

## СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) ПРИРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

©2016 Т. Н. Митракова, О. Н. Лукьянчикова, Е. Ф. Лозинская

Курский государственный университет, ул. Радищева, 33, 305000, Курск, Россия

e-mail: t-mitrakova@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.11.2015 г.

**Аннотация.** Исследованы сорбционные свойства природных материалов — мергеля, опоки и палыгорскита — по отношению к ионам меди (II). Определена удельная поверхность. Изучено влияние времени и pH на величину сорбции, рассчитаны термодинамические и кинетические параметры процесса. Показана перспективность использования для доочистки сточных вод от ионов меди (II).

**Ключевые слова:** сорбция, медь, мергель, опока, палыгорскит.

### ВВЕДЕНИЕ

По степени участия металлов в биохимических процессах жизнедеятельности живых организмов [1] медь относится к группе необходимых микроэлементов, участвующих в процессах роста, развития и репродукции, однако при высоких концентрациях оказывающих неблагоприятное токсикологическое воздействие.

Медь является кофактором ряда ферментов (аминоксидазы, уратоксидазы, супероксиддисмутазы и др.), вовлекается в процессы фотосинтеза и дыхания. С нею связаны разные виды обмена веществ, процессы кроветворения, синтеза гемоглобина, костеобразования, роста организма и многие другие [2]. Но в то же время медь входит в число наиболее опасных загрязнителей окружающей среды [3]. П. Бревер приводит следующий ряд токсичности металлов: Hg>Ag>Cu>Cd>Zn>Pb>Cr>Ni>Co [4]. Наибольший токсический эффект она оказывает на водные организмы и экосистемы, что определяет низкое значение предельно-допустимой концентрации данного элемента в воде [5]. При увеличении концентрации меди до 0.01 мг/дм<sup>3</sup> тормозятся процессы самоочищения водоемов. При концентрации 0.4—0.5 мг/дм<sup>3</sup> медь губительно действует на микрофлору, задерживает размножение организмов, аммонификацию и нитрификацию сточных вод. При концентрации меди 1.0 мг/дм<sup>3</sup> заметно тормозятся процессы аэробной очистки сточных вод активным илом (одной из стадий очистки вод системы горводоканалов), уменьшается количество окисленного азота в сточных водах, задерживается образование активного ила [6].

Поступление меди в окружающую среду связано с активной деятельностью человека. Основным источником загрязнения являются сточные воды гальванических производств, имеющих практически на каждом предприятии машино- и приборостроения. По оценке специалистов ежегодно только при промывке изделий после гальванических и химических покрытий сточные воды выносят не менее 460 т меди [7]. На сегодняшний день единственный путь предотвращения загрязнения водных объектов соединениями меди — повышение эффективности очистки сточных вод.

Анализ литературы показывает, что существует много способов извлечения ионов меди из сточных вод. Но они либо не обеспечивают необходимую степень очистки, либо являются дорогостоящими [8]. В настоящее время сорбционный метод считается наиболее эффективным способом удаления ионов меди (II). Внедрение новых сорбционных технологических процессов, в том числе для решения вопросов защиты окружающей среды, стимулирует поиск новых сорбентов. Одним из актуальных направлений является подбор недорогих природных материалов с высокой сорбционной ёмкостью.

Целью данной работы является изучение сорбционных характеристик природных материалов — мергеля, опоки и палыгорскита — по отношению к ионам меди (II) и оценка возможности их использования для сорбционной очистки воды.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мергель и опока относятся к карбонатно-кремнистым породам сантонского яруса, которые имеют

широкое распространение на территории Курской области. В работе для изучения сорбционных свойств использовался мергель сильно глинистый кремнеземистый. Исследуемый образец имеет светло-серую с зеленоватым оттенком окраску, содержание карбоната кальция составляет 39.65 %. Под микроскопом видно, что кремнеземистые мергели представляют собой достаточно однородную массу, представленную микрозернистым кальцитом с примесью изотропного опала (5—10 %) и глинистого материала с (5—10 %), равномерно распределенных в карбонатной матрице. Глинистые минералы имеют форму пластин с четко проявленной слоистой структурой. Существенна примесь глауконита (3—5 %). Содержание нерастворимого остатка в кремнеземистых мергелях изменяется от 35 до 46 %. В составе его глинистой фракции отмечаются незначительное количество монтмориллонита и гидрослюды (до 10—15 %), цеолиты группы гейландита (5—10 %), преобладает опал-тридимит (65—80 %) [9,10].

Также в работе для изучения сорбции использовалась опока — кремнезём серого или светло-серого цвета. Типичными или «нормальными» опоками, по У. Г. Дистанову, являются породы, содержащие 54—80 % опалового кремнезема, 10—40 % глинистых минералов и до 10 % песчаных частиц [11]. Опоки имеют микрозернистую структуру в виде глобул размером менее 0.01 мм. Микрозернистая (глобулярная) масса сложена изотропным кремнеземом (до 80 %). Для глинистой составляющей характерна каолинит-гидрослюдисто-монтмориллонитовая ассоциация. Отмечается примесь цеолитов группы гейландит-клиноптилолита. Кальцит очень редко отмечается на контакте с подстилающими кремнистую толщу карбонатными породами [12]. Химический состав опок может быть представлен в виде оксидов:  $\text{SiO}_2$  — 75.0÷80.0 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 18.0÷23.0 %;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0.5÷1.0 %;  $\text{H}_2\text{O}$  — 0.2÷0.5 %;  $\text{CaO}$  — 1.0÷1.2 %, остальное — оксиды натрия, калия, магния [13]. Для сорбции использовался образец опоки, в котором содержание карбоната кальция составляет менее 2 %.

