

DOI: 10.31319/2519-2884.39.2021.13

УДК 544.723.2

Д.О. Стеценко, здобувач вищої освіти, my.knightsss@gmail.com

Д.О. Єлатонцев, канд. техн. наук, доцент, sauron11652@gmail.com

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ АДСОРБЦІЇ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА КИСЛОТНО-АКТИВОВАНОМУ БЕНТОНІТІ

У роботі досліджено процес адсорбції важких металів з модельних водних розчинів їх солей на модифікованому гранульованому сорбційному матеріалі на основі бентонітової глини у динамічному режимі. Визначено максимальне значення адсорбції, обмінну ємність, ефективність очищення отриманих матеріалів та встановлено, що кращі показники сорбції отримані для хімічно-модифікованого бентоніту; при однаковій висоті шару сорбенту і швидкості потоку тривалість роботи шару до проскакування у модифікованих зразків в 1,5 рази вище, ніж у немодифікованих. Динамічна обмінна ємність синтезованих сорбентів зростає в ряду: $Fe^{2+} < Mn^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+}$. Синтезований сорбент має високі показники ефективності вилучення іонів важких металів, тому його доцільно застосовувати у водоочищенні.

Ключові слова: кислотна модифікація, динаміка адсорбції, важкі метали, водоочищення, бентонітова глина.

The process of adsorption of heavy metals from model aqueous solutions onto modified granular sorption material based on bentonite clay in the dynamic mode is investigated. The maximum values of adsorption, exchange capacity, purification efficiency of the obtained materials were determined and it was found that the best sorption indicators were obtained for chemically modified bentonite; at the same height of the sorbent layer and the flow rate, the duration of the layer before skipping in the modified samples is 1.5 times higher than in the unmodified. The dynamic exchange capacity of the synthesized sorbents increases in a row: $Fe^{2+} < Mn^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+}$. The synthesized sorbent has high efficiency of heavy metal ion extraction, so it is advisable to use it in water treatment.

Keywords: acid modification, adsorption dynamics, heavy metals, water purification, bentonite clay.

Постановка проблеми

Глини застосовуються в багатьох галузях промисловості і техніки. Вони використовуються у виробництві кераміки, фарб, паперу, гуми та ряду інших продуктів. Крім того, глини широко застосовуються в якості реагентів у багатьох технологічних процесах, наприклад, при очищенні води [1].

Одним з ефективних методів очищення стічних вод є адсорбція. Як адсорбенти доцільно використовувати бентонітові глини на основі монтморилоніту як шаруватого силікату структурного типу 2:1 з інтенсивно набухаючою кристалічною решіткою [2]. Бентонітові глини є природними ефективними адсорбентами, здатними попереджати забруднення ґрунту, поверхневих і підземних вод різними поліюгантами, в тому числі важкими металами [3]. Бентоніт – природний глинистий матеріал, який має високу сполучну здатність, тому при набуханні в результаті гідратації може збільшуватися в об'ємі до 20 разів. Він є доступним адсорбентом іонів важких металів і органічних барвників [2—4].

Кислотна активація бентонітової глини є поширеним способом отримання пористих адсорбентів органічних і неорганічних речовин, а також каталізаторів [5]. Кислотна активація зі збереженням шаруватої структури є початковим етапом хімічного модифікування. Кислотна обробка природних алюмосилікатів спрямована на підвищення їх адсорбційної ємності і площі питомої поверхні. Як активуючий агент в більшості випадків використовують нітратну або хлоридну кислоти [2—6]. У процесі активації відбувається розчинення домішкових мінералів і деяких компонентів кристалічної решітки мінералу. При цьому втрата глинистого складової в

процесі активації становить 24—28 % мас., що позначається на економічності процесу і створює проблеми пов'язані з утилізацією відходів.

З метою виключення зазначених недоліків кислотної активації глин запропоновано використовувати в якості активуючого агента ортофосфорну кислоту. По-перше, це збільшує вихід активного компонента за рахунок утворення фосфатів алюмінію, заліза, кальцію тощо. По-друге, рідкий відпрацьований розчин, що містить фосфати натрію або алюмінію може бути використаний в сільському господарстві в якості рідкого добрива [7].

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Як вже зазначалося вище, бентонітові мінерали відрізняються високими адсорбційними властивостями. З огляду на привабливість використання їх в якості недорогих ефективних сорбційних матеріалів в очищенні води від різних поллютантів, адсорбційні і іонообмінні властивості бентоніту в останні десятиліття активно вивчаються в багатьох країнах [2—4, 6]. Крім адсорбційних взаємодій, для бентоніту також характерні реакції іонного обміну, різкий кордон між якими провести важко. Встановлено [8], що обмінна ємність бентоніту залежить від рН розчину: в лужному середовищі ($\text{pH} \geq 8$) вона значно збільшується, а в кислому – знижується. Вміст лужних обмінних катіонів в бентоніті становить 5—15 мг-екв/100 г. Іонообмінні властивості бентоніту обумовлені наступними факторами [8]:

1) наявністю некомпенсованого негативного заряду структурного осередку бентоніту, що з'являється в результаті заміщення Si^{4+} на Al^{3+} або Mg^{2+} в кристалічній решітці мінералу;

2) наявністю ОН-груп на бічних гранях кристалів бентоніту, прикріплених до атомів кремнію, катіон водню яких, за певних умов, може вступати в обмінну реакцію.

