломитом // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. № 3. С. 303-308.
31. Голдовская-Перистая Л.Ф., Воловичева Н.А., Везенцев А.И., Перистый В.А. Изотерма сорбции ионов стронция монтмориллонит-гидроослюдными глинами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 2. С. 165-171.
32. Гордиенко П.С., Ярославская С.Б., Супонина А.П., Крысенко Г.Ф., Якименко Л.В., Кайдалова Т.А. Сорбция ионов Cd<sup>2+</sup> продуктом щелочной обработки отходов борного производства // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 1. С. 81-86.
33. Самонин В.В., Чевеичкин А.В. Особенности поглощения иона двухвалентного марганца из водных растворов цеолитами // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 11. С. 1724-1729.
34. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. 176 с.
35. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 787 с.
36. Жижаяев А.М., Меркулова Е.Н. Взаимодействие меди (II) и цинка (II) при совместном осаждении из сульфатных растворов на природных карбонатах кальция // Журнал прикл. химии. 2014. Т. 87. № 1. С. 19-25.
37. Cerjan-Stefanovic S., Kurajica S., Maeefat M.R., Marqeta K., Farkas A. Decationization and dealumination of clinoptilolite tuff and ammonium exchange on acid-modified tuff // J. Coll. Interface Sci. 2005. V. 284. № 1. P. 48-56.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование проведено в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ № 12014/285 (проект № 1501).

Поступила в редакцию 29 января 2015 г.

Belenova S.V., Vigdorovich V.I., Shel N.V., Tsygankova L.E. SORPTION ABILITY OF NATURE ADSORBENTS

Literature data of native researchers about influence of adsorbent pore structure and pore dimensions on kinetics, activation energy and limiting stage nature are generalized. Data of native and foreign researchers about adsorption of a number of heavy metal cations (Ni(II), Co(II), Zn(II), Cu(II), Cd(II)), mixtures containing Cu(II), Zn(II) and anions (F<sup>-</sup>, Cr(VI)) on nature clay adsorbents are considered and generalized. Possibility of essential increase of specific adsorption of nature sorbents by their surface modification is shown.

*Key words:* survey; sorbent structure; porosity; diffusion; nature sorbents; sorption; cations; cations' mixture; anions.

Беленова Светлана Валерьевна, Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, г. Тамбов, Российская Федерация, аспирант, e-mail: viitin-adm@mail.ru

Belenova Svetlana Valerievna, All-Russian Scientific Research Institute of Use of Technics and Oil Products in Agriculture, Tambov, Russian Federation, Post-graduate Student, e-mail: viitin-adm@mail.ru

Вигдорович Владимир Ильич, Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, г. Тамбов, Российская Федерация, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заслуженный деятель науки и техники РФ, e-mail: viitin-adm@mail.ru

Vigdorovich Vladimir Iyich, All-Russian Scientific Research Institute of Use of Technics and Oil Products in Agriculture, Tambov, Russian Federation, Doctor of Chemistry, Professor, Main Scientific Worker, Honored Worker of Science and Technics of Russian Federation, e-mail: viitin-adm@mail.ru

Шель Наталья Владимировна, Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация, доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и химические технологии», e-mail: vits21@mail.ru

Shel Natalya Vladimirovna, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, Doctor of Chemistry, Professor of "Chemistry and Chemical Technologies" Department, e-mail: vits21@mail.ru

Цыганкова Людмила Евгеньевна, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии, e-mail: vits21@mail.ru

Tsygankova Lyudmila Evgenyevna, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, Doctor of Chemistry, Professor, Professor of Chemistry Department, e-mail: vits21@mail.ru