Пальгорскит — относительно редкий глинистый минерал, относящийся к группе ленточно-слоистых силикатов. Агрегаты имеют спутанно-волоконное (войлочное) строение и оригинальные физические свойства, отразившиеся в старых названиях минерала: горная кожа, горная пробка, горное дерево и др. Это белый минерал, иногда с желтоватым оттенком или серый с желтоватым или буроватым оттенком [14]. Приближённая химическая формула пальгор-

скита:  $\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ , но атомы магния обычно замещаются алюминием с образованием  $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ . Пальгорскит встречается с примесями  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Химический состав может быть представлен в форме оксидов:  $\text{SiO}_2$  — 49.72÷56.52 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 7.12÷17.01 %,  $\text{MgO}$  — 4.6÷16.86 %,  $\text{H}_2\text{O}$  — 19.42÷26.14 % [15].

Исследуемые сорбенты предварительно измельчали и использовали фракцию с размером зёрен 1—2 мм.

Площадь удельной поверхности — одну из важнейших характеристик сорбентов — определяли по метиленовому голубому (МГ), поскольку изучаемые пористые материалы предполагается использовать для извлечения ионов меди из водных растворов. Навески образцов массой  $0.01 \pm 0.0002$  г экспонировали в  $50 \text{ см}^3$  водного раствора МГ с концентрацией красителя от  $6 \cdot 10^{-6}$  до  $1.4 \cdot 10^{-4}$  в течение 7 сут. Оптическую плотность контролировали на спектрофотометре UV-1800 («Shimadzu») до и после сорбции относительно дистиллированной воды при  $l=1$  см,  $\lambda=649$  нм. Концентрации МГ устанавливали по предварительно построенному градуировочному графику. По полученным данным строили изотермы сорбции [16].

В качестве модельного раствора использовали раствор сульфата меди (II), в котором концентрация иона металла составляла  $1 \text{ г/дм}^3$ . Растворы меньшей концентрации получали разбавлением исходного раствора.

Исследование влияния кислотности среды на степень сорбции исследуемых ионов проводили в диапазоне pH от 2 до 8.5. Необходимое значение pH растворов устанавливали добавлением раствора соляной кислоты (pH 2÷3), раствора гидроксида натрия (pH 7÷8.5), ацетатных буферных растворов (pH 4÷6.5). Значения pH растворов контролировали потенциометрически с применением иономера И-130 с точностью  $\pm 0.05$ .

Изучение сорбции в статических условиях проводили при соотношении сорбент: модельный раствор = 1 : 1000 в диапазоне концентраций ионов меди (II) от  $0.4 \cdot 10^{-3}$  ммоль/дм<sup>3</sup> до 1.57 ммоль/дм<sup>3</sup>. Время экспозиции сорбента в растворе составляло 24 ч. Содержание ионов меди в растворах до и после сорбции определяли экстракционно-фотометрически с диэтилдитиокарбаматом свинца [17].

Изучение влияния времени контакта фаз на извлечение ионов меди проводили методом ограниченного объема при температуре 20 °С (соотношение сорбент: модельный раствор 1 : 1000, на-

чальная концентрация ионов меди  $1 \text{ мкг/см}^3$ ).  
Время сорбции — от 30 до 180 с.

Оценку возможности применения образцов для сорбционной доочистки сточных вод проводили с использованием реальных объектов — сточных вод гальванических производств с различным содержанием ионов меди (II) — в статических усло-

виях методом постоянного объема раствора и переменных навесок образцов (к  $100 \text{ см}^3$  воды гальванического стока прибавляли  $\sim 0.1$ ;  $\sim 0.2$ ;  $\sim 0.5 \text{ г}$  сорбента).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы сорбции МГ изучаемыми природными материалами представлены на рис. 1.