Молекулярна адсорбція в поверхневих шарах кристалів бентоніту полягає в проникненні розчинів електролітів в вільні порожнини кристалічної структури при одночасній еквівалентній сорбції катіонів та аніонів з розчинів електролітів [2, 4, 8].

У роботі [9] вивчено поглинання катіонів жорсткості (Mg^{2+} , Ca^{2+}) і іонів важких металів (Cu^{2+} , Pb^{2+}) бентонітом в статичних умовах. За видом кінетичних кривих встановлено, що бентоніт ефективно адсорбує іони Cu^{2+} і Pb^{2+} (94—96 %), зниження жорсткості відбувається лише на 40 %.

Авторами в роботі [10] проведено дослідження сорбції іонів заліза в динамічних умовах, шляхом пропускання модельного розчину через колонку з концентратом бентоніту. Отримано значення динамічної обмінної ємності (ДОЄ) і повної динамічної обмінної ємності (ПДОЄ) для Fe^{3+} , які складають 0,058 ммоль/г і 0,082 ммоль/г відповідно. Для іонів Fe^{2+} ДОЄ і ПДОЄ становили 0,039 ммоль/г і 0,083 ммоль/г, відповідно.

У роботі [11] модифікація бентоніту здійснювалася в дві стадії: протягом доби природний бентоніт витримували в 1 %-ому розчині HCl , потім на поверхню мінералу наносилася плівка з оксигідрату мангану $\text{MnO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Адсорбційна ємність модифікованого матеріалу визначалася в динамічних умовах шляхом пропускання модельного розчину заліза з концентрацією Fe^{2+} 0,7 мг/дм³ через фільтраційну колонку, заповнену модифікованим бентонітом. Встановлено, що модифікований бентоніт очищає воду від іонів Fe^{2+} до показників, нижче норм ГДК (0,3 мг/дм³), при цьому значно знижується жорсткість і окиснюваність води. Обмінна ємність модифікованого бентоніту по Fe^{2+} становить 67,8 мг/дм³.

У роботі [12] визначено динамічну обмінну ємність модифікованого бентоніту по відношенню до іонів Cu^{2+} і Ni^{2+} при їх індивідуальній і спільній присутності в розчині з вихідною концентрацією 5 і 1 мг/дм³, відповідно. ДОЄ по іонам Cu^{2+} складає 44 моль/кг, по Ni^{2+} — 10 моль/кг. При спільній присутності катіонів Cu^{2+} і Ni^{2+} в модельному розчині, ДОЄ істотно знижується і становить 5,6 моль/кг для Cu^{2+} і 1,2 моль/кг для Ni^{2+} .

Найчастіше для підвищення адсорбційних властивостей фільтруючих матеріалів використовується модифікування їх хімічними реагентами. Як правило, хімічну обробку шаруватих алюмосилікатів проводять за допомогою таких реагентів, як кислоти, луги, солі. Така обробка призводить до збільшення міжшарової відстані, вилугування катіонів, збільшення питомої поверхні, що, в свою чергу, веде до збільшення адсорбційної ємності. Відомо, що використання кислотної модифікації дозволяє ефективно впливати на структуру алюмосилікатів і створювати

дефекти в кристалічній решітці адсорбційно-активних мінералів [13]. Обробка мінералу кислотами призводить до витіснення з нього лужних і лужноземельних металів, алюмінію, заліза і їх заміщення на катіони водню, що призводить до збільшення питомої поверхні до 2 разів у порівнянні з прородньою формою.

Модифікування, на відміну від активації, не змінює структуру вихідного мінералу, і проводиться, як правило, за допомогою солей або органічних речовин. Відомо про доцільність поєднання кислотної активації і сольовий модифікації. Так, автором [14] запропонований спосіб послідовної кислотної і сольовий обробки бентоніту, що дозволив отримати ефективний сорбент важких металів.

Формулювання мети дослідження

Дослідити процеси сорбції важких металів з модельних водних розчинів їх солей на синтезованому сорбційному матеріалі у динамічному режимі, визначити основні показники адсорбційної активності отриманих матеріалів (максимальне значення адсорбції, обмінну ємність, ефективність очищення).