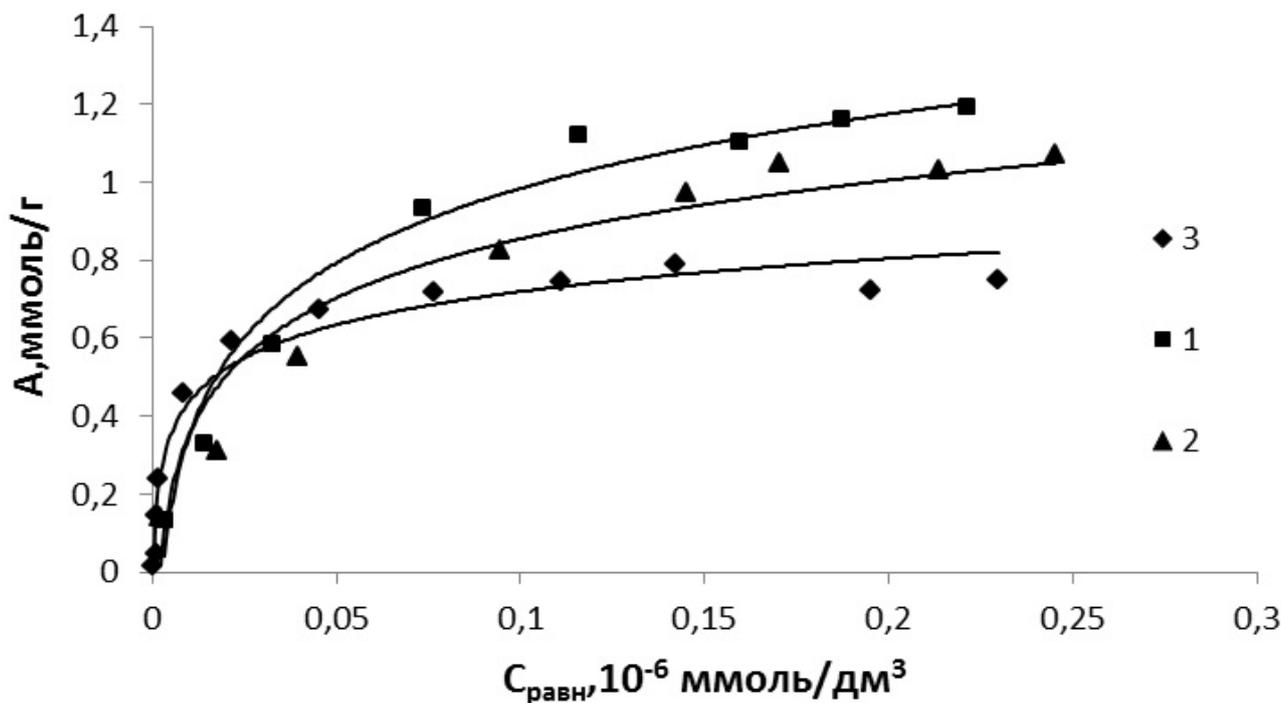


Рис. 1. Изотермы сорбции МГ на исследуемых сорбентах ( $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ):

1 — мергель; 2 — опока; 3 — палыгорскит

Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются в рамках модели Ленгмюра (1):

$$A = A_{np} \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (1)$$

где  $A$  — удельная адсорбция, ммоль/г;  $A_{np}$  — величина максимальной сорбции, ммоль/г;  $K_L$  — константа Ленгмюра,  $\text{дм}^3/\text{ммоль}$ ,  $C$  — равновесная концентрация МГ в растворе, ммоль/дм<sup>3</sup>.

Величина  $A_{np}$  является предельным значением числа моль красителя, сорбировавшегося на одном грамме исследуемого образца. Из этой величины, зная площадь молекулы МГ, можно рассчитать удельную поверхность сорбента по формуле (2):

$$S = A_{np} \cdot N_a \cdot A, \quad (2)$$

где  $N_a$  — число Авогадро, равное  $6.02 \cdot 10^{23}$ ;  $A$  — площадь молекулы МГ, равная  $106 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$  [18]. Результаты определения удельной поверхности исследуемых образцов представлены в табл. 1.

Из исследуемых природных образцов наибольшей удельной поверхностью обладает мергель.

Таблица 1. Удельная поверхность исследуемых образцов (по МГ), м<sup>2</sup>/г

Мергель	Опока	Палыгорскит
733.49	532.03	471.17

Изучаемые природные материалы обладают весьма заметными протолитическими свойствами, так же как и определяемый ион, который в зависимости от pH и наличия определенных компонентов раствора может существовать в различных формах. Поэтому важным параметром, влияющим на извлечение ионов меди(II) исследуемыми сорбентами, является кислотность контактирующего с ним раствора. Зависимость степени сорбции ионов меди (II) от pH приведена на рис. 2. Степень сорб-

ции ионов меди при установленных значениях pH находили (3):

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

где  $C_0$  — исходная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $C$  — равновесная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  в жидкой фазе после сорбции, мг/дм<sup>3</sup>;  $R$  — степень сорбции, %.