Виклад основного матеріалу

Як відомо, що сорбційний матеріал, перспективний для використання у водоочищенні, повинен відповідати таким вимогам [1]:

- висока механічна міцність і низька зношуваність;
- мала насипна маса і висока пористість;
- висока ефективність сорбції поллютантів;
- низька собівартість.

Однак, незважаючи на адсорбційну активність природного бентоніту, вивчення фізико-хімічних властивостей цього мінералу різних родовищ показує [3, 7, 11], що вони малоприсадибні для використання у водопідготовці через природну схильність до пептизації у водному середовищі. Крім того, природний бентоніт містить до 55 % баластних мінеральних домішок, які не беруть участі в процесі сорбції і знижують ефективність сорбенту в цілому [15]. Тому для створення промислово-присадибного сорбенту на основі природного бентоніту необхідне його хімічне модифікування.

З метою виготовлення гранульованих сорбентів на основі природного бентоніту запропонований алгоритм обробки, схема якого представлена на рис. 1.

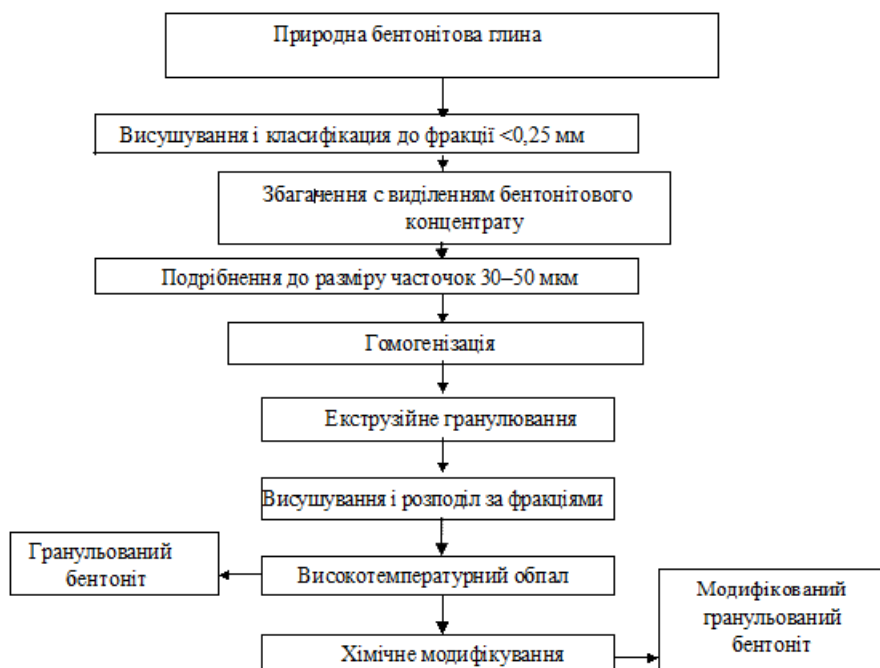


Рис. 1. Блок-схема отримання зразків сорбційних матеріалів на основі бентонітової глини

Нами вивчені можливості хімічної модифікації гранульованого бентоніту при кислотно-сольовій обробці. Для цього зразки попередньо термічно активованих гранульованих бентонітової глини поміщали на 3 години в розчин 6Н нітратної кислоти. Модифікацію проводили при гідромодулі 1:40. В результаті цього отримали зразок модифікованого гранульованого бентоніту, оброблений 8 %-ним розчином NaCl і 6Н HNO₃.

Даний тип модифікації бентоніту забезпечує, по-перше, кислотну активацію сорбенту, що сприяє збільшенню площі його поверхні; по-друге, катіони Na⁺, що беруть участь в іонному обміні, впроваджуються в структуру бентоніту, надаючи сорбенту додаткової активності. Отримані зразки бентоніту в подальшому були використані для вивчення їх сорбційних властивостей по відношенню до іонів важких металів в динамічних умовах експерименту.

Дослідження адсорбції в динамічному режимі проводили з використанням сорбційних колонок, схема яких представлена рис. 2.