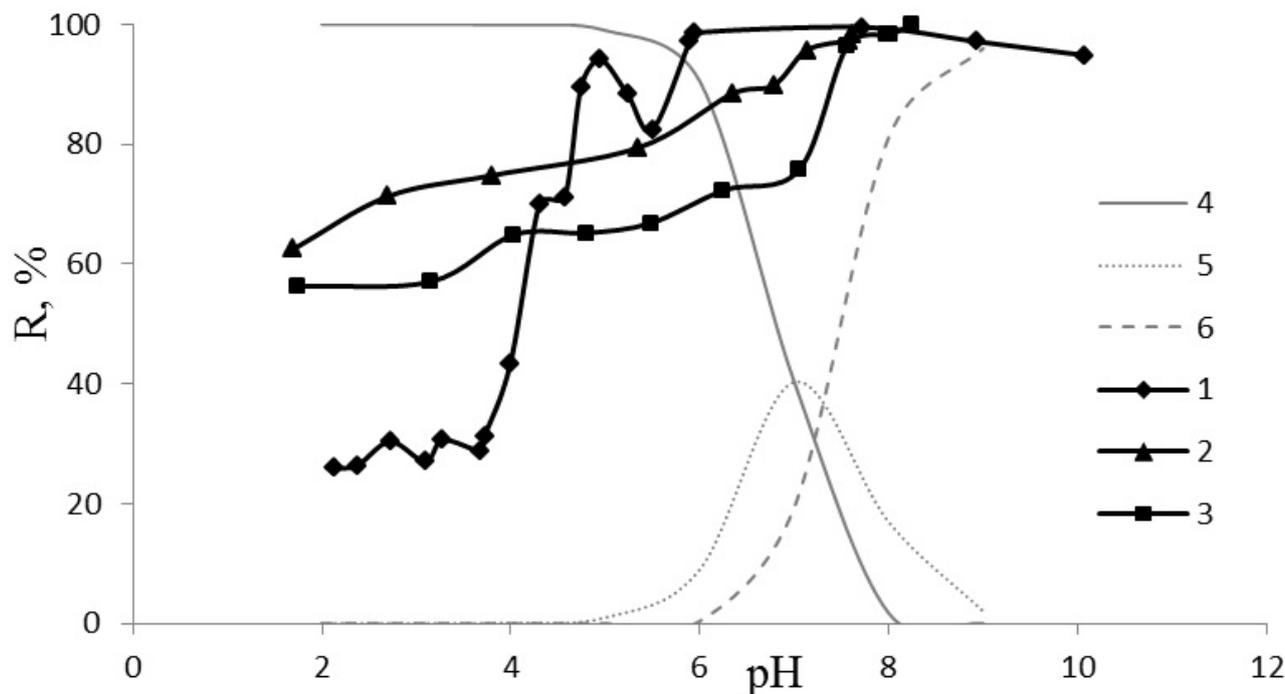


Рис. 2. Зависимость степени сорбции ионов меди (II) от pH среды:

1 — палыгорскит, 2 — опока, 3 — мергель; диаграмма распределения протолитических форм  $\text{Cu}^{2+}$  в зависимости от pH раствора: 4 —  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , 5 —  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+$ , 6 —  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$

Для опоки наблюдается практически прямолинейная зависимость степени сорбции от pH. Сорбционные свойства опоки обусловлены наличием силанольных (Si-OH) и силоксановых (-Si-O-Si-) групп, которые, если и протонируются, то при очень низких значениях pH, следовательно, поверхность кремнезема (основной составляющей опоки) в отличие от большинства оксидов, заряжена отрицательно во всем интервале pH от 3 до 8 [19]. Поэтому для опоки адсорбция, вероятно, является преобладающим механизмом извлечения.

Для мергеля, также как и для опоки, зависимость степени сорбции меди от кислотности среды прямолинейна до pH=7. При pH > 7 происходит резкое увеличение сорбции. Вероятно, это связано с тем, что в кислой среде происходит разрушение карбонатного матрикса, и сорбционные центры (силанольные и силоксановые группы) остаются в нерастворимом глинистом материале. Так как содержание  $\text{SiO}_2$  в мергеле меньше, чем в опоке, то и степень сорбции тоже ниже. Увеличение степени сорбции при pH > 7 происходит за счёт

осаждения основных карбонатов и гидрокарбонатов меди.

Наиболее сложная зависимость степени сорбции меди от pH характерна для палыгорскита, что связано с его сложным химическим и морфологическим строением. В области низких значений pH (pH ≤ 4) степень сорбции невелика, т. к. сорбционно-активные центры протонированы. При pH 4—5 наблюдается резкий рост сорбции, в этом интервале происходит диссоциация силанольных групп, связывающих медь по механизму ионного обмена. В области pH 5—6 наблюдается небольшое снижение степени сорбции. Возможно, в данной области pH преобладающим механизмом извлечения является ионный обмен сорбируемых катионов меди с ионами магния, алюминия и щелочных металлов, входящими в состав сорбента. Вероятно, в этой области pH происходит «конкуренция» за сорбционно-активные центры, что приводит к некоторому снижению степени извлечения [20—22]. При pH > 6 происходит увеличение степени сорбции, что обусловлено изменением протолитических форм

меди. Известно, что поглотительная способность глинистых минералов по отношению к положительно заряженным гидроксокомплексам тяжелых металлов  $Me(OH)_x^{n-x}$  выше, чем к ионам  $Me^{n+}$  [23].

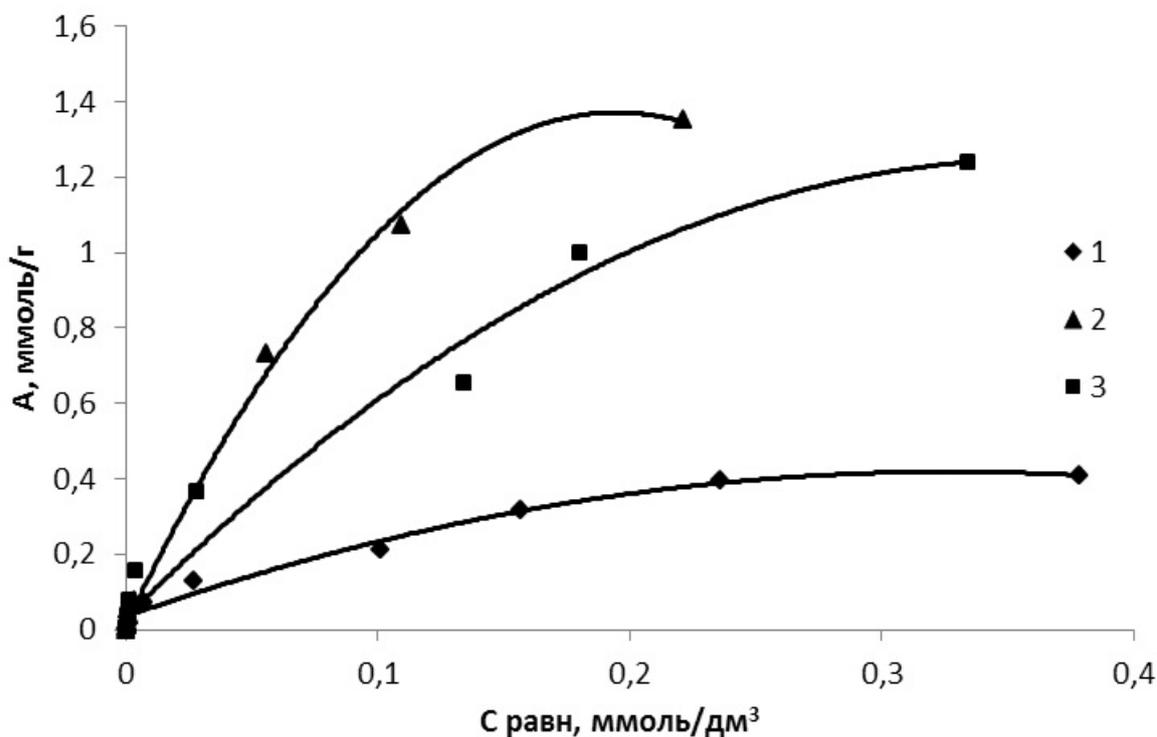
При оптимальном значении pH построены изотермы сорбции (рис. 3) — кривые зависимости равновесной концентрации ионов меди (II) в растворе  $C$  ммоль/дм<sup>3</sup> от удельной концентрации меди в твердой фазе  $A$  ммоль/г (сорбента).

Изотермы сорбции ионов меди (II) на всех исследуемых образцах относятся к лэнгмюровскому

типу. Термодинамические параметры, характеризующие сорбционные свойства изучаемых материалов, приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Характеристики сорбции ионов  $Cu^{2+}$  на исследуемых образцах

	Мергель	Опока	Пальгорскит
$A_{np}$ , ммоль/г	1.22	1.57	0.52
$K_L$ , дм <sup>3</sup> /г	29.92	22.59	15.91



**Рис. 3.** Изотермы сорбции ( $T=25\pm 2$  °C) ионов меди (II) на палыгорските (1), опоке (2), мергеле (3)

Таким образом, химическое сродство к ионам меди (II) изучаемых материалов увеличивается в ряду мергель > опока > палыгорскит, сорбционная емкость — опока > мергель > палыгорскит. Наибольшая сорбционная ёмкость по меди характерна для опоки, которая превышает ёмкость мергеля в 1.3 раза и палыгорскита в 3 раза.

Изучение влияние времени контакта фаз на скорость достижения равновесия в оптимальных условиях показывает, что процесс сорбции на всех изучаемых образцах протекает достаточно быстро, равновесие устанавливается через 10 мин (рис. 4).

Для описания сорбционного процесса использовали модель псевдо-второго порядка, лучше всего описывает результаты эксперимента и позволяет рассчитать константу скорости (табл. 3)

[24]. Линейная форма этой модели представлена уравнением (4):

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 \cdot A_e^2} + \frac{1}{A_e} \cdot t, \quad (4)$$

где  $A_e$  и  $A_t$  — количество сорбированного иона металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени  $t$ , ммоль/г;  $k_2$  — константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка, г/ммоль·мин.