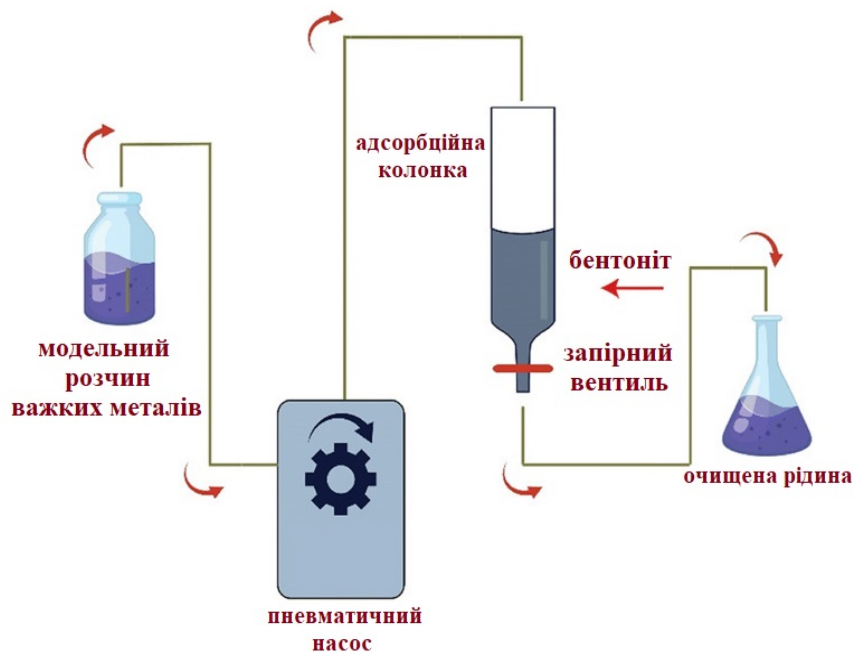


Рис. 2. Принципова схема дослідження процесу сорбційного вилучення іонів металів у динамічному режимі

Через сорбційні колонки висотою 0,1; 0,2 і 0,3 м, заповнені зразками модифікованого бентоніту, пропускали модельні розчини солей Fe²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ і Cd²⁺ з концентрацією катіонів 0,01 г/дм³. Швидкість пропускання розчину становила 0,5; 1,0 і 1,5 м/год. Для встановлення залишкової концентрації катіонів металів кожні 10 хв відбирали проби розчину після адсорбції. При досягненні концентрації в розчині після сорбції, рівній вихідній, експеримент припиняли.

На основі отриманих даних розраховували основні параметри динаміки процесу адсорбції [1]:

– швидкість переміщення робочої зони, м/год:

$$u = \frac{C_0 \cdot v}{a_0},$$

де C_0 — початкова концентрація речовини в розчині, мг/дм³; a_0 — концентрація речовини в нерухомій рівноважній фазі віднесена до одиниці об'єму адсорбенту, мг/дм³; v — лінійна швидкість пропускання розчину, м/год;

– коефіцієнт захисної дії, год/м:

$$k = \frac{1}{u},$$

– довжина робочого шару, м:

$$L_p = \frac{\tau_{0,95} - \tau_{0,05}}{\tau_{0,95} - (1 - \varphi) \cdot (\tau_{0,95} - \tau_{0,05})} \cdot L_s,$$

де $\tau_{0,05}$ і $\tau_{0,95}$ — час досягнення $C/C_0 = 0,05$ і $C/C_0 = 0,95$, відповідно, год; φ — безрозмірний фактор симетричності, приймають рівним 0,1 згідно [1];

– довжина невикористаного шару адсорбенту, м:

$$h = L_p \cdot \varphi,$$

– тривалість роботи шару адсорбенту в колонці до проскакування, год:

$$\theta = k \cdot (L - L_p),$$

– втрата часу захисної дії адсорбенту, год:

$$\tau = h \cdot k,$$

– кількість очищеного розчину до моменту проскоку адсорбтиву у фільтрат, дм^3 :

$$Q = \theta \cdot S \cdot L \cdot v,$$

де S — площа поперечного перерізу фільтру, м^2 .

Повну динамічну обмінну ємність (ДОЄ) адсорбенту розраховували за формулою:

$$\text{ДОЄ} = \frac{(C_0 - C_1) \cdot V_p}{m_c},$$

де C_1 — залишкова концентрація речовини в розчині, $\text{мг}/\text{дм}^3$, V_p — загальний об'єм розчину, пропущеного через сорбційну колонку, дм^3 ; m_c — маса сорбенту в колонці, г.

У промисловій практиці водоочищення вилучення важких металів в більшості випадків здійснюється шляхом пропускання потоку рідини через нерухомий шар засипки. Тому в рамках даного дослідження нами вивчено динаміку адсорбції з визначенням основних характеристик процесу: швидкості переміщення робочої зони, коефіцієнта захисної дії, довжини робочого шару, втрати часу захисної дії, тривалості роботи сорбційної колонки до проскакування, повної динамічної обмінної ємності сорбційного матеріалу на основі модифікованого бентоніту. Крім того, встановлення основних закономірностей цього процесу може бути використано для визначення оптимальних параметрів роботи сорбційного матеріалу при заданих початкових характеристиках — довжині шару сорбційної колони, швидкості фільтрації. Динаміка адсорбційного процесу вивчалася шляхом побудови залежностей сорбції від часу процесу. Отримані залежності були піддані математичній обробці з встановленням динамічних параметрів адсорбційного процесу. Результати розрахунків представлені в табл. 1—4.