**Таблица 3.** Константы скорости модели псевдо-второго порядка (г/ммоль·мин) изучаемых сорбентов

Мергель	Опока	Пальгорскит
68.03	12.56	39.27

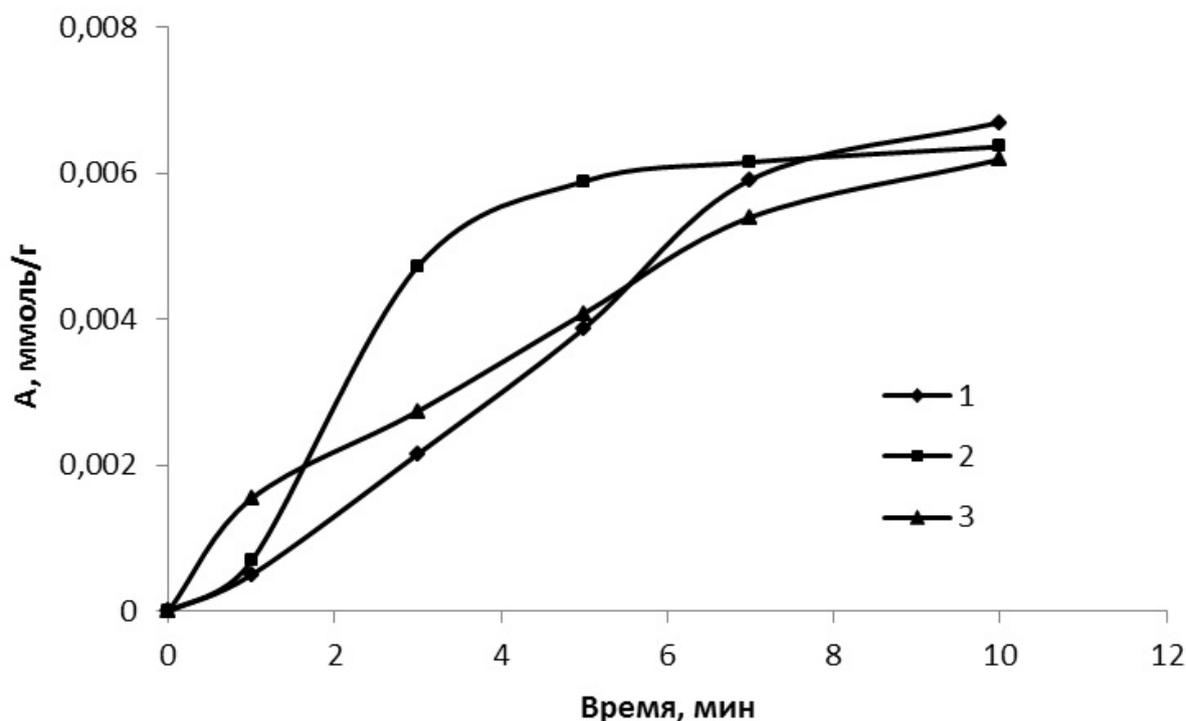


Рис. 4. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на:  
1 — палыгорскит, 2 — мергель, 3 — опока

Из исследуемых сорбентов лучшими кинетическими характеристиками обладает мергель, что обусловлено высоким содержанием карбонат-ионов, которые придают ему основные свойства и участвуют в удалении ионов меди за счёт осаждения в виде основного карбоната и гидроксида. Самой низкой константой скорости сорбции обладает опока. Это, вероятно, обусловлено чертами цеолитной структуры горной породы — наличием пор различного диаметра, поэтому скорость диффузии в этом случае выступает лимитирующей. Достаточно высокая константа скорости у палыгорскита объясняется его сложным химическим и морфологическим строением.

Возможность применения изучаемых природных материалов для сорбционного извлечения ионов меди оценивали при массовом соотношении вода: сорбент 1000 : 1, 500 : 1 и 200 : 1 с использованием стоков гальванического производства с различным содержанием  $\text{Cu}^{2+}$ . Эффективность очистки позволяет оценить отношение исходной концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  к остаточной ( $C_0/C_{\text{равн}}$ ) — параметр, показывающий во сколько раз снижается концентрация ионов меди в водных растворах в результате сорбции. Для всех исследуемых образцов независимо от исходной концентрации максимальная сорбция наблюдается при массовом соотношении

сточная вода: сорбент 500 : 1, дальнейшее увеличение доли сорбента нецелесообразно. Наибольшее снижение содержания ионов меди в воде после сорбции (в 10—40 раз) наблюдается при использовании мергеля в качестве сорбента. Опока уменьшает концентрацию  $\text{Cu}^{2+}$  в 10—30 раз, а палыгорскит — всего лишь в 1.5—3 раза.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мергель, опока и палыгорскит обладают развитой удельной поверхностью, следовательно, могут быть использованы в качестве сорбентов. Изучены процессы сорбции ионов меди (II) из водных растворов исследуемыми природными материалами. Установлено, что на всех исследуемых образцах максимальное извлечение меди (II) из раствора наблюдается при pH 6—8. По результатам изучения сорбции в статических условиях получены изотермы сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  ленгмюровского типа. Наибольшая статическая сорбционная ёмкость по меди характерна для опоки, превышающая ёмкость мергеля в 1.3, а палыгорскита — в 3 раза. По результатам изучения влияния времени контакта фаз на скорость достижения равновесия показано, что на всех образцах сорбция протекает достаточно быстро и практически заканчивается через 10 мин. Кинетические кривые более удачно аппроксими-

руются в рамках уравнения реакции псевдо-второго порядка, лучшими кинетическими характеристиками обладает мергель.

Исследуемые природные материалы могут быть использованы в качестве сорбентов, что позволит увеличить степень очистки сточных вод. Наибольшее снижение содержания ионов меди в воде после сорбции (в 10—40 раз) наблюдается при использовании мергеля в качестве сорбента. Опока уменьшает концентрацию  $\text{Cu}^{2+}$  в 10—30 раз, а палыгорскит — всего лишь в 1.5—3 раза.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перевозников М. А., Богданова Е. А. *Тяжелые металлы в пресноводных экосистемах*. Санкт-Петербург, ГосНИОРХ, 1999, 228 с.
2. Коломийцева М. Г., Габович Р. Д. *Микроэлементы в медицине*. Москва, Медицина, 1970, 287 с.
3. Ивантер Э. В., Медведев Н. В. *Экологическая токсикология природных популяций*. Москва, Наука, 2007, 229 с.
4. Демина Л. Л. *Формы миграции тяжелых металлов в океане*. Москва, Наука, 1982, 120 с.
5. Исидоров В. А. *Введение в химическую экотоксикологию*. Санкт-Петербург, Химиздат, 1999, 144 с.
6. *Вредные химические вещества в промышленности*. Т. 3. Ленинград, Химия, 1976, 608 с.
7. Щуклин П. В., Ромахина Е. Ю. // *Вестник ПГТУ. Урбанистика*, 2011, № 3, с. 108—119.
8. Fu F., Wang Q. // *J. of Environmental Management*, 2009, vol. 92, no. 5, pp. 407—418.
9. Иванова Е. О. // *Вестник ВГУ. Серия: Геология*, 2008, № 1, с. 169—172.
10. Иванова Е. О. // *Вестник ВГУ. Серия: Геология*, 2012, № 1, с. 252—255.
11. *Кремнистые породы СССР*. / Под ред. У. Г. Дистанова. Казань, Татар. кн. изд-во, 1976, 412 с.
12. Дмитриев Д. А. Автореферат дисс. на соискание ученой степени к. г.-м. н., Воронеж, 2003, 24с.
13. Дистанов У. Г., Конюхова Т. П. // *Разведка и охрана недр*, 2005, № 9, с. 28—35.
14. Наумов В. А. *Оптическое определение компонентов осадочных пород*. Москва, Недра, 1989, 347 с.
15. Ломова О. С. *Палыгорскиты и сепиолиты как индикаторы геологических обстановок*. Москва, Наука, 1979, 180 с.
16. Селютин А. А., Колоницкий П. Д., Суходолов Н. Г., Шрейнер Е. В., Краснов Н. В., Подольская Е. П. // *Научное приборостроение*, 2013, т. 23, № 1, с. 115—122.
17. ПНД Ф 14.1:2:4.48—96. *Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций ионов меди в природных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца*. Москва, ФБУ «ФЦАО», 2011, 20 с.
18. ГОСТ 13144—79. *Графит. Методы определения удельной поверхности*. Москва, ИПК Издательство стандартов, 1999, 7 с.
19. Власова Н. Н. // *Поверхность*, 2009, № 1, с. 4—13.
20. Basta N. T., Tabatabai M. A. // *Soil Science*, 1992, vol. 153, № 3, pp. 195—204.
21. Basta, N. T., Tabatabai M. A. // *Soil Science*, 1992, vol. 153, № 4, pp. 331—337.
22. Gupta S. S., Bhattacharyya K. G. // *J. of Colloid and Interface Science*, 2006, vol. 295, № 1, pp. 21—32.
23. Bhattacharya K. G., Gupta S. S. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, vol. 140, no. 2, pp. 114—131.
24. Cheung W. H., Ng J. C.Y., McKay G. // *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 2003, vol. 78, № 5, pp. 562—571.

## STUDY OF SORPTION PROPERTIES NATURAL SORBENTS FOR COPPER IONS (II)

©2016 T. N. Mitrakova, O. N. Lukyanchikova, E. F. Lozinskaya

Kursk State University, st. Radishcheva, 33, 305000 Kursk, Russia  
e-mail: t-mitrakova@rambler.ru

Received 10.11.2015

**Abstract.** Wastewater treatment from copper ions is a vital problem for electroplating industries. It depends on the element's high toxicity level hence low reasonable strength of the wastewater allowed for discharge. Natural materials that are cheap and available can be used for wastewater treatment as sorbents. The project's purpose is to analyze the sorption properties of natural materials, inter alia marlstone, gaize and palygorskite, toward copper ions.

Marlstone is a sedimentation rock of the clay-carbonate composition, gaize is the silicon earth of the mesoporous structure, palygorskite is the ore of the banded sheet silicates group. It is found that all natural materials under analysis possess effective surface. All the specimens analyzed have the maxi-

imum sorption of copper ions from the solution under pH equal to 6—8. As the result of sorption inspection in static conditions sorption isotherms  $\text{Cu}^{2+}$  of the Langmuir type were received. The maximum sorption capacity from copper ions is characteristic of gaize and exceeds the capacity of marlstone 1.3 times while the capacity of palygorskite 3 times.

The results of investigation of phase contact time impact on the speed of balance obtention show that at all the specimens the sorption is enough quick and is almost finished in 10 minutes. Kinetic curves approximate better within pseudo-second-order chemical equation, and marlstone possesses the best kinetic performance.

Feasibility of application of the natural materials under research for copper ion sorption was estimated under following mass ratio of water to sorbent: 1000 : 1, 500 : 1 and 200 : 1 by use of electroplate industry wastes with various  $\text{Cu}^{2+}$  content. Regardless of initial concentration the optimum mass ratio of wastewater to sorbent was defined as 500 : 1. The maximum decrease of copper ion content in the water after the sorption (10—40 times) was observed while using marlstone as the sorbent. Gaize decreases copper ion concentration 10—30 times, while palygorskite decreases the mentioned concentration merely 1.5—3 times.