Експериментальні дані свідчать, що оптимальні показники сорбції отримані для зразків модифікованого бентоніту: при однаковій висоті шару сорбенту і швидкості потоку тривалість роботи шару до проскакування у модифікованих зразків в 1,25—1,52 рази вище, ніж у немодифікованих.

Таблиця 1. Параметри адсорбції іонів Fe^{2+} в динамічному режимі

L , м	v , м/год	u , м/год	k , год/м	L_p , м	h , м	θ , хв	Q , дм^3	τ , хв	ДОЄ, $\text{мг}/\text{г}$
Природний бентоніт									
30,1	0,5	0,003	312,3	0,014	0,011	1415,2	6,2	147,8	1,58
	1,0	0,007	265,3	0,038	0,022	524,2	5,72	156,8	1,55
	1,5	0,010	116,3	0,065	0,034	220,2	5,18	166,8	1,5
0,2	0,5	0,003	312,3	0,014	0,011	3183,3	10,83	143,7	1,59
	1,0	0,007	165,3	0,036	0,021	1415,2	10,38	147,8	1,58
	1,5	0,010	111,3	0,059	0,031	822,8	9,91	152,2	1,54
0,3	0,5	0,003	312,3	0,014	0,011	4948,7	15,45	142,3	1,58
	1,0	0,007	165,3	0,035	0,021	2300	15,01	145	1,53
	1,5	0,010	116,3	0,057	0,03	1415,2	14,56	147,8	1,54

Продовження таблиці 1

Хімічно-модифікований бентоніт									
0,1	0,5	0,002	494,3	0,022	0,015	2288,6	8,53	322	2,18
	1,0	0,004	256,3	0,056	0,03	833,4	7,42	349,2	2,15
	1,5	0,006	177,0	0,089	0,044	350,1	6,34	356,5	2,13
0,2	0,5	0,002	494,3	0,021	0,014	5156,9	16,03	309,7	2,19
	1,0	0,004	256,3	0,051	0,028	2288,6	15,04	322	2,17
	1,5	0,006	177	0,081	0,041	1333,5	14,06	325,1	2,12
0,3	0,5	0,002	494,3	0,021	0,014	8016,8	23,51	305,8	2,17
	1,0	0,004	256,3	0,05	0,027	3724,9	22,56	313,7	2,16
	1,5	0,006	177,0	0,079	0,04	2294,9	21,6	315,7	2,1

Таблиця 2. Параметри адсорбції іонів Mn^{2+} в динамічному режимі

L , м	v , м/год	u , м/год	k , год/м	L_p , м	h , м	θ , хв	Q , dm^3	τ , хв	ДОС, мг/г
Природний бентоніт									
0,1	0,5	0,003	327,5	0,011	0,01	1513,7	6,5	100,9	1,32
	1,0	0,006	172,5	0,03	0,018	577,3	6,08	107,3	1,3
	1,5	0,01	120,8	0,051	0,028	260,3	5,63	114,3	1,24
0,2	0,5	0,003	327,5	0,01	0,01	3376,7	11,37	97,9	1,34
	1,0	0,006	172,5	0,029	0,018	1513,7	10,98	100,9	1,32
	1,5	0,01	120,8	0,047	0,026	890,5	10,58	104,1	1,28
0,3	0,5	0,003	327,5	0,01	0,01	5237,6	16,24	97	1,31
	1,0	0,006	172,5	0,028	0,017	2445,7	15,86	98,9	1,27
	1,5	0,01	121,3	0,046	0,03	1415,2	14,56	147,8	1,27
Хімічно-модифікований бентоніт									
0,1	0,5	0,002	508,9	0,02	0,014	2394,4	8,8	308,6	2,26
	1,0	0,004	263,2	0,051	0,028	895,7	7,75	333,1	2,15
	1,5	0,006	181,3	0,082	0,041	396,9	6,7	340,5	2,16
0,2	0,5	0,002	508,9	0,019	0,014	5353,8	16,54	297,6	2,27
	1,0	0,004	263,2	0,047	0,026	2394,4	15,59	308,6	2,25
	1,5	0,006	181,3	0,075	0,038	1408,8	14,65	311,4	2,19
0,3	0,5	0,002	508,9	0,019	0,013	8305,8	24,27	294	2,23
	1,0	0,004	263,2	0,046	0,025	3876	23,35	301,2	2,16
	1,5	0,006	181,3	0,073	0,037	2400	22,43	303	2,18

Таблиця 3. Параметри адсорбції іонів Cu^{2+} в динамічному режимі

L , м	v , м/год	u , м/год	k , год/м	L_p , м	h , м	θ , хв	Q , дм^3	τ , хв	ДОС, мг/г
Природний бентоніт									
0,1	0,5	0,003	381,5	0,022	0,015	1702,8	6,99	235,8	1,57
	1,0	0,005	199,5	0,056	0,03	590	6,15	256,6	1,58
	1,5	0,008	138,8	0,068	0,035	286,8	5,84	195,8	1,52
0,2	0,5	0,003	381,5	0,021	0,014	3896,2	12,73	226,4	1,62
	1,0	0,005	199,5	0,051	0,028	1702,8	11,97	235,8	1,6
	1,5	0,008	138,8	0,084	0,042	964,8	11,16	245,8	1,55
0,3	0,5	0,003	381,5	0,021	0,014	6083,2	18,45	223,4	1,58
	1,0	0,005	199,5	0,05	0,027	2801,2	17,72	229,4	1,53
	1,5	0,008	138,8	0,08	0,04	1702,8	16,96	235,8	1,54
Хімічно-модифікований бентоніт									
0,1	0,5	0,002	681,3	0,024	0,016	3231,7	10,99	505,7	3,15
	1,0	0,003	349,4	0,061	0,032	1195,9	9,32	550,1	3,02
	1,5	0,005	238,8	0,071	0,036	671	8,86	411,2	3,04
0,2	0,5	0,002	681,3	0,023	0,015	7234,3	21,47	485,9	3,16
	1,0	0,003	349,4	0,056	0,03	3231,7	19,97	505,7	3,14
	1,5	0,005	238,8	0,091	0,045	1882,8	18,37	527	3,06
0,3	0,5	0,002	681,3	0,023	0,015	11223,4	31,9	479,6	3,11
	1,0	0,003	349,4	0,054	0,029	5236,4	30,47	492,4	3,01
	1,5	0,005	238,8	0,087	0,043	3231,7	28,96	505,7	3,04

Таблиця 4. Параметри адсорбції іонів Cd^{2+} в динамічному режимі

L , м	v , м/год	u , м/год	k , год/м	L_p , м	h , м	θ , хв	Q , дм^3	τ , хв	ДОС, мг/г
Природний бентоніт									
0,1	0,5	0,002	420,5	0,017	0,013	1961,5	7,67	211,1	1,8
	1,0	0,005	219	0,044	0,024	737	6,92	226,6	1,72
	1,5	0,007	151,8	0,068	0,035	339	6,25	221,6	1,71
0,2	0,5	0,002	420,5	0,016	0,012	4386,6	14,01	204	1,82
	1,0	0,005	219	0,041	0,023	1961,5	13,33	211,1	1,8
	1,5	0,007	151,8	0,067	0,035	1148	12,6	218,6	1,74
0,3	0,5	0,002	420,5	0,016	0,012	6806,9	20,35	201,7	1,78
	1,0	0,005	219	0,04	0,023	3175,3	19,68	206,3	1,73
	1,5	0,007	151,8	0,065	0,034	1961,5	18,99	211,1	1,74
Хімічно-модифікований бентоніт									
0,1	0,5	0,001	762,5	0,017	0,013	3796,6	12,47	428	3,57
	1,0	0,003	390	0,044	0,024	1533	11,09	456,6	3,42
	1,5	0,004	265,8	0,071	0,036	777,6	9,69	467	3,44

Продовження таблиці 4

0,2	0,5	0,001	762,5	0,016	0,012	8279,7	24,92	414,9	3,58
	1,0	0,003	390	0,041	0,023	3796,6	22,93	428	3,57
	1,5	0,004	265,8	0,067	0,035	2292,7	21,59	441,9	3,47
0,3	0,5	0,001	762,5	0,016	0,012	12754	35,91	410,6	3,53
	1,0	0,003	390	0,04	0,023	6040,5	34,67	419,1	3,42
	1,5	0,004	265,8	0,065	0,034	3796,6	33,39	428	3,45

Встановлено, що час сорбції до проскакування в основному залежить від швидкості потоку і висоти шару сорбенту. Так, при висоті шару 0,3 м і однакової швидкості пропускання розчину час сорбції є до 3,5 разів більшим, ніж при висоті шару 0,1 м для всіх досліджуваних катіонів. Залежність ефективності адсорбції від швидкості потоку виражена тим слабкіше, чим вище висота шару засипки. При висоті шару в 0,1 м збільшення швидкості потоку з 0,5 до 1,5 м/год сприяє зменшенню кількості води, що очищається в 1,4—1,6 рази, а при висоті шару в 0,3 м — в 1,05—1,15 рази, відповідно. Встановлено, що для оптимальної роботи сорбційної колони на основі бентонітових засипок необхідно дотримуватися співвідношення між висотою шару і швидкістю потоку в 1:5 і більше.

Вивчення динаміки адсорбції солей важких металів показало, що показник ДОЄ збільшується в ряду: $\text{Fe}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$. Таким чином, встановлено, що при роботі бентонітових засипок в динамічному режимі кращі показники сорбції отримані для зразку модифікованого гранульованого бентоніту.