**Keywords:** sorption, copper, marlstone, gaize, palygorskite.

#### REFERENCE

1. Perevoznikov M. A., Bogdanova E. A. *Tjzhelye metally v presnovodnyh jekosistemah* [Heavy metals in freshwater ecosystems]. Sankt-Peterburg, GosNIORH Publ., 1999, 228 p.
2. Kolomijceva M. G., Gabovich R. D. *Mikrojelementy v medicine* [Microelements in medicine]. Moscow, Medicina Publ., 1970, 287 p.
3. Ivanter Je. V., Medvedev N. V. *Jekologicheskaja toksikologija prirodnyh populacij* [Ecological Toxicology natural populations]. Moscow, Nauka Publ., 2007, 229 p.
4. Demina L. L. *Formy migracii tjzhelyh metallov v okeane* [Forms of migration of heavy metals in the ocean]. Moscow, Nauka Publ., 1982, 120 p.
5. Isidorov V. A. *Vvedenie v himicheskiju jekotoksikologiju* [The introduction into the chemical ecotoxicology]. Sankt-Peterburg, Himizdat Publ., 1999, 144 p.
6. *Vrednye himicheskie veshhestva v promyshlennosti* [Harmful chemicals in industry]. Vol. 3, Leningrad, Himija Publ., 1976, 608 p.
7. Shhuklin P. V., Romahina E. Ju. *Vestnik PGTU. Urbanistika*, 2011, no. 3, pp. 108—119.
8. Fu F., Wang Q. J. of *Environmental Management*, 2009, vol. 92, no.5, pp. 407—418. DOI:10.1016/j.jenvman.2010.11.011
9. Ivanova E. O. *Vestnik VGU. Serija: Geologija*, 2008, no. 1, pp. 169—172.
10. Ivanova E. O. *Vestnik VGU. Serija: Geologija*, 2012, no. 1, c. 252—255.
11. *Kremnistye porody SSSR* [Siliceous rocks of the USSR]. Russ. red. U. G. Distanova. Kazan', Tatar. kn. izdvo Publ., 1976, 412 p.
12. Dmitriev D. A. *Avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni k. g.-m. n.* Voronezh, 2003, 24p.
13. Distanov U. G., Konjuhova T. P. *Razvedka i ohrana nedr*, 2005, no. 9, pp. 28—35.
14. Naumov V. A. *Opticheskoe opredelenie komponentov osadochnykh porod* [Optical determination of sediment components]. Moscow, Nedra Publ., 1989, 347 p.
15. Lomova O. S. *Palygorskity i sepiolity kak indikator geologicheskikh obstanovok* [Palygorskite and sepiolites as indicators of geological environments]. Moscow, Nauka Publ., 1979, 180 p.
16. Seljutin A. A., Kolonickij P.D., Suhodolov N. G., Shrejner E. V., Krasnov N. V., Podol'skaja E. P. *Nauchnoe priborostroenie*, 2013, vol. 23, no. 1, pp. 115—122.
17. PND F 14.1:2:4.48—96. *Kolichestvennyj himicheskij analiz vod. Metodika vypolnenija izmerenij massovyh koncentracij ionov medi v prirodnyh i stochnykh vodah fotometricheskim metodom s dijetilditiokarbamatom svinca*. Moscow, FBU «FCAO», 2011, 20 p.
18. GOST 13144—79. *Grafit. Metody opredelenija udel'noj poverhnosti* [Graphite. Methods for determining the specific surface area.]. Moscow, IPK Izdatel'stvo standartov Publ., 1999, 7 p.
19. Vlasova N. N. *Poverhnost'*, 2009, no. 1, pp. 4—13.
20. Basta N. T., Tabatabai M. A. *Soil Science*, 1992, vol. 153, no. 3, pp. 195—204. DOI: 10.1097/00010694—199203000—00004
21. Basta, N. T., Tabatabai M. A. *Soil Science*, 1992, vol. 153, no. 4, pp. 331—337. DOI: 10.1097/00010694—199204000—00010
22. Gupta S. S., Bhattacharyya K. G. *J. of Colloid and Interface Science*, 2006, vol. 295, no. 1, pp. 21—32. DOI:10.1016/j.jcis.2005.07.073
23. Bhattacharya K. G., Gupta S. S. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, vol. 140, no. 2, pp. 114—131. DOI:10.1016/j.cis.2007.12.008
24. Cheung W. H., Ng J. C.Y., McKay G. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2003, vol. 78, no. 5, pp. 562—571. DOI: 10.1002/jctb.836

*Митракова Татьяна Николаевна* — аспирант, кафедры химии, Курский государственный университет; тел.: +7 (4712) 701068, e-mail: t-mitrakova@rambler.ru

*Лукьянчикова Олеся Николаевна* — магистр, кафедры химии, Курский государственный университет; тел.: +7(4712) 701068, e-mail: lesya.lukyanchikova@yandex.ru

*Лозинская Елена Фёдоровна* — к. х. н., доцент, кафедры химии, Курский государственный университет; тел.: +7 (4712) 701068, e-mail: lozinskaya.ed@mail.ru

*Mitrakova Tatyana N.* — postgraduate student, Department of Chemistry, Kursk State University; ph.: +7 (4712) 701068, e-mail: t-mitrakova@rambler.ru

*Lukyanchikova Olesya N.* — master, Department of Chemistry, Kursk State University; ph.: +7(4712) 701068, e-mail: lesya.lukyanchikova@yandex.ru

*Lozinskaya Elena F.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Chemistry, Kursk State University; ph.: +7 (4712) 701068, e-mail: lozinskaya.ed@mail.ru