Висновки

У результаті проведених досліджень встановлено:

1. Кращі показники сорбції отримані для хімічно-модифікованого бентоніту; при однаковій висоті шару сорбенту і швидкості потоку тривалість роботи шару до проскакування у модифікованих зразків в 1,25—1,52 рази вище, ніж у немодифікованих.

2. Час сорбції до проскакування в більшій мірі залежить від швидкості потоку і висоти шару сорбенту. Встановлено, що для оптимальної роботи адсорбційної колони на основі бентонітового сорбенту необхідно дотримуватися співвідношення між висотою шару і швидкістю потоку в не менше ніж 1:5.

3. Показник ДОЄ зростає в ряду: $\text{Fe}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$.

Список використаної літератури

1. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
2. Pandey S. A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*. 2017. Vol. 241. P. 1091–1113. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.115>
3. Han H., Rafiq M. K., Zhou T., Xu R., Mašek O., Li, X. A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. *Journal of hazardous materials*. 2019. Vol. 369. P. 780–796. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.003>
4. Prabhu P. P., Prabhu B. A Review on Removal of Heavy Metal Ions from Waste Water using Natural/Modified Bentonite. *MATEC Web of Conferences*. 2018. Vol. 144. P. 02021. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814402021>
5. Randelović M., Purenović M., Zarubica A., Purenović J., Matović B., Momčilović M. Synthesis of composite by application of mixed Fe, Mg (hydr)oxides coatings onto bentonite – A use for the removal of Pb(II) from water. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 199–200. P. 367–374. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.025>
6. Saravanan D., Gomathi T., Sudha P. N. Sorption studies on heavy metal removal using chitin/bentonite biocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2013. Vol. 53. P. 67–71. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.11.005>

7. Jlassi K., Abidi R., Benna M., Chehimi M. M., Kasak P., Krupa I. Bentonite-decorated calix[4]arene: A new, promising hybrid material for heavy-metal removal. *Applied Clay Science*. 2018. Vol. 161. P. 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.005>
8. El-Nagar D. A., Massoud S. A., Ismail S. H. Removal of some heavy metals and fungicides from aqueous solutions using nano-hydroxyapatite, nano-bentonite and nanocomposite. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13(11). P. 7695–7706. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.09.005>
9. Feng G., Ma J., Zhang X., Zhang Q., Xiao Y., Ma Q., Wang S. Magnetic natural composite Fe₃O₄-chitosan@bentonite for removal of heavy metals from acid mine drainage. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. Vol. 538. P. 132–141. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.087>
10. Tahir S. S., Rauf N. Removal of Fe(II) from the wastewater of a galvanized pipe manufacturing industry by adsorption onto bentonite clay. *Journal of Environmental Management*. 2004. Vol. 73(4). P. 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.06.009>
11. Al-Anber M. A. Removal of high-level Fe³⁺ from aqueous solution using natural inorganic materials: Bentonite (NB) and quartz (NQ). *Desalination*. 2010. Vol. 250(3). P. 885–891. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.071>
12. Yan L., Li S., Yu H., Shan R., Du B., Liu T. Facile solvothermal synthesis of Fe₃O₄/bentonite for efficient removal of heavy metals from aqueous solution. *Powder Technology*. 2016. Vol. 301. P. 632–640. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.051>
13. Sultanbayeva G. S., Holze R., Chernyakova R. M., Jussipbekov, U. Z. Removal of Fe²⁺, Cu²⁺, Al³⁺ and Pb²⁺-ions from phosphoric acid by sorption on carbonate-modified natural zeolite and its mixture with bentonite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. Vol. 170. P. 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.11.022>
14. Jiang L., Ye Q., Chen J., Chen Z., Gu Y. Preparation of magnetically recoverable bentonite-Fe₃O₄-MnO₂ composite particles for Cd(II) removal from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. Vol. 513. P. 748–759. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.063>
15. Mohammed A. A., Samaka I. S. Bentonite coated with magnetite Fe₃O₄ nanoparticles as a novel adsorbent for copper(II) ions removal from water/wastewater. *Environmental Technology & Innovation*. 2018. Vol. 10. P. 162–174. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.02.005>

RESEARCH INTO DYNAMICS OF ADSORPTION OF HEAVY METALS ON ACID-ACTIVATED BENTONITE

Stetsenko D., Yelatontsev D.

Abstract

Acid activation of bentonite clay is a common way to obtain porous adsorbents of organic and inorganic substances. Acid activation with preservation of the layered structure is the initial stage of chemical modification. Acid treatment of natural aluminosilicates is aimed at increasing their adsorption capacity and specific surface area. In industrial practice, water treatment of heavy metals is in most cases carried out bypassing the liquid through a fixed layer of backfill. Therefore, in this study, we studied the dynamics of adsorption with the definition of the main characteristics of the process: the speed of the working zone, the coefficient of protective action, the length of the working layer, the loss of protective action time, the duration of the sorption column before leakage. In addition, the establishment of the basic laws of this process can be used to determine the optimal parameters of the sorption material at a given initial characteristic — the length of the layer of the sorption column, the filtration rate.

We have studied the possibilities of chemical modification of granular bentonite during acid-salt treatment. Through sorption columns with a height of 0.1; 0.2 and 0.3 m, filled with samples of modified bentonite, were passed model solutions of salts Fe²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ with a concentration of cations of 0.01 g/dm³. The flow rate of the solution was 0.5; 1.0 and 1.5 m/h.

Experimental data show that the optimal sorption values are obtained for samples of modified bentonite: at the same height of the sorbent layer and flow rate, the duration of the layer before skipping in modified samples is 1.25—1.52 times higher than in unmodified ones. It is established that

the sorption time before skipping mainly depends on the flow rate and the height of the sorbent layer. Thus, at a layer height of 0.3 m and the same rate of transmission of the solution, the sorption time is up to 3.5 times greater than at a layer height of 0.1 m for all investigated cations.

References

- [1] Kel'tsev, N. V. (1984). *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki [Basics of adsorption technology]*. Moscow: Khimiya [in Russian].
- [2] Pandey, S. (2017). A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 241, 1091-1113.
- [3] Han, H., Rafiq, M. K., Zhou, T., Xu, R., Mašek, O., & Li, X. (2019). A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. *Journal of hazardous materials*, 369, 780–796.
- [4] Prabhu, P. P., & Prabhu, B. (2018). A review on removal of heavy metal ions from waste water using natural/modified bentonite. In *MATEC Web of conferences* (Vol. 144, p. 02021). EDP Sciences.
- [5] Randelović, M., Purenović, M., Zarubica, A., Purenović, J., Matović, B., & Momčilović, M. (2012). Synthesis of composite by application of mixed Fe, Mg (hydr) oxides coatings onto bentonite—a use for the removal of Pb (II) from water. *Journal of hazardous materials*, 199, 367-374.
- [6] Saravanan, D., Gomathi, T., & Sudha, P. N. (2013). Sorption studies on heavy metal removal using chitin/bentonite biocomposite. *International journal of biological macromolecules*, 53, 67-71.
- [7] Jlassi, K., Abidi, R., Benna, M., Chehimi, M. M., Kasak, P., & Krupa, I. (2018). Bentonite-decorated calix [4] arene: A new, promising hybrid material for heavy-metal removal. *Applied Clay Science*, 161, 15-22.
- [8] El-Nagar, D. A., Massoud, S. A., & Ismail, S. H. (2020). Removal of some heavy metals and fungicides from aqueous solutions using nano-hydroxyapatite, nano-bentonite and nanocomposite. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(11), 7695-7706.
- [9] Feng, G., Ma, J., Zhang, X., Zhang, Q., Xiao, Y., Ma, Q., & Wang, S. (2019). Magnetic natural composite Fe₃O₄-chitosan@bentonite for removal of heavy metals from acid mine drainage. *Journal of colloid and interface science*, 538, 132–141.
- [10] Tahir, S. S., & Rauf, N. (2004). Removal of Fe (II) from the wastewater of a galvanized pipe manufacturing industry by adsorption onto bentonite clay. *Journal of Environmental Management*, 73(4), 285-292.
- [11] Al-Anber, M. A. (2010). Removal of high-level Fe³⁺ from aqueous solution using natural inorganic materials: Bentonite (NB) and quartz (NQ). *Desalination*, 250(3), 885-891.
- [12] Yan, L., Li, S., Yu, H., Shan, R., Du, B., & Liu, T. (2016). Facile solvothermal synthesis of Fe₃O₄/bentonite for efficient removal of heavy metals from aqueous solution. *Powder Technology*, 301, 632-640.
- [13] Sultanbayeva, G. S., Holze, R., Chernyakova, R. M., & Jussipbekov, U. Z. (2013). Removal of Fe (II)-, Cu (II)-, Al (III)-and Pb (II)-ions from phosphoric acid by sorption on carbonate-modified natural zeolite and its mixture with bentonite. *Microporous Mesoporous Materials*, 170, 173-180.
- [14] Jiang, L., Ye, Q., Chen, J., Chen, Z., & Gu, Y. (2018). Preparation of magnetically recoverable bentonite–Fe₃O₄–MnO₂ composite particles for Cd (II) removal from aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science*, 513, 748-759.
- [15] Mohammed, A. A., & Isra'a, S. S. (2018). Bentonite coated with magnetite Fe₃O₄ nanoparticles as a novel adsorbent for copper (II) ions removal from water/wastewater. *Environmental Technology & Innovation*, 10, 162-174.